

Министерство
образования и науки
Российской Федерации

Вестник МИТХТ

5/2014

октябрь

Научно-технический
журнал

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

Учредитель:
МИТХТ им. М.В. Ломоносова

Главный редактор:
д.т.н., проф. А.К. Фролова

Заместитель главного
редактора:
д.х.н., проф. В.В. Фомичев

Редакционная коллегия:
д.х.н., проф. Д.В. Дробот
проф. К.А. Кардона
(Колумбия)
д.т.н., проф. В.Ф. Корнюшко
акад. Н.Т. Кузнецов
акад. А.И. Мирошников
д.х.н., проф. Ю.П. Мирошников
акад. А.М. Музафаров
чл.-корр. РАН А.Н. Озерин
проф. Т. Пакканен
(Финляндия)
д.т.н., проф. Л.А. Серафимов
д.х.н., проф. В.А. Тверской
проф. А. Трохимчук
(Польша)
акад. А.Ю. Цивадзе
акад. В.И. Шве

Ответственный секретарь:
к.х.н., доц. Есипова О.В.

Редакция:
Агаянц И.М.
Кузнецов А.С.
Семерня Л.Г.
Середина Г.Д.

Адрес редакции:
119571, г. Москва,
пр. Вернадского, 86, к. Л-119
тел.: +7(495) 936-82-88
e-mail: vestnik@mitht.ru

www.finechemtech.com

СОДЕРЖАНИЕ

ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ПРЕПАРАТОВ И БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Неверидимова Т.С., Мармий Н.В., Есипов Д.С., Есипова О.В.,
Швец В.И. 8-Оксо-2'-дезоксигуанозин – биомаркер
окислительного стресса 3

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

Носов Г.А., Таран А.В., Жильцов В.С. Разделение
эвтектикообразующих смесей путем сочетания процессов
фракционной кристаллизации и однократной дистилляции
с применением теплового насоса открытого типа 11

Серафимов Л.А., Фролова А.В., Семин Г.А. Характеристика
Эйлера фазовых диаграмм, содержащих открытые области
расслаивания 16

Серафимов Л.А., Челюскина Т.В., Фролова А.К.
Особенности математического моделирования химических
и массообменных процессов 21

ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Долгова Е.В., Дьякова М.Г., Тверской В.А. Особенности
сополимеризации стирола с винилбензилтриметиламмоний-
хлоридом в растворителях различной полярности 30

Николаев А.И. Получение углеродных нановолокон из газа
электрокрекинга органического сырья в реакторе «ссыпного типа» 34

Пономарева Е.А., Егорова Е.В., Парастаев А.С., Бокарев Д.А.,
Чеблакова Е.Г., Малинина Ю.А. Влияние предварительного
окисления углеродного носителя на активность нанесенного
медьсодержащего катализатора дегидрирования этанола 37

ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

Арбенина В.В., Кашуба А.С., Пермикина Е.В. Микроструктура
слоев и оценка размеров диффузионных областей в системах
металлизации гетероструктур на основе GaAs 44

Никишина Е.Е., Лебедева Е.Н., Львовский А.И., Дробот Д.В.
Влияние условий термообработки маловодных гидроксидов
ниобия и тантала на фазовый и гранулометрический составы
продуктов термолитиза 49

СИНТЕЗ И ПЕРЕРАБОТКА ПОЛИМЕРОВ И КОМПОЗИТОВ НА ИХ ОСНОВЕ

Глебова Ю.А., Крылов А.В., Егорова В.В., Шершнев В.А.,
Резниченко С.В., Лякин Ю.И. Взаимосвязь химической
структуры ускорителей тиазолового ряда с вулканизационными
свойствами эластомерных композиций 55

Грицкова И.А., Ботова О.И., Шитов Р.О., Гринфельд Е.А.
Получение искусственных латексов на основе изопрен-
стирольного термоэластопласта 61

Сивергин Ю.М., Киреева С.М. Влияние диацетиленовой
группы на свойства трехмерных полимеров 64

МАТЕМАТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ И ИНФОРМАЦИОННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ В ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

Бобрышев А.Д., Тарабрин М.Б., Тарабрин К.М. Разработка
методических основ построения организационной
компоненты бизнес-модели компании 73

Панова С.А., Тишаева И.Р. Системная модель наилучшей
доступной технологии 83

Скворцова М.И., Фасхутдинова И.И., Михайлова Н.А.
Гиперграфовые модели молекул углеводородов
и их применение в компьютерной химии 86

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Полникова Т.И., Бонг Хоанг Ким. Особенности технологии
первичных углеродных сорбентов экологического
назначения на основе лигнина 94

ХРОНИКА

Первая Международная конференция по новым
образовательным технологиям «EdCrunch» 96

Fine Chemical Technologies (Vestnik MITHT)

5/2014
October

Published from February 2006,
six times per year

Founder:
M.V. Lomonosov Moscow State
University of Fine Chemical
Technologies (MITHT)

Editor-in-Chief:
Prof. A.K. Frolova

Deputy Editor-in-Chief:
Prof. V.V. Fomichev

Editorial Board:
Prof. D.V. Drobot
Prof. C.A. Cardona
(Columbia)
Prof. V.F. Korniyushko
Acad. N.T. Kuznetsov
Acad. A.I. Miroshnikov
Prof. Yu.P. Miroshnikov
Acad. A.M. Muzafarov
Prof. A.N. Ozerin
Prof. T. Pakkanen
(Finland)
Prof. L.A. Serafimov
Prof. V.A. Tverskoy
Prof. A. Trochimczuk
(Poland)
Acad. A.Yu. Tsivadze
Acad. V.I. Shvets

Executive Editor:
O.V. Esipova

Editorial:
I.M. Agayants
A.S. Kuznetsov
L.G. Semernya
G.D. Seredina

Address:
Russia 119571, Moscow,
Vernadskogo pr., 86
phone: +7(495) 936-82-88
e-mail: vestnik@mitht.ru

www.finechemtech.com

CONTENTS

CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF MEDICINAL COMPOUNDS AND BIOLOGICALLY ACTIVE SUBSTANCES

Nevredimova T.S., Marmiy N.V., Esipov D.S., Esipova O.V.,
Shvets V.I. 8-Oxo-2'-deoxyguanosine – biomarker of the
oxidative stress 3

THEORETICAL BASES OF CHEMICAL TECHNOLOGY

Nosov G.A., Taran A.V., Zhiltsov V.S. Separation of eutectic
mixtures by a combination of fractional crystallization and
single distillation processes using open type heat pumps 11

Serafimov L.A., Frolova A.V., Semin G.A. Euler characteristic
of phase diagrams containing splitting areas of open type
Serafimov L.A., Chelyuskina T.V., Frolova A.K. Special
features of mathematical modelling of chemical and mass
transfer processes 16 21

CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF ORGANIC SUBSTANCES

Dolgova E.V., Dyakova M.G., Tverskoy V.A. Features
of styrene copolymerization with vinylbenzyl
trimethylammonium chloride in solvents
of different polarities 30

Nikolaev A.I. Production of carbon nanofibers from organic
raw materials electrocracking gas in the "bulk type" reactor
Ponomareva E.A., Egorova E.V., Parastaev A.S., Bokarev D.A.,
Cheblakova E.G., Malinina I.A. The effect of preliminary
oxidized carbon support on the activity of copper supported
catalysts of ethanol dehydrogenation 34 37

CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF INORGANIC MATERIALS

Arbenina V.V., Kashuba A.S., Permikina E.V. Estimation
of diffusion behaviour of metals used for the creation
of multilayered contacts to heterostructures based on GaAs
Nikisihina E.E., Lebedeva E.N., Lvovsky A.I., Drobot D.V.
The influence of conditions of thermal treatment of niobium
and tantalum low hydrated hydroxides on the phase
and granulometric compositions of thermolysis products 44 49

SYNTHESIS AND PROCESSING OF POLYMERIC COMPOSITES

Glebova Yu.A., Krylov A.V., Egorova V.V., Scherschnev V.A.,
Resnichenko S.V., Lyakin Yu.I. Correlation of chemical
structures of thiazole accelerators with rheokinetic properties
of elastomeric compounds 55

Gritskova I.A., Botova O.I., Shitov R.O., Grinfeld E.A.
Preparation of artificial latexes based on isoprene-styrene
thermoplastic elastomers 61

Sivergin Yu.M., Kireeva S.M. The influence of the diacetylenic
group on the properties of three-dimensional polymers 64

INFORMATION TECHNOLOGIES AND APPLIED MATHEMATICS

Bobryshev A.D., Tarabrin M.B., Tarabrin K.M. Development
of methodical bases for the construction of organizational
components of the business model of a company 73

Panova S.A., Tishaeva I.R. System model for identification
of best available technology (BAT) 83

Skvortsova M.I., Fashutdinova I.I., Mikhailova N.A.
Hypergraph models of hydrocarbon molecules
and their applications in computer chemistry 86

SHORT COMMUNICATIONS

Polnikova T.I., Bong Hoang Kim. Features of technology
of primary carbon sorbents on the basis of lignin
for environmental purposes 94

CHRONICLE

International Conference for New Educational Technologies
«EdCrunch» 96

8-ОКСО-2'-ДЕЗОКСИГУАНОЗИН – БИОМАРКЕР ОКИСЛИТЕЛЬНОГО СТРЕССА

Т.С. Невредимова^{1,*}, аспирант, Н.В. Мармий², аспирант,

Д.С. Есипов², доцент, О.В. Есипова¹, доцент,

В.И. Швец¹, заведующий кафедрой, академик РАН

¹кафедра Биотехнологии и бионанотехнологии МИТХТ им. М.В. Ломоносова,
Москва, 119571 Россия

²кафедра Биоорганической химии, Биологический факультет,

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

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

8- Оксо-2'-дезоксигуанозин (8-охо-dG) является преобладающей формой свободнорадикального повреждения ДНК. С момента его обнаружения в 1983 году, это соединение определяют в различных тканях и жидкостях организма: в крови, моче, мозге, печени и др. В данном обзоре рассматривается роль 8-охо-dG в качестве биомаркера окислительного стресса, предиктора течения заболевания и успеха применяемой терапии у больных, а также методы, с помощью которых он сегодня детектируется в биологических образцах.

Ключевые слова: 8-оксо-2'-дезоксигуанозин, окислительный стресс, биомаркеры окислительного стресса.

Ядерная ДНК и другие молекулы в живых системах постоянно подвергаются воздействию образующихся внутри организма кислородных метаболитов (активных форм кислорода, АФК), таких как супероксиданион-радикал (O_2^-), перекись водорода (H_2O_2) и высокореактивный гидроксил-радикал ($OH^\cdot$). Химические и внешние физические агенты (ионизирующее излучение, ультрафиолетовый компонент солнечного света) также могут окислять как основания в

ДНК, так и 2'-дезоксирибозу. На сегодняшний день выделены и охарактеризованы разнообразные окисленные производные всех четырех нуклеозидов, входящих в состав ДНК [1]. Из природных азотистых оснований гуанин обладает самым низким потенциалом ионизации, поэтому наиболее подвержен окислительному повреждению [2]. В результате реакции 2'-дезоксигуанозина (dG) с гидроксилрадикалами образуется 8-оксо-2'-дезоксигуанозин (8-охо-dG):

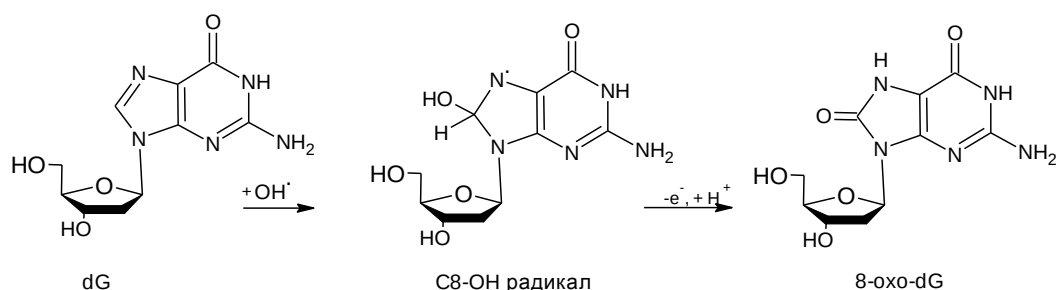


Схема образования 8-охо-dG.

8-Охо-dG составляет около 5% от общего числа окисленных оснований, которые обнаружены в ДНК [3]. О 8-охо-dG впервые сообщили в своей работе Н. Касаи и С. Нишимура в 1983 году [4]. С тех пор это соединение определяют в различных тканях и жидкостях организма: в крови, моче, мозге, печени и др.

Во многих лабораториях были предложены свои методы определения содержания модифицированных оснований в ДНК. Для получения корректных результатов измерений важно, чтобы при подготовке проб в ДНК вносилось минимум дополнительных окислительных модификаций. Чувствительности метода должно хватить, чтобы определить несколько повреждений на 10^6 – 10^7 нуклеозидов в образцах ДНК массой 20–30 мкг. Для решения методологи-

ческих проблем и достижения точной оценки базового уровня 8-охо-dG в биологических образцах в 1997 году был создан Европейский комитет по стандартизации окислительного повреждения ДНК (ESCODD) [5]. С комитетом сотрудничают исследовательские группы из Италии, Франции, Словакии, Бельгии, Германии, Дании, Швеции, Польши, Швейцарии и Испании (более 25 лабораторий). Разработанные к настоящему времени методы определения 8-охо-dG в биологических объектах можно подразделить на хроматографические, ферментативные, иммунохимические и использующие метки (радиоактивные либо флуоресцентные). При этом хроматографические методы позволяют получить наиболее точный количественный результат, к достоинствам ферментативных от-

носится возможность работы с единичной клеткой, иммунохимические методы удобны для массового анализа, а использующие метки имеют наибольшую чувствительность.

Ферментативные методы

В ферментативных методах используются специфические ДНК-гликозилазы, участвующие в репарации окислительных повреждений ДНК живых клеток. Эти ферменты вырезают окисленные основания из цепочки ДНК, а при последующем щелочном гидролизе на месте отсутствующего основания возникает разрыв ДНК. За счет внесения разрывов цепочка ДНК фрагментируется, а фрагменты различной длины могут быть разделены методами электрофореза (comet assay) или щелочного элюирования.

Для определения окисленных модификаций гуанозина в ферментативных методах обычно используется фермент формамидопиримидин-гликозилаза (Fpg). Она распознает 8-охо-dG и продукт его дальнейшего окисления – формамидопиримидин (Fapy), а также алкилированные основания ДНК. Однако, если требуется специфичность к 8-охо-dG, целесообразно использовать 8-оксогуанозин-гликозилазу (hOGG-1), распознающую только его.

При использовании метода щелочного элюирования клетки лизируются на поверхности фильтра, обрабатываются ферментами, а затем ДНК элюируется щелочным раствором. Скорость элюции ДНК определяется путем подсчета количества ДНК в собранных фракциях и напрямую коррелирует с длиной фрагментов ДНК и, следовательно, с числом разрывов цепи. Для количественного определения ДНК во фракциях чаще всего используют флуоресцентный интеркалирующий краситель (этидий бромид).

Метод комет (comet assay) был разработан в 1984 году [6]. Впоследствии он неоднократно модифицировался и усовершенствовался с целью упрощения и повышения чувствительности метода [7–10]. Метод комет основан на способности денатурированных фрагментов ДНК двигаться под действием электрического тока. Неповрежденная ДНК движется медленнее и остается в пределах нуклеоида, а поврежденная движется быстро. В данном методе клетки вводятся в агарозный гель на предметном стекле, лизируются в щелочных условиях, затем обрабатываются ферментами, подвергаются щелочному гидролизу, и далее проводится электрофорез. Затем ДНК проявляется под флуоресцентным микроскопом при помощи интеркалирующего красителя. Оценивая «хвост кометы» из фрагментированной ДНК, его форму и направление перемещения, можно судить о степени повреждения ДНК. Увеличение количества таких повреждений указывает на повышение уровня окислительного стресса [11].

Базовый уровень повреждений, который можно оценить с использованием данных методов, составляет 0.1–0.2 повреждения на миллион нуклеозидов. Метод комет – единственный на сегодняшний день метод, позволяющий определять наличие 8-охо-dG в индивидуальной клетке, а не в среднем по ткани. Однако количественная точность его вызывает сомнения. Неизвестно, способен ли фермент узнать и удалить все окисленные основания. Сложно гарантировать равномерное распределение фермента по хроматину при отсутствии перемешивания и гомогенизации, а значит, некоторые удаленные или закрытые пространственной структурой модифицированные основания могут избежать вырезания. Если несколько поврежденных оснований находятся рядом, то в результате их удаления образуется один разрыв. А если 8-охо-dG находится на конце молекулы ДНК (в теломере), то из-за малой длины фрагмента он может вообще не детектироваться. Это приводит к недооценке уровня окислительного повреждения. Возможна и его переоценка – если помимо окисленных оснований в ДНК исходно присутствуют разрывы цепи (что типично, например, для радиоактивного повреждения). Ферментативные методы не позволяют отличить модификации оснований от разрывов ДНК.

В то же время метод комет быстрый и может быть использован на небольшом количестве клеток, что делает его привлекательным для исследований на человеке, особенно при проведении больших эпидемиологических исследований.

Иммуноферментный метод

Метод иммуноферментного анализа (ИФА, enzyme-linked immunosorbent assay – ELISA) широко используется для определения самых разнообразных соединений, в том числе и окисленных оснований ДНК. Он основан на специфической реакции антиген – антитело. Наиболее распространен для анализа окисленных нуклеотидов ИФА на ДНК-связывающих мембранах. Образец ДНК наносят на мембрану и инкубируют с первичными антителами, специфичными к определяемому поврежденному основанию. Затем непрореагировавшие антитела отмывают, а мембрану обрабатывают вторичными антителами, специфичными к фрагментам первичных (IgG), и конъюгированными с ферментом (например, пероксидазой). Далее, после отмывки непрореагировавших антител, измеряют активность фермента (обычно субстраты подбирают так, что это можно сделать по флуоресценции или окрашиванию). Измеренная активность коррелирует с количеством определяемого соединения. Возможны и другие подходы к ИФА (иммобилизация антител, а не

ДНК), однако в любом случае, очевидно, что метод является полуколичественным. Нельзя гарантировать полную отмывку непрореагировавших антител и отсутствие неспецифического связывания и кросс-реактивности к другим основаниям. Все это приводит к очевидному завышению уровня 8-охо-dG в сравнении с хроматографическими методами и отсутствию линейной корреляции с ними. Однако при наличии готовых буферов и антител метод является самым простым и быстрым, не требует дорогостоящего оборудования и длительной пробоподготовки, позволяет определять 8-охо-dG не только в составе ДНК любых тканей, но и в мономерном виде в биологических жидкостях (крови, моче, ликворе, культуральной среде). В связи с этим ИФА самый подходящий метод для массовых определений содержания 8-охо-dG. На сегодняшний день в проводимых исследованиях часто используется кит (JalCA), разработанный в Японском институте по контролю старения. Антитела, применяемые в данном ките, N45.1 обладают высокой специфичностью. Усовершенствование производства JalCA kit (уменьшение диапазона калибровочной кривой, рекомендации по строгому контролю температуры) уменьшило расхождения в оценке основных уровней между ИФА и хроматографическими методами [12, 13].

Стоит упомянуть, что в 2012 году японскими учеными был запатентован и протестирован автоматический анализатор содержания 8-охо-dG в человеческой моче, работающий на основе моноклональных антител и не требующий никаких предварительных манипуляций по выделению и очистке ДНК [14].

Хроматографические методы

Как уже упоминалось, хроматографические методы позволяют получить наиболее точный количественный результат, а также, при использовании масс-детекции, одновременно и количественно определить все имеющиеся модифицированные основания. Однако они требуют предварительного выделения и гидролиза клеточной ДНК. Кроме того, для получения корректного результата очень важную роль играет правильный подбор методики предварительного выделения и гидролиза ДНК. Основным источником погрешностей при выделении является искусственное окисление ДНК. Оно может приводить к возникновению расхождений при использовании одинакового метода для оценки одного и того же образца в разных лабораториях. При этом более низкий уровень 8-охо-dG нельзя считать более правильным, поскольку он может объясняться его дальнейшим окислением (так как 8-охо-dG легче окисляется, чем dG). Важно отметить, что для минимизации искусственного окисления необходима экстрак-

ция около 50 мкг ДНК. При более низких количествах влияние побочного окисления становится более значительным.

Во время выделения и подготовки для анализа, ДНК и ее основания подвергаются воздействию кислорода и ионов переходных металлов, вызывающих, например, побочное окисление в результате реакции Фентона. В ходе стадии дериватизации искусственно окисляется до 0.1% нормальных оснований, что достаточно для искажения получаемого результата.

Так, металлы потенциально могут катализировать свободнорадикальное повреждение и могут присутствовать в качестве примесей в реагентах и оборудовании, а также высвобождаются из клеток во время гомогенизации тканей перед выделением ДНК.

В некоторых методиках ДНК подвергается воздействию повышенных температур (кислотный гидролиз и дериватизация для ГХ-МС) и прооксидантов, таких как фенол. Фенол способен восстанавливать ионы металлов, которые далее могут вступать в реакцию Хабера-Вейсса/Фентона и генерировать гидроксил-радикалы, дополнительно окисляющие ДНК. В тканях достаточно железа (2–5 нмоль/мг белка), чтобы такая экстракция могла существенно повлиять на уровень окислительно-модифицированных оснований ДНК.

Ранее экстракцию ДНК было принято проводить в присутствии хлороформа и фенола, что приводило к завышению уровня окислительного повреждения ДНК. В настоящее время предложен и используется изопропанольный метод выделения ДНК, который сводит к минимуму побочное окисление [15]. Наряду с органическими растворителями, для диссоциации комплексов ДНК–белок можно использовать хаотропные агенты, например, йодид натрия. Использование последнего приводит к снижению уровня 8-охо-dG, но при этом отмечается, что йодид натрия может разрушать 8-охо-dG.

После выделения нуклеиновых кислот обычно требуется очистка ДНК от РНК, так как последняя присутствует в значительно больших количествах и может затруднять разделение и распознавание дезоксирибонуклеотидов и их модификаций при хроматографии.

Следующая предварительная стадия для хроматографических методов – гидролиз ДНК. В настоящее время чаще применяется ферментативный гидролиз, использующий комбинацию нуклеазы P1 и щелочной фосфатазы. Однако возможно использование и кислотного гидролиза.

Для определения 8-охо-dG наиболее часто используются высокоэффективная жидкостная обращено-фазовая хроматография с электрохимической и масс-спектрометрической детекцией, а также газовая хроматография с масс-спектрометрической детекцией.

Комбинация методов электрохимической детекции и высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ-ЭД) была разработана в 1986 году Флойдом с соавт. [16]. Метод использует тот факт, что окисленное пуриновое основание имеет более низкий окислительно-восстановительный потенциал, чем нормальные нуклеозиды. Электрохимический детектор может специфически окислять 8-охо-dG, и такое окисление высвобождает электроны, которые точно детектируются. Подавляющее большинство нуклеозидов не детектируется таким образом, так как они не окисляются при таком потенциале, что обеспечивает специфичность и чувствительность метода. Разброс значений для 8-охо-dG, измеряемых методом ВЭЖХ-ЭД, составляет 0.2–40 повреждений на миллион нуклеозидов. ВЭЖХ-ЭД позволяет определять 8-охо-dG в смеси нуклеотидов с точностью до 10^{-12} моль, что соответствует нижней границе диапазона его обычных концентраций в клетке [17, 18]. Система ВЭЖХ-ЭД также обычно оснащена УФ-детектором, с установленной длиной волны 260 нм, позволяющим детектировать и количественно оценивать неповрежденные нуклеозиды. Кроме того, возможно использование внутреннего стандарта для компенсации возможной потери чувствительности электрода из-за его загрязнения [19]. Существует несколько модификаций данного метода, различающихся процедурой предварительной очистки, режимом хроматографического разделения (градиентный, изократический) и количеством используемых колонок. Использование нескольких колонок позволяет отказаться от многоступенчатой предочистки и сократить погрешность анализа [20, 21].

Метод иммуноаффинной ВЭЖХ представляет собой комбинацию иммуноферментного анализа с ВЭЖХ-ЭД. Моноклональные антитела являются ионообменными центрами аффинной колонки, при этом проводится электрохимическая детекция [22]. Метод высокочувствителен и специфичен, но достаточно дорог и не имеет весомых преимуществ перед традиционной ВЭЖХ-ЭД.

Метод ВЭЖХ с масс-спектрометрической детекцией позволяет одновременно с высокой чувствительностью определять широкий спектр модифицированных нуклеозидов. Однако он требует дорогостоящего оборудования и высокой степени очистки образцов.

Метод ГХ-МС для оценки окислительных повреждений ДНК был разработан в начале 1980-х годов. Вначале проводится кислотный гидролиз ДНК. Затем, поскольку методом газовой хроматографии анализируют летучие соединения, основания ДНК должны быть химически переведены в летучие производные с использованием триметилсилильной либо

трет-бутил-диметилсилильной группы. Для получения хорошей эффективности эта реакция должна быть проведена при 130°C. Метод газовой хроматографии совместно с масс-спектрометрией, обладая очень высокой чувствительностью, позволяет определить широкий спектр модифицированных оснований. Однако в ходе анализа нуклеотиды подвергаются воздействию высоких температур, переводу в газообразное состояние, что может привести к побочному окислению ДНК и завышению результатов. К тому же этот метод дорог и трудоемок, поэтому редко применяется в масштабных экспериментальных исследованиях.

Значения уровней 8-охо-dG, полученные с помощью ГХ-МС, были в два раза выше, чем при использовании ВЭЖХ-ЭД. Завышение уровня 8-охо-dG в образцах происходит из-за искусственного окисления ДНК в результате реакции силилирования при высокой температуре. Предварительная очистка 8-охо-dG с помощью ВЭЖХ или иммуноаффинной хроматографии перед стадией дериватизации предотвращает искусственное окисление. Но введение такой стадии для рутинного анализа делает метод неудобным.

Из новых вариантов хроматографического определения 8-охо-dG стоит отметить также метод ультра-высокоэффективной жидкостной хроматографии в сочетании с тандемной масс-спектрометрией. Авторами [23] этот метод был применен для определения 8-охо-dG в моче (а также плодных жидкостях беременных женщин) после твердофазной экстракции (разработанной теми же авторами) и зарекомендован как быстрый, высокочувствительный и высокоспецифичный, однако технологическая база методики все же слишком серьезна, чтоб предположить ее широкое использование.

Методы, использующие метки

Еще один способ детекции 8-охо-dG основан на использовании радиоактивных меток – например, ^{32}P . Метод заключается в ферментативном внедрении радиоактивного атома фосфора в повреждение ДНК. Полученный радиоактивный нуклеотид может быть детектирован после разделения, с использованием ВЭЖХ или ТСХ. Это самый чувствительный метод – определяет один аддукт на 10^{10} нуклеотидов и требует очень малых количеств ДНК (1–10 мкг). Однако при работе с радиоактивным излучением необходимо соблюдение соответствующих серьезных мер безопасности, поэтому этот метод применяется довольно редко [24].

Одним из новых является метод с использованием ковалентной метки биотина. В данном методе ДНК методом электростатической адсорбции «сажается» на наночастицы оксида олова и индия, повреждения ковалентно метят-

ся биотином, а в качестве репортера используется стрептовидин. Сигнал регистрируется с помощью фотоэлектрохимического датчика. Авторы [25] говорят о высокой чувствительности и скорости метода, однако на данный момент он интересен пока, скорее, с технологической точки зрения, чем с позиций массового практического применения [25].

Японские исследователи создали флуоресцентный зонд, избирательно связывающий 8-охо-dG и позволяющий быстро и эффективно детектировать его без предочистки проб, однако серийный выпуск подобных продуктов пока остается в будущем [26].

Таким образом, современные технологии предоставляют достаточно большой выбор методов детекции 8-охо-dG. Среди них есть как высокотехнологичные и дорогостоящие, подходящие для использования в исследованиях, требующих высокой точности и небольшой выборки, так и экспресс-методы, позволяющие быстро и приблизительно охарактеризовать сколь угодно большую выборку. Последние (ELISA) уже нашли свое применение в клинике. Однако для исследовательских целей наиболее часто используется достаточно точный, сравнительно недорогой и исторически первый метод ВЭЖХ с амперометрической детекцией.

Использование 8-охо-dG в качестве диагностического и прогностического биомаркера

К настоящему времени участие АФК показано в этиопатогенезе более чем 200 заболеваний и патологических состояний. При этом для разных заболеваний характерны однонаправленные изменения внутренней среды организма и функциональных свойств эндотелия кровеносных сосудов. Сходство этих изменений позволяет утверждать, что в их основе лежит один механизм – нарушение баланса наработки кислородных радикалов и их ингибирования антиоксидантами, хотя причины этого могут быть разными. Можно сказать, что устойчивое состояние окислительного повреждения ДНК у человека является «суррогатным маркером», предсказывающим (в некоторой степени) возможность развития какого-либо заболевания в будущем [27]. Так, в ядерной или митохондриальной ДНК преобладающей формой свободнорадикального повреждения является 8-оксо-2'-дезоксигуанозин.

При лечении какого-либо заболевания обычно определенная доза препарата предписывается для широкой группы пациентов с похожими симптомами. Однако развитие прогностического тестирования позволило бы заранее предсказать, каких пациентов можно лечить с помощью высокой дозы препарата, в то время как в других случаях может быть найден иной,

более успешный подход (изменение доз в зависимости от индивидуальных показателей организма).

Поиск диагностического и прогностического биомаркера для адаптации лечения конкретного человека и, что не менее важно, для лучшего понимания комплексного взаимодействия между разнообразными патогенетическими механизмами при развитии различных заболеваний является одной из важнейших задач в современной медицине.

Существует ряд причин, обосновывающих выбор 8-охо-dG в качестве такого биомаркера:

1. Так, он образуется с помощью нескольких форм АФК, таких как синглетный кислород и гидроксильный радикал

2. Установлено мутагенное действие 8-охо-dG, вызванное возможными трансверсиями GC→TA.

3. Наличие сложных механизмов, которые развились в процессе эволюции для удаления 8-охо-dG и для предотвращения его включения в ДНК, которое позволяет предположить, что клетка «воспринимает» его в качестве угрозы, которую нужно быстро устранять.

4. Доступность чувствительных методов для его детекции.

В начале 1960-х годов академиком Н.М. Эмануэлем была выдвинута гипотеза, согласно которой свободные радикалы играют ключевую роль в процессах злокачественного перерождения клеток и развитии опухоли. Хотя развитие опухоли представляет собой локальный процесс, однако он не может не оказывать влияния на активность окислительных процессов в других органах и тканях организма [30]. Изучение данного вопроса имеет важное диагностическое значение, так как позволяет применять для исследований наиболее доступный материал (кровь, сыворотка, моча). Так, именно 8-охо-dG пытаются использовать в качестве диагностического критерия успешности используемого метода лечения.

Например, целью современной радиотерапии является сочетание максимально эффективного подавления роста раковых клеток с минимально возможным негативным воздействием на здоровые ткани. Однако в настоящее время не существует теста для предсказания индивидуальной радиочувствительности пациента, который показал бы точную реакцию нормальной ткани. Таким образом, развитие предсказывающего тестирования позволило бы обрабатывать раковые ткани наиболее эффективной дозой облучения. Группой ученых из Швеции было проведено исследование, в ходе которого сравнивали остроту кожных реакций на облучение и экскрецию 8-охо-dG в моче. Выяснилось, что у пациентов, имеющих острую радиочувствительность, содержание 8-охо-dG в

моче выше, чем у тех, чей ответ на облучение был умеренным. То есть больным, имеющим высокое содержание 8-охо-dG, следует назначать меньшие дозы облучения, и наоборот. Даже до начала радиотерапии уровни 8-охо-dG в двух группах (с умеренной и острой радиочувствительностью) различались, что позволяет при использовании данного метода разделять таких пациентов до начала лечения. Значительная разница между уровнями 8-охо-dG наблюдалась в первые 6-7 дней терапии, что позволяет использовать 8-охо-dG в качестве критерия для корректировки проводимого курса лечения [28].

Польские ученые провели исследование, в ходе которого они пытались оценить возможность использования биомаркеров окислительного повреждения (8-охо-dG или 8-охо-Guo) в моче и в лейкоцитах (оба параметра отражают уровень окислительного повреждения ДНК всего организма) в качестве предикторов успеха лучевой терапии. В исследовании были проанализированы параметры, касающиеся окислительного повреждения ДНК через 24 часа после первой дозы облучения, и оценивали выживаемость у 99 пациентов в течение последующих 5 лет. Пациенты, имеющие в первые сутки после облучения повышение 8-охо-dG в моче на фоне стабильного его содержания в лейкоцитах крови, имели значительно большее время жизни (в течение 60 месяцев после лечения выживали 50% пациентов, у которых выполнялись два указанных критерия, по сравнению с 10% пациентов, у которых они не выполнялись). Полученный результат позволяет использовать данные параметры в качестве маркеров, предсказывающих успешность проводимой терапии [29].

Группа ученых из Испании провела исследование, в котором уровень окислительного стресса организма оценивали, используя окисленный/восстановленный глутатион, малоновый диальдегид (маркер окислительного повреждения липидов) и 8-охо-dG. Содержание всех этих биомаркеров определяли в тканях опухоли и в здоровых тканях пациентов, а 8-охо-dG еще и в периферийных моноядерных клетках крови и моче. Раковая ткань показала высокий уровень окислительного стресса, в ней перекисное окисление липидов и повреждение ДНК были значительно выше по сравнению со здоровой тканью. После удаления опухоли проводилось измерение содержания 8-охо-dG в крови и моче через 1, 3, 6, 9 и 12 месяцев. После гастрэктомии (резекция желудка) высокий уровень 8-охо-dG в моче и в периферийных моноядерных клетках постепенно уменьшился до значений, близких таковым у здоровых доноров. Полученные данные также позволяют предложить 8-охо-dG в качестве биомаркера, с

помощью которого можно предсказывать успешность применяемой терапии [30].

В настоящее время накоплено большое количество данных, свидетельствующих о развитии окислительного стресса при психоневрологических расстройствах (болезнь Паркинсона, болезнь Альцгеймера, инсульты, склерозы, неврозы) [31, 32]. Повышенная опасность возникновения окислительного стресса в клетках и тканях нервной системы определяется многими факторами, и прежде всего, высокой интенсивностью окислительного метаболизма. При относительной массе в 2%, мозг человека поглощает в среднем 20% поступающего при дыхании кислорода, 90% его энергетической потребности обеспечивается за счет аэробных процессов и только 10% – за счет анаэробного гликолиза. Кроме того, дополнительным фактором риска является высокое (более 50% сухого вещества мозга) содержание липидов – субстрата радикальных процессов перекисного окисления, при этом каждая третья жирная кислота в составе липидов мозга – ненасыщенная. Важны также участие свободных радикалов в нейрорегуляции, способность нейромедиаторов и нейрогормонов (адреналин, дофамин, норадреналин и др.) окисляться с образованием АФК, повышенное содержание связанных ионов железа, высвобождение которых может индуцировать свободнорадикальное окисление, особенно в присутствии аскорбата.

Группой японских ученых было проведено исследование, в ходе которого оценивался уровень окислительного повреждения ДНК и его связь с развитием болезни Паркинсона. Уровень 8-охо-dG оценивали как у пациентов, так и у здоровых доноров. Результаты исследования выявили корреляцию между уровнем экскретируемого в моче 8-ОН-dG и прогрессированием заболевания (уровень 8-охо-dG возрастал). Следовательно, 8-охо-dG можно использовать в качестве маркера, который показывает степень развития заболевания [33].

Повышение уровня 8-охо-dG в моче и в лейкоцитарной ДНК отмечалось также у пациентов с диабетом, при этом есть корреляция между уровнем окислительного повреждения ДНК и тяжестью диабетической нефропатии и ретинопатии [34]. Ряд работ свидетельствует о связи повышения уровня 8-охо-dG с обострениями аутоиммунных заболеваний [35–37], таких как ревматоидный артрит, системная красная волчанка, болезнь Бехсета и анемия Фанкони, склеродермия.

Таким образом, приведенные выше данные показывают возможность использования 8-охо-dG не только в качестве биомаркера окислительного стресса, но и в качестве диагностического и прогностического биомаркера, для адаптации лечения конкретного человека.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Cadet J., Douki T., Ravanat J.-L. Oxidatively generated damage to the guanine moiety of DNA: Mechanistic aspects and formation in cells // *J. Accounts Chem. Res.* 2008. V. 41. № 8. P. 1075–1083.
2. Verhagen H., Poulsen H.E., Loft S. Reduction of oxidative DNA-damage in humans by Brussels sprouts // *Carcinogenesis*. 1995. V. 16. P. 969–970.
3. Dizdaroglu M. Oxidative damage to DNA in mammalian chromatin // *Mutat. Res.* 1992. V. 275. P. 331–342.
4. Kasai H., Hayami H. Detection and identification of mutagens and carcinogens as their adducts with guanosine derivatives // *Nucl. Acids Res.* 1984. V. 12. P. 2127–2136.
5. Inter-laboratory validation of procedures for measuring 8-oxo-7,8-dihydroguanine/8-oxo-7,8-dihydro-2'-deoxyguanosine in DNA // *Free Radic. Res.* 2002. V. 36 (3). P. 239–245.
6. Rydberg B., Johanson K.J. Estimation of DNA strand breaks in single mammalian cells. New York: Academic Press, 1978. P. 465–468.
7. Hoelzl C., Bichler J., Ferk F., Simic T., Nersesyan A., Elbling L., Ehrlich V., Chakraborty A., Knasmüller S. Methods for the detection of antioxidants which prevent age related diseases: A critical review with particular emphasis on human intervention studies // *J. Physiol. Pharmacol.* 2005. V. 56. № 2. P. 49–64.
8. Tomasello B., Grasso S., Malfa G., Stella S., Favetta M., Renis M. Double-face activity of resveratrol in voluntary runners: Assessment of DNA damage by comet assay // *J. Med. Food.* 2012. V. 15. № 5. P. 441–447.
9. Michel C., Vincent-Hubert F. Detection of 8-oxo-dG in *Dreissena polymorpha* gill cells exposed to model contaminants // *J. Mutat. Res.* 2012. V. 24. № 1-2. P. 1–6.
10. Javeri A., Lyons J.G., Huang X.X., Halliday G.M. Downregulation of Cockayne syndrome B protein reduces human 8-oxoguanine DNA glycosylase-1 expression and repair of UV radiation-induced 8-oxo-7,8-dihydro-2'-deoxyguanine // *J. Cancer Sci.* 2011. V. 102. № 9. P. 1651–1658.
11. Collins A.R., Oscoz A.A., Brunborg G., Gaivao I., Giovannelli L., Kruszewski M., Smith C.C., Stetina R. The comet assay: Topical issues // *Mutagenesis*. 2008. V. 23 (3). P. 143–151.
12. Rossner P. Jr., Sram R.J. Immunochemical detection of oxidatively damaged DNA // *J. Free Radic. Res.* 2012. V. 46. № 4. P. 492–522.
13. Garratt L.W., Mistry V., Singh R., Sandhu J.K., Sheil B., Cooke M.S., Sly P.D. Interpretation of urinary 8-oxo-7,8-dihydro-2'-deoxyguanosine is adversely affected by methodological inaccuracies when using a commercial ELISA // *J. Free Radic. Biol. Med.* 2010. V. 48. № 11. P. 1460–1464.
14. Kaneko K., Kimata T., Tsuji S., Ohashi A., Imai Y., Sudo H., Kitamura N. Measurement of urinary 8-oxo-7,8-dihydro-2'-deoxyguanosine in a novel point-of-care testing device to assess oxidative stress in children // *J. Clin. Chim. Acta.* 2012. V. 413. P. 23–24.
15. Helbock H.J., Beckman K.B. DNA oxidation matters: The HPLS-electrochemical detection assay of 8-oxo-deoxyguanosine and 8-oxo-guanine // *Proc. Natl. Acad. Sci. USA.* 1998. V. 95. P. 288–293.
16. Floyd R.A., West M.S., Eneff K.L. Conditions influencing yield and analysis of 8-hydroxy-2'-deoxyguanosine in oxidatively damaged DNA // *Anal. Biochem.* 1990. V. 188. P. 155–158.
17. Есипов Д.С., Сидоренко Е.В., Есипова О.В., Горбачева Т.А., Невредимова Т.С., Крушинский А.Л., Кузенков В.С., Реутов В.П. Определение отношения 8-оксо-2'-дезоксигуанозина к 2'-дезоксигуанозину в ДНК с помощью обращено-фазовой ВЭЖХ в сочетании с амперометрической детекцией // *Вестник МИТХТ.* 2010. Т. 5. № 3. С. 69–74.
18. Есипов Д.С., Есипова О.В., Зиневич Т.В., Горбачева Т.А., Невредимова Т.С., Крушинский А.Л., Кузенков В.С., Реутов В.П. Анализ содержания 8-оксо-2'-дезоксигуанозина в ДНК клеток мозга крыс при изучении защитного действия кортексина // *Вестник МИТХТ.* 2012. Т. 7. № 1. С. 59–63.
19. Jean-Luc R. Measuring oxidized DNA lesions as biomarkers of oxidative stress: An analytical challenge // *J. Pharm. Sci.* 2005. V. 30. P. 100–113.
20. Degan P., Bonassi S., De Caterina M. *In vivo* accumulation of 8-hydroxy-2'-deoxyguanosine in DNA correlates with release of reactive oxygen species in Fanconi's anaemia families // *Carcinogenesis*. 1995. V. 16. P. 735–742.
21. Haghdoost S. Biomarker of oxidative stress and their application for assessment of individual radio sensitivity. Stockholm: Stockholm University, 2005. 43 p.
22. Hwang E., Bowwen P.E. DNA damage, a biomarker of carcinogenesis: Its measurement and modulation by diet and environment // *Food Sci. Nutrition.* 2007. V. 47. P. 27–50.
23. Wu L.L., Chiou C.C., Chang P.U. Urinary 8-oxo-dG: A marker of oxidative stress to DNA and a risk factor for cancer, atherosclerosis and diabetics // *Clin. Chim. Acta.* 2004. V. 339. P. 1–9.
24. Lam P.M., Mistry V., Marczylo T.H., Konje J.C., Evans M.D., Cooke M.S. Rapid measurement of 8-oxo-7,8-dihydro-2'-deoxyguanosine in human biological matrices using ultra-high-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry // *Free Radic. Biol. Med.* 2012. V. 15. № 52. P. 2057–2063.

25. Zhang B., Guo L.H., Greenberg M.M. Quantification of 8-oxo-dGuo lesions in double-stranded DNA using a photoelectrochemical DNA sensor // *Anal. Chem.* 2012. V. 84. № 14. P. 6048–6053.
26. Taniguchi Y., Koga Y., Fukabori K., Kawaguchi R., Sasaki S. OFF-to-ON type fluorescent probe for the detection of 8-oxo-dG in DNA by the Adap-masked ODN probe // *Bioorg. Med. Chem.* 2012. V. 22. № 1. P. 543–546.
27. Меньщикова Е.Б., Зенков Н.К., Ланкин В.З., Бондарь И.А., Труфакин В.А. Окислительный стресс. Патологические состояния и заболевания. Новосибирск: АРТА, 2008. 284 с.
28. Haghdoust S., Svoboda P., Naslud I., Harms-Ringdahl M., Tilikides A., Skog S. Can 8-oxo-dG be used as a predictor for individual radiosensitivity? // *Int. J. Radiat. Oncol. Biol. Phys.* 2001 V. 50. № 2. P. 405–410.
29. Roszkowski K., Olinski R. Urinary 8-oxoguanine as a predictor of survival in patients undergoing radiotherapy // *J. Cancer Epidemiol. Biomarkers Prev.* 2012. V. 21. № 4. P. 629–634.
30. Borrego S., Vazquez A., Dasí F., Cerdá C., Iradi A., Tormos C., Sánchez J.M., Bagán L., Boix J., Zaragoza C., Camps J., Sáez G. Oxidative stress and DNA damage in human gastric carcinoma: 8-Oxo-7,8-dihydro-2'-deoxy-guanosine (8-oxo-dG) as a possible tumor marker // *Int. J. Mol. Sci.* 2013. V. 14. № 2. P. 3467–3486.
31. Dorszewska J., Florczak J., Rozycka A., Kempisty B., Jaroszevska-Kolecka J., Chojnacka K., Trzeciak W.H., Kozubski W. Oxidative DNA damage and level of thiols as related to polymorphisms of MTHFR, MTR, MTHFD1 in Alzheimer's and Parkinson's diseases // *Acta Neurobiol. Exp. (Wars).* 2007. V. 67. № 2. P. 113–129.
32. Choi D.H., Cristóvão A.C., Guhathakurta S., Lee J., Joh T.H., Beal M.F., Kim Y.S. NADPH oxidase 1-mediated oxidative stress leads to dopamine neuron death in Parkinson's disease // *Antioxid. Redox. Signal.* 2012. V. 15/16. № 339. P. 1033–1045.
33. Sato S., Mizuno Y., Hattori N. Urinary 8-hydroxydeoxyguanosine levels as a biomarker for progression of Parkinson disease // *J. Neurology.* 2005. V. 64. P. 1081–1083.
34. Wua L.L., Chioud C.-C., Change Pi-Yueh, Wua J.T. Urinary 8-OH-dG: A marker of oxidative stress to DNA and a risk factor for cancer, atherosclerosis and diabetics // *J. Clin. Chim. Acta.* 2004. V. 339. P. 1–9.
35. Bashir S., Harris G., Denman M.A. Oxidative DNA damage and cellular sensitivity to oxidative stress in human autoimmune diseases // *Ann. Rheum. Dis.* 1993. V. 2. P. 659–667.
36. Lisitsyna T.A., Durnev A.D. The effect of bemetil on the production of DNA antibodies in patients with systemic lupus erythematosus // *Eksp. Klin. Farmakol.* 1999. V. 62. P. 38–41 (in Russ.).
37. Avouac J., Borderie D., Ekindjian O.G., Kahan A., Allanore Y. High DNA oxidative damage in systemic sclerosis // *J. Rheumatol.* 2010. V. 37. № 12. P. 2540–2547.

8-OXO-2'-DEOXYGUANOSINE – BIOMARKER OF THE OXIDATIVE STRESS

T.S. Nevredimova¹, N.V. Marmiy², D.S. Esipov², O.V. Esipova¹, V.I. Shvets¹

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

²M.V. Lomonosov Moscow State University, faculty of Biology, Moscow, 119991 Russia

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

Free radical mechanism of a cell damage is one of the universal non-specific pathogenic pathways in a cause of many diseases, including cancer, neurodegenerative diseases, atherosclerosis and aging. So in nuclear and mitochondrial DNA, guanine hydroxylation to 8-position gives 8-hydroxy-2'-deoxyguanosine (8-OH-dG) and 8-oxo-7,8-dihydro-2'-deoxyguanosine (8-oxo-dG). These substances are one of the predominant products of free radical-induced oxidative damages. They are usually been applied as biomarkers of oxidative stress and carcinogenesis. The direct oxidation of guanine or incorrect inclusion of 8-oxo-dGTP from the nucleotide pool by polymerases, lead to a lack of specificity of the base pairing in DNA, favoring mutagenesis. Firstly 8-oxo-dG has been described by H. Kasai and S. Nishimura in 1983. Since then, this damage has been widely measured in various tissues and body fluids as blood, urine, brain, liver, and others. Today 8-oxo-dG is already used not only as a marker of oxidative stress, but also as a tool for prognosis of diseases and results of applied therapy. Now many efforts are focused on developing the procedure of measurement of 8-oxo-dG content in tissues and body fluids. In this paper we also discuss the role of the 8-oxo-dG as a biomarker of oxidative stress and a predictor of diseases and results of the applied therapy.

Keywords: 8-oxo-2'-deoxyguanosine, oxidative stress, biomarker of oxidative stress.

*Автор для переписки, e-mail: nosovqa@mail.ru

Кристаллическая фаза K_A отбирается в качестве одного из целевых продуктов, а маточник M_A возвращается на стадию дистилляции И. Аналогично, на стадии K_B получают кристаллическую фазу K_B , которая представляет собой практически чистый компонент B , и маточник M_B . Кристаллическая фаза K_B отбирается в качестве второго целевого продукта, а маточник M_B вместе с маточником M_A в виде объединенного потока $M_\Sigma = M_A + M_B$ возвращается на стадию дистилляции.

Паровая фаза Π после стадии сепарации C подается в компрессор теплового насоса ТК, где сжимается от давления p_1 до давления p_2 . Далее она поступает в испаритель И, где конденсируется, нагревая тем самым объединенный маточник M_Σ и исходную смесь F до температуры кипения t_H . Сконденсированный дистиллят Π пропускается через дроссельный вентиль ДВ, в результате чего давление потока Π снижается от p_2 до p_1 , и направляется в теплообменник T_1 . Там, в результате конвективного теплообмена с объединенным маточником M_Σ , поступающим со стадий кристаллизации K_A и K_B , дистиллят охлаждается от температуры t_{H1} до температуры t_{H2} . При этом маточник M_Σ нагревается от температуры t_{M1} до температуры t_{M2} . Охлаждение кубового остатка W перед его подачей на стадию кристаллизации K_B осуществляется в теплообменнике T_2 за счет конвективного теплообмена с исходной смесью F . При этом поток W охлаждается от t_W до t_{W1} , а поток F нагревается от t_F до t_{F1} .

На рис. 2 приведена принципиальная схема процесса разделения, при осуществлении которого исходная смесь F с концентрацией x_F больше эвтектической x_E первоначально подается на стадию кристаллизации K_A , где она охлаждается до температуры кристаллизации t_{FA} . В результате образуется кристаллическая суспензия $K_A + M_A$, которая на стадии сепарации C_A разделяется на кристаллы K_A , обогащенные компонентом A , и маточник M_A , содержащий x_{MA} легколетучего компонента. Кристаллическая фаза K_A отбирается в качестве первого целевого продукта, а маточник M_A объединяется с маточником M_B , получаемым со стадии кристаллизации K_B , и в виде объединенного потока M_Σ направляется в теплообменник T_1 , где за счет рекуперативного теплообмена с потоком дистиллята Π нагревается от температуры t_{M1} до температуры t_{M2} . Далее объединенный маточник M_Σ пропускается через теплообменник T_2 , где нагревается от температуры t_{M2} до температуры t_{M3} , за счет теплообмена с кубовым остатком W .

После этого маточник M_Σ подается на процесс дистилляции И, где нагревается до температуры t_H , в результате чего происходит его частичное испарение. Получаемая в резуль-

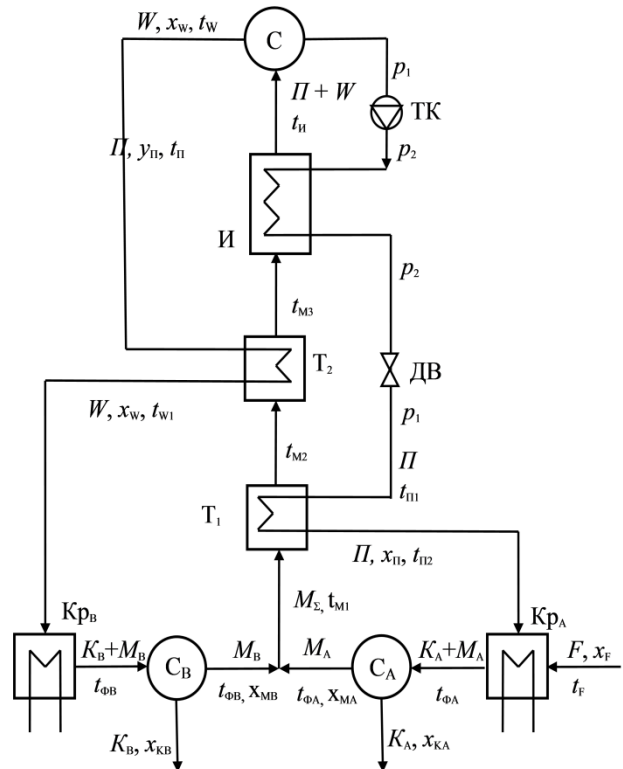


Рис. 2. Принципиальная схема разделения путем сочетания дистилляции с двумя стадиями кристаллизации с подачей исходной смеси на стадию кристаллизации K_A .

тате этого смесь $\Pi + W$ направляется на стадию сепарации C , где она разделяется на кубовый остаток W и дистиллят Π . Далее паровая фаза Π компрессором ТК сжимается от давления p_1 до давления p_2 , и подается в дистиллятор И, где она конденсируется, нагревая при этом маточник M_Σ . Сконденсированный дистиллят Π проходит через дроссельный вентиль ДВ, в результате чего его давление снижается с p_2 до p_1 , и пропускается через теплообменник T_1 . После этого поток дистиллята Π подается на стадию кристаллизации K_A . Кубовый остаток W , охлажденный в теплообменнике T_2 , соответственно подается на стадию кристаллизации K_B , где он охлаждается до температуры кристаллизации t_{FB} , в результате чего образуется кристаллическая суспензия $K_B + M_B$. После разделения данной суспензии на стадии сепарации C_B получается маточник M_B и кристаллическая фаза. Последняя отбирается в качестве второго целевого продукта.

Если концентрация исходной смеси x_F меньше эвтектической x_E , то для разделения можно использовать схему, в которой исходная смесь F первоначально подается на стадию кристаллизации K_B .

Если требования к продуктам разделения не велики, то для разделения бинарных смесей можно использовать одну стадию дистилляции и одну стадию кристаллизации. Одна из схем такого разделения представлена на рис. 3.

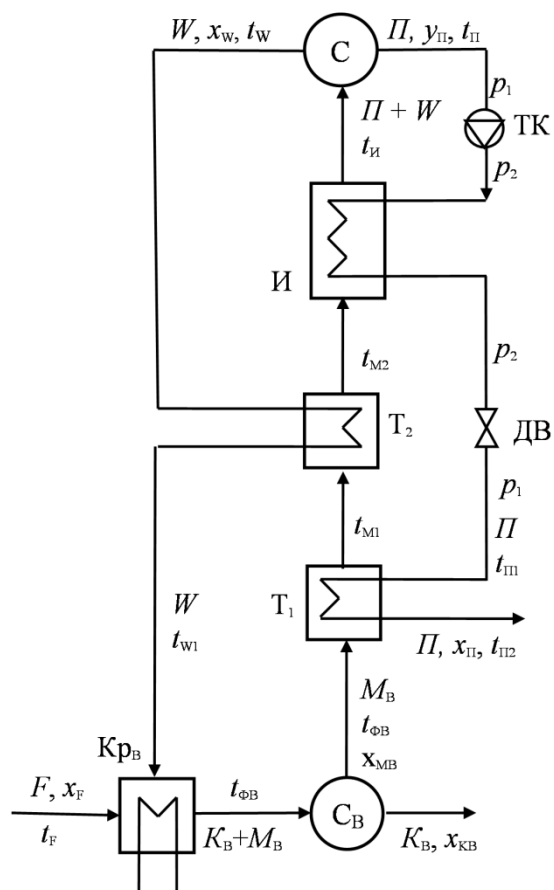


Рис. 3. Принципиальная схема разделения путем сочетания дистилляции с одной стадией кристаллизации с подачей исходной смеси на стадию кристаллизации Kp_B .

В ней исходная смесь F с концентрацией $x_F < x_E$ первоначально подается на стадию кристаллизации Kp_B , где она охлаждается до температуры $t_{ФВ}$. В результате образуется кристаллическая суспензия $K_B + M_B$, которая на стадии сепарации C_B разделяется на кристаллическую фазу K_B и маточник M_B . Кристаллы K_B отбираются в качестве одного из целевых продуктов, а маточник M_B направляется в теплообменник T_1 , где нагревается за счет рекуперативного теплообмена с дистиллятом Π . При этом дистиллят охлаждается от температуры $t_{П1}$ до температуры $t_{П2}$. Далее маточник M_B направляется в теплообменник T_2 , где нагревается от температуры t_{M2} до температуры t_{M3} , за счет теплообмена с кубовым остатком W и подается на стадию дистилляции $И$. Там он нагревается до температуры $t_{И}$, в результате чего происходит его частичное испарение. После сепарации парожидкостной смеси $\Pi + W$, кубовый остаток W пропускается через теплообменник T_2 и направляется на стадию кристаллизации Kp_B , а дистиллят Π сжимается компрессором и подается в дистиллятор $И$, где они конденсируются. Далее сконденсированные пары дистиллята Π пропускаются через

теплообменник T_1 и отбираются в качестве второго целевого продукта.

На рис. 4 приведен вариант сопряженного процесса разделения, в котором продукт, обогащенный компонентом A , получается на стадии кристаллизации Kp_A , а второй продукт, обогащенный компонентом B , отбирается в виде кубового остатка W .

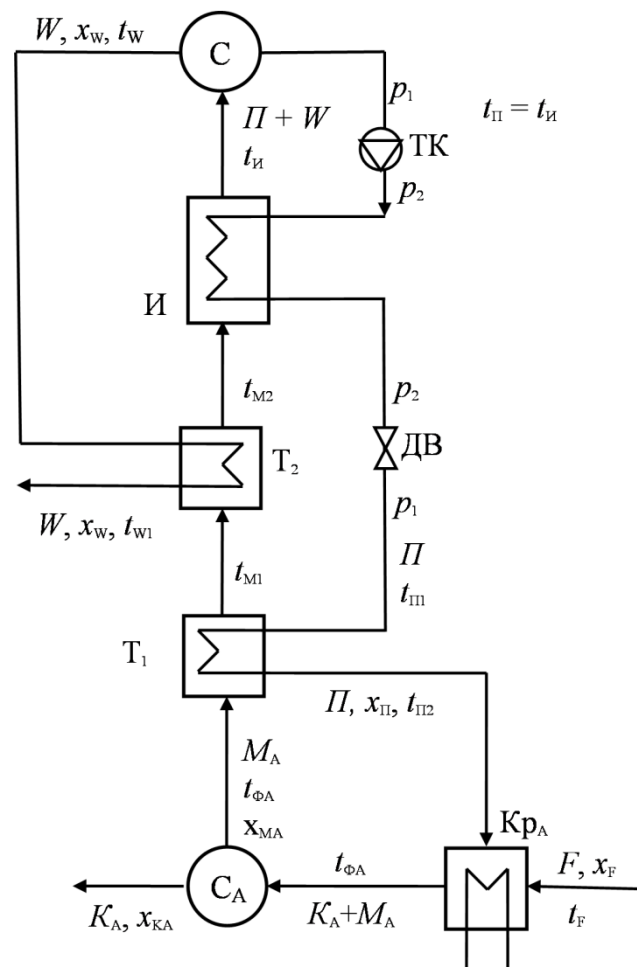


Рис. 4. Принципиальная схема разделения путем сочетания дистилляции с одной стадией кристаллизации с подачей исходной смеси на стадию кристаллизации Kp_A .

При этом исходная смесь F с концентрацией $x_F > x_E$ подается на стадию кристаллизации Kp_A .

Для разделения эвтектикообразующих смесей можно также использовать схемы разделения, в которых исходная смесь первоначально подается на стадию дистилляции. При этом один продукт получается в кристаллическом виде, а другой в виде дистиллята или кубового остатка.

Анализ рассмотренных выше вариантов сопряженного разделения был выполнен нами с использованием зависимостей, полученных при рассмотрении уравнений материального и теплового балансов всех стадий разделения.

Так, для варианта разделения, показанного на рис. 1, количество тепла $Q_{КА}$ и $Q_{КВ}$, отводимых со стадий кристаллизации Kp_A и

Кр_В, можно определить из тепловых балансов данных стадий:

$$Q_{KA} = \Pi c_{\Pi} t_{\Pi 2} + K_A(r_{KA} - c_{KA} t_{\Phi A}) - M_A c_{MA} t_{\Phi A}, \quad (1)$$

$$Q_{KB} = W c_W t_{W1} + K_B(r_{KB} - c_{KB} t_{\Phi B}) - M_B c_{MB} t_{\Phi B}, \quad (2)$$

где $t_{\Pi 2}$ – температура потока Π после теплообменника T_2 ; t_{W1} – температура потока W после теплообменника T_1 ; c_{Π} , c_W , c_{KA} , c_{KB} , c_{MB} – теплоемкости дистиллята Π , кубового остатка W , кристаллических фаз K_A и K_B , маточников M_A и M_B ; r_{KA} , r_{KB} – теплоты кристаллизации компонентов A и B .

Расход тепла для нагрева маточника в испарителе $Q_{И}$ составляет

$$Q_{И} = \Pi h_{\Pi} + W c_W t_{И} - F c_F t_{F1} - M_{\Sigma} c_{M\Sigma} t_{M2}, \quad (3)$$

где t_{F1} – температура потока F после теплообменника T_2 ; t_{M2} – температура потока M_{Σ} после теплообменника T_2 ; c_F и $c_{M\Sigma}$ – теплоемкости исходной смеси F и объединенного маточника $M_{\Sigma} = M_A + M_B$; h_{Π} – энтальпия паров Π .

Мощность компрессора теплового насоса определяется используя зависимость [6]

$$N_D = \frac{\Pi(i_2 - i_1)}{\eta_{AD}\eta_M}, \quad (4)$$

где i_1 и i_2 – энтальпии насыщенных паров дистиллята Π при давлении p_1 и перегретых (сжатых) паров при давлении p_2 ; η_{AD} и η_M – адиабатический и механический КПД компрессора.

Для оценки энергетической эффективности тепловых насосов часто используется коэффициент преобразования энергии [6], который в нашем случае имеет вид

$$\varepsilon_{\Pi} = \frac{Q_{И}}{N_D} = \frac{i_2 - i_3}{i_2 - i_1} \eta_{AD}\eta_M. \quad (5)$$

При оценке энергетической эффективности нами также был использован удельный расход условного топлива, необходимый для проведения рассматриваемого варианта разделения [6]

$$n_T = \frac{b_{\Sigma} N_D}{b_T Q_{И}} = \frac{b_{\Sigma}(i_2 - i_1)}{b_T(i_2 - i_3)\eta_{AD}\eta_M}, \quad (6)$$

где b_{Σ} и b_T – затраты условного топлива на производство одного киловатта электрической и тепловой энергии.

Состав фаз определяли, используя диаграммы равновесия фаз «жидкость – пар» и «жидкость – кристаллическая фаза» при соответствующих температурах разделения. Теплоемкости смесей и энтальпии паров рассчитывали, используя правило аддитивности.

Анализ вариантов разделения с двумя стадиями кристаллизации нами был проведен применительно к разделению бинарной смеси нафталин – дифенил, для которой $x_E = 42\%$ нафталина, температура кристаллизации эвтектики $t_E = 38^\circ\text{C}$. Проведенные расчеты показали, что для данных вариантов при постоянной

исходной концентрации x_F и постоянной температуре нагрева разделяемой смеси на стадии дистилляции $t_{И}$ выход продуктов разделения K_A и K_B не зависит от изменения температур охлаждения смесей на стадиях кристаллизации $t_{\Phi A}$ и $t_{\Phi B}$. В то же время изменение этих температур оказывает довольно сильное влияние на рециркулирующие потоки маточников M_A и M_B , кубового остатка W и дистиллята Π . При приближении данных температур к температурам ликвидуса $t_{ЛW}$ и $t_{Л\Pi}$, потоков W и Π , количество маточников M_A и M_B , поступающих со стадий кристаллизации резко возрастает (рис. 5).

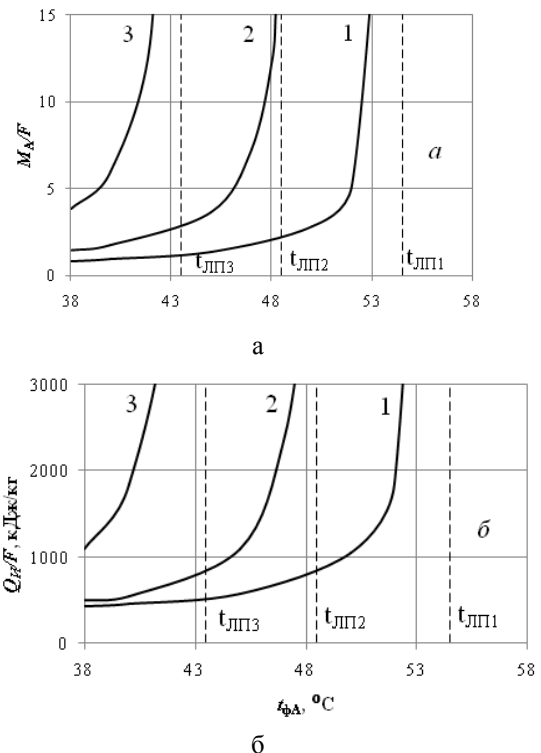


Рис. 5. Зависимости выхода маточника (а) и количества тепла (б), подводимого на стадию дистилляции, от температуры охлаждения на стадии кристаллизации Кр_А ($x_F = 40\%$ нафталина, $t_F = 65^\circ\text{C}$, $t_{\Phi B} = 38^\circ\text{C}$): 1 – $t_{И} = 239^\circ\text{C}$; 2 – $t_{И} = 240^\circ\text{C}$; 3 – $t_{И} = 242.5^\circ\text{C}$.

Увеличение расходов рециркулирующих маточников приводит к соответствующему повышению количества тепла $Q_{И}$, затрачиваемого на процесс дистилляции. Это в свою очередь приводит к увеличению мощности компрессора теплового насоса N_D и росту относительного расхода условного топлива n_T на проведение процесса разделения.

На рассматриваемый процесс оказывает также значительное влияние изменение температуры нагрева смесей на стадии дистилляции $t_{И}$. Так, увеличение $t_{И}$ приводит к сокращению интервала изменения температуры кристаллизации $t_{\Phi B}$. Это связано с тем, что с увеличением температуры $t_{И}$ также уменьшается содержание

легколетучего компонента A в дистилляте II , что приводит к уменьшению интервала между концентрациями x_{MA} и $x_{П=УП}$. При этом происходит увеличение расхода рециркулирующих потоков маточника M_A и дистиллята II , что в свою очередь приводит к увеличению количества тепла $Q_{и}$, затрачиваемого на процесс дистилляции, и мощности компрессора теплового насоса N_D .

Нами были также проанализированы варианты разделения с применением одной стадии кристаллизации, представленные на рис. 3 и 4. Этот анализ проводился нами для бинарных смесей бензол – нафталин ($x_E = 91\%$, $t_E = -3.5^\circ\text{C}$) и вода – изомасляная кислота ($x_E = 12.5\%$, $t_E = -13.5^\circ\text{C}$). Так, было установлено, что при использовании варианта разделения, показанного на рис. 4, изменение температуры охлаждения смеси на стадии кристаллизации не оказывает влияния на выход кристаллов K_A и кубового остатка W . Однако с приближением температур кристаллизации $t_{ФА}$ к температуре ликвидуса дистиллята $t_{ЛП}$, также как и для схем с двумя стадиями кристаллизации, увеличиваются выходы рециркулирующих маточника M_A и дистиллята II , что приводит к увеличению количества тепла $Q_{КА}$, отводимого со стадии кристаллизации $K_{РА}$, и росту мощности компрессора теплового

насоса N_D и относительному расходу условного топлива n_T . Увеличение температуры нагрева смеси на стадии дистилляции $t_{и}$ при постоянном значении x_F приводит к уменьшению выхода маточника M_A и дистиллята II , что объясняется постепенным уменьшением доли дистиллята II в парожиткостной смеси $II+W$, получаемой на стадии дистилляции.

Проведенные исследования показали, что использование тепловых насосов открытого типа для подвода тепла на стадию дистилляции позволяет практически полностью обеспечить проведение данного процесса за счет тепла, выделяющегося при конденсации паров дистиллята II . Это позволяет существенно снизить затраты на проведение процесса разделения бинарных смесей. Сопоставление энергетических затрат на проведение рассматриваемых сопряженных процессов разделение с применением тепловых насосов открытого типа с аналогичными показателями процессов с использованием тепловых насосов закрытого типа показало, что они практически сопоставимы. Однако они позволяют несколько упростить аппаратное оформление.

Данные результаты были получены в рамках Государственного задания Минобрнауки Российской Федерации.

ЛИТЕРАТУРА:

1. 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: в 2-х кн. / Под ред. В.Г. Айнштейна. М.: Университетская книга, Логос, Физматкнига, 2006. Кн. 1. 912 с. Кн. 2. 872 с.
2. Гельперин Н.И., Носов Г.А. Разделение смесей путем сочетания некоторых массообменных процессов // Хим. промышленность. 1979. № 11. С. 677–681.
3. Гельперин Н.И., Носов Г.А. Основы техники фракционной кристаллизации. М.: Химия, 1986. 304 с.
4. Серафимов Л.А., Фролова А.К. Фундаментальный принцип перераспределения полей концентраций между областями разделения как основа создания технологических комплексов // Теор. основы хим. технологии. 1997. Т. 31. № 2. С. 184–192.
5. Серафимов Л.А., Фролова А.К., Павленко Т.Г. Влияние структуры диаграмм фазового равновесия и состава исходной смеси на работоспособность комплексов разделения с рециклами // Теор. основы хим. технологии. 1992. Т. 26. № 3. С. 425–428.
6. Носов Г.А., Мясоedenков В.М., Конде Ш.М. Разделение бинарных смесей путем сочетания процессов фракционной кристаллизации и однократной дистилляции // Депонировано в НИИТЭХИМ. 13.11.1991. № 475-ХП 91. 13 с.
7. Носов Г.А., Бельская В.И., Жильцов В.С. Разделение смесей путем сочетания процессов кристаллизации и непрерывной дистилляции с использованием тепловых насосов // Вестник МИТХТ. 2014. Т. 9. № 3. С. 31–35.

SEPARATION OF EUTECTIC MIXTURES BY A COMBINATION OF FRACTIONAL CRYSTALLIZATION AND SINGLE DISTILLATION PROCESSES USING OPEN TYPE HEAT PUMPS

G.A. Nosov[@], A.V. Taran, V.S. Zhiltsov

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

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

Some variants of separation of binary eutectic mixtures by combining of fractional crystallization and single distillation with using compression heat pumps open type are considered. Influence of different technological parameters on the energy efficiency are analyzed.

Keywords: continuous distillation, fractional crystallization, heat pumps, heat recovery, associated processes.

ХАРАКТЕРИСТИКА ЭЙЛЕРА ФАЗОВЫХ ДИАГРАММ, СОДЕРЖАЩИХ ОТКРЫТЫЕ ОБЛАСТИ РАССЛАИВАНИЯ

Л.А. Серафимов, профессор, А.В. Фролкова*, ассистент, Г.А. Семин, аспирант

кафедра Химии и технологии основного органического синтеза

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

**Автор для переписки, e-mail: frolova_nastya@mail.ru*

Проведен анализ диаграмм расслаивания четырехкомпонентных систем, характеризующихся наличием открытых областей двухфазного расслаивания, показана возможность применения подхода, основанного на анализе характеристики Эйлера как топологического инварианта диаграммы расслаивания, для систем с трехфазным расслаиванием.

Ключевые слова: фазовая диаграмма, расслаивание, характеристика Эйлера, открытая бинодаль, четырехкомпонентные системы.

Введение

При разработке технологических схем разделения многокомпонентных смесей исследователи часто встречаются с многофазными системами, состоящими из комплекса жидких фаз и паровой фазы. Максимальное количество жидких фаз в комплексе равно числу компонентов (n).

Первичной причиной появления областей расслаивания в многокомпонентных системах является наличие областей расслаивания в бинарных составляющих (максимальное число жидких фаз равно двум). Если учесть, что расслаивающиеся смеси могут быть гетероазеотропны, то общее число возможных диаграмм бинарных систем согласно работе [1] равно 61.

Эти диаграммы согласно [2] легко воспроизводятся уравнением NRTL. Согласно условию примыкания [3, 4] расслаивание в бинарных составляющих может породить закрытые или открытые области расслаивания в концентрационном симплексе n -компонентной системы. Согласно данным работы [5] в трехкомпонентных системах количество типов диаграмм расслаивания с учетом того, что максимальное количество областей трехфазного расслаивания равно трем, равно 327.

В четырехкомпонентных системах на сегодня число диаграмм с расслаиванием не подсчитано, поскольку оно слишком велико. Общей закономерностью является тот факт, что чем больше практически не растворимых друг в друге компонентов, тем выше вероятность появления открытых областей расслаивания и диаграмм с максимально возможным числом фаз.

В настоящей работе будет показана возможность применения подхода [6], основанного на анализе характеристике Эйлера как топологического инварианта диаграммы расслаивания, к четырехкомпонентным системам со сложной структурой диаграммы расслаивания, а именно: наличием открытых областей двухфазного расслаивания и областей трехфазного расслаивания. Как известно характеристика Эйлера

замкнутых, например двумерных, многообразий определяется уравнением:

$$\mathcal{E} = (1 - R)(1 + (-1)^2) = 2, \quad (1)$$

где R – род двумерной поверхности.

Поверхность тетраэдра гомеоморфна двумерной сфере, однако, в отличие от сферы, может быть представлена в виде графа. При этом характеристика Эйлера для гомогенных смесей будет определяться уравнением [7]:

$$\mathcal{E} = \alpha_0 - \alpha_1 + \alpha_2, \quad (2)$$

где α_0 – число вершин, равное 4, α_1 – число бинарных составляющих, представленных отрезками, α_2 – число тройных составляющих, представленных треугольником.

Если появляется область расслаивания, то на поверхности тетраэдра образуется «дырка», ограниченная определенным числом точек, отрезков и двумерных областей. В этом случае получаем плоский граф, для которого характеристика Эйлера будет уменьшаться на единицу, если одна «дырка», и на два, если «дырок» будет две.

Теоретический анализ

Согласно предложенному подходу проводится отображение концентрационного симплекса, соответствующего диаграмме расслаивания, на сферу той же размерности. Т.е. для поверхности четырехкомпонентной системы это будет сфера второй размерности, характеристика Эйлера которой равна 2. Наличие одной или двух областей расслаивания закрытого типа приведет к образованию «дыр» на сфере, а следовательно, к уменьшению характеристики Эйлера на единицу или на два [6].

Наличие в системе трех областей расслаивания открытого типа приведет к разбиению двумерной сферы на две части (рис. 1), каждая из которых будет характеризоваться своей характеристикой Эйлера. Так, например, если «разрезать» сферу плоскостью на две части, получим две полусферы с характеристикой Эйлера равной единице (рис. 1а). Разбиение сферы двумя параллельными плоскостями

приведет к образованию трех ее составляющих, характеристика Эйлера которых будет равна единице, нулю, единице, соответственно (рис.

1б). Полученные в результате разбиения сферы отдельные ее части являются ее двумерными многообразиями.

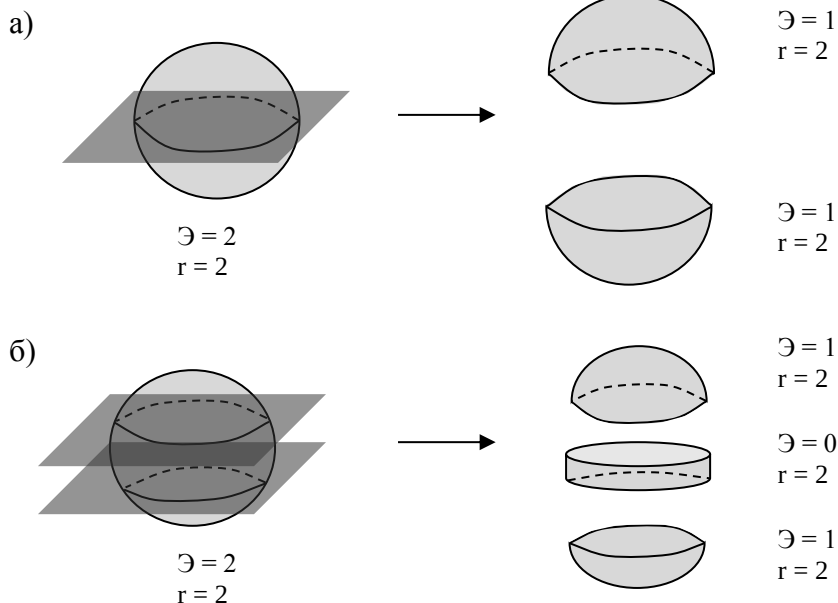


Рис. 1. Характеристика Эйлера двумерной сферы при ее разбиении одной (а) и двумя (б) плоскостями.
 r – размерность, $\mathfrak{E}$ – характеристика Эйлера.

На рис. 2 представлены примеры производных двумерной сферы и их характеристики Эйлера.

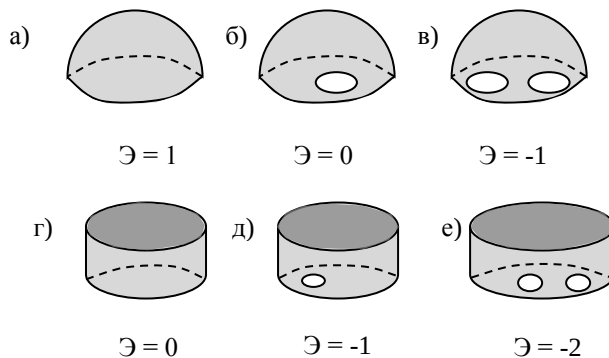


Рис. 2. Примеры производных двумерной сферы с «дырками» и их характеристики Эйлера.

На рис. 3 представлен пример развертки четырехкомпонентной системы с открытой областью расслаивания. Из рисунка видно, что два бинодальных многообразия разбивают поверхность концентрационного тетраэдра на две

части (случай б рис. 1). Характеристика Эйлера каждой из указанных частей как алгебраическая сумма элементов размерности будет равна единице (рис. 3).

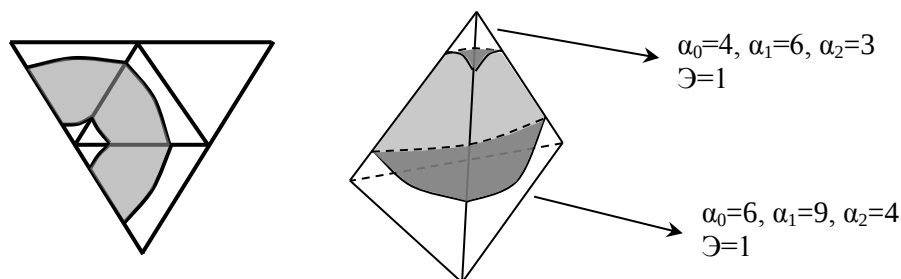


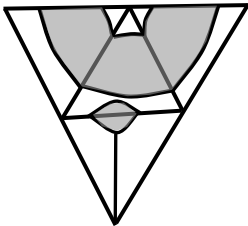
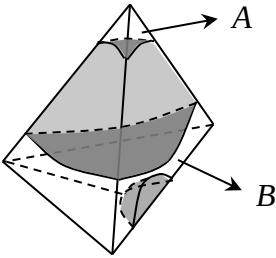
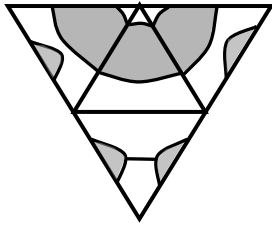
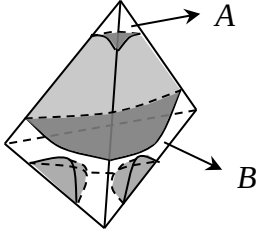
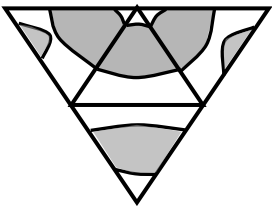
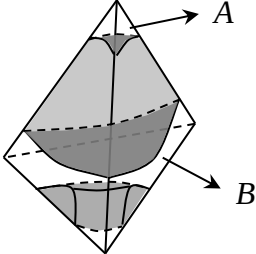
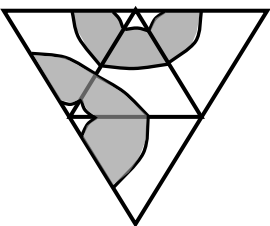
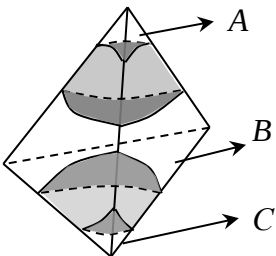
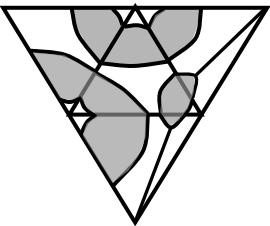
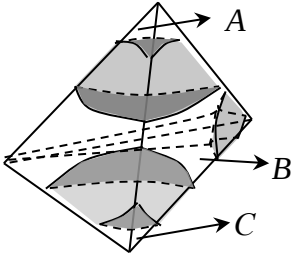
Рис. 3. Развертка и поверхность концентрационного симплекса четырехкомпонентной системы с открытой областью двухфазного расслаивания.

Если рассмотреть «дырку», как отдельный элемент двумерной сферы («деформированное кольцо»), то ее характеристика Эйлера будет равна нулю. Действительно, $\alpha_0=6$, $\alpha_1=9$, $\alpha_2=3$, т.е. $6-9+3=0$.

В табл. 1 рассмотрены примеры четырехкомпонентных систем с различной структурой диаграммы расслаивания, определено количество

элементов различной размерности, рассчитана характеристика Эйлера. Для всех пяти систем часть поверхности тетраэдра A и C отображается на производную двумерной сферы, изображенную на рис. 2 а, часть B для систем 1, 3, 5 находит отображение на двумерной поверхности типа д рис. 2. Для системы 2 часть B соответствует случаю е рис. 2, системы 4 – случаю г рис. 2.

Таблица 1. Примеры четырехкомпонентных систем с различной структурой диаграммы расслаивания и их характеристики Эйлера

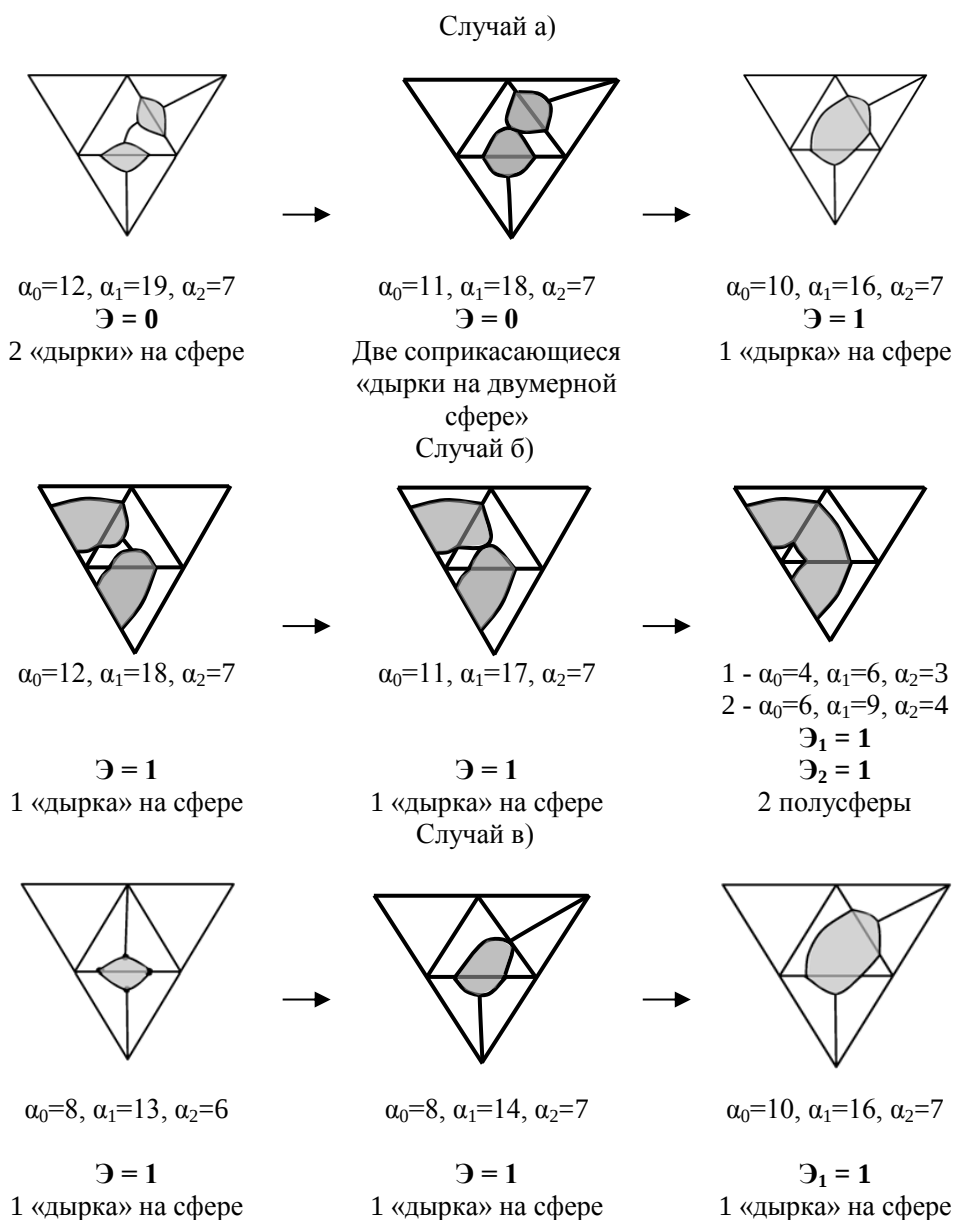
Развертка тетраэдра	Поверхность тетраэдра	Количество элементов, характеристика Эйлера
		A) $\alpha_0=4$, $\alpha_1=6$, $\alpha_2=3$ $\mathfrak{E}=1$ B) $\alpha_0=10$, $\alpha_1=15$, $\alpha_2=5$ $\mathfrak{E}=0$ (одна «дырка»)
		A) $\alpha_0=4$, $\alpha_1=6$, $\alpha_2=3$ $\mathfrak{E}=1$ B) $\alpha_0=14$, $\alpha_1=20$, $\alpha_2=5$ $\mathfrak{E}=-1$ (две «дырки»)
		A) $\alpha_0=4$, $\alpha_1=6$, $\alpha_2=3$ $\mathfrak{E}=1$ B) $\alpha_0=12$, $\alpha_1=17$, $\alpha_2=5$ $\mathfrak{E}=0$ (одна «дырка»)
		A) $\alpha_0=4$, $\alpha_1=6$, $\alpha_2=3$ $\mathfrak{E}=1$ B) $\alpha_0=9$, $\alpha_1=13$, $\alpha_2=4$ $\mathfrak{E}=0$ C) $\alpha_0=4$, $\alpha_1=6$, $\alpha_2=3$ $\mathfrak{E}=1$
		A) $\alpha_0=4$, $\alpha_1=6$, $\alpha_2=3$ $\mathfrak{E}=1$ B) $\alpha_0=14$, $\alpha_1=22$, $\alpha_2=7$ $\mathfrak{E}=-1$ (одна «дырка») C) $\alpha_0=4$, $\alpha_1=6$, $\alpha_2=3$ $\mathfrak{E}=1$

При изменении внешних условий диаграмма расслаивания может эволюционировать, проходя через бифуркационные состояния. Ниже на рис. 4 представлены примеры эволюции областей расслаивания и рассчитанные для них характеристики Эйлера. В первом случае (рис. 4 а) мы наблюдаем слияние двух областей расслаивания закрытого типа (слияние двух «дыр» на поверхности двумерной сферы); во втором – образование открытой области расслаивания (разбиение сферы на две двумерные производные). В третьем случае диаграмма расслаивания принципиально изменяется, поскольку при определенных условиях появляется расслаивание в еще одной бинарной составляющей, однако при этом двумерная сфера с «дыркой», на которую проводится отображение, топологически остается неизменной, не меняется и характеристика Эйлера.

Примеры, представленные на рис. 4, являются реальными. Так, например, эволюция диаграммы расслаивания, отвечающая случаю а

рис. 4 имеет место в системе ацетонитрил – вода – бутанол (изобутанол) – метанол; случаю б – система ацетонитрил – вода – бутанол (изобутанол) – бензол; случаю в – система ацетон – анлилин – нитрометан – гексан.

Предложенный в работе [6] подход может быть использован и для систем с областью трехфазного расслаивания. В качестве примера рассмотрим два случая (рис. 5). На рисунке представлены развертки поверхности тетраэдра, конфигурация дырки, число элементов различной размерности и характеристика Эйлера. В обоих случаях стороны симплекса трехфазного расслаивания при определении числа элементов единичной размерности не учитываются. Связано это с тем, что они не являются границей «дырки», а расположены внутри нее (область трехфазного расслаивания расположена внутри области двухфазного расслаивания, что находится в полном соответствии с правилом соприкосновения [3, 4].



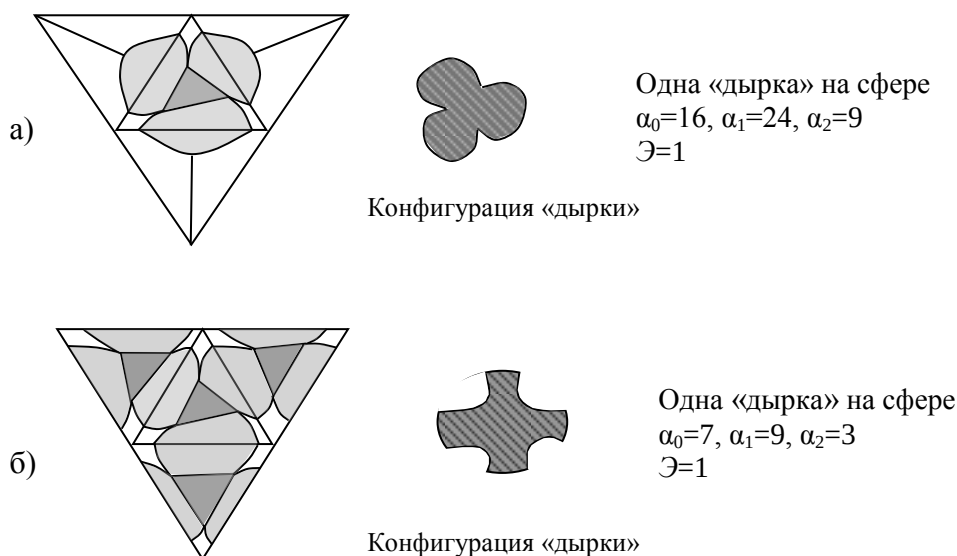


Рис. 5. Примеры четырехкомпонентных систем с одной (а) и четырьмя (б) областями трехфазного расслаивания.

Заключение

Таким образом, в настоящей работе была показана и проиллюстрирована возможность использования подхода, основанного на анализе характеристики Эйлера как альтернативной суммы элементов различной размерности, к

четырёхкомпонентным системам с диаграммой расслаивания любой сложности, в том числе с областями трехфазного расслаивания.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ(проект № 13-03-00222-а).

ЛИТЕРАТУРА:

1. Серафимов Л.А., Фролкова А.В., Илларионов В.В. Классификация бинарных систем // Теор. основы хим. технологии. 2011. Т. 45. № 3. С. 354–358.
2. Бабурина Л.В., Маклашина Н.С. Качественный анализ модели фазового равновесия жидкость-жидкость-пар на основе уравнения NRTL // Журн. физ. химии. 1997. Т. 71. № 4. С. 637–641.
3. Серафимов Л.А., Фролкова А.К. Локальные закономерности диаграмм состояния многофазных систем // Теор. основы хим. технологии. 1998. Т. 32. № 4. С. 388–397.
4. Сперанский А.В., Серафимов Л.А., Фролкова А.К. Нелокальные закономерности диаграмм расслаивания многокомпонентных многофазных систем // Теор. основы хим. технологии. 2002. Т. 36. № 2. С. 147–155.
5. Серафимов Л.А., Фролкова А.В., Илларионов В.В. Классификация диаграмм состояния тройных расслаивающихся систем // Вестник МИТХТ. 2011. Т. 6. № 2. С. 98–103.
6. Фролкова А.В., Серафимов Л.А., Семин Г.А. Характеристика Эйлера как инвариант структуры диаграмм состояния многокомпонентных многофазных систем // Теор. основы хим. технологии. 2013. Т. 48. № 2. С. 173–181.
7. Зейферт Т., Трельфаль П. Топология. М. Л.: Гос. НТИ, 1938. 400с.

EULER CHARACTERISTIC OF PHASE DIAGRAMS CONTAINING SPLITTING AREAS OF OPEN TYPE

L.A. Serafimov, A.V. Frolova[@], G.A. Syomin

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

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

The analysis of phase diagrams of quaternary systems with open splitting arrears was made. In relation to these diagrams an approach based on the analysis of Euler characteristic as a topological invariant of splitting diagrams was used. From one hand, Euler characteristic depends from the spheres dimension (for the second dimension it is 2). From the other hand, for diagram graphs it can be determined as a sum of elements of different dimensions. The presence of the open splitting area breaks the surface of the tetrahedron homeomorphic to the sphere into two parts. In this way Euler characteristic changes.

Keywords: phase diagram, open splitting area, Euler characteristic, quaternary system.

ОСОБЕННОСТИ МАТЕМАТИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ ХИМИЧЕСКИХ И МАССООБМЕННЫХ ПРОЦЕССОВ

Л.А. Серафимов, профессор, Т.В. Челюскина*, профессор,

А.К. Фролкова, заведующий кафедрой

кафедра Химии и технологии основного органического синтеза

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

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

Рассмотрены вопросы математического моделирования процессов разделения и химических процессов. Выявлены общие и отличительные черты, свойственные этим процессам. Показана возможность и выявлены некоторые особенности использования метода динамических систем для исследования указанных объектов.

Ключевые слова: математическое моделирование, динамическая система, химические процессы, массообменные процессы, виртуальные режимы.

Крупнотоннажное производство органических продуктов представляет собой сложную систему, состоящую из многих элементов. К ним относятся методы и способы получения веществ химическим превращением исходного сырья, а также методы и способы выделения целевого продукта из реакционных смесей, которые, в общем случае, являются многокомпонентными.

Любое крупнотоннажное производство органических продуктов может быть представлено в виде совокупности некоторого числа триад [1]. В каждую последующую триаду непрерывно поступает сырье, являющееся результатом функционирования предыдущей триады. В итоге, на выходе схемы получают целевой продукт и, как правило, ряд побочных продуктов, сопровождающих получение целевого продукта. Триада состоит из блока подготовки

сырья, блока химического превращения и блока выделения целевого и побочных продуктов. Каждый блок состоит из основных аппаратов и вспомогательного оборудования. Все блоки связаны прямыми и обратными потоковыми связями. В подавляющем большинстве случаев потоки представляют собой жидкие и газовые многокомпонентные смеси, состоящие из основного и сопутствующих веществ.

Принципиальная схема триады изображена на рис. 1. На один блок химического превращения приходится, как правило, два блока, состоящих из массообменных аппаратов. Характерными чертами производства органических веществ являются непрерывность, крупнотоннажность, энергоемкость, большой объем капитальных вложений [2].

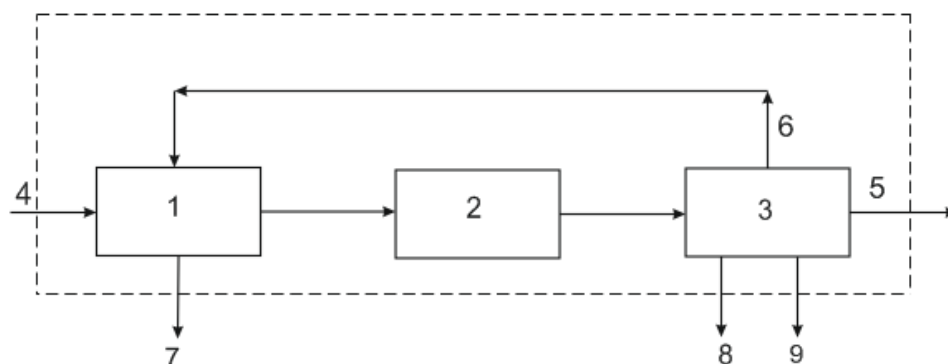


Рис. 1. Триада химического производства:

1 – блок подготовки сырья; 2 – блок химического превращения сырья; 3 – блок разделения реакционной смеси и выделения целевого продукта; 4 – поток сырья; 5 – поток целевого продукта; 6 – рецикл по сырью; 7 – балласт; 8, 9 – потоки побочных продуктов.

Непрерывность приводит к тому, что все рассматриваемые процессы являются стационарными. Нестационарные процессы используются только при пуске всей системы и выведении ее на стационарный режим. Энергоемкость и большие капитальные вложения предусматривают определенный уровень наукоемкости при предпроектной проработке процессов и их проектировании.

Если представить совокупность триад как некоторую информационную систему, то в ней можно выделить следующие подсистемы (рис. 2):

1. Подсистема теоретических (физико-химических) основ используемых методов.
2. Подсистема процессов, используемых в каждой триаде.
3. Подсистема аппаратов, используемых в каждой триаде.

4. Подсистема управления аппаратами и процессами триады.
5. Экономическая подсистема производства в целом.
6. Экологическая подсистема производства в целом.

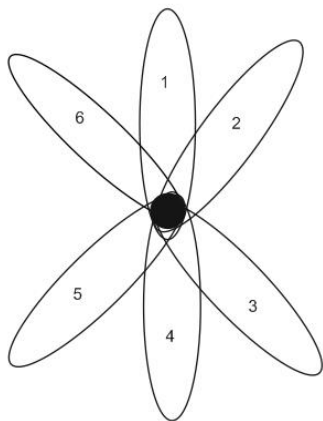


Рис. 2. Информационные подсистемы химического производства.

Последние две подсистемы характеризуют взаимодействие рассматриваемого производства с окружающей средой, будь то природа или рынок.

Кроме прямых и обратных связей между блоками каждой триады, в каждом блоке разделения при использовании функциональных комплексов, работающих по принципу перераспределения полей концентрации между областями разделения [3], возникают внутренние обратные связи между аппаратами блока. Что касается блока химического превращения, то здесь решается вопрос об использовании одного аппарата большой единичной мощности или батареи аппаратов, соединенных последовательными и параллельными связями [2]. Наличие прямых и обратных связей в каждой триаде предусматривает следующий подход к математическому моделированию. Вначале определяется общая структура технологической схемы, включающая реакционную и разделительную часть технологической схемы триады при заданной производительности производства. Затем рассчитывается каждый аппарат. Следует отметить, что любая технологическая схема как большая система определяет условия функционирования каждого аппарата, при этом оптимальный режим схемы в целом не есть аддитивная сумма оптимальных режимов, составляющих ее аппаратов [2]. Определяют такую ситуацию процессы разделения, которые допускают множество вариантов технологических схем даже в случае их однородности, т.е. при ориентации на один и тот же процесс разделения, например, ректификацию. Неоднородные технологические схемы разделения дают, как правило, большее число вариантов по сравнению с однородными

схемами. Все это приводит к тому, что при математическом моделировании необходимо двигаться от схемы к отдельным аппаратам, а не наоборот.

Каждый вариант схемы разделения имеет вполне определенную структуру. Независимо от линейности или нелинейности схемы (отсутствия или наличия обратных связей) выбор того или иного варианта диктуется первой информационной подсистемой, которая включает исследования физико-химических и термодинамических свойств отдельных компонентов и смеси в целом. Такие исследования должны ответить на вопрос: является ли концентрационное пространство, определяемое векторным полем равновесных нод, полностью совпадающим с концентрационным симплексом, или симплекс распадается на ряд областей развития процесса разделения с четко выраженными границами между областями.

В первом случае, который имеет место, например, при ректификации зеотропных смесей, речь идет о выборе одной из множества линейных схем. Если же смесь является азеотропной, то выбирается один из функциональных комплексов, однородных в случае ориентации на один метод разделения или разнородных, если используется несколько методов разделения.

При математическом моделировании технологических процессов основным является понятие динамической системы, развитое А.А. Андроновым [4]. Создание математических моделей различных технологических процессов является областью, принадлежащей не математикам, а специалистам-технологам; в то время как модель качественно анализируется и доводится до числа методами, ранее разработанными в определенном разделе математики.

Динамическая система есть математическая модель химико-технологического процесса, выраженная в форме дифференциального уравнения или системы дифференциальных уравнений. Простейшая математическая модель представляется в виде уравнений в полных производных. В частном случае это система однородных уравнений.

Динамическая система может быть реальной и виртуальной. Обычно динамическая система как математическая модель может иметь реальный аналог, отражая его главные характерные черты или свойства. Тогда обычно говорят о математическом моделировании реального процесса химической технологии, и при этом возникает проблема адекватности математической модели и реального объекта.

В то же время широкий круг самых различных свойств, характерных для химико-технологических объектов и широко используемых для расчетов и управления этими объек-

тами, не всегда может быть представлен реальными или близкими к реальным динамическими системами. Эти свойства, имеющие скалярную природу, могут быть представлены топографически как функции состава при закреплении определенных параметров. В этом случае таким свойствам могут быть поставлены в соответствие так называемые виртуальные динамические системы. Мгновенная скорость изменения таких систем определяется градиентом исследуемого свойства как функции состава. Здесь траектории виртуального процесса как бы скользят по гиперповерхности исследуемого свойства как функции состава, при этом в каждой точке концентрационного симплекса траектории пересекают многообразие уровня ортогонально. Такой метод позволяет проследить движение материальной точки вдоль каждой траектории и определить так называемые особые точки. Если же исследуемый процесс разделения определяется как равновесный (например, процесс открытого равновесного испарения), то он также относится к виртуальным процессам, при этом согласно правилу Шрайнемакера каждая траектория процесса пересекает изотермоизобару один раз, и угол пересечения градиента поля равновесных температур и вектора ноды равновесия жидкость – пар должен быть острым, а не равным 90° .

Во всех виртуальных процессах, подробно рассмотренных в [5], реализуются особые точки только типа обобщенного узла и седла.

В случае, когда рассматриваются скалярные свойства, матрица коэффициентов системы первого приближения, состоящая из вторых производных свойства по составу, симметрична. В случае виртуального процесса открытого равновесного испарения такая матрица может быть приведена к симметричной. Последнее объясняется тем, что скалярное поле равновесных температур испарения или конденсации при постоянном давлении ($P = \text{const}$) связывается уравнением Ван-дер-Ваальса–Сторонкина с векторным полем равновесных нод жидкость-пар [6].

Одному и тому же процессу могут соответствовать отличающиеся друг от друга режимы. Все эти режимы подразделяются на реальные и виртуальные. Реальные режимы могут быть осуществлены на практике. В этом случае динамическая система является математической моделью рассматриваемого реального процесса и появляется возможность организации вычислительного эксперимента с широким использованием ЭВМ и сравнением его результатов с результатами натурального эксперимента. При этом автоматически решается задача оценки адекватности математической модели.

Иная картина наблюдается в случае виртуальных режимов, которым также соответствуют

определенные модели. Совершенная на сегодня математическая модель того или иного процесса позволяет осуществить переход от реальных режимов к виртуальным режимам исследуемого химико-технологического процесса.

Каковы же характерные черты виртуального процесса и виртуального режима? Рассмотрим процессы разделения, к которым относят ректификацию, экстракцию, кристаллизацию, адсорбцию, абсорбцию и т.д. Все процессы разделения, как и все динамические системы, подразделяются на дискретные и дифференциальные. Дискретные динамические системы характерны для процессов, проходящих во многих однотипных ячейках, например, в колонных аппаратах ступенчатого типа. Этот особый тип динамических систем мы рассматривать подробно не будем. Отметим только, что здесь обычно используется понятие теоретической ступени. Каждая ступень есть ячейка, где встречаются потоки двух фаз, и происходит процесс массопереноса из фазы в фазу. Этот процесс может быть эквимольным и неэквимольным. При рассмотрении дифференциальных динамических систем понятие ячейки не применяется, поэтому возможно использование для математического моделирования дифференциальных уравнений, в частности, обыкновенных дифференциальных уравнений. При этом для колонных аппаратов вводится понятие единицы переноса и высоты, эквивалентной единице переноса [7].

В пределе на колонных аппаратах дискретного и дифференциального типа можно получить близкие друг к другу результаты разделения, хотя траектории дискретных и дифференциальных непрерывных динамических систем геометрически различаются, а топологически подобны [8]. В этом случае топологическое подобие предусматривает реализацию системами одних и тех же особых точек и конфигураций пучков траекторий.

Рассмотрим кратко виртуальные режимы на примере процесса ректификации [5]. Эти режимы нельзя воспроизвести натурным экспериментом, поэтому необходимо использовать математические модели более общего типа и осуществлять только математический эксперимент, получая важнейшие характеристики процесса, которые мы изложим ниже.

Прежде всего, характерной чертой виртуального режима является бесконечная высота (или число ступеней) колонны и, как следствие, невозможность его воспроизведения натурным экспериментом. Бесконечное число ступеней разделения (или единиц переноса) соответствует вполне определенным составам, т.е. некоторому набору особых точек, как в дискретных, так и в дифференциальных динамических системах. Эти особые точки характеризуют зоны

постоянного состава в ректификационной колонне. Так как каждой секции колонны соответствует вполне определенная динамическая система, очевидно, число динамических систем, функционирующих в ректификационной колонне, соответствует числу секций. Разбиение на секции определяется вводом в колонну и выводом из нее смесей определенного состава. В общем случае число секций Z определяется выражением: $Z = (F^+ + F^-) - 1$, где F^+ – число вводов в колонну смесей определенного состава, а F^- – число выводов.

На концах каждой секции могут реализовываться особые точки разного типа, которым соответствуют зоны постоянного состава. Секции связаны между собой внутренними материальными балансами потоков. Здесь могут быть следующие случаи:

1. Из секции выходит поток пара или жидкости, распадающийся на два потока, один из которых возвращается в секцию, а второй является конечным продуктом. В этом случае может реализоваться особая точка типа узел, а соответствующий режим при этом называется режимом четкой ректификации [5].

2а. Поток жидкости из секции i при переходе в другую секцию j смешивается с входящим извне потоком. В этом случае реализуется материальный баланс: $F_i + F^+ = F_j$. Здесь вдоль одной траектории, которая является виртуальной и характеризует рассматриваемый процесс, в секции i или в секции j может реализоваться сложная особая точка типа неустойчиво-устойчивый узел NN^+ . Вместе с тем, поток пара остается неизменным. Реализуемая сложная особая точка устойчива.

2б. Поток жидкости из секции i при переходе в другую секцию распадается на два потока, один из которых уходит из колонны, а второй переходит в секцию j . В этом случае $F_i + F^- = F_j$, и также может реализоваться особая точка типа неустойчиво-устойчивый узел.

3а. Особые точки, которым соответствуют зоны постоянного состава, могут реализоваться внутри любой из секций. Это происходит, когда потоки жидкости и пара изменяют свою компонентность без вмешательства внешних потоков. В этом случае реализуются особые точки типа обобщенного седла, если в конечных продуктах отсутствуют ряд или хотя бы один компонент.

3б. Если же осуществляется процесс ректификации при всех распределенных между фазами компонентах, то внутри секции может реализоваться особая точка типа седло-узел. Эти случаи встречаются при режиме минимального флегмового числа и соответствуют так называемому пинч-режиму [9]. Упомянутые режимы имеют место при разделении бинарных и многокомпонентных смесей.

4. При переходе из секции в секцию особая точка возникает одновременно в обеих секциях. Это реализуется в режиме первого класса фракционирования.

Таким образом, возникновение зон постоянного состава в виртуальных режимах является сложным и многопричинным явлением. Естественно, перед численным математическим моделированием желательно провести качественное исследование математической модели.

При математическом моделировании химико-технологических динамических систем необходимо, прежде всего, выбрать координаты, в которых будет рассматриваться динамическая система. Например, в зависимости от выбора пространства стационарный процесс может быть выражен точкой или совокупностью траекторий, положение которых не зависит от времени. Последнее связано с тем, что при составлении системы дифференциальных уравнений параметр t может быть или физическим временем, или любым его аналогом. Например, в качестве такого параметра можно рассматривать время пребывания в реакторе φ ; высоту колонного аппарата h , независимо от того, является этот аппарат реактором, абсорбционной или ректификационной колонной; или количество жидкости в кипятильнике при периодической дистилляции (W).

Физическое время всегда положительно, поэтому время пребывания реакционной смеси в реакторе непрерывного действия положительно $df > 0$. Положительной величиной будет также высота (или длина) аппарата $dh > 0$, $dl > 0$. В то же время, количество жидкости в кипятильнике при испарении ее части не возрастает, а убывает, и потому $dW < 0$. Знак дифференциала используемого параметра показывает ориентацию траекторий динамической системы, определяя устойчивость или неустойчивость всех особых точек типа обобщенного узла и порядок обобщенного седла.

Рассмотрим ряд примеров.

1. Известно, что химические реакции и массоперенос, протекающие в одной фазе, существенно отличаются друг от друга, так как в физическом пространстве массоперенос имеет векторную природу, а химическая реакция – скалярную. В связи с этим, в терминах термодинамики необратимых процессов соотношения Онзагера при наличии химических реакций и, например, диффузии в одной и той же фазе становятся ассиметричными относительно этих процессов. Последнее является следствием известного закона Пьера Кюри, распространенного И.Р. Пригожиным на системы, в которых протекают одновременно химические и диффузионные процессы [10]. В связи с этим может показаться, что имеется противоречие с данными работ по совмещенным реакционно-

массообменным процессам, в которых как процессу массообмена, так и химическому процессу придается векторная форма представления.

Однако это противоречие легко устраняется, если учесть следующее обстоятельство. Оба процесса в этом случае рассматриваются не в физическом пространстве, а в концентрационном, в котором состав смеси является вектором. А так как и в массообменном, и в химическом процессе вектор состава, в общем, изменяется, очевидно, можно проследить это изменение состава в виде траектории процесса. Когда протекают оба процесса в двухфазной системе, химический процесс изменяет вектор состава в

обеих фазах. Определенное изменение вектора состава обуславливается и процессами массопереноса. Если в качестве базовой берется одна из фаз, то очевидно, изменение вектора состава в этом случае будет равно некоторой равнодействующей двух движущих сил, из них первая будет равна химически равновесному вектору состава минус текущий вектор состава, а вторая – фазовому равновесному вектору состава минус текущий вектор состава (рис. 3). Это и будет движущей силой совмещенного процесса. Конечно, в этом случае большое значение имеет соотношение скоростей этих процессов.

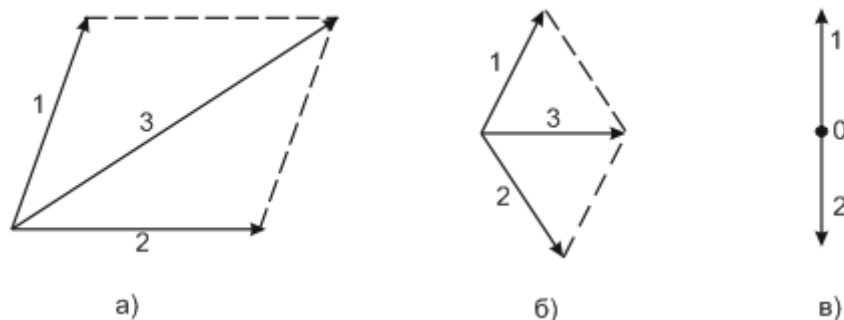


Рис. 3. Формирование вектора скорости совмещенного процесса: 1 – вектор скорости химического процесса; 2 – вектор скорости массообменного процесса; 3 – вектор общей скорости совмещенного процесса. а) векторы 1 и 2 – разные по модулю; б) векторы 1 и 2 – одинаковые по модулю; в) векторы 1 и 2 – одинаковые по модулю и противоположные по направлению (случай хемиаэотропа).

2. Рассмотрим стационарный процесс ректификации. В зависимости от заданных параметров ректификации переход от начального состояния в конечное осуществляется по единственной траектории, которая направлена в точку, соответствующую стационарному состоянию (рис. 4). Последнее будет описываться точкой, если переходный режим рассматривается во времени. Так как обычно в качестве аналога времени используется протяженность колонны ректификации (например, ее высота), стационарный режим в этом случае представ-

ляется также единственной траекторией, в которой все переменные на каждой ступени разделения остаются постоянными во времени.

Известно, что направление процесса задается параметром t . Многолетняя практика использования натуральных экспериментов показывает, что все неравновесные процессы стремятся к состоянию равновесия. Динамическая система, образно говоря, «не знает своего равновесия». Вместе с тем, исследователи всегда могут его вычислить и рассматривать при этом степень удаленности данного процесса от равновесного состояния. Считается, что эта степень удаленности от равновесия является в случае феноменологического подхода движущей силой рассматриваемого процесса, которая может иметь скалярную или векторную природу.

Любая феноменологическая модель технологического процесса содержит движущую силу, некоторые кинетические параметры, носящие характер сопротивления или обратной величины сопротивлению, а также количественное выражение потока и коэффициент, учитывающий гидродинамику или величину, ее характеризующую. В целом, данный комплекс определяет мгновенную скорость изменения состава вдоль траектории рассматриваемого процесса, моделируемого с помощью динамической системы. Таким образом, в общем

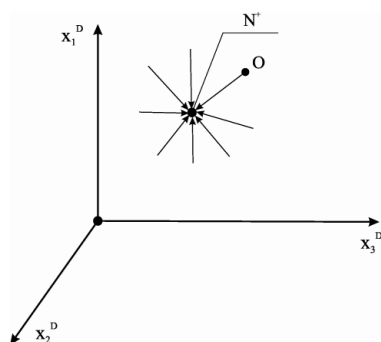


Рис. 4. Траектории динамической системы, приходящей в стационарное состояние.

x_i^D – концентрация компонента i в дистилляте ($i = 1, 2, 3$); N^+ – особая точка типа устойчивый узел; O – начальное состояние.

случае, движущей силой любого химико-технологического процесса является разность между определенными величинами какого-то свойства в равновесном и текущем состоянии системы.

Рассмотрим равновесное состояние динамических систем. Здесь проявляются существенные различия процессов, основанных на массопереносе, и химических процессов. Прежде всего, для процессов массопереноса, характерных для систем разделения, обязательным условием является наличие нескольких фаз, т.е. объектов, имеющих свое фундаментальное общее или частное уравнение состояния. Минимальное число фаз в этом случае равно двум. При массопереносе равновесие идентично равновесию фаз и предусматривает в фазах равенство давлений, температур и химических потенциалов каждого компонента [11]:

$$\begin{aligned} p^{(1)} &= p^{(2)} = p^{(3)} = \dots = p^{(r)} \\ T^{(1)} &= T^{(2)} = T^{(3)} = \dots = T^{(r)} \\ \mu_1^{(1)} &= \mu_1^{(2)} = \mu_1^{(3)} = \dots = \mu_1^{(r)} \\ \mu_2^{(1)} &= \mu_2^{(2)} = \mu_2^{(3)} = \dots = \mu_2^{(r)} \\ &\dots\dots\dots \\ \mu_n^{(1)} &= \mu_n^{(2)} = \mu_n^{(3)} = \dots = \mu_n^{(r)} \end{aligned} \quad (1)$$

Здесь p – давление, T – температура, μ – химический потенциал, верхний индекс – принадлежность фазе, нижний – компоненту.

При этом в открытых системах параметры термодинамического равновесия связаны уравнением [11]:

$$f = n - r + 2. \quad (2)$$

Равновесие фаз предусматривает наименьший суммарный термодинамический потенциал системы двух фаз. При этом указанный минимум является аналитическим и реализуется относительно брутто-состава системы. Уравнение (2) учитывает только интенсивные свойства системы. Для рабочего процесса обычно используется величина так называемой большой вариантности [12], которая учитывает как интенсивные, так и экстенсивные свойства:

$$F = n + 2. \quad (3)$$

Поэтому фазовые процессы могут протекать и при $f = 0$ [12].

Если же для организации массообмена используются сложные аппараты, часто состоящие из повторяющихся элементов, то обычно учитываются интенсивные, экстенсивные и конструктивные элементы. Например, вариантность ректификационного процесса, протекающего в двухсекционной колонне, содержащей m тарелок, определяется уравнением [13]:

$$\bar{f} = n + 2m + 10, \quad (4)$$

где величина m является суммой числа тарелок в укрепляющей и исчерпывающей секциях колонны, т.е.: $m = m_1 + m_2$.

В свою очередь химическое равновесие – это внутрифазовое равновесие, и здесь оно определяется минимумом функции Гиббса g в одной фазе, причем аналитическим минимумом, а именно:

$$\left(\frac{\partial g}{\partial x_i} \right)_{PT} = 0. \quad (5)$$

Число таких условий будет равно $n - 1$.

Если реакция протекает в r фазах одновременно, и между фазами наблюдается равновесие, то уравнение (5) определяет химическое равновесие в каждой фазе. В этом случае соотношение между константами химического равновесия равно коэффициентам распределения каждого компонента между фазами [14]. Каждому химическому равновесию, если рассматривается реакция в одной фазе, соответствуют своя температура и свое давление. Если рассматривается течение химической реакции в нескольких равновесных фазах, то одновременно реализуются уравнения межфазного равновесия и химического равновесия.

Реальный сложный процесс развивается в условиях, далеких от химического и фазового равновесия.

Приведем несколько примеров математических моделей массообменных процессов:

1. Модель открытого равновесного испарения как виртуальная динамическая система характеризуется следующей системой уравнений, записанной в векторной форме [15]:

$$\frac{dx^*}{d \ln m} = \overline{y^* - x^*}. \quad (6)$$

Система уравнений составлена на основе материального баланса при допущении, что в каждом мгновении состава уходящего пара y^* и жидкой фазы в испарителе x^* равновесны. Здесь m – количество жидкости в испарителе.

Жидкость в испарителе в процессе постоянно уменьшается. Следовательно, аналог времени $\ln m$ имеет как параметр отрицательное значение. Попытка изменить знаки справа и слева, как это сделано в работах [16–18], математически возможна, но лишает, как показано в работе [19], систему уравнений физического смысла.

Здесь кинетический фактор отсутствует, и модель характеризуется пучком траекторий в концентрационном симплексе, соответствующем жидкой фазе. Особые точки наблюдаются всякий раз, когда состав пара равен составу жидкости. Это соответствует точкам чистых

компонентов и азеотропов различной компонентности. Все траектории лежат в пределах границ концентрационного симплекса, причем ни одна из них не пересекает эти границы.

2. Модель реальной периодической дистилляции дается системой уравнений [20]:

$$\frac{d\bar{x}}{d \ln m} = (A)(y^* - x^*), \quad (7)$$

где (A) является диагональной матрицей вида:

$$A = \begin{pmatrix} 1 - e^{-B_1 \Delta t F_0} & 0 & \dots & 0 \\ 0 & 1 - e^{-B_2 \Delta t F_0} & \dots & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & 0 & \dots & 1 - e^{-B_{n-1} \Delta t F_0} \end{pmatrix} \quad (8)$$

Здесь B_i – коэффициенты массопереноса, F_0 – площадь контакта жидкой и паровой фаз, Δt – время контакта.

Эта модель реализует те же особые точки, что и модель динамической системы открытого равновесного испарения. Последнее подтверждается натурным экспериментом. Модель может быть использована для качественного анализа периодической дистилляции смесей любой физико-химической природы и сложности.

3. Модель непрерывной ректификации многокомпонентной смеси любой физико-химической природы, полученная и проанализированная в работах [21, 22], выглядит несколько сложнее. Она представлена системой дифференциальных уравнений и в векторной форме имеет вид:

$$\frac{d\bar{x}}{dh} = \frac{A}{L}(B)[(y^* - x^*) - (y - x)]. \quad (9)$$

Здесь (B) – квадратная симметрическая матрица коэффициентов массопереноса с положительным определителем; A – гидродинамический фактор, равный dF/dh , где F – поверхность массопереноса, h – высота колонны; L – число молей потока жидкой фазы в единицу времени; $y^* - x^*$ – нода жидкость–пар термодинамического равновесия; $y - x$ – рабочая нода, соединяющая составы жидкого и парового потока в каждом сечении колонны, в которой протекает дифференциальный процесс ректификации.

Рабочая нода получается с помощью балансового уравнения секции колонны:

$$y - x = (1 - m_i)(x^k - x), \quad (10)$$

где m_i – соотношение потоков жидкости (L) и пара (V) в секциях: для укрепляющей секции $m_i = L/V$, для исчерпывающей секции $m_i = (L+F)/V$, (F – количество исходной смеси при ее подаче в виде кипящей жидкости), x^k – состав конечного

продукта ректификации (дистиллята или кубового продукта).

В работе [23] установлено, что рассматриваемая математическая модель качественно отражает все режимы непрерывной ректификации, включая как реальные режимы, так и виртуальные. Расчеты с ее использованием пока затруднены из-за отсутствия данных по элементам матрицы (B) . Характерно, что траектории динамической системы ректификации могут пересекать границу концентрационного симплекса.

Что касается химических процессов, то в этом случае все обстоит намного сложнее. Во-первых, в отличие от массообменных процессов, покомпонентный баланс, например, простых химических реакций определяется постоянными величинами в виде стехиометрических коэффициентов. Это соответствует траекториям химической динамической системы простой двусторонней химической реакции в виде параллельных прямых в случае, если общее число молей остается неизменным в данной реакции. Такое плоскопараллельное поле траекторий пересекает многообразие химического равновесия (рис. 5а).

Если число молей в процессе реакции меняется, эти прямые имеют по одну из сторон многообразия химического равновесия центр, в котором все прямые траектории пересекаются (точка O) (рис. 5б). В примере, представленном на рис. 5в, все траектории идут параллельно стороне BC концентрационного треугольника. Аналогично процессу ректификации, динамическая система, соответствующая простой двусторонней химической реакции, выходит за границы концентрационного симплекса [14]. Многообразие химического равновесия в этих случаях делит концентрационный симплекс на две области: прямой и обратной реакции. Таким образом, общая скорость движения фигуративной точки к многообразию химического равновесия в каждой из областей складывается фактически из скоростей двух реакций, имеющих разную направленность. В случае сложных реакций все траектории стремятся к многообразию химического равновесия, которое является пересечением многообразий простых реакций, т.е. имеет меньшую размерность. При этом пучки траекторий реакции приобретают определенную кривизну, величина которой является функцией состава. Если число независимых реакций на единицу меньше числа компонентов, то многообразие химического равновесия становится особой точкой, а динамическая система имеет всего одну область развития.

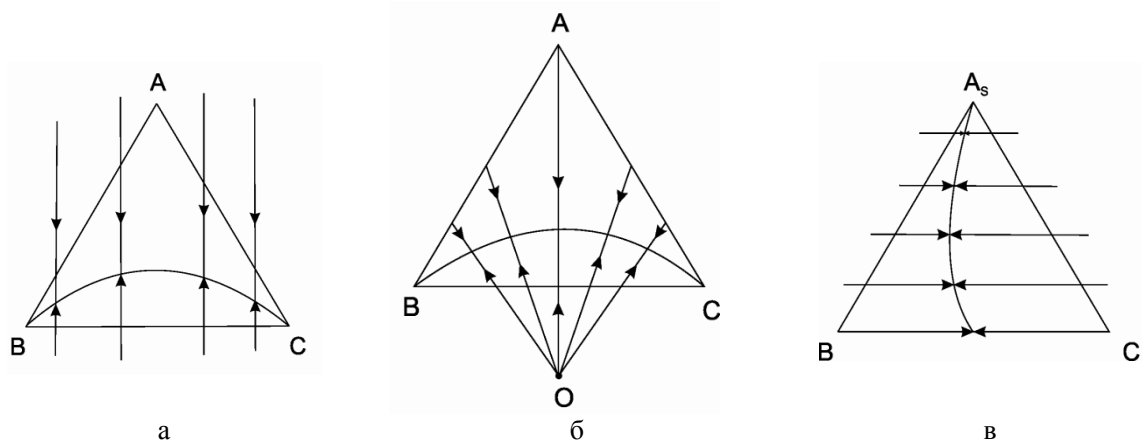


Рис. 5. Траектории динамической системы простой реакции:
а) реакция $2A \leftrightarrow B + C$; б) реакция $A \leftrightarrow B + C$; в) реакция $B \leftrightarrow C$
в присутствии инертного растворителя A_s .

Математическое моделирование химических реакций, имеющих сложный механизм протекания через несколько интермедиатов, представляет собой довольно трудоемкую задачу, решаемую обычно только с помощью ЭВМ [24, 25]. Даже использование при этом безразмерных величин, что дает возможность представить динамическую систему на плоскости, не всегда существенно облегчает задачу. Последнее обусловлено тем, что динамические

системы, моделирующие реактор, в этом случае могут реализовать особые точки типа узла, седла, фокуса, а также особые многообразия типа предельных циклов и тора [25]. Исследования реакций со сложным механизмом протекания является магистральным направлением учения о химической кинетике в неидеальных средах. На рис. 6 представлены некоторые случаи траекторий сложных химических реакций [25].

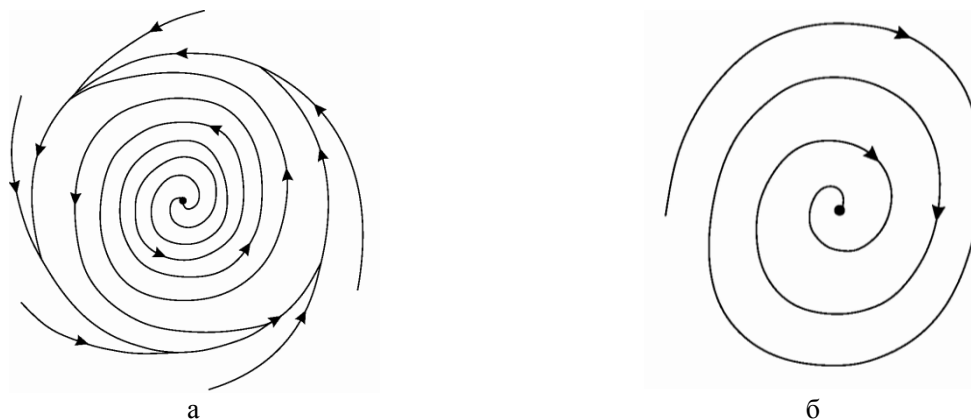


Рис. 6. Траектории химических реакций со сложным механизмом:
а) устойчивый предельный цикл с неустойчивым фокусом; б) устойчивый фокус.

Таким образом, область процессов, основанных на массопереносе, и область химических процессов имеют существенные различия, которые можно преодолеть только с использованием понятия динамических систем. Это связано с тем, что математика дифференциальных уравнений для двумерных и, частично, трехмерных пространств, разработана в достаточной мере. В связи с этим для многомерных химических процессов приходится идти на

понижение размерности задачи исследования. Для процессов, основанных на массопереносе, эта трудность снимается за счет того, что векторное поле равновесных нод связано со скалярным полем равновесных температур уравнением Сторонкина [6].

Результаты получены в рамках Государственного задания Минобрнауки Российской Федерации.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Хайлов В.С., Брандт Б.Б. Введение в технологию основного органического синтеза. Л.: Химия, 1969. 560 с.
2. Тимофеев В.С., Серафимов Л.А., Тимошенко А.В. Принципы технологии основного органического и нефтехимического синтеза. М.: Высшая школа, 2010. 408 с.

3. Серафимов Л.А., Фролкова А.К. Фундаментальный принцип перераспределения полей концентраций между областями разделения как основа создания технологических комплексов // Теор. основы хим. технологии. 1997. Т. 31. № 2. С. 184–192.
4. Андронов А.А., Леонтович Е.А., Гордон И.И., Майер А.Г. Теория бифуркаций динамических систем на плоскости. М.: Наука, 1967. 488 с.
5. Серафимов Л.А., Челюскина Т.В., Мавлеткулова П.О. Специальные режимы ректификации многокомпонентных смесей и их значение в химической технологии // Теор. основы хим. технологии. 2013. Т. 47. № 4. С. 370–378.
6. Сторонкин А.В. Термодинамика гетерогенных систем. Части 1 и 2. Л.: ЛГУ, 1967. 448 с.
7. Гельперин Н.И. Дистилляция и ректификация. Л.: Госхимиздат, 1947. 312 с.
8. Серафимов Л.А. Направленное изучение фазового равновесия жидкость-пар и расчет ректификации неидеальных многокомпонентных смесей: дис. ... канд. техн. наук. М., 1961. 292 с.
9. Серафимов Л.А., Челюскина Л.А., Мавлеткулова П.О. Особые случаи определения минимального флегмового числа при ректификации бинарных смесей // Теор. основы хим. технологии. 2013. Т. 47. № 3. С. 286–297.
10. Пригожин И., Дефей Р. Химическая термодинамика. Новосибирск: Наука, Сибирское отделение, 1966. 512 с.
11. Гиббс Дж.В. Термодинамика. Статистическая механика. М.: Наука. 1982. 584 с.
12. Серафимов Л.А. Вариантность термодинамических систем // Ученые записки МИТХТ. 1999. Вып. 1. С. 2–13.
13. Фролкова А.К., Хахин Л.А. К определению числа степеней свободы химико-технологических объектов (на примере ректификационной колонны) // Хим. технология. 2009. № 4. С. 237–245.
14. Серафимов Л.А., Тимофеев В.С., Писаренко Ю.А., Солохин А.В. Технология основного органического синтеза. Совмещенные процессы. М.: Химия, 1993. 416 с.
15. Жаров В.Т., Серафимов Л.А. Физико-химические основы дистилляции и ректификации. Л.: Химия. 1975. 240 с.
16. Doherty M.F., Perkins J.D. On the dynamics of distillation processes: I. The simple distillation of multicomponent non-reacting, homogenous liquid mixtures // Chem. Eng. Sci. 1978. V. 33. № 3. P. 281–301.
17. Doherty M.F., Perkins J.D. On the dynamics of distillation processes: II. The simple distillation of model solutions // Chem. Eng. Sci. 1978. V. 33. № 5. P. 569–578.
18. Doherty M.F., Perkins J.D. On the dynamics of distillation processes: III. The topological structure of ternary residue curve maps // Chem. Eng. Sci. 1979. V. 34. № 12. P. 1401–1414.
19. Челюскина Т.В., Серафимов Л.А. Особенности фазового обмена в двухфазных многокомпонентных системах // Ученые записки МИТХТ. 2004. Вып. 11. С. 92–97.
20. Серафимов Л.А. Классификация фазовых портретов реальной периодической дистилляции // Теор. основы хим. технологии. 2001. Т. 35. № 3. С. 252–256.
21. Серафимов Л.А. Термодинамико-топологический анализ и проблемы разделения многокомпонентных полиазеотропных смесей // Теор. основы хим. технологии. 1987. Т. 21. № 1. С. 74–85.
22. Серафимов Л.А., Тимошенко А.В. Уравнение массопереноса в многокомпонентных смесях // Теор. основы хим. технологии. 2005. Т. 39. № 3. С. 337–344.
23. Серафимов Л.А., Тимошенко А.В. Анализ процесса ректификации с помощью уравнения массопереноса в многокомпонентных смесях // Теор. основы хим. технологии. 2005. Т. 39. № 4. С. 407–414.
24. Быков В.И. Моделирование критических явлений в химической кинетике. М.: КомКнига, 2007. 325 с.
25. Слинько М.Г. Основы и принципы математического моделирования каталитических процессов. Новосибирск: ИК СО РАН, 2004. 488 с.

SPECIAL FEATURES OF MATHEMATICAL MODELLING OF CHEMICAL AND MASS TRANSFER PROCESSES

L.A. Serafimov, T.V. Chelyuskina[@], A.K. Frolkova

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

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

Some problems of mathematical modeling of distillation and chemical processes were discussed. The common and distinguishing features of these processes were revealed. The possibility of using the method of dynamical systems for studying these objects was shown, and some of special characteristics were revealed.

Keywords: mathematical modeling, dynamical systems, chemical processes, mass-transfer processes, virtual regimes.

ОСОБЕННОСТИ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ СТИРОЛА С ВИНИЛБЕНЗИЛТРИМЕТИЛАММОНИЙХЛОРИДОМ В РАСТВОРИТЕЛЯХ РАЗЛИЧНОЙ ПОЛЯРНОСТИ

Е.В. Долгова*, аспирант, М.Г. Дьякова, научный сотрудник,

В.А. Тверской, профессор

кафедра Химии и технологии высокомолекулярных соединений им. С.С. Медведева

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

*Автор для переписки, e-mail: prokhorova_88@mail.ru

Изучена сополимеризация стирола с винилбензилтриметиламмонийхлоридом в растворителях различной полярности: изопропанол и ДМСО и их смесях. Показано, что основной причиной отклонения от классической схемы бинарной сополимеризации является избирательная сольватация растущих макрорадикалов стиролом.

Ключевые слова: иономеры, радикальная сополимеризация, стирол, винилбензилтриметиламмонийхлорид, избирательная сольватация.

Введение

В последние годы проявляется устойчивый интерес к синтезу ионогенных полимеров, различающихся не только природой ионогенных групп, но и их концентрацией вдоль цепи макромолекулы. К числу таких сополимеров относят сополимеры винилбензилтриметиламмонийхлорида (ВБТМАХ) с гидрофобными мономерами, в частности, стиролом. Такого типа (со)полимеры применяют в качестве сшивающих агентов эпоксидных смол [1], носителей катализаторов [2, 3], покрытий бумаги [4], для иммобилизации красителей [5], также они обладают антимикробными свойствами [6, 7]. Соплимеры ВБТМАХ со стиролом можно получить двумя методами: реакцией полимераналогичных превращений при аминировании триметиламином сополимера стирола с винилбензилхлоридом [1–3, 8, 9] и сополимеризацией стирола с ВБТМАХ [10, 11]. Помимо многостадийности, к недостаткам метода полимераналогичных превращений следует отнести содержание в сополимере некоторого количества непрореагировавших звеньев винилбензилхлорида.

Известно [12–14], что сополимеризация полярных гидрофильных и неполярных гидрофобных мономеров во многих случаях не описывается моделью Майо-Льюиса. Причиной этого может быть ассоциация полярного мономера в инертном неполярном растворителе [12, 14], образование комплексов мономер–растворитель [12], либо избирательная сольватация растущей цепи макромолекулы одним из мономеров, приводящая к локальному повышению концентрации этого мономера вблизи растущего макромолекулярного радикала [13]. Ранее нами [15] были изучены особенности сополимеризации стирола с *пара*-стиролсульфонатом натрия в растворителях различной полярности и показано, что состав сополимеров зависит от природы растворителя. Сделан вы-

вод, что основной причиной отклонения от модели Майо-Льюиса является избирательная сольватация растущих макрорадикалов стиролом, причем этот эффект усиливается при увеличении полярности растворителя.

В настоящей работе изучено влияние полярности растворителя на сополимеризацию стирола с ВБТМАХ.

Экспериментальная часть

Использовали смесь *мета*- и *пара*-винилбензилтриметиламмонийхлорида (Aldrich № 26616-35-3). Стирол отмывали от ингибитора гидрохинона 30% водным раствором едкого кали, а затем водой от избытка щелочи до нейтральной реакции промывных вод, сушили над прокаленным хлоридом кальция и перегоняли под вакуумом. ДМСО осушали, последовательно выдерживая сутки над прокаленным хлоридом кальция, затем в течение 6 ч над гидридом кальция при температуре 80°C, после чего перегоняли над свежей порцией гидрида кальция при температуре 62°C и остаточном давлении 5 мм.рт. ст. Изопропиловый спирт осушали над прокаленным оксидом алюминия в течение суток, после чего перегоняли при атмосферном давлении, отбирая основную фракцию при 82–84°C. В качестве инициатора использовали динитрил азобисизомасляной кислоты (ДАК), который перекристаллизовывали из раствора в метаноле. Остальные реагенты и вспомогательные вещества использовали без дополнительной очистки.

Сополимеризацию стирола с ВБТМАХ проводили при 60°C до низких (менее 5%) конверсий в запаянных ампулах, предварительно продутых азотом. Все опыты проведены при начальной суммарной концентрации мономеров 0.5 моль/л и концентрации ДАК 5 ммоль/л.

Сополимеры, полученные из мономерных смесей с высоким содержанием стирола, выделяли из раствора осаждением диэтиловым эфи-

ром, остальные осаждают ацетоном. После чего сополимеры отделяли от раствора на стеклянном фильтре и сушили на воздухе при 60°C, далее их очищали от низкомолекулярных веществ диализом и сушили в вакууме также при температуре 60°C. Для диализа использовали мембранные мешочки «ROTH» 3500 MWCO. Контроль за мембранной очисткой вели по реакции промывных вод на наличие хлорид-ионов.

Состав сополимеров определяли по анализу на содержание в них азота.

Результаты и их обсуждение

Сополимеризацию проводили в растворителях, образующих гомогенные растворы со стиролом, ВБТМАХ и их смесями и различающихся полярностью: в изопропанол, ДМСО и их смесях различного состава.

На рис. 1 приведены экспериментальные данные по зависимости содержания звеньев стирола в сополимере от содержания стирола в исходной мономерной смеси при сополимеризации в изопропанол, а также приведена диаграмма состава, построенная по величинам констант сополимеризации, рассчитанных методом Файнмана-Росса для смесей мономеров, при которых образующиеся сополимеры не выделяются в гетерофазу. На рисунке указана область гомогенных растворов. Константа сополимеризации стирола r_1 равна 0.15 ± 0.01 , а константа сополимеризации ВБТМАХ r_2 равна 0.46 ± 0.004 . То есть для образующихся сополимеров характерна тенденция к чередованию звеньев.

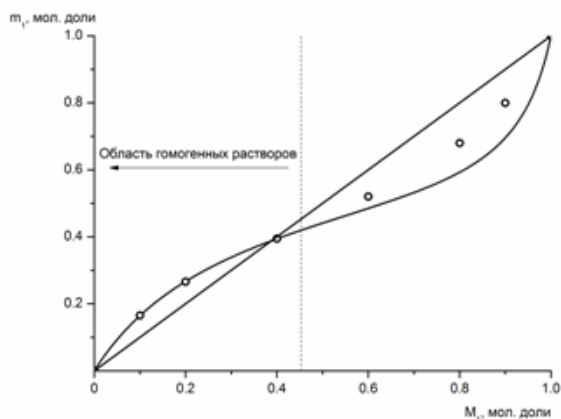


Рис. 1. Зависимость содержания звеньев стирола (m_1) в сополимере от содержания стирола в исходной мономерной смеси (M_1) при сополимеризации в изопропанол. На рисунок нанесены экспериментальные точки, а также кривая, построенная по рассчитанным константам сополимеризации.

Из рис. 1 видно, что состав сополимеров, полученных при высоком содержании стирола в исходном растворе, когда образующиеся сополимеры выделяются в гетерофазу, обогащается стиролом по сравнению с его теоретическим

содержанием, рассчитанным по величинам констант сополимеризации.

В обзоре [13] отмечается большое влияние инертных разбавителей (осадителей) на состав сополимера в гетерофазной сополимеризации, заключающееся в том, что добавка полярного осадителя приводит к обогащению сополимера неполярным мономером и наоборот. Изопропанол для полистирола и сополимеров с высоким содержанием звеньев стирола в макромолекуле является полярным осадителем, приводящим к выделению сополимеров в гетерофазу. Именно этот эффект и наблюдается при сополимеризации стирола с ВБТМАХ при высоких концентрациях стирола в исходной смеси мономеров.

Ниже приводятся данные об изменении состава сополимера при замене малополярного растворителя изопропанола (диэлектрическая проницаемость равна 26.0, здесь и далее для других растворителей при 20°C) на высокополярный растворитель ДМСО (диэлектрическая проницаемость 48.9).

На рис. 2 представлены зависимости составов сополимеров при сополимеризации смесей стирол–ВБТМАХ состава 20:80 и 80:20 моль/моль в смесях изопропанол–ДМСО различного состава. Видно, что для обеих смесей мономеров при увеличении полярности растворителя наблюдается обогащение сополимера стиролом, то есть процесс сополимеризации этих мономеров не описывается моделью Майо-Льюиса и может быть представлен моделью, учитывающей влияние на состав сополимера избирательной сольватации макрорадикалов мономерами [13, 16]. Аналогичная зависимость по влиянию полярности растворителя была найдена при сополимеризации стирола с ионогенным мономером пара-стиролсульфонатом натрия [15].

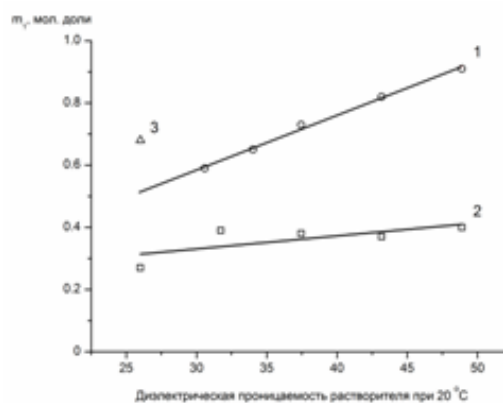


Рис. 2. Зависимость содержания звеньев стирола в сополимере от диэлектрической проницаемости растворителя при сополимеризации смесей стирол–ВБТМАХ 80:20 (1) и 20:80 (2) моль/моль. Образующийся при сополимеризации смеси стирол–ВБТМАХ 80:20 моль/моль сополимер выделяется в гетерофазу (3).

Из этого рисунка видно, что влияние полярности растворителя на состав сополимеров в большей степени проявляется при сополимеризации смеси мономеров, содержащих 80% мол. стирола. Действительно, при высоком содержании стирола в смеси мономеров, когда макромолекулы обогащены звеньями стирола, при возрастании полярности растворителя происходит вытеснение этого гидрофобного мономера из раствора, что способствует их сольватации стиролом. Это приводит к увеличению локальной концентрации стирола у растущего конца макромолекулы и, как следствие, обогащению макромолекул звеньями стирола.

Аномально высокое содержание стирола в сополимере (68 моль-звено %) при проведении сополимеризации в изопропанол (точка 3 на рис. 2) по сравнению с процессами в смесях этого растворителя с ДМСО связано с выделением образующегося сополимера в гетерофазу в изопропанол, что обсуждалось выше. В остальных случаях выделения сополимеров в гетерофазу при сополимеризации смесей стирол-ВБТМАХ состава 80:20 моль/моль не наблюдалось.

Безусловно, нельзя исключать тот факт, что увеличение кажущейся реакционной способности стирола по сравнению с реакционной способностью ВБТМАХ с возрастанием полярности среды может быть связано и с электростатическим отталкиванием одноименно заряженных концевых звеньев ВБТМАХ растущего макрорадикала и этого мономера. Представленные на рис. 2 зависимости содержания звеньев стирола в сополимере от полярности растворителя согласуются с этим выводом. Наблюдается значительное увеличение содержания звеньев стирола в сополимере при сополимеризации смеси стирола с ВБТМАХ 80:20 моль/моль, которое помимо избиратель-

ной сольватации макромолекул стиролом также может быть связано с уменьшением константы скорости присоединения ВБТМАХ к одноименно заряженному концу растущей цепи при увеличении полярности растворителя. При сополимеризации смеси стирола с ВБТМАХ состава 20:80 моль/моль образующиеся сополимеры, как видно на рис. 1, обогащены ионными звеньями ВБТМАХ. Ионизация ионных групп макромолекулы увеличивается с ростом полярности растворителя, что, в свою очередь, препятствует избирательной сольватации таких макромолекул стиролом и, казалось бы, способствует увеличению содержания в макромолекуле звеньев ВБТМАХ. Однако отталкивание одноименно заряженных концов растущих радикалов и мономера приводит к снижению константы скорости роста. Вероятно, в результате наложения этих двух факторов состав сополимера при сополимеризации смеси мономеров, обогащенных ВБТМАХ, мало зависит от полярности растворителя.

Заключение

Таким образом, в данной работе изучена сополимеризация стирола с ВБТМАХ в полярных растворителях. Обнаружены и проанализированы отклонения от классической модели бинарной сополимеризации, причиной которых, по-видимому, является избирательная сольватация растущих макрорадикалов стиролом, причем этот эффект усиливается при выделении образующихся сополимеров в гетерофазу. Показано, что отклонение процесса от модели Майо-Льюиса также связано с электростатическим отталкиванием заряженных концов растущей цепи макромолекулы и одноименно заряженного мономера ВБТМАХ. Полученные данные позволяют сформулировать условия синтеза сополимеров стирола с ВБТМАХ предсказуемого состава.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Otaigbe J., Banks R., Smith S. Polymeric reagents: Part 1. Synthesis of polymer-anchored amines useful for curing epoxy resins // *Br. Polym. J.* 1988. V. 20. P. 53–59.
2. Ford W., Yu H. Catalysis of hydrolysis of *p*-nitrophenyl diphenyl phosphate by *o*-iodosobenzoate in cationic latexes and polyelectrolytes // *Langmuir*. 1993. V. 9. P. 1999–2007.
3. Bon S., Beek H., Piet P., German A. Emulsifier-free synthesis of monodisperse core-shell polymer colloids containing chloromethyl groups // *J. Appl. Polym. Sci.* 1995. V. 58. P. 19–29.
4. Sasagawa Y., Ishikawa O., Yamashita T., Tsuji A. The new design concept of SB-latex for paper coating // *Jpn. Tappi J.* 1993. V. 47. P. 334–339.
5. Шапиро Б.И., Исаева А.Н., Тверской В.А. Матричный синтез агрегатов карбоцианиновых красителей на катионных полиэлектролитах // *Рос. нанотехнологии*. 2010. Т. 5. № 7-8. С. 35–40.
6. Афиногенов Г.Е., Панарин Е.Ф. Антимикробные полимеры. СПб: Гиппократ, 1993. 264 с.
7. Tashiro T., Antibacterial and bacterium adsorbing macromolecules // *Macromol. Mater. Eng.* 2001. V. 286. P. 63–87.
8. Upson D. Reactive functional latex polymers // *J. Polym. Sci. Polym. Symp.* 1985. V. 72. P. 45–54.
9. Ford W., Yu H., Lee J., El-Hamshary H. Synthesis of monodisperse crosslinked polystyrene latexes containing (vinylbenzyl)trimethylammonium chloride units // *Langmuir*. 1993. V. 9. P. 1698–1703.
10. Senuma M., Tashiro T., Iwakura M., Kaeriyama K., Shimura Y. Synthesis and antibacterial activity of copolymers having a quaternary ammonium salt side group // *J. Appl. Polym. Sci.* 1989. V. 37. P. 2837–2843.

11. Deng Y., Yan Z., Yang N. Synthesis of polystyrene-based cationic copolymers and their colloidal properties in water // *Colloid Polym. Sci.* 1999. V. 277. P. 227–233.
12. Кабанов В.А., Зубов В.П., Семчиков Ю.Д. Комплексно-радикальная полимеризация. М.: Химия, 1987. 253 с.
13. Семчиков Ю.Д., Смирнова Л.А. Модель сополимеризации, учитывающая избирательную сольватацию макрорадикалов // *Высокомолек. соед. Б.* 1999. Т. 41. № 4. С. 734–748.
14. Ito K., Uchida K., Kitano T., Yamada E., Matsumoto T. Solvent effects in radical copolymerization between hydrophilic and hydrophobic monomers; 2-hydroxyethyl methacrylate and lauryl methacrylate // *Polym. J.* 1985. V. 17. № 6. P. 761–766.
15. Прохорова Е.В., Дьякова М.Г., Зубов В.П., Шевлякова Н.В., Тверской В.А. Особенности сополимеризации стирола с *пара*-стиролсульфонатом натрия в растворителях различной полярности // *Высокомолек. соед. Б.* 2014. Т. 56. № 1. С. 23–26
16. Harwood H.J. Structures and compositions of copolymers // *Macromol. Chem., Macromol. Symp.* 1987. V. 10–11. P. 331–354.

FEATURES OF STYRENE COPOLYMERIZATION WITH VINYL BENZYL TRIMETHYLAMMONIUM CHLORIDE IN SOLVENTS OF DIFFERENT POLARITIES

E.V. Dolgova[@], M.G. D'yakova, V.A. Tverskoy

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

[@] Corresponding author e-mail: prokhorova_88@mail.ru

The solution copolymerization of styrene with vinylbenzyl trimethylammonium chloride (VBTMAC) was investigated. The solvents used in this study form homogeneous solutions with mixtures of monomers and possess different polarity, namely, isopropanol, DMSO, and their mixtures. Reactivity ratios of the copolymerization of these monomers in isopropanol were determined: r_{styrene} is 0.15 ± 0.01 , r_{VBTMAC} is 0.46 ± 0.004 . Based on the values of the reactivity ratios authors conclude that the resulting copolymers have a tendency to alternate structural units. It was shown that the copolymerization of these monomers could not be described by means of Mayo-Lewis copolymerization model. The main reason for the deviation from the classical scheme of copolymerization is the bootstrap effect (the selective sorption of growing polymer radical by styrene). This effect increases with increasing polarity of the solvent as well as when the resulting copolymers are allocated in heterophase.

Keywords: *ionomers, radical copolymerization, styrene, vinylbenzyl trimethylammonium chloride, bootstrap effect.*

ПОЛУЧЕНИЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОВОЛОКОН ИЗ ГАЗА ЭЛЕКТРОКРЕКИНГА ОРГАНИЧЕСКОГО СЫРЬЯ В РЕАКТОРЕ «ССЫПНОГО ТИПА»

А.И. Николаев, доцент

кафедра Технологии нефтехимического синтеза и искусственного жидкого топлива

им. А.Н. Баширова МИТХТ им. М.В. Ломоносова, Москва, 119571 Россия

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

Показано, что реактор «ссыпного типа», предложенный для получения углеродных нановолокон (УНВ) из монооксида углерода, может быть использован для получения УНВ из газа электрокрекинга органического сырья без изменения формы реакционной ячейки. Используя макрокинетические особенности протекания топочимической реакции разложения углеводородов, можно обеспечить бесперебойную длительную работу реактора и получение продукта с заранее заданными свойствами.

Ключевые слова: реактор «ссыпного типа», углеродные нановолокна, газ электрокрекинга.

В научно-технической литературе объемно-пространственные структуры углерода, образующиеся на поверхности металла при его контакте с монооксидом углерода, углеводородами, называются углеродными нановолокнами (УНВ).

Существует несколько способов получения углеродных нановолокон: испарение графита в электрической дуге, диспропорционирование монооксида углерода и термокаталитическое разложение углеводородов. Последний способ считается наиболее перспективным и имеет большое число вариантов по исполнению.

В работе [1] получение УНВ предлагалось осуществлять в реакторе, конструкция которого предусматривала барботаж углеводородного газа через расплав солей металлов и находящийся в нем катализатор. Такой способ получения УНВ характеризуется высокими энергозатратами на его проведение и необходимостью решения проблемы, связанной с извлечением продукта из реакционной среды.

Использование для получения УНВ аппаратов с кипящим слоем [2] позволяло решить проблему удаления образующегося продукта из реакционной зоны реактора. Достоинством аппаратов являлось то, что они позволили организовать постоянную компенсацию потерь катализатора, что увеличило время безостановочной работы реактора. В то же время аппараты с кипящим слоем имеют существенные недостат-

ки, к которым можно отнести сложную систему отбора целевого продукта, что обусловлено выводом из реактора УНВ совместно с исходным катализатором, а также их уносом газовым потоком. Кроме того, нельзя исключить возможность нарушения целостности формы УНВ из-за их взаимодействия с поверхностью стенок реактора, что не может не отражаться на характеристиках образующегося продукта.

В качестве реакционного устройства для получения УНВ рассматривались печи, предназначенные для получения сажаемого железа [3]. Одним из существенных недостатков конструкций этих печей являлось то, что газ проходит над слоем катализатора, тем самым создается минимальная площадь их контакта и, как следствие этого, выход УНВ за проход невысок.

Отмеченные недостатки отсутствуют у реактора «ссыпного типа», схема которого представлена на рис. 1, а принципы работы аппарата изложены в работах [4].

Реактор «ссыпного типа» разрабатывался для получения УНВ из монооксида углерода, и при его замене на газ электрокрекинга органического сырья [5] необходимо усовершенствовать конструкцию реакционной ячейки реактора, поскольку в процессе образования УНВ происходит существенное увеличение объема твердой фазы. В таблице представлены данные о влиянии конструкции реакционной ячейки на бесперебойную работу реактора.

Влияние угла наклона боковой грани конуса реакционной ячейки на время бесперебойной работы реактора

Конструкция реакционной ячейки	Время до полной забивки катализаторного слоя, ч
Цилиндр	9
Усеченный перевернутый конус с α , град.	12
от 5° до 15°	
от 20° до 45°	Забивка не наблюдалась

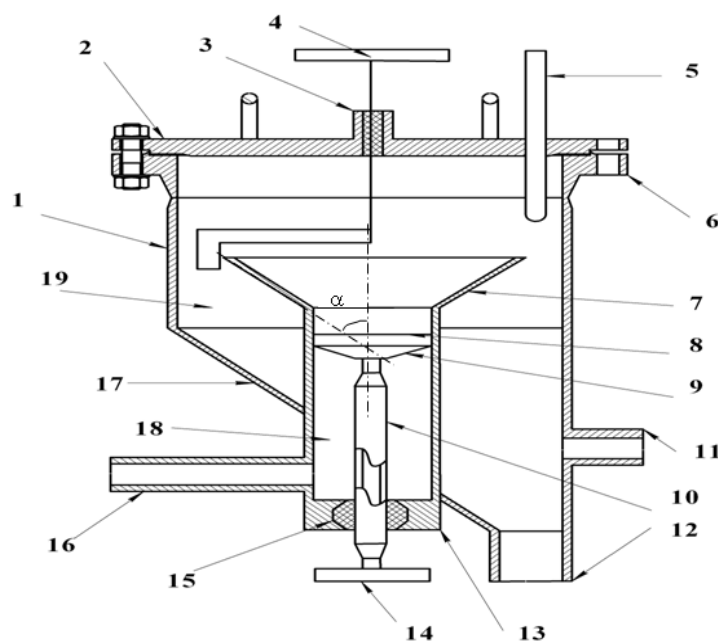


Рис. 1. Схема реактора «ссыпного типа»:

1 – корпус реактора; 2 – крышка реактора; 3 – штуцер для скребка; 4 – скребок; 5 – карман для термопары; 6 – фланцы; 7 – реакционная ячейка; 8 – поршень; 9 – ложное дно; 10 – шток; 11 – штуцер ввода исходного газа; 12 – штуцер вывода УНВ; 13 – механизм подъема штока; 14 – вороток; 15 – сальник; 16 – штуцер отвода газообразных продуктов; 17 – коническое днище реактора; 18 – газоход; 19 – ссыпное пространство; α – угол наклона боковой грани конуса к его оси.

Видно, что цилиндрическая форма реакционной ячейки, а также ячейка с углом наклона боковой грани конуса к его оси до 15° не обеспечивает бесперебойную работу реактора. Начиная с $\alpha \sim 20^\circ$, не наблюдалась забивка катализатора, приводящая к аварийной остановке работы аппарата. Использование ячейки с α больше 45° нецелесообразно, так как приводит к увеличению размеров реактора «ссыпного типа».

Следует отметить, что реактор «ссыпного типа» дает возможность совместить процесс получения углеродных нановолокон и сепарацию образующихся продуктов, а это позволяет упростить технологию получения УНВ. Варьируя скорость подачи катализатора в зону синтеза, при одних и тех же условиях проведения процесса (температура, объемная скорость подачи газа, состав газа) можно получать продукт с различными характеристиками.

При получении УНВ важное значение имеет макрокинетика процесса. Неравномерность развития топохимической реакции разложения ацетилена определяет не только разницу в количестве образовавшегося углерода по слоям катализатора, но и в содержании металла в УНВ.

На рис. 2 представлена зависимость скорости образования УНВ на катализаторе Fe_2O_3 от времени, полученная при температуре 400°C и объемной скорости подачи газа 1600 ч^{-1} . В качестве сырья использовали газ электрокрекинга дизельной фракции, содержащий (% об.): водорода 55.4, ацетилена 17.5 и углеводородов $\text{C}_1\text{--C}_4$ 27.1.

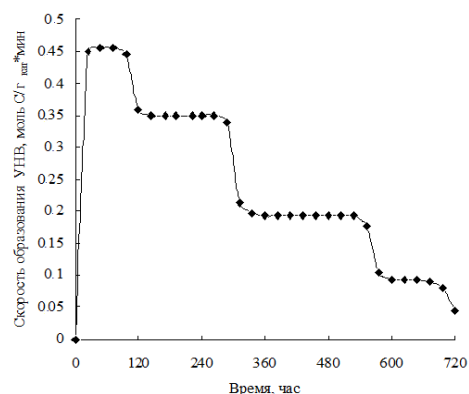


Рис. 2. Изменение скорости образования УНВ во времени (условия см. в тексте).

Видно, что при увеличении времени происходит ступенчатое снижение скорости образования УНВ. Такой характер изменения скорости образования УНВ во времени может быть объяснен с помощью модели «послойной работы катализатора» [6]. Кроме того, с возрастанием времени происходит снижение количества катализатора, находящегося в реакционной зоне, и минеральной составляющей в образующемся продукте. Так, концентрация металла в УНВ уменьшалась с $\sim 60\%$ мас. при времени синтеза 120 мин до $\sim 5\%$ мас. при времени синтеза 720 мин.

Согласно модели «послойной работы катализатора», причиной прекращения работы реактора является исчерпывание в реакционной ячейке катализатора. Для продолжительной работы реактора необходимо обеспечить подачу катализатора в реакционную ячейку в коли-

честве, эквивалентном его количеству, вовлекаемому в УНВ. Конструкция реактора «ссыпного типа» позволяет это осуществить.

На рис. 3 представлена зависимость содержания металла в реакционной ячейке от времени.

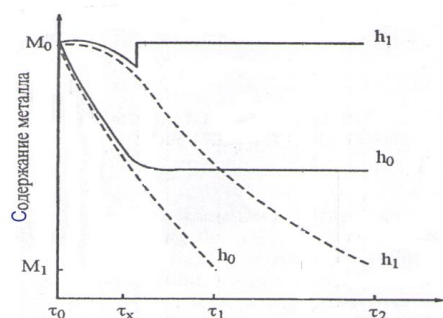


Рис. 3. Изменение содержания металла в реакционной ячейке во времени:

M_0 и M_1 — исходное и минимальное содержание металла; h_0 и h_1 — верхний и нижний уровень реакционной ячейки; τ_0 — время начала получения УНВ; τ_1 и τ_2 — время прекращения получения УНВ в верхнем и нижнем слоях катализатора; τ_x — время подачи катализатора.

Видно, что в результате подачи катализатора в реакционную ячейку для компенсации его потери происходит стабилизация количества металла. Это позволяет получать продукт с неизменными характеристиками (при постоянных условиях процесса) в течение всего периода работы реактора. Так, при температуре 300°C и объемной скорости подачи газа электрокрекинга 2500 ч⁻¹ при времени синтеза 240, 360 или 600 мин получены УНВ со следующими характеристиками: содержание металла 26% мас., адсорбционная поверхность 110 м²/г.

Таким образом, реактор «ссыпного типа», предложенный для получения УНВ из монооксида углерода, может быть использован для получения УНВ из газа электрокрекинга органического сырья без изменения формы реакционной ячейки. Используя макрокинетические особенности протекания топохимической реакции разложения углеводородов можно обеспечить бесперебойную длительную работу реактора и получить продукт с заранее заданными свойствами.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Пат. 4.216.194 US, МПК С 07С 1/04, С 09С 1/48. Method of producing methane and carbon / Robert B. R. № 459,622 ; заявл. 10.04.1974 ; опубл. 06.11.1975. 8 с.
2. Заявка 58-29862 Япония, МПК С 09 С 1/48. Получение газовой сажи / Такэути Цутому, Ниси Минэо, Такаиси Йоити, Исиду Мокото // РЖХ. 1984. 10Т231П.
3. Рукин Б.В., Острик Н.П., Дзгеладзе Ж.И. Сажистое железо. М.: Металлургия, 1986. 103 с.
4. Печуро Н.С., Французов В.К. Получение волокнистого углерода из СО-содержащих газов. М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1989. Вып. 4.
5. Хусейн Али Сами Исмайл, Абу Даниэль, Филимонов А.С., Николаев А.И., Пешнев Б.В. Возможные пути использования продуктов электрокрекинга // Вестник МИТХТ. 2010. Т. 5. № 4. С. 23–27.
6. Пешнев Б.В. Технология получения высокоадсорбционных материалов на основе углеродных нановолокон : дис. ... д-ра техн. наук. Москва, 2007. 288 с.

PRODUCTION OF CARBON NANOFIBERS FROM ORGANIC RAW MATERIALS ELECTROCRACKING GAS IN THE “BULK TYPE” REACTOR

A.I. Nikolaev[@]

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

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

It is shown that the “bulk type” reactor proposed for obtaining carbon nanofibers from carbon monoxide can be used to obtain carbon nanofibers from organic raw materials electrocracking gas without changing the shape of the reaction cell. The “bulk type” reactor allows to combine the process of obtaining carbon nanofibers and separation of the formed products, and this allows to simplify the technology of carbon nanofibers. Varying the speed of the introduction of the catalyst in the synthesis zone under the same process conditions (temperature, volumetric gas flow rate, the composition of the gas) enables to obtain products with different characteristics. Using the macrokinetics peculiarities of topochemical reactions of hydrocarbons decomposition it is possible to provide uninterrupted continued operation of the reactor and the obtaining of a product with the desired properties.

Keywords: “bulk type” reactor, carbon nanofibers, electrocracking gas.

ВЛИЯНИЕ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОГО ОКИСЛЕНИЯ УГЛЕРОДНОГО НОСИТЕЛЯ НА АКТИВНОСТЬ НАНЕСЕННОГО МЕДЬСОДЕРЖАЩЕГО КАТАЛИЗАТОРА ДЕГИДРИРОВАНИЯ ЭТАНОЛА

Е.А. Пономарева^{1*}, аспирант, Е.В. Егорова¹, доцент, А.С. Парастаев¹, аспирант, Д.А. Бокарев², научный сотрудник, Е.Г. Чеблакова³, старший научный сотрудник, Ю.А. Малинина³, научный сотрудник

¹кафедра Технологии нефтехимического синтеза и искусственного жидкого топлива им. А.Н. Баширова МИТХТ им. М.В. Ломоносова, Москва, 119571 Россия

²Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва, 119991 Россия

³ОАО «НИИГрафит», Москва, 111524 Россия

*Автор для переписки, e-mail: katerinaii@inbox.ru

Исследованы медные катализаторы на основе активированных углеродных волокон, применяемые в процессе дегидрирования этанола. Показано влияние предварительной окислительной обработки (азотной кислотой или перекисью водорода) носителя на свойства каталитических систем.

Ключевые слова: активированные углеродные волокна, медьсодержащие катализаторы, дегидрирование этанола.

Введение

Одним из важных направлений развития химической технологии является разработка альтернативных структурированных катализаторов вместо традиционно используемых гранулированных систем в реакторах с неподвижным слоем катализатора, или слари-реакторах [1]. В последние годы большой интерес вызывают волоконные материалы, используемые в качестве носителей активного компонента. Структурированные на микроуровне, они удовлетворяют требованиям высокой эффективности при малых размерах частиц катализатора, при этом не создавая технологических проблем, возникающих при использовании порошкообразных катализаторов [2]. Гибкость и бесконечность форм, снижение ограничений по массопереносу, низкое гидравлическое сопротивление потоку газа или жидкости являются отличительными особенностями волоконных материалов [3].

Тканые активированные углеродные волокна, по сравнению с металлическими или кремневыми волокнами, обладают дополнительными технологически важными преимуществами, такими как химическая и термическая устойчивость, высокая адсорбционная емкость ввиду увеличенной площади поверхности и развитой пористости, возможность варьирования кислотно-основных свойств поверхности [4]. Ранее в работе [5] мы показали целесообразность применения углеродных носителей для медьсодержащих катализаторов процесса получения ацетальдегида путем дегидрирования этанола. Катализатор на основе активированного углеродного волокна (ACF) оказался более активным по сравнению с катализаторами на основе гранулированных углеродных мате-

риалов. Примеры использования ACF в качестве носителя катализатора приведены в ряде работ других научных групп [6–8]. Для нанесения активного компонента применяли различные методики осаждения, ионного обмена, пропитки. При этом во всех случаях требовалась оптимизация поверхностных свойств углеродного материала для достижения оптимального взаимодействия металл – носитель.

Известно, что характер взаимодействия раствора соли металла с носителем в значительной степени зависит от природы функциональных групп, внедряемых на поверхность носителя окислителем [6]. Наличие тех или иных группировок, а также их количество может влиять на величину электронного заряда поверхности углеродного носителя, возникающего при контакте с раствором предшественника активного компонента. Этот заряд в свою очередь определяет силу взаимодействия металл – носитель, что в итоге может повлиять как на распределение и дисперсность частиц меди, так и на термическую стабильность катализатора.

В работе [7] исследовали распределение наночастиц золота на поверхности ACF в зависимости от прекурсора металла и условий его нанесения. Было показано, что при использовании водного раствора HAuCl_4 кислотно-основные свойства поверхности носителя не оказывают влияния на дисперсность активного компонента – образовавшиеся крупные частицы золота оказались неактивными в процессе окисления CO . Однако при использовании в качестве прекурсора этилендиаминового (en) комплекса $[\text{Au}(\text{en})_2]\text{Cl}_3$ важную роль играет наличие поверхностных фенольных групп. Варьируя их соотношение, можно получать частицы золота разных размеров. Удаление кисло-

родсодержащих поверхностных группировок путем высокотемпературной обработки АСФ приводит к отсутствию взаимодействия катионов $[\text{Au}(\text{en})_2]^{3+}$ с углеродным носителем.

При исследовании платиносодержащего катализатора, нанесенного на АСФ, было установлено [8], что наличие большого количества функциональных групп требует более жестких условий активации катализатора, так как затрудняет процесс восстановления платины.

Взаимодействие прекурсоров меди с углеродной поверхностью изучено в работах [9, 10]. Было установлено, что предварительная обработка углеродного материала азотной кислотой значительно увеличивает количество адсорбированных катионов меди.

Целью данной работы является изучение влияния условий предварительного окисления активированного углеродного волокна, используемого в качестве носителя медьсодержащего катализатора (Cu/ACF) процесса дегидрирования этанола, на распределение активного компонента и эффективность каталитической системы.

Экспериментальная часть

Предварительная окислительная обработка носителя

Предварительную окислительную обработку АСФ проводили растворами 30% H_2O_2 или 6.5% мас. HNO_3 . В круглодонную колбу наливали 60 мл раствора и помещали образец носителя массой 1 г. Для того, чтобы избежать потери жидкости в результате испарения, использовали дефлегматор. При окислении азотной кислотой колбу выдерживали на водяной бане при 80°C в течение 3 ч. Окисление поверхности углеродного материала раствором H_2O_2 проводили при комнатной температуре в течение 3 ч. После охлаждения образец промывали несколько раз дистиллированной водой и сушили при температуре 100°C в течение 1 ч.

Приготовление катализаторов

Активный компонент наносили методом пропитки по влажности из раствора нитрата меди ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$). Концентрацию раствора подбирали таким образом, чтобы получить катализатор с содержанием меди 5% мас. Перед испытанием каталитической активности образцы прокачивали в токе аргона в течение 2 ч, повышая температуру с 200 до 400°C и затем восстанавливали в токе водорода 4 ч при постепенном повышении температуры от 200 до 400°C.

Методы исследования катализаторов

Удельную площадь поверхности и пористость исследуемых образцов АСФ определяли по адсорбции/десорбции азота при 77 К на аппарате Micrometrics ASAP 2020 и рассчитывали по уравнению БЭТ. Перед проведением анализа образцы вакуумировали в течение 24 ч.

Ввиду того, что исследуемый носитель – микропористый материал, то объем и площадь поверхности микропор определяли t-методом Хелси.

Содержание кислородсодержащих групп на поверхности углеродных материалов определяли в научно-исследовательском институте конструкционных материалов на основе графита «НИИГрафит». Для анализа карбонильных групп использовали реакцию с гидрохлоридом гидроксиламина ($\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$) с последующим потенциометрическим титрованием выделившейся соляной кислоты. Кислотные поверхностные группы (фенольные, карбоксильные и лактонные) определяли путем кислотно-основного титрования методом Боэма. Образцы предварительно выдерживали в спиртовом и водном растворах гидроксида натрия в течение 72 ч. Концентрацию рассчитывали исходя из того, что в растворе этилата натрия титруются все кислотные группы, а в водном растворе гидроксида натрия – карбоксильные.

Приготовленные медьсодержащие катализаторы на основе полученных носителей исследовали методом температурно-программированного восстановления (ТПВ) на проточной установке с использованием газоанализатора, оснащенного детектором по теплопроводности. Образцы катализатора массой 100 мг предварительно отдували аргоном при 300°C в течение 1 ч, охлаждали до комнатной температуры и затем нагревали со скоростью 10°C/мин от комнатной до 850°C в токе смеси, содержащей 5% H_2 в Ar (30 мл/мин). Для удаления из газовой фазы воды, образующейся в результате восстановления, между реактором и детектором помещали ловушку, охлаждаемую до –100°C смесью жидкого азота и этанола. Калибровку детектора проводили по восстановлению CuO (Aldrich-Chemie GmbH, 99%), предварительно обработанного в токе Ar при 300°C. Разложение ТПВ-пиков на составляющие проводили с использованием программы «Экохром».

Распределение активного компонента на поверхности углеродных носителей оценивали методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) на приборе JEOL JSM-6700. РЭМ-изображения были получены при следующих условиях: разрешение 1.0 нм, ускоряющее напряжение 5 кВ, от $\times 80$ до $\times 150\,000$ (в режиме СЭМ).

Рентгенофазовый анализ (РФА) образцов проводили на автоматизированном рентгеновском дифрактометре ДРОН-3 с $\text{CuK}\alpha$ -излучением и графитовым монохроматором на дифрагированном пучке. Измерения проводили в режиме пошагового сканирования с шагом 0.1°, время экспозиции на точку 3 с.

Активность образцов катализатора исследовали в процессе дегидрирования этилового спирта в установке проточного типа при атмо-

сферном давлении в интервале температур 200–400°C. В качестве исходного сырья использовали 93% этанол. Объем загружаемого катализатора 0.5 см³, объемная скорость подачи сырья 30 ч⁻¹. Анализ жидких и газообразных продуктов реакции проводили согласно методикам, представленным в работе [5], на хроматографах ЦВЕТ-800 и ЛХМ-8МД соответственно. Полученные в ходе работы результаты представлены в виде графиков зависимостей конверсии этанола от температуры.

Результаты и их обсуждение

Окислительная обработка может привести как к изменению площади поверхности углеродного материала, так и к функционализации его поверхности. В данном исследовании целью предварительной модификации носителя является образование различных функциональных групп, поэтому были выбраны мягкие условия окисления. В этом случае реагент воздействует на граничные области кристаллита графита или

базисные плоскости графитоподобных фрагментов, формирующих стенки микропор углеродных материалов, не разрушая их, но образуя дефекты на этих плоскостях. Таким образом, координационно ненасыщенные атомы углерода химически взаимодействуют с окислителем, формируя кислородсодержащие функциональные группы [6].

В табл. 1 представлены результаты анализа текстурных свойств исходного и окисленных образцов носителей. Видно, что в результате окисления происходит незначительное изменение поверхности: удельная площадь поверхности несколько уменьшается за счет увеличения размеров микропор. При этом, ввиду того, что АСФ представляет собой микропористый материал, в котором отсутствуют мезопоры или транспортные поры, можно предположить, что уменьшение объема микропор связано с уширением входа в микропору, что в свою очередь и приводит к увеличению внешней поверхности носителя.

Таблица 1. Данные анализа поверхности исследуемых образцов носителя

Носитель	S _{уд. пов.} по БЭТ, м ² /г	V _{микропор} , см ³ /г, t-график	S _{поверхности микропор} , м ² /г, t-график
АСФ	1055	0.309	717
АСФ (HNO ₃)	1031	0.276	643
АСФ (H ₂ O ₂)	1028	0.275	660

Исследование поверхности носителей показало, что содержание карбонильных групп во всех 3-х образцах практически одинаково, тогда как карбоксильные группы в большей степени присутствуют на волокне, окисленном H₂O₂ (табл. 2). Углеродные волокна, окисленные HNO₃, обладают преимущественно фенольными и лактонными группами.

Таблица 2. Результаты анализа функциональных групп на поверхности углеродного волокна

АСФ	АСФ (H ₂ O ₂)	АСФ (HNO ₃)
Карбонильные группы, мг/мл		
0.56	0.55	0.58
Карбоксильные группы, мг/мл		
1.12	1.64	1.01
Фенольные + лактонные группы, мг/мл		
2.36	2.18	2.51

Приготовленные катализаторы на основе исследуемых носителей были изучены методом термопрограммированного восстановления. Результаты ТПВ-анализа представлены на рис. 1. При восстановлении катализаторов Cu/АСФ и Cu/АСФ(H₂O₂) получили два пика поглощения водорода, а при восстановлении Cu/АСФ(HNO₃)

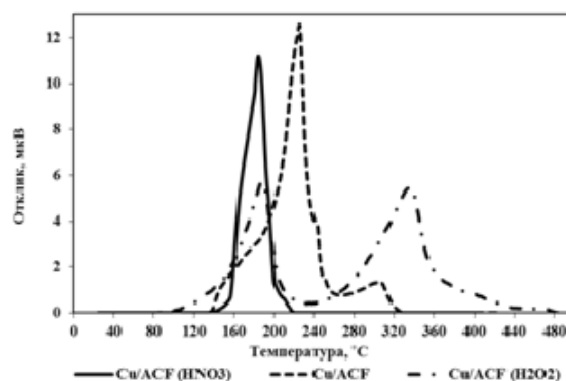


Рис. 1. ТПВ-спектр исследуемых образцов.

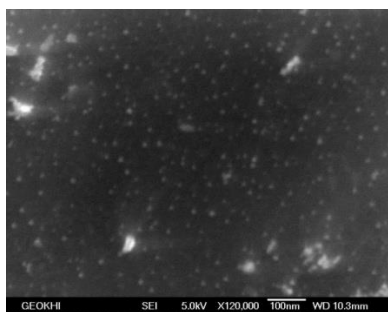
наблюдается только один пик, который смещен в область более низких температур.

Исходя из данных, представленных в литературе [11–14], наличие двух пиков объясняется размерами частиц или степенью окисления меди, что в свою очередь обусловлено влиянием носителя и содержанием меди. Так, в работе [11] изучали медные катализаторы на основе циркония и в спектре ТПВ обнаружили два максимума при температурах 177 и 195°C. Оба пика авторы объяснили восстановлением мелкодисперсных частиц. В работе [12] при анализе спектра катализатора 1.3%Cu/ZrO₂ показаны два перекрывающихся пика при температуре 180 и 200°C. Авторы сделали вывод, что, вероятно, сначала происходит восстановление Cu⁺²

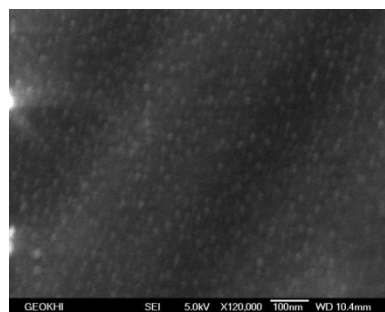
до Cu^+ , а затем до Cu^0 . В работе [13] были исследованы катализаторы Cu/ZrO_2 с различным содержанием меди и было показано, что в присутствии катализаторов, содержащих более 3% меди, появляется пик при температуре 280°C, величина которого возрастает при увеличении содержания меди. Кроме того, при содержании 12% меди в катализаторе, максимум наблюдаемого спектра смещается в сторону больших значений температур и соответствует 300°C. Большинство авторов считает, что этот сдвиг обусловлен восстановлением более крупных частиц меди. Однако размеры частиц в работах не указываются. При исследовании медьсодержащих катализаторов на основе активированных углей [14] авторы получали два перекрывающихся пика на спектре ТПВ: при

температуре ≈ 185 и $\approx 245^\circ\text{C}$, наличие которых они объяснили различной степенью окисления меди. Такие выводы были подтверждены методом РФА.

На основе представленного анализа полученные в данном исследовании пики на спектре ТПВ можно объяснить следующим образом: в присутствии образцов $\text{Cu}/\text{ACF}(\text{HNO}_3)$ и $\text{Cu}/\text{ACF}(\text{H}_2\text{O}_2)$ происходит восстановление мелкодисперсной меди при температуре 180–190°C. При анализе данных катализатора на основе носителя, не подвергавшегося предварительному окислению, максимум спектра, наблюдаемый при 230°C, связан с наличием более крупных частиц меди. Этот вывод подтверждается при сравнении микрофотографий активированных образцов Cu/ACF и $\text{Cu}/\text{ACF}(\text{HNO}_3)$ (рис. 2).



а)



б)

Рис. 2. Результаты растровой электронной микроскопии активированных образцов, не испытанных в процессе: а) Cu/ACF ; б) $\text{Cu}/\text{ACF}(\text{HNO}_3)$.

Средний размер частиц меди составляет 13 и 9 нм соответственно. При этом на некоторых фотографиях катализатора Cu/ACF были обнаружены крупные частицы размером до 50 нм, что также соответствует результатам ТПВ-анализа. Кроме того, по данным спектра на рис. 1 можно предположить, что восстановление меди в образце Cu/ACF происходит не сразу до Cu^0 , а некоторая доля меди сначала восстанавливается до Cu^+ , о чем свидетельствует пик поглощения при температуре 240°C. Для того, чтобы проверить подобное предположение, был проведен рентгенофазовый анализ активированного образца катализатора, не испытанного в процессе (рис. 3). Из представленных данных следует, что фаза Cu_2O отсутствует ($2\theta = 62$), и в спектре обнаружены пики, характерные для Cu^+ ($2\theta = 37$), т.е. можно утверждать, что пики, представленные на спектре ТПВ, характеризуют лишь размер частиц, но не связаны со степенью окисления активного компонента. Таким образом, пики, наблюдаемые при температуре выше 300°C, обусловлены присутствием крупных частиц на поверхности углеродного носителя.

Стоит отметить, что размер частиц коррелирует с количеством карбоксильных групп на поверхности носителя. Так как эти функциональные группы начинают разлагаться при температуре выше 100°C [15], можно предположить, что в случае взаимодействия предшест-

венника активного компонента с карбоксильными группами в процессе приготовления катализатора эта связь разрушается уже в условиях предварительной активации. Следовательно, более крупные частицы меди связаны с углеродной поверхностью за счет других, более термостабильных кислородсодержащих группировок.

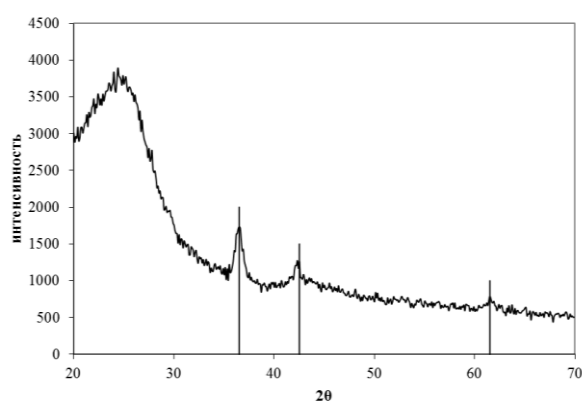


Рис. 3. РФА-спектр медьсодержащего катализатора на основе неокисленного углеродного волокна.

В данном исследовании количество меди было одинаково, но при этом размер частиц отличается, следовательно, площадь поверхности активного компонента также различна, что в свою очередь должно отразиться на показателях процесса каталитического дегидрирования этанола.

В процессе конверсии этилового спирта образование ацетальдегида и водорода по реакции (1) происходило во всем интервале температур:



Образование побочных продуктов практически не наблюдали, за исключением следовых количеств диоксида углерода в области высоких температур. Его наличие обусловлено протеканием реакции паровой конверсии этанола (2):



Большую активность в процессе проявил катализатор $\text{ACF}(\text{HNO}_3)$ (рис. 4). Максимальное значение степени превращения этанола в присутствии этого катализатора – 23.5% при температуре 350°C, тогда как в присутствии $\text{Cu}/\text{ACF}(\text{H}_2\text{O}_2)$ и Cu/ACF максимум при той же температуре составил 19 и 15% соответственно. С ростом температуры все образцы теряли активность.

Известно, что потеря активности медьсодержащих катализаторов в области высоких температур может быть связана с агрегацией частиц активного компонента. На рис. 5 представлены микрофотографии испытанных в процессе катализаторов. Видно, что размер частиц активного компонента убывает в ряду медьсодержащих катализаторов на основе носителей: $\text{ACF}(\text{H}_2\text{O}_2)$, $\text{ACF}(\text{HNO}_3)$, ACF . Средние размеры частиц ≈ 70 , 45 и 27 нм соответственно. Однако, согласно данным ТПВ и результатам СЭМ-анализа, размеры частиц меди на поверхности углеродных волокон, окисленных в азотной кислоте, меньше. Следовательно, на этом образ-

це образование крупных частиц происходит легче, и функциональные группы, призванные удерживать медь на поверхности носителя, под действием высоких температур со временем разрушаются или переходят в другие кислородсодержащие группы.

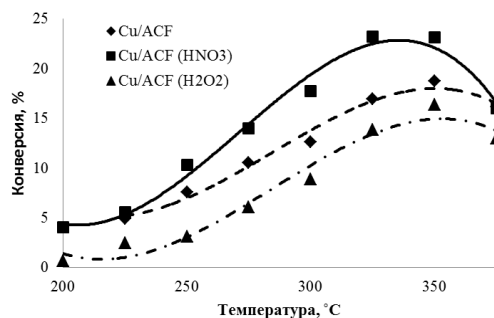


Рис. 4. Зависимость конверсии этанола от температуры.

Исключая карбоксильные группы, влияние которых обсуждалось выше, лактонные функциональные группы также могут оказаться недостаточно термоустойчивыми. Известно, что они разлагаются в интервале температур 190–650°C, тогда как фенольные группы – в интервале 600–700°C [15]. Используемая нами методика анализа функциональных групп не позволяет отдельно определить содержание фенольных и лактонных групп. Тем не менее, на основе данных эксперимента можно сделать вывод, что наличие менее кислотных группировок на поверхности углеродного носителя, а именно фенольных и карбонильных, приводит к формированию более термически устойчивых систем.

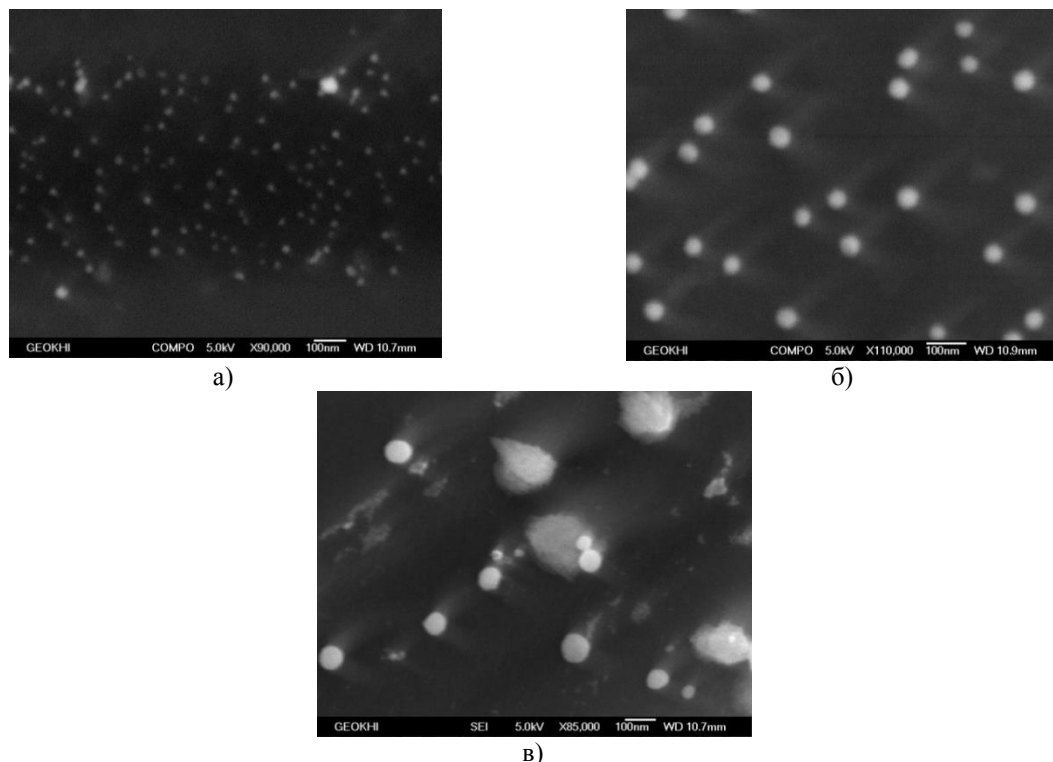


Рис. 5. Результаты РЭМ: а) Cu/ACF ; б) $\text{Cu}/\text{ACF}(\text{HNO}_3)$; в) $\text{Cu}/\text{ACF}(\text{H}_2\text{O}_2)$.

Другой причиной дезактивации катализаторов может быть окисление активного компонента в процессе. На рис. 6 представлены данные РФЭС-анализа катализатора на основе неокисленного углеродного волокна. Видно, что в результате активации медь восстанавливается до Cu^+ , тогда как для катализатора, испытанного в процессе дегидрирования этанола, характерен менее интенсивный пик Cu^+ .

Выводы

В работе изучено влияние предварительной окислительной обработки носителя на активность медьсодержащего катализатора процесса дегидрирования этанола. Показано, что в результате окисления не происходит значительных морфологических изменений поверхности при сравнении с необработанным материалом, однако меняется соотношение поверхностных функциональных групп. Окисление перекисью водорода способствует образованию карбоксильных групп, тогда как окисление азотной кислотой формирует более термоустойчивые кислотные группировки: лактонные и фенольные. В результате активации образцов катализаторов, приготовленных на основе исследуемых носителей, размер частиц меди увеличивается в ряду $\text{ACF}(\text{HNO}_3)$, ACF , $\text{ACF}(\text{H}_2\text{O}_2)$. Соответственно изменяются значения конверсии этанола. Максимальную конверсию (23.5%) наблюдали в присутствии медьсодержащего катализатора на основе углеродных волокон, окисленных в азотной кислоте. При этом в области высоких температур этот образец быстрее

теряет свою активность ввиду агломерации меди, что, вероятно, связано с термической нестабильностью лактонных функциональных групп.

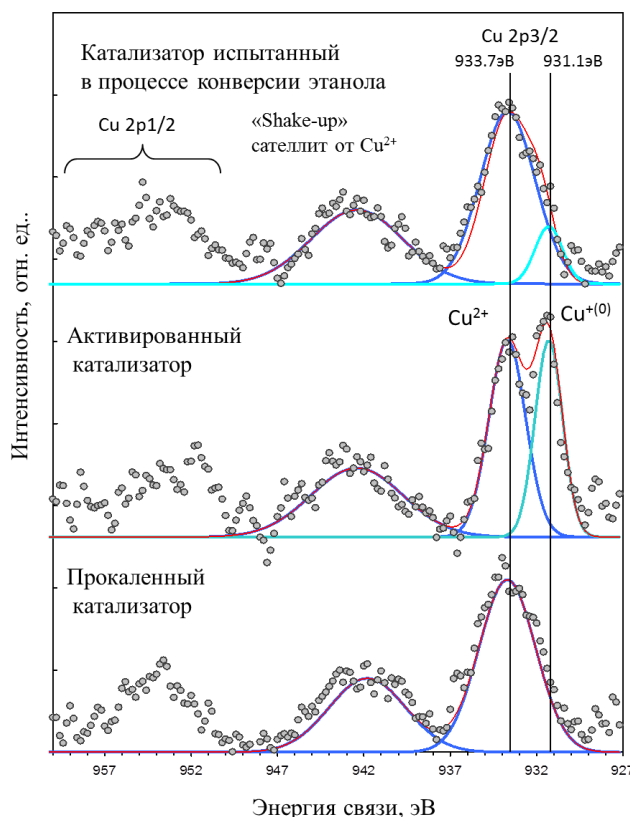


Рис. 6. Результаты РФЭС-анализа катализаторов Cu/ACF .

ЛИТЕРАТУРА:

1. Structured catalysts and reactors. 2nd ed. / Eds. A. Cybulski, J. A. Moulijn. London: CRC Press Taylor & Francis Group, 2006. 805 p.
2. Matatov-Meytal U., Sheintuch M. Activated carbon cloth-supported Pd-Cu catalyst: Application for continuous water denitrification // Catalysis Today. 2005. V. 102-103. P. 121–127.
3. Renken A., Kiwi-Minsker L. Microstructured catalytic reactors // Advances in Catalysis. 2010. V. 53. P. 47–122.
4. Cukierman A.L. Development and environmental application of activated carbon cloths // ISRN Chem. Eng. 2013. V. 2013. P. 1–31.
5. Пономарева Е.А., Егорова Е.В., Бокарев Д.А., Парастаев А.С. Дегидрирование этанола в ацетальдегид в присутствии медных нанесенных катализаторов на основе углеродных материалов // Вестник МИТХТ. 2013. Т. 8. № 6. С. 20–26.
6. Rodriguez-Reionso F. The role of carbon materials in heterogeneous catalysis // Carbon. 1998. V. 36. № 3. P. 159–175.
7. Bulushev D.A., Yuranov I., Suvorova E.I., Buffat P.A., Kiwi-Minsker L. Highly dispersed gold on activated carbon fibers for low-temperature CO oxidation // J. Catal. 2004. V. 224. № 1. P. 8–17.
8. Perez M.C.M., De Lecea C.S.M., Solano A.L. Platinum supported on activated carbon cloths as catalyst for nitrobenzene hydrogenation // Appl. Catal. A. 1997. V. 151 (2). P. 461–475.
9. Chen J.P., Wu S.N. Acid/base-treated activated carbons: Characterization of functional groups and metal adsorptive properties // Langmuir. 2004. V. 20 № 6. P. 2233–2242.
10. Shim, J.W., Park S.J., Ryu S.K. Effect of modification with HNO_3 and NaOH on metal adsorption by pitchbased activated carbon fibers // Carbon. 2001. V. 39 № 11. P. 1635–1642.
11. Zhou R., Jiang X., Mao J., Zheng X. Oxidation of carbon monoxide catalyzed by copper-zirconium composite oxides // Appl. Catal. A: General. 1997. V. 162. P. 213–222.
12. Liu Z., Amiridis M., Chen Y., Characterization of CuO supported on tetragonal ZrO_2 // J. Phys. Chem. B. 2005. V. 109. P. 1251–1255.

13. Agula G., Garcia F., Cortes J., Araya P. Effect of copper species and the presence of reaction products on the activity of methane oxidation on supported CuO catalysts // Appl. Catal. B: Environmental. 2008. V. 77. P. 325–338.
14. ChuangaK.H., LubC.Y., WeyaM.Y., HuangaY.N. NO removal by activated carbon-supported copper catalysts prepared by impregnation, polyol, and microwave heated polyol processes // Appl. Catal. A: General. 2011. V. 397. P. 234–240.
15. Промышленный катализ в лекциях. № 7 / Под ред. А.С. Носкова. М.: Калвис, 2007. 128 с.

THE EFFECT OF PRELIMINARY OXIDIZED CARBON SUPPORT ON THE ACTIVITY OF COPPER SUPPORTED CATALYSTS OF ETHANOL DEHYDROGENATION

**E.A. Ponomareva^{1,@}, E.V. Egorova¹, A.S. Parastayev¹, D.A. Bokarev²,
E.G. Cheblakova³, I.A. Malinina³**

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

²*N.D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry RAS, Moscow, 119991 Russia*

³*«NIIGrafit», Moscow, 111524 Russia*

[@] *Corresponding author e-mail: katerinaii@inbox.ru*

Copper supported catalysts based on preliminary oxidized carbon fibers have been studied. Nitric acid and hydrogen peroxide have been used for prior oxidation treatment of the supports. To characterize this materials N₂ adsorption-desorption and titration technics were used. Compared to nonoxidized activated carbon fibers, no significant changes in the texture of the modified supports were found, while there were differences in surface functionalities. Copper supported catalysts were prepared by wetness impregnation and characterized by TPR, SEM. The influence of different surface functional groups on the distribution of active metal has been discussed. Besides, the catalysts were tested in the process of ethanol dehydrogenation. Copper supported on activated carbon fibers preliminary oxidized with HNO₃ appeared to be more active in the process, although less stable at high temperatures. The reasons of the loss of activity have been also discussed.

Keywords: *activated carbon fibers, copper catalyst, ethanol dehydrogenation.*

МИКРОСТРУКТУРА СЛОЕВ И ОЦЕНКА РАЗМЕРОВ ДИФфуЗИОННЫХ ОБЛАСТЕЙ В СИСТЕМАХ МЕТАЛЛИЗАЦИИ ГЕТЕРОСТРУКТУР НА ОСНОВЕ GaAs

В.В. Арбенина^{1,*}, доцент, А.С. Кашуба², ведущий инженер-технолог,
Е.В. Пермикина², ведущий инженер

¹кафедра Материаловедения и технологии функциональных материалов и структур

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

²ОАО «НПО «Орион», Москва, 111123 Россия

*Автор для переписки, e-mail: arbenina@mitht.ru

Исследован процесс формирования микроструктуры слоев металлизации и выполнены расчеты размеров диффузионных областей на межфазных границах металл(M)/GaAs и M/M. Полученные данные позволяют целенаправленно корректировать режимы нанесения слоев и отжига структур с целью получения различных систем металлизации с малыми внутренними напряжениями.

Ключевые слова: металлизация, межфазные границы, микроструктура, поликристаллические слои, диффузия.

Введение

Одной из важнейших проблем, которая стоит перед производителями приборов на основе GaAs, является создание низкоомных омических контактов к эпитаксиальным гетероструктурам. Это обусловлено сокращением размеров полупроводниковых приборов и, как следствие, все возрастающими требованиями к внутрисхемной коммутации и омическим контактам, обеспечивающим соединение полупроводниковой структуры с металлическими токопроводящими элементами приборов, к их термической стабильности и сроку службы.

Практически невозможно найти металл, отвечающий всем электрическим, конструктивным и технологическим требованиям идеального контакта. Как правило, в современных технологиях изготовления полупроводниковых приборов применяется многослойная металлизация, причем каждый из слоев выполняет определенную функцию. Помимо правильного выбора контактирующих металлов, большую роль играет выбор соотношения толщин слоев металлизации, а также методов и режимов нанесения слоев с целью получения контакта с малой величиной контактного сопротивления. Применение многослойной металлизации в условиях усложнения технологии обеспечивает возможность получения более высокой воспроизводимости свойств контактов. Минимальное контактное сопротивление достигается при высоком содержании примеси в подконтактном слое полупроводника (сильно легированный GaAs *p*- или *n*-типа проводимости). Термообработка, проведенная после нанесения контактов (так называемое «вжигание контактов»), способствует уменьшению контактного сопротивления еще на ~30%.

Металлизация выполняется уже после того, как сформирована гетероструктура на основе

GaAs, уязвимая для высоких температур, внешних физических полей, пучков высокоэнергетических частиц и других воздействий. Поэтому все процессы создания и локального удаления металлизации в технологическом цикле необходимо проводить в условиях, не влияющих на гетероструктуру отрицательно. По этим причинам ионное травление для снятия слоя металлизации (например, при формировании меза-структуры) является нежелательным. Выполняя функции профилирования поверхности, ионное травление ухудшает характеристики полупроводниковой структуры, способствует развитию в ней упругих напряжений, что в дальнейшем может приводить к деградации параметров приборов. Альтернативой ионному может явиться жидкостное травление, которое оказывает более щадящее воздействие на гетероструктуру на основе GaAs.

Цель настоящей работы – выявить особенности процесса формирования микроструктуры слоев металлизации и выполнить расчеты размеров диффузионных областей на межфазных границах Au(Ti,Pt)/GaAs и Au(Pt)/Ti(Pt) в условиях жидкостного травления.

Методическая часть

Слои Au (толщиной до 400 нм), основное требование к которым – высокая проводимость, наносили методом термовакuumного испарения (ТВИ), который остается наиболее распространенным, универсальным и технологичным в производстве полупроводниковых приборов. Режим нанесения: температура источника и подложки 1355±30 К и 500±25 К, соответственно, расстояние между источником и подложкой – 6 см, время напыления – 300 с. При послойном травлении снимали слои толщиной 10 – 15 нм и проводили исследование морфологии поверхности. Золото имеет низкое удельное сопротивление, большую электропроводимость

и обеспечивает надежный контакт с внешними выводами полупроводникового прибора.

Слой Ti и Pt (толщиной до 100 нм) наносили ионно-плазменным методом – магнетронным распылением (MP) в атмосфере аргона (остаточное давление ~ 1 Па, мощность нагревателя 400 Вт, расстояние между мишенью и подложкой 20 см, температура подложки 473–503 К, время напыления – 300 с). Ti выполняет роль адгезионного слоя: обладает хорошей адгезией к GaAs, имеет малую растворимость и низкую диффузионную подвижность в GaAs и не образует с ним соединений. Слой Pt – буферный: препятствует взаимной диффузии атомов металлов между верхним и нижним слоями, приводящей к ухудшению механической прочности и изменению сопротивления контакта, предотвращает образование интерметаллических соединений. Одновременно это и адгезионный слой, обеспечивающий высокую прочность сцепления многослойной металлизации с контактным слоем и при этом обладающий хорошей проводимостью.

При селективном травлении использовали травильные растворы, в состав которых, помимо неорганических кислот, входили органические спирты – комплексообразователи. Состав селективного травильного раствора подбирали конкретно для каждого слоя, в частности, для Au использовали травильный раствор состава: $\text{HNO}_3 + \text{HCl} + \text{глицерин}$ [1].

Исследование морфологии поверхности слоев выполняли на сканирующем электронном микроскопе JSM-T220A (рабочее напряжение

10 кВ, увеличение $\times 500$). Изображение получали в режиме вторичной электронной эмиссии, что позволяло зарегистрировать как композиционный, так и топографический контрасты. Визуализации поликристаллической структуры слоя способствовало различие коэффициентов вторичной электронной эмиссии и отражения электронов в кристаллических зернах с различной ориентацией кристаллографических осей к поверхности наблюдения.

Для анализа процессов, протекающих на межфазных границах, выполняли расчеты концентрационных профилей металлов в слоях GaAs и оценку протяженности диффузионных областей, возникающих в области границ Au(Pt)/Ti(Pt). Расчеты проводили с учетом температурно-временных графиков процессов осаждения (ТВИ и MP) и отжига структур импульсной лампой. Температуру подложки при осаждении принимали в расчетах равной 523 К, а температуру импульсного отжига – 723 К, причем в расчете учитывали только время, в течение которого структура во время отжига находилась при температуре выше 573 К (330 с).

Коэффициенты самодиффузии рассчитывали по параметрам диффузии, приведенным в [2 – 4]. Коэффициенты гетеродиффузии и граничной диффузии для расчетов определяли, исходя из следующих соображений: для большинства металлов скорость гетеродиффузии на 10 – 15% превышает скорость самодиффузии, энергия активации граничной диффузии составляет ~0,7 от энергии активации объемной диффузии (табл. 1).

Таблица 1. Коэффициенты диффузии, использованные в расчетах диффузионных процессов

Слой металлизации	Коэффициенты диффузии, $\text{см}^2/\text{с}$		
	самодиффузии	гетеродиффузии	граничной диффузии
Au - осаждение	$4 \cdot 10^{-19}$	$5 \cdot 10^{-19}$	$7 \cdot 10^{-14}$
Au - импульсный отжиг	$2 \cdot 10^{-14}$	$3 \cdot 10^{-14}$	$1,5 \cdot 10^{-10}$
Ti - осаждение	$4 \cdot 10^{-20}$	$5 \cdot 10^{-20}$	$3 \cdot 10^{-15}$
Ti - импульсный отжиг	$1 \cdot 10^{-16}$	$0,9 \cdot 10^{-16}$	$3 \cdot 10^{-13}$
Pt - осаждение	$1 \cdot 10^{-29}$	$2 \cdot 10^{-29}$	$5 \cdot 10^{-21}$
Pt - импульсный отжиг	$1 \cdot 10^{-21}$	$1,5 \cdot 10^{-21}$	$1 \cdot 10^{-15}$

Диффузионный путь в процессе объемной диффузии рассчитывали по простому соотношению, справедливому для одномерной диффузии. В случае протекания граничной диффузии использовали уравнение, полученное на основе модели Фишера:

$$X_{\text{диф.}} = [(\delta D_{\text{гран.}} \sqrt{\pi \tau}) / (2 \sqrt{D_{\text{об.}}})]^{1/2},$$

где $D_{\text{гран.}}$, $D_{\text{об.}}$ – коэффициенты граничной и объемной диффузии, соответственно, τ – время диффузии, δ – толщина границ зерен в поликристаллическом слое. Принято типичное для металлических систем значение $\delta = 1$ нм.

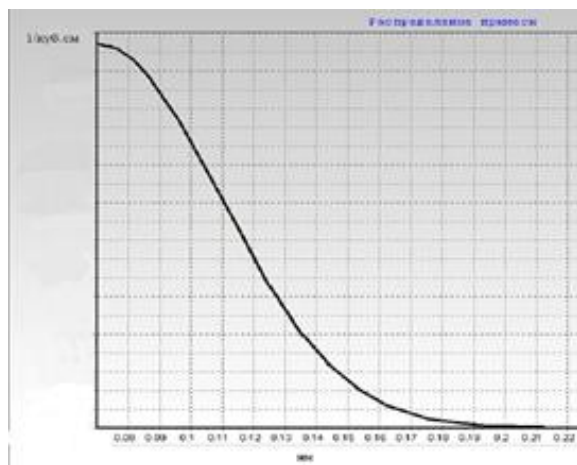
Результаты и их обсуждение

Установлено, что слои Au на GaAs имеют поликристаллическую структуру, характеризу-

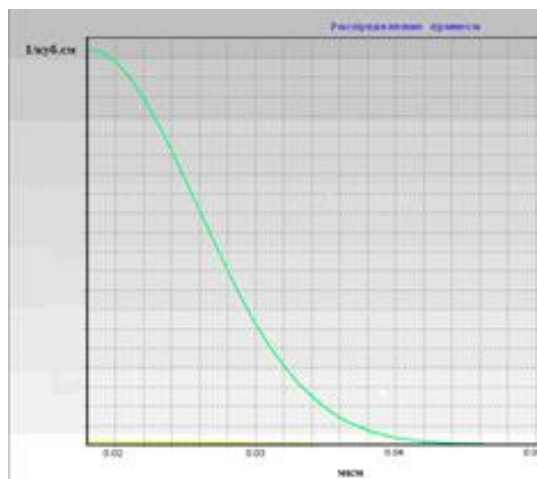
ющуюся большим разбросом в размерах соседних кристаллических зерен, причем зерна являются преимущественно неравноосными. Между крупными зернами ($\sim 2 \div 3,5 \cdot 10^{-4}$ мм²) расположено большое количество мелких зерен различного размера. Структура слоя характеризуется большой степенью неравновесности, при изменении внешних условий проявляется тенденция к разрастанию более крупных зерен за счет мелких [4].

Кратковременный импульсный отжиг в интервале температур 573–773 К с целью уменьшения контактного сопротивления приводит к увеличению размеров зерен в слоях Au, осажденных на GaAs. Быстрое разрастание зе-

рен, стимулом которого является уменьшение свободной энергии системы, можно объяснить высокими скоростями миграции атомов Au в неравновесных слоях в процессе отжига. Кроме того, вблизи фазовой границы Au/GaAs в ряде образцов наблюдается картина «островкового» роста, что возможно при неконтролируемом снижении температуры подложки в начальной стадии процесса напыления до температуры ниже 475 К. Механическая деформация или нагрев во время работы прибора могут вызывать протекание рекристаллизационных процессов в области границы Au/GaAs и ухудшение характеристик контакта.



а



б

Рис. 1. Расчетные концентрационные профили Au в монокристаллической пластине GaAs при осаждении (а) и импульсном отжиге (б).

Качество слоев при МР выше, чем при ТВИ, но микроструктура слоев остается поликристаллической.

Несмотря на то, что условия сопряжения кристаллических решеток в плоскости границы раздела Pt/GaAs (ГЦК/сфалерит) отличаются от условий на границе Ti/GaAs (тетрагональная решетка низкотемпературной модификации титана α -Ti / сфалерит), при одинаковых режимах МР различия в микроструктуре слоев платины и титана на GaAs не выявлено. Таким образом, в исследованном интервале скоростей осаждения (5–15 нм/с) управляющего влияния структуры GaAs на структуру осаждаемых слоев не обнаружено.

Протяженность диффузионных областей у межфазных границ при осаждении пренебрежимо мала, но при импульсном отжиге структуры Ti/GaAs она увеличивается до ~3 нм.

Слои Au напыляли на слои Pt и Ti методом ТВИ при стандартных режимах, слои Pt и Ti формировали методом МР. В системе Au/Ti слои золота имеют поликристаллическую структуру, зерна равноосные, однако характеризуются большим разбросом в размерах. Кратковременный импульсный отжиг в интервале температур 573 – 773 К также приводит к уве-

Слои по толщине достаточно однородные (разброс не превышает 5%). Наблюдается малое количество крупных дефектов неизвестной природы.

На рис. 1 представлены расчетные концентрационные профили Au в монокристаллической пластине GaAs при осаждении и импульсном отжиге. Расчет показывает, что при осаждении размер диффузионной области Au в GaAs не превышает 0,2 нм, но увеличивается до 45 нм при отжиге. При этом следует учесть, что подконтактный слой GaAs сильно легирован ($\sim 5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$).

личению размеров зерен в слоях Au, осажденных на Ti. Установлена температурная зависимость динамики роста зерен в системе Au/Ti при отжиге: поперечный размер зерен в образцах, отожженных при 573 К, составляет 18–23 мкм, а при 723 К – 30–35 мкм.

Крупнозернистая структура слоев Au уменьшает разрешающую способность операций локального жидкостного травления из-за возникающей по границам зерен анизотропии скорости травления. При изучении кинетики травления в системе Au/Ti выявлено резкое (примерно на порядок) увеличение эффективной скорости травления золота в отожженных образцах по сравнению с неотожженными. В отожженных образцах уже через 1,5–2 мин травления появляются области полного удаления золота больших размеров, ярко выражена анизотропия скорости травления различных участков структур, наблюдается большой разброс скоростей травления на образцах, отожженных при разных температурах. Вблизи границы Au/Ti наблюдается большое количество включений второй фазы. Если учесть, что при установленных режимах напыления воспроизводимость толщины осажденных слоев Au составляет не более 5%, наблюдаемую картину

можно объяснить протеканием «реактивной» диффузии. Последняя определяется характером фазовых равновесий в системе Au–Ti [5].

Благодаря высоким скоростям гетеродиффузии, фронт диффузии смещается достаточно далеко от межфазной границы, особенно глубоко Au проникает в Ti по межзеренным границам (до ~50 нм). Согласно диаграмме состояния системы Au–Ti, в слоях золота возможно образование соединений $TiAu_6$, $TiAu_2$, в слоях титана можно ожидать образование соединений Ti_3Au . Из-за малой толщины слоев металлизации, вероятнее всего, в результате диффузии можно ожидать не формирования слоя промежуточного состава, а образование включений второй фазы, возникающих гетерогенно на различных концентраторах напряжений, что и наблюдается экспериментально. Исследование морфологии сколов указывает на возникновение граничной диффузии. Экспериментальные данные по оценке глубины залегания обогащенных титаном слоев (~100 нм) хорошо согласуются с расчетом протяженности диффузионных клиньев в слоях Au (~120 нм).

Pt и Au имеют изоморфные кристаллические решетки (ГЦК), в результате граница Au/Pt более совершенна, чем граница Au/GaAs (ГЦК/сфалерит), причем колебания температуры подложки оказывают меньшее воздействие на формирование слоя золота. Протяжен-

ность области твердого раствора у межфазной границы Au/Pt в случае значительного вклада граничной диффузии может быть велика (до 10 – 12 нм при осаждении, и до ~50 – 60 нм при отжиге), но это отрицательно не сказывается на процессе травления в силу близости физико-химических характеристик контактирующих металлов и характера диаграммы состояния (в системе Au – Pt как уже отмечалось выше, образуется непрерывный ряд твердых растворов [5]).

Выполнено моделирование зависимости механических напряжений в слоях металлизации от размеров зерен и скорости осаждения. Расчет механических напряжений выполняли на основе обработки данных для различных систем металл/полупроводник, осажденных методом ТВИ (пакет Origin 6.0) (рис. 2). Полученные зависимости демонстрирует достаточно высокую степень корреляции структурных и механических характеристик слоев. Экспериментально возможен более сложный характер зависимости механических напряжений от скорости осаждения, связанный с тем, что повышение температуры нагревателя для увеличения скорости испарения в свою очередь вызывает изменение температуры подложки, а следовательно, скорости конденсации и условий формирования микроструктуры слоя. Наличие примесного фона и влияние других технологических факторов может усложнять картину.

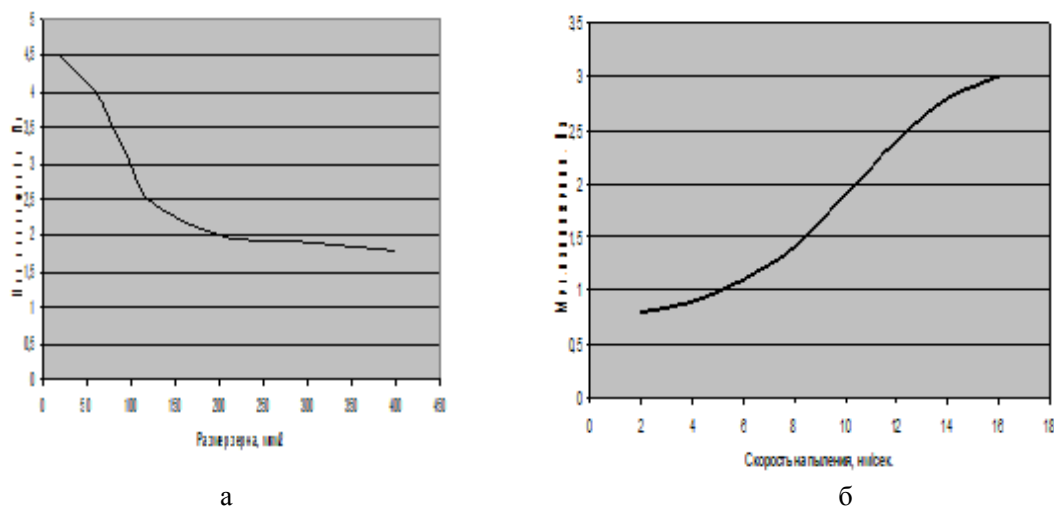


Рис. 2. Зависимость механических напряжений в слоях металлизации от размеров зерен (а) и скорости осаждения (б).

На межфазной границе Pt/Ti качество слоев выше, чем на других границах М/М, структура слоев поликристаллическая с большими, но близкими по размерам, зернами. В исследованном интервале скоростей осаждения (5–15 нм/с) нивелируется влияние структуры нижележащего слоя на структуру осаждаемого слоя. Протяженность диффузионных областей на границе Pt/Ti при незначительном вкладе граничной диффузии мала, но возможность протекания «реактивной» диффузии при продвиже-

нии фронта диффузии будет затруднять процесс жидкостного травления слоев металлизации [5].

На образцах некоторых партий в слоях Ti выявлялись ямки травления эллиптической формы, располагающиеся в слое ориентированно и указывающие на образование специфических дефектов структуры. Это могут быть игольчатые включения, характерные для структуры титана, если в нем присутствует примесь азота, попадание которого в слой возможно при МР.

Для эффективного использования метода химического травления можно заменить слой Ti на слой молибдена или ванадия, которые имеют большую проводимость, отличаются высокой стабильностью, хорошей адгезией к GaAs и легче поддаются химическому травлению.

Заключение

Процесс формирования микроstructures сопровождается развитием в слоях внутренних напряжений и определяет впоследствии такие характеристики, как контактное сопротивление, электропроводимость, адгезионные свойства, влияет на скорость процессов диффузии, про-

текающих в слоях полупроводника. Используя полученные результаты, можно целенаправленно корректировать режимы осаждения и отжига гетероструктур на основе GaAs с различными системами металлизации с целью получения металлических слоев с малыми внутренними напряжениями.

При введении этапа химического травления слоев металлизации в технологический маршрут изготовления полупроводниковых приборов для создания одинаковых и контролируемых условий травления требуется однородность микроstructures металлических слоев, процесс формирования которой можно прогнозировать.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Арбенина В.В., Мармалюк А.А., Арбенин Д.Е., Будкин И.В., Говорков О.И. Травление смесью $\text{HNO}_3 + \text{HCl}$ + глицерин слоев металлизации на гетероструктурах GaAs/ $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ // Неорганические материалы. 2008. Т. 44. № 12. С. 1418–1424.
2. Стрельченко С.С., Лебедев В.В. Соединения A^3B^5 : справочник. М.: Металлургия, 1984. 144 с.
3. Бокштейн Б.С. Диффузия в металлах. М.: Металлургия, 1978. 247 с.
4. Бокштейн Б.С., Копецкий Ч.В., Швиндлерман Л.С. Термодинамика и кинетика границ зерен в металлах. М.: Металлургия, 1986. 223 с.
5. Харсен М., Андерко К. Структуры двойных сплавов: в 2-х т. М.: Металлургия, 1962. Т. 1. 608 с.

ESTIMATION OF DIFFUSION BEHAVIOUR OF METALS USED FOR THE CREATION OF MULTILAYERED CONTACTS TO HETEROSTRUCTURES BASED ON GaAs

V.V. Arbenina^{1,@}, A.S. Kashuba², E.V. Permikina²

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

²«RD&P Center «Orion», Moscow, 111123 Russia

@ Corresponding author e-mail: arbenina@mitht.ru

The formation of the microstructure of metallization layers was investigated, and the calculations of the size of diffusion areas on the interphase boundaries in systems metal (Au, Ti, Pt)/GaAs and metal / metal was executed. The formation of the microstructure is accompanied by development in layers of internal stress. Internal stress in many respects determines the electrical and mechanical characteristics of the metallization layers and the influence of diffusion processes on the rate. Using the obtained results it is possible to choose purposefully the modes of drawing of metal layers and annealing structures in order to obtain systems of metallization with small internal stress and high level conductivity.

Keywords: metallization, interphase boundaries, microstructure, polycrystalline layers, diffusion.

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ТЕРМООБРАБОТКИ МАЛОВОДНЫХ ГИДРОКСИДОВ НИОБИЯ И ТАНТАЛА НА ФАЗОВЫЙ И ГРАНУЛОМЕТРИЧЕСКИЙ СОСТАВЫ ПРОДУКТОВ ТЕРМОЛИЗА

Е.Е. Никишина*, доцент, Е.Н. Лебедева, старший научный сотрудник,

А.И. Львовский, старший научный сотрудник,

Д.В. Дробот, заведующий кафедрой

кафедра Химии и технологии редких и рассеянных элементов,

нано- и композиционных материалов им. К.А. Большакова

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

*Автор для переписки, e-mail: helen_a_nick@mail.ru

В работе представлены результаты исследований физико-химических свойств маловодных гидроксидов ниобия и тантала – предшественников для получения пентаоксидов ниобия и тантала с заданным фазовым и гранулометрическими составами.

Ключевые слова: маловодный гидроксид, пентаоксид, ниобий, тантал, термическое разложение, полиморфные превращения, плотность, размер частиц.

Введение

Получение материалов на основе той или иной фазы является разрешением классической триады «состав – структура – свойство». При этом отклонение от стехиометрии (состав) определяет, в конечном счете, потребительские свойства материала. В 70-х годах прошлого столетия академиком И.В. Тананаевым триада была дополнена четвертой составляющей: «состав – структура – свойство – гранулометрия (дисперсность)». Это дополнение носит принципиальный характер, так как взаимодействия в системе «твердое – твердое» (различные варианты широко распространенных твердофазных методов получения сложноксидных фаз) во многом зависят от дисперсности, следовательно, реакционной способности порошков исходных оксидов. В настоящее время развитием данного направления явился переход к химии наноразмерных материалов.

Получение материалов с заданной дисперсностью (вплоть до наноразмерных) во многих случаях базируется на химии предшественников (прекурсоров), природа которых в значительной мере определяет свойства материалов.

Маловодные гидроксиды (МВГ) ниобия и тантала состава $\text{MO}_{0.5 \pm 2.0}(\text{OH})_{4 \pm 1} \cdot m\text{H}_2\text{O}$ являются перспективными предшественниками в процессе получения M_2O_5 ($\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$) с регулируемым фазовым и гранулометрическим составами. Термин «маловодный гидроксид» относится к фазам переменного состава по отношению к оксо-, гидроксо- и аквагруппировкам, полученным гетерофазным взаимодействием и отличающимся высоким содержанием пентаоксидов в своем составе (свыше 70 масс.% Nb_2O_5 и свыше 80 масс.% Ta_2O_5) [1]. Известное и воспроизводимое распределение частиц M_2O_5 по размерам представляет интерес, в том числе, для аналитических целей, напри-

мер, для анализа природных ниобий- и тантал-содержащих материалов. Эти соображения послужили побудительным мотивом для постановки настоящей работы.

Основная идея исследований состоит в использовании маловодных гидроксидов ниобия и тантала в качестве предшественников для получения пентаоксидов ниобия и тантала заданного фазового и гранулометрического состава.

Экспериментальная часть

Маловодные гидроксиды ниобия и тантала получали взаимодействием пентахлоридов ниобия и тантала с раствором аммиака с концентрацией 6.0–9.5 моль/л [2, 3]. В основе метода лежит гетерофазное взаимодействие, которое, в отличие от традиционных процессов, основанных на гидролизе хлоридов в объеме раствора [4, 5], обеспечивает получение хорошо фильтрующихся осадков с высоким содержанием пентаоксидов (Nb_2O_5 – 73–76 мас.%, Ta_2O_5 – свыше 79–82 мас.%) и малым содержанием хлорид-иона (менее 0.05 мас.%), развитой поверхностью и высокой сорбционной способностью [1, 6].

Маловодный гидроксид ниобия (тантала) состава $\text{MO}_{0.5 \pm 2.0}(\text{OH})_{4 \pm 1} \cdot m\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$) представляет собой рассыпчатый белый порошок.

Содержание металлов в пересчете на M_2O_5 ($\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$) в МВГ ниобия и тантала определяли гравиметрическим методом, содержание хлорид-ионов – аргентометрическим титрованием по методу Фольгарда [7].

Отжиг образцов проводили в камерной электропечи сопротивления ТК-12.1250.Н.1Ф с автоматическим регулятором температуры «Термоматик-Н» (производитель ООО «Термо-керамика-ЧГ», Россия). Погрешность автоматического регулирования при номинальной температуре составляла $\pm 1^\circ\text{C}$.

Идентификацию конечных и промежуточных продуктов проводили методом рентгено-

фазового анализа (РФА) на рентгеновском порошковом дифрактометре Rigaku D/max-C (Cu K α -излучение, Ni-фильтр, Si-монокристалл). Для определения параметров ячейки использовали интервал углов $5 \leq 2\theta \leq 60^\circ$ с шагом сканирования 0.02° . Для каждой модификации пентаоксидов ниобия и тантала выполняли расчет рентгенометрической плотности по формуле [8]:

$$\rho_{\text{рент}} = \frac{M \cdot Z \cdot 1.66}{V}, \quad (1)$$

где M – молекулярная масса, г/моль; Z – число формульных единиц; V – объем элементарной ячейки, $\text{\AA}^3$

Дифференциально-термический анализ образцов проводили на воздухе в интервале температур $20^\circ\text{--}1000^\circ\text{C}$ с использованием платинородиевых термпар. Девиватограммы записывали на девиватографе Q-1500 D (F. Paulik, J. Paulik, L. Erdey; MOM, Венгрия) с одновременной записью четырех кривых: дифференциальной (ДТА), температурной (Т), дифференциально-термогравиметрической (ДТГ) и интегральной кривой изменения массы (ТГ), при скорости нагрева $10^\circ\text{C}/\text{мин}$, используя в качестве стандарта Al_2O_3 . Масса навески составляла 100–300 мг.

Пикнометрическую плотность МВГ ниобия и тантала и продуктов их термолитиза определяли с использованием Ультра термостата марки U10 по методике [9]. Рассчитывали пикнометрическую плотность по формуле:

$$\rho_{\text{п}} = \frac{(m_3 - m_0) \cdot \rho_{\text{ж}}}{(m_1 - m_0) - (m_4 - m_3)}, \quad (2)$$

где $\rho_{\text{п}}$ – пикнометрическая плотность вещества, $\text{г}/\text{см}^3$, 25°C ; m_0 – масса пустого пикнометра, г; m_1 – масса пикнометра с CCl_4 , г; m_3 – масса пикнометра с пробой порошка, г; m_4 – масса пикнометра с пробой порошка и CCl_4 , г; $\rho_{\text{ж}}$ – плотность CCl_4 , $1.5842 \text{ г}/\text{см}^3$, 25°C .

Гранулометрический анализ (расчет функции распределения частиц по размерам) осуществляли на лазерном анализаторе серии LS фирмы Beckman Coulter для сухих порошков маловодных гидроксидов ниобия и тантала и продуктов их термолитиза. Для измерения размера частиц от 0.4 до 2000 мкм дифракционным методом в приборах серии LS используется лазерный свет с длиной волны 780 нм.

Сканирующий электронный микроскоп высокого разрешения Supra 50 VP (LEO, Германия, 2003) с системой микроанализа INCA Energy+ Oxford. Параметры: ускоряющее напряжение 100 В – 30 кВ (катод с полевой эмиссией), макс. увеличение до $\times 900000$, вакуумный режим с переменным давлением от 2 до 133 Па,

ускоряющее напряжение от 0.1 до 30 кВ, разрешение EDX-детектора 129 эВ на линии K α (Mn), скорость счета до 100000 имп./с.

Результаты и их обсуждение

Специфичность свойств маловодных гидроксидов ниобия и тантала проявляется при исследовании их термических превращений. Термолитиз изучали в интервале температур $20\text{--}1000^\circ\text{C}$. На рис. 1 представлены результаты дифференциально-термического анализа.

Потере основной массы воды (21.8 мас.% H_2O в случае МВГ ниобия и 17.4 мас.% H_2O – тантала), которая завершается к 260°C у маловодного гидроксида ниобия и к 240°C – у маловодного гидроксида тантала, соответствует эндотермический эффект на кривых ДТА. Образующиеся фазы остаются аморфными.

На кривой ДТА маловодного гидроксида ниобия наблюдается один экзоэффект при 580°C (рис. 1-1), отвечающий переходу аморфной гидратированной фазы состава $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot 0.7\text{H}_2\text{O}$ в кристаллический пентаоксид Nb_2O_5 . Вплоть до 710°C образцы маловодного гидроксида тантала остаются рентгеноаморфными, затем происходит переход аморфной гидратированной фазы состава $\text{Ta}_2\text{O}_5 \cdot 0.3\text{H}_2\text{O}$ в кристаллическое состояние с образованием пентаоксида тантала Ta_2O_5 . Этому переходу отвечает экзоэффект на кривой ДТА (рис. 1-2). Проведенные исследования показали, что варьирование содержания пентаоксидов ниобия и тантала в маловодных гидроксидах (Nb_2O_5 – 73–76 масс.%, Ta_2O_5 – 79–82 мас.%) не оказывает влияния на температуру кристаллизации ($580 \pm 5^\circ\text{C}$ для МВГ ниобия и $710 \pm 5^\circ\text{C}$ для МВГ тантала), происходит лишь уширение эндотермических эффектов, отвечающих процессу дегидратации.

Для идентификации полученных модификаций пентаоксидов ниобия и тантала проведено рентгенофазовое исследование образцов маловодных гидроксидов ниобия и тантала и продуктов их термолитиза. Маловодные гидроксиды подвергали изотермическому отжигу в течение 10 ч при температурах экзоэффектов (580°C – в случае МВГ ниобия и 710°C – в случае МВГ тантала), а также при 700, 750, 800, 850, 900, 950 и 1000°C . Рентгенофазовый анализ продуктов термической обработки маловодного гидроксида ниобия показал, что при температуре экзоэффекта (580°C) наблюдается образование ТТ(δ)-модификации Nb_2O_5 . Дальнейшая термическая обработка приводит к появлению Т(γ)- Nb_2O_5 при 750°C и Н(α)- Nb_2O_5 при 900°C . На рис. 2 и 3 представлены дифрактограммы продуктов термической обработки маловодных гидроксидов ниобия и тантала.

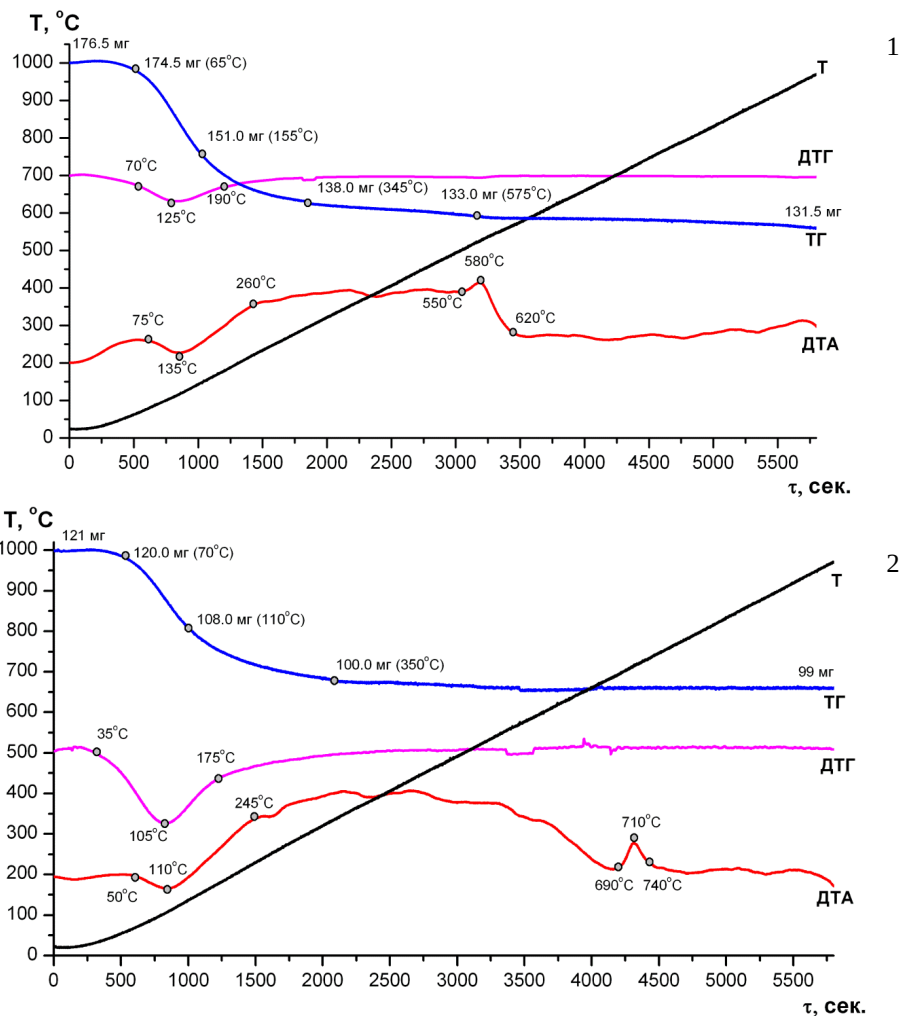


Рис. 1. Термограммы нагрева маловодных гидроксидов: 1 – ниобия (содержание Nb₂O₅ – 75.4 мас.%); 2 – тантала (содержание Ta₂O₅ – 81.8 мас.%).

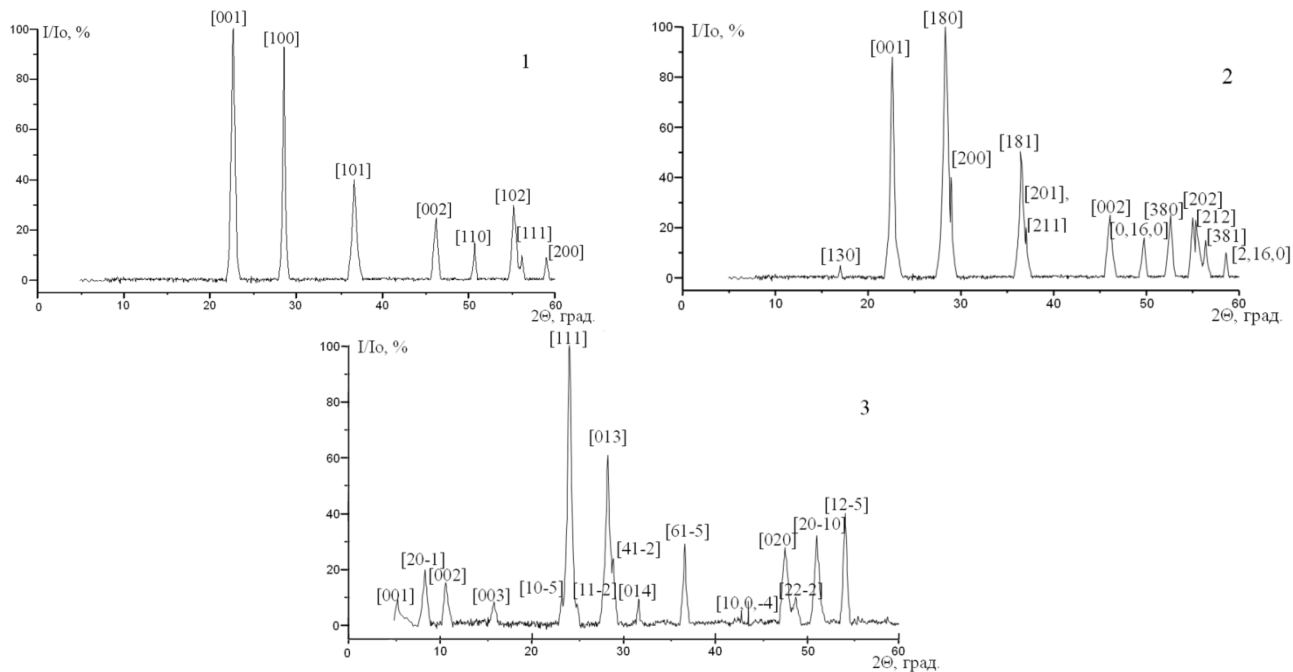


Рис. 2. Дифрактограммы продуктов прокаливании маловодного гидроксида ниобия при: 1 – 580°C; 2 – 750°C; 3 – 900°C.

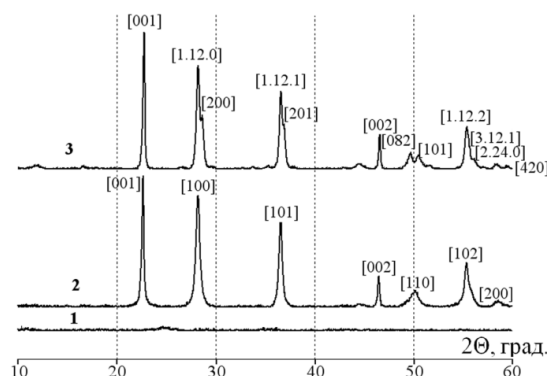


Рис. 3. Дифрактограммы продуктов прокаливания маловодного гидроксида тантала при: 1 – 600°C; 2 – 710°C; 3 – 900°C.

Как отмечалось выше, рентгенофазовый анализ показал, что вплоть до 710°C маловодный гидроксид тантала является рентгеноаморфным (рис. 3–1). При 710°C образуется ТТ(δ)–модификация пентаоксида тантала, которая при дальнейшем увеличении температуры до 900°C переходит в Т(γ)–модификацию Ta₂O₅. Следует отметить, что в условиях эксперимента методом ДТА–ДТГ (рис. 1) не удалось зафиксировать эффекты,

отвечающие переходам ТТ(δ)–Nb₂O₅→Т(γ)–Nb₂O₅, Т(γ)–Nb₂O₅→Н(α)–Nb₂O₅ и ТТ(δ)–Ta₂O₅→Т(γ)–Ta₂O₅. Это может быть связано с малой величиной теплоты полиморфного превращения.

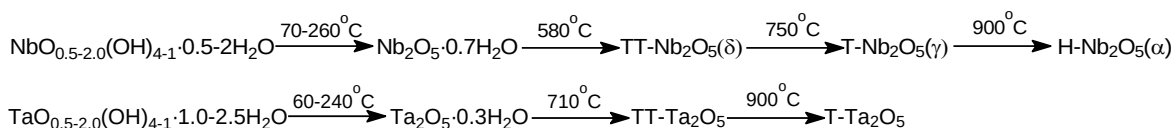
Для каждой модификации пентаоксидов ниобия и тантала рассчитаны параметры элементарных ячеек, представленные в табл. 1. Кроме того, в таблице представлены значения рентгенометрической плотности каждого пентаоксида.

Таблица 1. Параметры элементарной ячейки продуктов термической обработки маловодных гидроксидов ниобия и тантала [6]

Температура обработки, °C	Модификация, сингония	Параметры решетки, нм	ρ _{рентг} , г/см ³
Маловодный гидроксид ниобия			
580	δ (ТТ), гексагональная	a=0.361(1) нм, c=0.393(2) нм; V=0.044 нм ³	5.01
750	γ (Т), ромбическая	a=0.610(2) нм, b=2.94(2) нм, c=0.393(2) нм; V=0.705 нм ³	5.01
900	α (Н), моноклинная	a=2.12(2) нм, b=0.383(3) нм, c=1.94(1) нм, β=120.1(2)°; V=1.36 нм ³	4.54
Маловодный гидроксид тантала			
710	ТТ, гексагональная	a=0.364(1) нм, c=0.390(2) нм; V=0.045 нм ³	8.15
900	Т, ромбическая	a=4.40(1) нм, b=0.389(1) нм, c=0.621(2) нм; V=1.06 нм ³	7.61

Совокупность результатов методов ДТА и РФА позволила предложить схемы термичес-

кого разложения маловодных гидроксидов ниобия и тантала:



Определение пикнометрической плотности проводили для МВГ ниобия и тантала и продуктов их термического разложения в интервале температур 300–950°C. На рис. 4 представлена зависимость пикнометрической плотности продуктов термической обработки маловодных гидроксидов ниобия и тантала от температуры.

Вплоть до 800°C наблюдается монотонное увеличение плотности порошков, причем плот-

ность порошков маловодного гидроксида ниобия и продуктов его термолитиза меньше по сравнению с танталом. Так как величина плотности является обратной величиной пористости вещества, следовательно, маловодный гидроксид ниобия является более пористым, что характеризует его более высокую сорбционную способность. Это подтверждается результатами исследований сорбционных свойств маловодных гидроксидов ниобия и тантала [6].

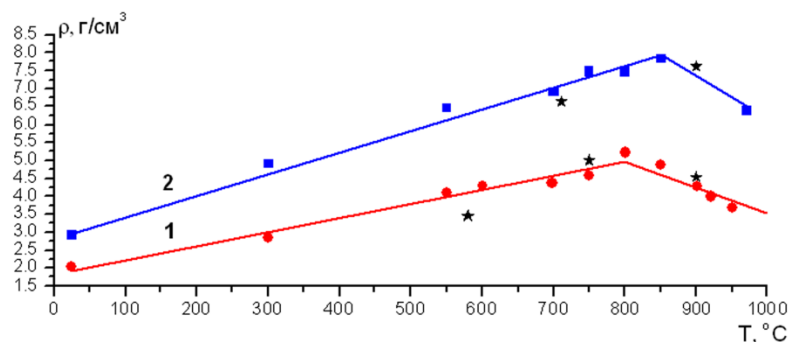


Рис. 4. Зависимость пикнометрической плотности продуктов термической обработки маловодных гидроксидов ниобия (1) и тантала (2) от температуры («звездочкой» обозначены значения рентгенометрической плотности пентаоксидов ниобия и тантала).

Выше 800°C наблюдается резкое уменьшение плотности пентаоксидов ниобия и тантала. Возможно, это связано с полиморфными превращениями пентаоксидов. Образуются высокотемпературные модификации пентаоксидов, имеющие кристаллические решетки большого объема (см. табл. 1), что подтверждается данными по расчету рентгенометрической плотности.

Исследование порошков маловодных гидроксидов ниобия и тантала и продуктов термолиза методом электронной микроскопии показало наличие слоистой структуры у образцов (рис. 5).

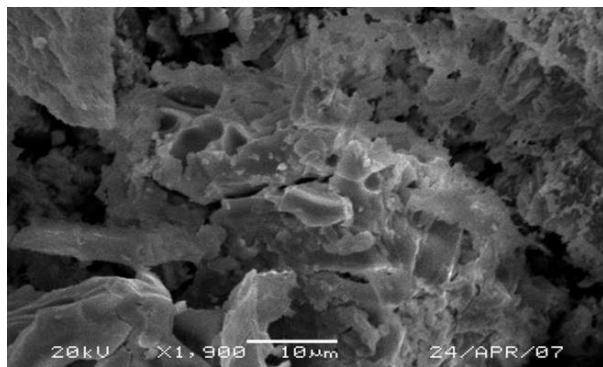


Рис. 5. Пентаоксид тантала, полученный при термической обработке маловодного гидроксида тантала при $T=900^{\circ}\text{C}$ (увеличенный фрагмент).

Исследовано влияние термической обработки на размер частиц МВГ ниобия и тантала и продуктов их термического разложения в интервале температур 150–900°C (табл. 2).

Из приведенных данных видно, что при температуре отжига 150°C количество мелких частиц маловодного гидроксида ниобия размером от 0.5 до 2.0 мкм составляет ~96%, а для диапазона от 2.0 до 4.0 мкм – 3.2%. На долю более крупных частиц приходится 0.87%. Увеличение температуры отжига МВГ ниобия приводит к укрупнению частиц. Это связано с процессом агрегации частиц. Для МВГ тантала наибольший процент содержания – 96% – приходится на долю частиц с размером от 0.5 до 2.0 мкм. Крупная фракция (от 4.0 до 10 мкм) составляет ~0.85%. С увеличением температуры

отжига маловодного гидроксида тантала доля частиц размером от 0.5 до 2.0 мкм практически не изменяется и остается в интервале 83–90%. Кроме того, наблюдается некоторое увеличение доли частиц размером от 2.0 до 4.0 мкм.

Таблица 2. Содержание частиц (% от общего числа частиц) по фракциям продуктов термического разложения МВГ ниобия и тантала

T, °C	Содержание частиц (% от общего числа частиц) по фракциям		
	0.5÷2.0 мкм	2.0÷4.0 мкм	4.0÷10 мкм
Маловодный гидроксид ниобия			
150	95.9	3.23	0.78
200	89.2	7.81	2.64
350	83.3	12.4	3.90
600	82.6	13.1	3.80
690	77.7	18.0	4.02
750	72.4	22.0	5.20
800	57.6	33.0	8.84
850	44.0	42.3	13.0
900	32.2	47.8	18.5
Маловодный гидроксид тантала			
150	95.8	3.35	0.80
200	85.4	10.9	3.38
350	87.4	9.67	2.63
600	88.6	9.42	1.80
690	85.6	11.1	2.96
800	86.3	11.1	2.39
850	86.2	11.1	2.54
900	83.8	13.1	2.93

Аморфные фазы маловодных гидроксидов ниобия и тантала, отожженные при 150°C, можно считать относительно монодисперсными, ~ 96% приходится на частицы размером 0.5–2.0 мкм.

Выводы

1. Гетерофазным методом получены маловодные гидроксиды ниобия и тантала $\text{MO}_{0.5-2.0}(\text{OH})_{1-4} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($M=\text{Nb, Ta}$) с высоким содержанием пентаоксидов (Nb_2O_5 – 75.4 мас.%, Ta_2O_5 – 81.8 мас.%).

2. С использованием комплекса методов (ХА, РФА, ДТА–ДТГ, сканирующей электронной микроскопии) исследованы физико-химические свойства маловодных гидроксидов ниобия и тантала и продуктов их термолиза.

Предложена схема термического разложения маловодных гидроксидов ниобия и тантала. Проведен расчет рентгенометрической плотности порошков пентаоксидов ниобия и тантала. Определена пикнометрическая плотность МВГ ниобия и тантала и продуктов их термического разложения. Установлено наличие слоистой структуры у образцов маловодных гидроксидов ниобия и тантала и продуктов их термолитиза.

3. Показано, что аморфные фазы МВГ ниобия и тантала, отожженные при 150°C,

можно считать относительно монодисперсными, так как ~96% приходится на частицы размером 0.5–2.0 мкм. Увеличение температуры отжига приводит к агрегации частиц. Для пентаоксида ниобия более выражено присутствие фракции в интервале от 1.0 до 4.0 мкм, в случае пентаоксида тантала – преобладают частицы размера от 0.5 до 2.0 мкм.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 12-03-00699).

ЛИТЕРАТУРА:

1. Никишина Е.Е., Дробот Д.В., Лебедева Е.Н. Химия и технология ниобия и тантала. Простые и сложные оксиды. М.: Изд-во МИТХТ, 2013. 178 с.
2. Дробот Д.В., Лебедева Е.Н., Коровин С.С., Никишина Е.Е. Способ получения гидроксида ниобия: пат. 2155160 Рос. Федерация. № 99113240/12; заявл. 17.06.1999; опубл. 27.08.2000, Бюл. № 7. 4 с.
3. Дробот Д.В., Лебедева Е.Н., Коровин С.С., Никишина Е.Е. Способ получения гидроксида ниобия: пат. 2155160 Рос. Федерация. № 99113240/12; заявл. 17.06.1999; опубл. 27.08.2000, Бюл. № 7. 4 с.
4. Дробот Д. В., Чуб А. В., Крохин В. А., Мальцев Н. А. Проблемы применения хлорных методов в металлургии редких металлов. М.: Металлургия. 1991. 190 с.
5. Сахаров В.В., Коровкина Н.Б., Муравлев Ю.Б., Коршунов Б.Г. Исследование состава аморфных продуктов гидролиза кристаллического пентахлорида ниобия // Журн. неорган. химии. 1981. Т. 26. № 6. С. 1493–1500. Дробот Д.В., Лебедева Е.Н., Коровин С.С., Никишина Е.Е. Способ получения гидроксида ниобия: пат. 2155160 Рос. Федерация. № 99113240/12; заявл. 17.06.1999; опубл. 27.08.2000, Бюл. № 7. 4 с.
6. Nikishina E.E., Lebedeva E.N., Drobot D.V. Niobium- and tantalum-containing oxide materials: synthesis, properties, and application // Inorganic Materials. 2012. V. 48. № 13. P. 1243–1260. Никишина Е.Е., Лебедева Е.Н., Дробот Д.В. Способ получения гидроксида тантала: пат. 2314258 Рос. Федерация. № 2006118931/15; заявл. 31.05.2006; опубл. 10.01.2008, Бюл. № 1. 4 с.
7. Климова В.А. Основные микрометоды анализа органических соединений. М.: Мир, 1975. 118 с.
8. Шаскольская М.П. Кристаллография. М.: Высшая школа, 1984. 386 с.
9. ISO 8130 – 3:1992. Coating powders; part 3: determination of density by liquid displacement pycnometer. ISO: Geneva, 1992. 8 p.

THE INFLUENCE OF CONDITIONS OF THERMAL TREATMENT OF NIOBIUM AND TANTALUM LOW HYDRATED HYDROXIDES ON THE PHASE AND GRANULOMETRIC COMPOSITIONS OF THERMOLYSIS PRODUCTS

E.E. Nikishina[@], E.N. Lebedeva, A.I. Lvovsky, D.V. Drobot

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

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

The work presents the results of investigations of physico-chemical properties of low hydrated hydroxides of niobium and tantalum – precursors for obtaining niobium and tantalum pentoxides with ordered phase and granulometric compositions.

Keywords: low hydrated hydroxide, pentoxide, niobium, tantalum, thermal decomposition, polymorphous transformations, density, grain size.

ВЗАИМОСВЯЗЬ ХИМИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ УСКОРИТЕЛЕЙ ТИАЗОЛОВОГО РЯДА С ВУЛКАНИЗАЦИОННЫМИ СВОЙСТВАМИ ЭЛАСТОМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ

Ю.А. Глебова^{1,*}, аспирант, А.В. Крылов², доцент, В.В. Егорова², аспирант, В.А. Шершнева¹, профессор, С.В. Резниченко¹, заведующий кафедрой, Ю.И. Лякин¹, старший научный сотрудник

¹кафедра Химии и физики полимеров и полимерных материалов им. Б.А. Догадкина,

²кафедра Физической химии им. Я.К. Сыркина,

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

*Автор для переписки, e-mail: glebova88@gmail.com

Проведен квантово-химический расчет структурных формул органических ускорителей серной вулканизации тиазолового ряда. Определены длины и углы связей, а также рассчитаны заряды атомов. Установлена взаимосвязь между электроотрицательностью атома азота, длиной связи S–N и реометрическими свойствами серных вулканизатов с шунгитом и оксидом цинка в качестве активаторов.

Ключевые слова: ускорители вулканизации, структурные формулы, реометрические свойства, серная вулканизация, активаторы вулканизации, шунгит.

Введение

При серно-ускорительной вулканизации углеводородных эластомеров важную роль играют активаторы, ускорители, сера. В литературе описаны разные представления о механизме образования серных поперечных связей из этих компонентов. По одним представлениям, суммированных Кораном [1], реакции сшивания могут протекать в отсутствие активаторов с образованием промежуточных мономерных и полимерных полисульфидов, которые затем превращаются в поперечные связи. Однако эти реакции идут неполно и медленно. В присутствии солей цинка как обычных активаторов скорость реакций сшивания увеличивается за счет изменения их направления. Шершневым В.А. и сотрудниками было предложено объяснение роли активаторов (ZnO, CdO, PbO, HgO) в связи с их адсорбционной и хемосорбционной активностью [2,3]. Это было подтверждено предварительной модификацией эластомера серой и ускорителями, когда получаемые (без активатора) растворимые продукты этих реакций с каучуком прогревали с активатором (ZnO, CdO).

В результате образовывалась сетка поперечных связей с характерным комплексом свойств вулканизата, что прямо указывало на роль адсорбции модифицированных участков и молекул каучука на оксидах металлов. [4]

Важными параметрами вулканизации являются сопротивление подвулканизации и скорость сшивания в главном периоде. Ускорители сульфенамидного типа в этом плане представляют отдельный интерес, так как для них характерно наличие выраженного индукционного периода, обеспечивающего образование таких промежуточных полисульфидов и в итоге более качественную структуру сетки в образу-

ющемся вулканизате. Разные величины индукционного периода без объяснения показаны для некоторых сульфенамидов (СА) [5]. Отдельные данные по влиянию основности амина, из которого был получен сульфенамид, не дают полной картины всего процесса вулканизации [6]. Результаты квантово-химических расчетов по определению нуклеофильности ускорителей представлены избирательно для ускорителей тиазолового ряда [7]. В этом смысле представляет интерес оценить влияние заместителей при атоме азота на полярность связи C–S сульфенамидов. Ранее похожие сведения были получены для оценки связи строения молекул комплексных модификаторов с их модифицирующей активностью [8].

В настоящей работе для оценки полярности связи C–S сульфенамидов (заряды на атомах, длин связей) были проведены квантово-химические расчеты как исходного для всех ускорителей меркаптобензотиазола (МБТ), его дисульфида (ДБТД), так и четырех сульфенамидов (СА) с различным строением заместителей при атоме азота (табл. 1). В качестве азотсодержащих заместителей использовали циклогексиламин, трет-бутиламин, дициклогексиламин и морфолин.

Объекты и методы исследования

В работе изучали влияние шунгита, как активатора процесса образования трехмерных структур, на свойства вулканизатов на основе растворного бутадиен-стирольного каучука. Рецептуры резиновых смесей представлены в табл. 2. Резиновые смеси изготавливались в лабораторном резиносмесителе объемом 100 см³ по двухстадийному режиму смешения. Вулканизация резиновых смесей проводилась в прессе с электрическим индукционным обогревом при температуре 160°C.

Таблица 1. Результаты расчетов химической структуры

Название ускорителя (сокращенное наименование)	МБТ и его производные, результаты расчетов
Меркаптобензо- тиазол (МБТ)	
Дибензотиазолил- дисульфид (ДБТД)	
N-Циклогексил- 2-бензотиазолил- сульфенамид (СА-Ц)	
N-трет-Бутил- 2-бензотиазолил- сульфенамид (СА-Т)	
2-(Морфолинтио)- бензтиазол (СА-М)	
N,N-Циклогексил- 2-бензотиазолил- сульфенамид (СА-ДЦ)	

Таблица 2. Рецептуры вулканизатов. Физико-механические, реометрические свойства

№ композиции	Рецептуры резиновых смесей (состав в мас.ч.)					
	1	2	3	4	5	6
ДССК-2560	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
Стеариновая кислота	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
Оксид цинка	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
Шунгит	-	-	-	-	-	-
МБТ	1.1	-	-	-	-	-
ДБТД	-	2.1	-	-	-	-
СА-Ц	-	-	1.5	-	-	-
СА-Т	-	-	-	1.7	-	-
СА-М	-	-	-	-	1.6	-
СА-ДЦ	-	-	-	-	-	2.2
Сера	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8
Показатель	Результаты испытаний [#]					
Time, 10% cure	7.8	17.4	18.8	24.2	32.8	28.1
Time, 90% cure	57.6	56.6	30.2	40.7	60.1	82.9
M _{max} , $\mu\text{H}\cdot\text{м}$	57	65	63	65	63	64
Скорость вулканизации, $\mu\text{H}\cdot\text{м}/\text{мин}$	2.0	1.6	10.0	6.7	3.6	1.4
Разрывн. прочн., МПа	3.0	2.2	2.8	3.2	3.4	3.4
Относит. удл., %	400	350	380	300	400	350
Плотность сетки, 1/Q	0.40	0.50	0.25	0.27	0.30	0.27
№ композиции ^{##}	7	8	9	10	11	12
Показатель	Результаты испытаний [#]					
Time, 10% cure	8.52	5.65	9.34	10.63	16.18	18.24
Time, 90% cure	68.7	29.6	17.0	21.6	35.3	58.5
M _{max} , $\text{дин}\cdot\text{м}$	6.8	7.7	7.1	7.1	7.4	7.7
Скорость вулканизации, $\mu\text{H}\cdot\text{м}/\text{мин}$	0.11	0.50	3.00	1.00	0.67	0.29
Разрывн. прочн., МПа	4.9	5.0	4.5	4.8	4.2	3.8
Относит. удл., %	400	340	380	400	350	250
Плотность сетки, 1/Q	0.27	0.31	0.30	0.31	0.28	0.30

[#]Испытания проведены при участии Турутиной А.И.^{##}Рецептуры композиций № 7–12 соответствуют составам композиций № 1–6, но вместо ZnO (3 мас.ч.) использованы ZnO (1 мас.ч.) и шунгит (10 мас.ч.).

Таблица 3. Результаты квантово-химического расчета ускорителей тиазолового ряда

Показатель	МБТ	ДБТД	СА-Ц	СА-Т	СА-М	СА-ДЦ
Длина связи (C*–S*), Å	1.77	1.76	1.77	1.78	1.79	1.77
	R–H	R–S		R–N		
Длина связи (S*–R), Å	1.35	2.13	1.71	1.71	1.69	1.69
Заряд на атоме C*, а.е.	-0.07	-0.10	-0.07	-0.08	-0.08	-0.08
Заряд на атоме S*, а.е.	+0.16	+0.17	+0.28	+0.28	+0.29	+0.31
Заряд на атоме N*, а.е.	-	-	-0.31	-0.32	-0.49	-0.56

Исследование кинетики вулканизации резиновых смесей осуществляли путем интерпретации реометрических кривых, полученный на анализаторе технологического процесса RPA2000.

Физико-механические испытания вулканизатов на основе ДССК-2560 проводились на универсальной разрывной машине «Instron» при скорости деформирования 500 мм/мин. Были определены следующие характеристики резин: напряжение при заданном удлинении, условная

прочность при растяжении, относительное удлинение при разрыве.

Квантово-химический расчет исходных реагентов проводился методом DFT (B3LYP), с базисом 6-31G*. Оптимизация геометрии выполнена без ограничения на симметрию молекулы и с использованием аналитических градиентов. Характер найденных стационарных точек состояний определен на основе аналитического расчета вторых производных энергии по координатам.

Результаты и их обсуждение

Как видно из полученных данных (табл. 1, 3 и рис. 1), результаты квантово-химических расчетов молекул ускорителей хорошо согласуются с реометрическими данными вулканизации растворного бутадиен-стирольного каучука (ДССК-2560) (табл. 2), эмульсионного бутадиен-стирольного каучука (СКМС-30-АРК) (рис. 2), с величинами индукционного периода, временем достижения оптимума и скоростью вулканизации в главном периоде.

Учитывая роль адсорбционных факторов в образовании сетки поперечных связей в системах сера + ускоритель + активатор, нами были использованы в качестве активаторов ZnO и шунгит [9–11]. Исследованы ненаполненные вулканизаты на основе растворного бутадиен-стирольного каучука, состав которых приведен в табл. 2 с одним оксидом цинка и комбинацией оксида цинка и шунгита в качестве активаторов. Была выбрана ползуэффективная вулканизирующая группа, количество ускорителей для каждой смеси было рассчитано эквимолярно 1.5 мас.ч. СА-Т. Скорость вулканизации рассчитывалась по наклону прямолинейного участка, проведенного по касательной к участку прямой в главном периоде реометрической кривой. Для композиций с оксидом цинка как активатором она была заметно меньше с ускорителями МБТ и ДБТД, а в ряду СА увеличивалась СА-ДЦ < СА-М < СА-Т < СА-Ц (табл. 2), это связано со скоростью образования полимерных полисульфидов и превращением их в поперечные химические связи. Время подвулканизации, а следовательно, и склонность к адсорбции и хемосорбции ускорителей на поверхности активатора (табл. 2 композиции № 1–6), возрастало в ряду: МБТ < ДБТД < СА-Ц < СА-Т < СА-ДЦ < СА-М. Время достижения оптимума вулканизации изменялось в ряду СА-Ц < СА-Т < СА-М < МБТ, ДБТД < СА-ДЦ. При сравнении этих данных с индукционным периодом вулканизатов, можно сказать, что с ускорителем МБТ (табл. 2, композиция 1) реакция распада ускорителя на активаторе начинается интенсивнее, чем с ДБТД и СА, но превращение промежуточных сульфидных подвесков с ускорителем, серой и каучуком в поперечные связи протекает гораздо быстрее с СА. Об этом говорит большая плотность сетки химических связей с МБТ и ДБТД в качестве ускорителей (табл. 2).

При сопоставлении этих данных с результатами квантово-химического расчета можно отметить, что структура бензотиазольной части и длина связи S^*-S^* остается постоянной при переходе от МБТ к другим ускорителям (табл. 3). При этом заряд на атоме S^* максимальный в ДБТД. Длина связи S^*-R^* изменяется в ряду ускорителей ДБТД > СА-Ц > СА-Т > СА-М > СА-ДЦ > МБТ (табл. 3). При этом величина индук-

ционного периода начинает расти в присутствии заместителя у атома серы (S^*) отличного от водорода, начиная с ДБТД.

В этом ряду последовательность по изменению времени подвулканизации, оптимума вулканизации и скорости сшивания в главном периоде хорошо согласуется с данными теоретических расчетов по зарядам атома (N^*) и серы (S^*). Рост величины отрицательного заряда на атоме азота при повышении заряда атома серы, т.е. повышение полярности связи S^*-N^* приводит к росту величины индукционного периода. Но следует выделить СА-М и вулканизат его содержащий (табл. 2, композиция 5), в этом случае величина индукционного периода оказывается незначительно выше вулканизата с СА-ДЦ (табл. 2, композиция 6), несмотря на более низкое значение электроотрицательности атома азота СА-М. Это можно связать с высокой хемосорбционной активностью поверхности оксида цинка по отношению к морфолиновым производным, о которых упоминалось ранее [4]. Величина максимального крутящего момента вулканизационных кривых отличается мало, лишь с МБТ в качестве ускорителя ее значение немного меньше (табл. 2 композиция № 1). По величинам обратной степени равновесного набухания вулканизатов с СА плотность сетки в оптимуме всех вулканизатов мало различается и близки также физико-механические свойства вулканизатов (табл. 2, композиции № 1–6). У композиций с одним шунгитом как активатором скорость вулканизации была ниже, вследствие отсутствия хемосорбции молекул ускорителя и модифицированных ускорителем подвесков каучука в отличие от ZnO. Поэтому в состав смеси с шунгитом была добавлена 1 мас.ч. оксида цинка. При этом скорость вулканизации в главном периоде увеличивалась со всеми ускорителями, кроме МБТ. Это свидетельствует о большей адсорбции МБТ на поверхности шунгита. Последовательность по скорости вулканизации в ряду СА не изменялась: СА-ДЦ < СА-М < СА-Т < СА-Ц. Величина индукционного периода росла в ряду сульфенамидов: СА-Ц < СА-Т < СА-М < СА-ДЦ, при этом само время подвулканизации в целом снижалось, как с СА, так и с ДБТД, по сравнению с вулканизатами с оксидом цинка. Это говорит и о меньшей адсорбции ускорителей, кроме МБТ, на поверхности шунгита. Таким образом, величина индукционного периода, скорость и время достижения оптимума, также как и с оксидом цинка, соотносится с зарядовым состоянием атома азота (N^*) (табл. 3) у соответствующего ускорителя: чем больше величина отрицательного заряда на атоме (N^*) или полярность связи S^*-N^* , тем больше время подвулканизации и время достижения оптимума, ниже скорость в главном периоде. Сходные результаты получены при вулканизации

аналогичных составов на основе БСК эмульсионной полимеризации.

Известно, что индукционный период может быть откорректирован введением дополнительных ингибиторов подвулканизации. N-циклогексилтиофталимид (ЦТФ), который также имеет в молекуле связь S^*-N^* , является наиболее распространенным замедлителем подвулканизации. Квантово-химический расчет молекулы N-циклогексилтиофталимида (рис. 1) показывает, что по сравнению с СА (табл. 1) ЦТФ имеет более электроотрицательный атом азота ($N^* -0.67$) при меньшем заряде атома серы ($S^* +0.27$), что и объясняет больший индукционный период при совместном его действии с другими ускорителями.

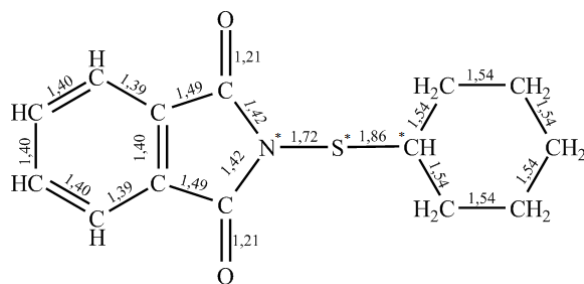


Рис. 1. Структурная формула N-циклогексилтиофталимида (ЦТФ).

В его присутствии образуются устойчивые полисульфиды, которые становятся активными после более длительного прогрева эластомерной композиции. В вулканизатах на основе СКМС-30-АРК ввод ЦТФ влияет на длину индукционного периода, но наблюдается снижение скорости вулканизации в главном периоде (рис. 2).

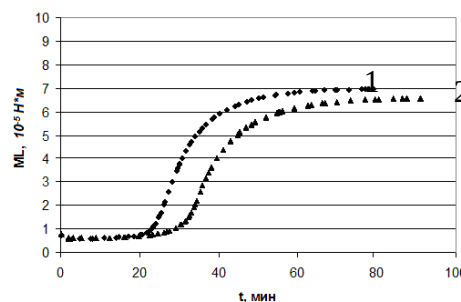


Рис. 2. Вулкаметрические характеристики процесса сшивания СКМС-30-АРК.

Стеариновая кислота 1 мас.ч., оксид цинка 5 мас.ч., СА-Т 1.2 мас.ч., сера 1.8 мас.ч., (1 – без ЦТФ мас.ч., скорость вулканизации $\mu\text{Н} \cdot \text{м}/\text{мин}$ 4.1; 2 – ЦТФ 0.3 мас.ч., скорость вулканизации $\mu\text{Н} \cdot \text{м}/\text{мин}$ 3.6)

Заключение

Основные показатели параметров вулканизации коррелируют с величинами заряда на атома азота (N^*) и длиной связи S^*-N^* , которая определяется природой заместителя при нем в молекулах ускорителей класса сульфенамидов.

С повышением величины отрицательного заряда на атоме азота при меньшей длине S^*-N^* , наблюдается увеличение индукционного периода при меньшей скорости в главном периоде. Это может быть связано с большей хемосорбцией ускорителей на поверхности активатора и замедлением формирования сетчатой структуры вулканизата. Также было показано, что в присутствии одного шунгита как активатора вулканизация проходит менее эффективно вследствие только физической адсорбции ускорителей и серы на его поверхности. Сочетание оксида в количестве 1 мас. ч. в смеси с шунгитом приводит к увеличению индукционного периода и скорости вулканизации в главном периоде.

Результаты были получены в рамках Государственного задания Минобрнауки Российской Федерации.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Коран О.Дж. Каучук и резина. Наука и технология. Гл. 7. / под ред. Дж. Марка, Б. Эрмана, Ф. Эйрича: пер. с англ. / под ред. А.А. Берлина, Ю.Л. Морозова. Долгопрудный: Интеллект, 2011. С. 329–344.
2. Манько Е.Н., Шершнева В.А., Догадкин Б.А. Вулканизация тиурамом в присутствии различных окислов металлов // Коллоидный журнал. 1971. Т. 33. № 4. С. 562–567.
3. Shershnnev V.A. Vulcanization of polydiene and other hydrocarbon elastomers // Rub. Chem. Technol. 1982. V. 55. № 3. P. 543–551.
4. Юловская В.Д., Шершнева В.А., Шуманов Л.А., Зайнулина Н.М. Влияние окислов металлов на сшивание каучука, модифицированного бензотиазольными и дитиодиморфолиновыми ускорителями вулканизации // Высокомолекулярные соединения. 1977. Серия А. Т. 19. № 8. С. 1795–1800.
5. Технология резины: рецептуростроение и испытания / под ред. Дж.С. Дика: пер. с англ. / под ред. В.А. Шершнева. СПб: Научные основы и технологии, 2010. С. 458–472.
6. Рожерс Б., Ведделл У. Каучук и резина. Наука и технология. Гл. 9. / под ред. Дж. Марка, Б. Эрмана, Ф. Эйрича: пер. с англ. / под ред. А.А. Берлина, Ю.Л. Морозова. Долгопрудный: Интеллект, 2011. С. 342–451.
7. Мухутдинов А.А., Нелюбин А.А., Ильясов Р.С., Ищенко Г.М., Зеленова В.Н. Экологические аспекты модификации ингредиентов и технологии производства шин. Казань: Фэн, 1999. 399 с.
8. Логвинова М.Я., Сахарова Е.В., Крылов А.В., Потапов Е.Э., Каблов В.Ф., Инжинова Л.М.,

Хлебов Г.А. Изучение взаимосвязи между структурой и модифицирующей активностью в резинах молекулярных комплексов резорцина и азотсодержащих гетероциклических соединений // Каучук и резина. 2012. № 3. С. 28–32.

9. Астахова Е.А., Бонг Хоанг Ким, Шершнев В.А., Резниченко С.В. Сравнение адсорбционных свойств оксида цинка и шунгита в связи с их действием в качестве активаторов серной вулканизации // Вестник МИТХТ. 2012. Т. 7. № 4. С. 88–94.

10. Глебова Ю.А., Шершнев В.А., Резниченко С.В. Пыжонкова В.В. Действие шунгита как активатора серной вулканизации ЭПДК в наполненных техническим углеродом резинах // Каучук и резина. 2013. № 1. С. 9–12.

11. Глебова Ю.А., Шершнев В.А., Резниченко С.В. Активирующее действие шунгита совместно с органическими солями цинка в резинах на основе ЭПДК // Каучук и резина. 2014. № 2. С. 58–60.

CORRELATION OF CHEMICAL STRUCTURES OF THIAZOLE ACCELERATORS WITH REOKINETIC PROPERTIES OF ELASTOMERIC COMPOUNDS

Yu.A. Glebova[@], A.V. Krylov, V.V. Egorova, V.A. Scherschnev, S.V. Reznichenko, Yu.I. Lyakin

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

[@]Corresponding author e-mail: glebova88@gmail.com

The quantum-chemical calculation of structures of sulfur vulcanization organic thiazole accelerators was performed. It was established that there is a correlation between the atomic electronegativity of nitrogen, the S–N length bond of and the rheokinetic properties of sulfur vulcanizates with Shungite and ZnO as activators. Moreover, scorching time was influenced on type of an activator. It should be noted that in the presence of Shungite under vulcanization began earlier than with ZnO except for MBT. So the strength of the physical adsorption of MBT on the surface of ZnO similars to Shungite.

Keywords: vulcanization accelerators, chemical structures, rheokinetic properties, sulfur vulcanization, activators of vulcanization, Shungite.

ПОЛУЧЕНИЕ ИСКУССТВЕННЫХ ЛАТЕКСОВ НА ОСНОВЕ ИЗОПРЕН-СТИРОЛЬНОГО ТЕРМОЭЛАСТОПЛАСТА

И.А. Грицкова¹, профессор, О.И. Ботова^{1,*}, аспирант, Р.О. Шитов¹, магистр, Е.А. Гринфельд², заведующий лабораторией синтетических латексов

¹кафедра Химии и технологии высокомолекулярных соединений им. С.С. Медведева

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

²Воронежский филиал ФГУП НИИСК, Воронеж, 394014 Россия

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

В работе подробно исследовано влияние природы растворителя и природы ПАВ (анионных и катионных) при выявлении оптимальных условий получения искусственных латексов с различным зарядом на поверхности частиц.

Ключевые слова: искусственный латекс, термоэластопласт, растворитель, эмульгатор.

Введение

Искусственные латексы получают на основе полимеров, синтезировать которые невозможно методом радикальной полимеризации. Они представляют значительный интерес в различных отраслях промышленности: резинотехнической, легкой, пищевой, целлюлозно-бумажной, строительстве, сельском хозяйстве и ряде других областей народного хозяйства.

Традиционная технология получения искусственных латексов состоит из следующих стадий: растворение полимера, эмульгирование его раствора водным раствором ПАВ, удаление растворителя, концентрирование полученной полимерной суспензии [1].

Основной проблемой при получении искусственных латексов является выбор эмульгаторов, способных формировать на поверхности капель эмульсии и конечных полимерных частиц прочный адсорбционный слой, предотвращающий их коагуляцию, а также подбор растворителя, позволяющего получать низковязкие растворы полимера при концентрации не менее 10-12% мас.

Экспериментальная часть

Исходные вещества

В качестве исходного сырья использовали не содержащий геля изопрен-стирольный термоэластопласт ИСТ-15 (содержание полистирольных блоков составляет 15% по массе) производства ВФ ФГУП «НИИСК», являющийся продуктом растворной блоксополимеризации стирола и изопрена в присутствии литийорганического инициатора.

Гексан, циклогексан, четыреххлористый углерод и хлороформ, имеющие марку «х.ч.», применяли в качестве растворителей и без дополнительной очистки.

В качестве ПАВ использовали анионные ПАВ: олеат калия, лаурилсульфат натрия, калиевое мыло диспропорционированной канифоли, и катионные ПАВ: ди- и гексаамины жирных кислот (N-(2-алкилоиламино-этилен)-N-(2-аминоэтилен)-амин (I, диамин) и N-(2-

алкилоиламиноэтилен)-N,N-ди-[N-[2-амино-(2-аминоэтил)-этил]-пропанамид}-1,2-этандиамин (II, гексаамин)), катамин АБ (алкилдиметилбензиламмоний хлорид, где алкил – смесь нормальных алкильных радикалов C₁₀-C₁₈ или C₁₂-C₁₄), азол-129 (алкилдиметилбензиламмоний хлорид, где алкил – углеводородный радикал жирных кислот кокосового масла (C₈-C₁₈)).

Методы исследования

Для определения динамической вязкости растворов полимера при разных значениях его концентрации использовали вибровязкозиметр A&D SV-10 синусоидальный, производство Япония, при рабочей температуре 25°C.

Диспергирование грубой эмульсии раствора полимера в водном растворе ПАВ проводили с помощью роторно-статорного гомогенизатора Heidolph DIAX 900 при скорости 16000 об/мин в течение 15 мин, а затем с помощью ультразвукового диспергатора Vibra-Cell VCX 750 при амплитуде 30 в течение 10 мин.

ζ-Потенциал и диаметр частиц эмульсий и искусственных латексов определяли методом динамического светорассеяния на приборе Malvern Zetasizer Nano ZS.

Результаты и их обсуждение

Исследования были начаты с изучения зависимости динамической вязкости раствора полимера в различных растворителях от его концентрации.

В качестве растворителей использовали гексан, циклогексан, четыреххлористый углерод и хлороформ, являющиеся хорошими растворителями для выбранного изопрен-стирольного сополимера.

На рис. 1 представлены зависимости вязкости растворов полимера от его концентрации, из которых видно, что природа растворителя определяет значение вязкости раствора.

Наименьшее значение вязкости было получено при использовании в качестве растворителя циклогексана. Также было установлено, что устойчивые дисперсии можно получить в

хлороформе, а также четыреххлористом угле-
роде и гексане, однако в случае последних их
использование ограничивалось тем, что при

концентрации полимера в растворителе выше
8% вязкость растворов сильно увеличивалась,
что исключало их дальнейшее применение.

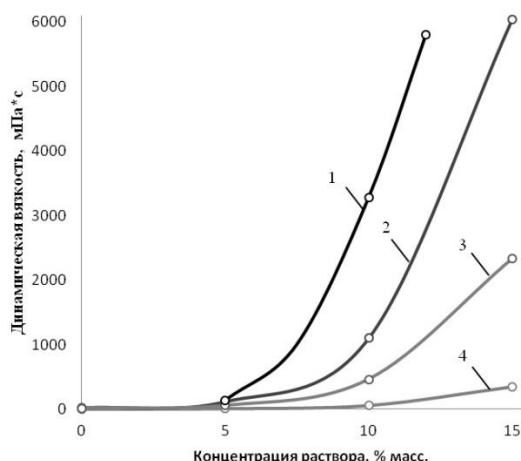


Рис. 1. Зависимость динамической вязкости раствора от концентрации полимера в различных растворителях: 1 – гексан, 2 – четыреххлористый углерод, 3 – хлороформ, 4 – циклогексан.

При получении дисперсии полимера в водных растворах ПАВ концентрация эмульгатора составляла 6% мас а расчете на полимер, объемное соотношение раствор полимера/водная фаза было 1:1. При этом объемном соотношении фаз образовывалась прямая эмульсия типа «масло-в-воде», и она была устойчивой.

В качестве эмульгаторов применяли ионогенные и неионные поверхностно-активные вещества, способные формировать в межфазных адсорбционных слоях полимерных частиц структурно-механический и электростатический факторы устойчивости (значение ζ -потенциала порядка -80 мВ и +60 мВ соответственно для анионных и катионных ПАВ).

Основное требование к полимерным дисперсиям состоит в сохранении их устойчивости и низком пенообразовании в процессе отгонки [2]. Предварительные исследования устойчивости и пенообразования дисперсий, полученных в присутствии ПАВ различной природы показали, что наименьшее пенообразование наблюдается при использовании калиевого мыла диспропорционированной канифоли [3], и поэтому данный эмульгатор был выбран для дальнейших исследований при получении искусственных латексов. Отгонку растворителя проводили до его полного исчерпания. РЧР полученных искусственных латексов приведено на рис. 2.

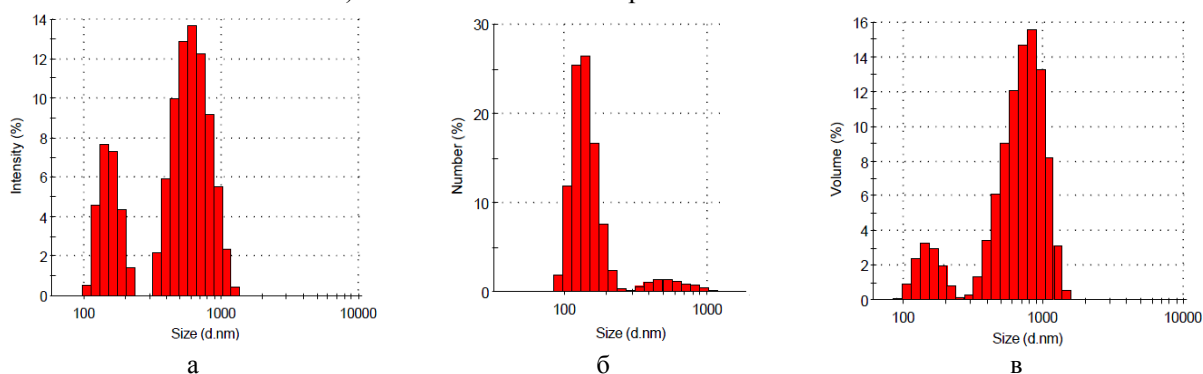


Рис. 2. Распределение частиц искусственного латекса по размерам при использовании в процессе получения в качестве растворителя циклогексана (ПАВ – канифольное мыло): а – по интенсивности, б – по числу, в – по объему.

Видно, что РЧР искусственного латекса имеет бимодальный характер. Следует отметить, что количество частиц с размерами более 160 нм незначительно и составляет 10%. Можно думать, что такое распределение связано с рядом причин, как с тем, что в процессе эмульгирования и дегазации происходит изменение дисперсности частиц, так и с несовершенством методики препарирования образцов для изучения их полидисперсности. Латекс сохранял

агрегативную и седиментационную устойчивость в течение длительного времени.

В присутствии катионных ПАВ наилучшие результаты были получены при использовании катамина АБ и азола-129 (таблица).

Типичное распределение их в этом случае показано на рис. 3. Оно также имело бимодальный характер и не изменялось при хранении латексов в течение длительного времени.

Характеристики искусственных латексов, полученных при использовании катионных ПАВ
и циклогексана в качестве растворителя

ПАВ	$D_{ср}$, нм	ζ -потенциал, мВ	pH
Катамин АБ	308.8	33.1	5.13
Азол-129	822.8	39.8	6.20

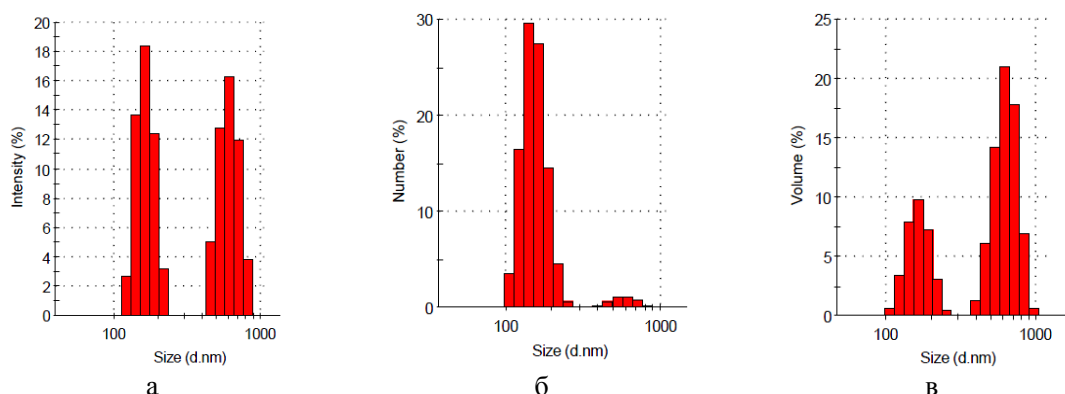


Рис. 3. Распределение частиц искусственного латекса по размерам при использовании в процессе получения в качестве растворителя циклогексана (ПАВ – Катамин АБ):
а – по интенсивности, б – по числу, в – по объему.

Заключение

Проведенные исследования позволили сделать следующие выводы:

- 1) Использование циклогексана в качестве растворителя позволяет получать низковязкие растворы ИСТ-10 при содержании полимера порядка 10-15% мас.
- 2) Для получения искусственных латексов с отрицательным зарядом частиц предпочти-

тельно использование в качестве ПАВ калиевого мыла диспропорционированной канифоли, а для частиц с отрицательным зарядом – Азола-129 и Катамина АБ.

Использование гомогенизирующей и ультразвуковой обработки приводит к получению частиц с бимодальным РЧР для искусственных латексов как с отрицательным, так и с положительным зарядом частиц.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Хазанович И.Г., Чечик О.С. Опыт производства и применения искусственного латекса полиизопрена. Л.: Ленингр. организация. ЛДНТП, 1986. 26 с.
2. Чечик О.С., Еркова Л.Н. Латексы. Л., Химия, 1983. 224 с.
3. Лазурин Е.А., Самородов В.Т., Космодемьянский Л.В. Получение, свойства и применение латексов неэмульсионных полимеров. М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1981. 77 с.

PREPARATION OF ARTIFICIAL LATEXES BASED ON ISOPRENE-STYRENE THERMOPLASTIC ELASTOMERS

I.A. Gritskova¹, O.I. Botova^{1, @}, R.O. Shitov¹, E.A. Grinfeld²

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

²Voronezh subsidiary of NIISK, Voronezh, 394014 Russia

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

The influence of solvent and surfactant (anionic and cationic) nature was discussed in this paper in order to find out the optimal conditions for the preparation of artificial latexes with different charges on the particle surface.

Keywords: artificial latex, thermoplastic elastomer, solvent, surfactant.

ВЛИЯНИЕ ДИАЦЕТИЛЕНОВОЙ ГРУППЫ НА СВОЙСТВА ТРЕХМЕРНЫХ ПОЛИМЕРОВ

Ю.М. Сивергин, профессор, С.М. Киреева, старший научный сотрудник

Институт химической физики РАН, Москва, 119991 Россия

*Автор для переписки, e-mail: oligoacrylate@chph.ras.ru

Описаны синтез и исследование олигомеров бис(метакрилоилокси-1-гексаметилен-6-окси)-орто-фталоида (МГМ-о-Ф) и его аналога, содержащего в олигомерном блоке сопряженные тройные связи – бис(метакрилоилокси-1-гекса-2,4-диин-6-окси)-орто-фталоида (МГД-о-Ф), комплекс свойств полимеров на их основе. Полимеризация МГД-о-Ф обуславливает образование битрехмерного полимера, содержащего в остове сетку полиметакрилатных цепей и сетку с системой сопряженных связей, заметно влияющей на комплекс свойств его полимера.

Ключевые слова: бис(метакрилоилокси-1-гексаметилен-6-окси)-орто-фталоид, бис(метакрилоилокси-1-гекса-2,4-диин-6-окси)-орто-фталоид, битрехмерный полимер, релаксационные свойства, термодеструкция.

Введение

Олигоэфиракрилаты (ОЭА), помимо традиционных областей использования (связующие, анаэробные герметики и др.) [1, 2], нашли применение в оптической волоконной технике, в производстве растров и линз, в микролитографии и др. Расширение областей использования ОЭА стимулируется посредством синтеза ОЭА новой химической природы.

В настоящей работе мы рассмотрим влияние диацетиленовой группы (ДА), входящей в олигомерный блок молекулы ОЭА (в дальнейшем эти соединения мы будем называть ДАОЭА). Соединения класса полимеризационноспособных ДАОЭА впервые были синтезированы в 1985–1986 г.г. Направление синтеза ДАОЭА, особенностей их трехмерной полимеризации и комплекса свойств как ДАОЭА, так и их полимеров получило развитие в серии работ [3–11 и др.]. Были отработаны методики синтеза ДАОЭА, синтезированы и изучены диметакрилаты и диакрилаты на основе диолов 1,6-гекса-2,4-диин, 1,8-окта-3,5-диин, 1,10-дека-4,6-диин и др., содержащие в олигомерном блоке карбонатные, алкановые, ароматические и др. группы; исследована брутто-кинетика трехмерной полимеризации ДАОЭА и синтезированы их полимеры, проанализированы структурные, механические, термические и иные свойства полимеров ДАОЭА [3–11].

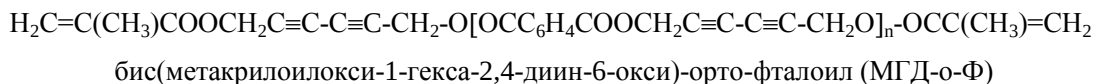
Был выявлен эффект – 20–30-кратное возрастание (по сравнению с полимерами ОЭА, не содержащими ДА-группы) скорости горения полимеров ДАОЭА с определенной долей тройных связей. Установлены высокие значения мо-

дуля упругости (~ 7–8 ГПа) для некоторых типов полимеров ДАОЭА. Авторы работы [12] также получили высокие значения модуля для полимера 1,6-диакрилоил-2,4-гексадиин и разработали композитные материалы на его основе с модулем упругости 54.3 ГПа и твердостью по Виккерсу 244–282 единиц. В [13] синтезировали 1,8-диметакрилоилокта-3,5-диин и его полимер, описали их некоторые свойства и высказались о возможности их применения для оптических целей. Для практического применения определенный интерес могут также представить моно-(мет)акрилатные ДА-содержащие мономеры и полимерные материалы на их основе, описанные в работах [13–18]. Углублению понимания особенностей системы сопряженных связей (эволюция электронной структуры, основные состояния синглет поляронных пар, кристаллы с системой сопряженных связей, информация об изменениях молекулярной структуры образцов в процессах топохимической полимеризации диацетиленовых мономеров и др.) способствуют работы [19, 20].

В данной работе мы представим результаты сравнительного исследования одного из представителей ДАОЭА и его аналога, не содержащего ДА-группы.

Экспериментальная часть

Синтез исследуемых соединений осуществляли методом неравновесной конденсационной теломеризации [2] по трем разным методикам, отличающимся между собой порядком загрузки реагентов. Полагали, что структурные формулы синтезированных олигомеров имеют вид:



Физико-химические характеристики и предложенные выше структурные формулы синтезированных олигомеров были подтверждены методами ИК- и ЯМР-спектроскопии. ЯМР-спектры ^1H и ^{13}C растворов МГМ-о-Ф и МГД-о-Ф в дейтерированном ацетоне снимали на ЯМР-спектрометре АМВ-400 на частотах 400.16 и 100.6 МГц. Значения химических сдвигов в δ -шкале измеряли относительно ТМС. Плотность олигомеров определяли пикнометрическим методом, а полимеров – методом титрования. С целью более глубокого проникновения в механизм и кинетику реакции был осуществлен последовательный отбор проб в процессе синтеза с последующим гель-хроматографическим анализом этих проб. Хроматографический анализ синтезированных продуктов выполняли на гель-хроматографе ГПХ Waters с рефрактометром и УФ-детекторами (25.4), используя стандартные ультра-стирологелевые колонки пористостью 100, 500 и 1000 Å (скорость подачи растворителя ТГФ 1 мл/мин, $T = 298\text{ K}$). Полимеризацию исходных олигомеров проводили при комнатной температуре, используя в качестве инициатора полимеризации окислительно-восстановительную систему – гидроперекись кумола (0.4–0.7 мас. %) – раствор пятиокиси ванадия в трибутилфосфате (0.1–0.2 мас. % раствора). Полученные образцы подвергали термообработке при 380–420 К в течение 6–16 ч.

Динамические механические свойства образцов полимеров исследовали на низкочастотном акустическом спектрометре (частота равна 4 Гц) в интервале температур 90–400 К, а их механические свойства изучали с помощью универсальной машины типа ТТ-ДМ-Л при скорости деформации 0.007–0.009 мин⁻¹ (одноосное растяжение) и 0.05–0.09 мин⁻¹ (одноосное сжатие). Адгезионные характеристики (предельное напряжение при сдвиге и на отрыв) определяли при скорости деформирования 1 мм/мин на этой же машине. Термогравиметрический анализ полимеров осуществляли на дериватографе фирмы МОМ в интервале температур 290–1000 К при скорости нагревания 10 град./мин.

Результаты и их обсуждение Олигомеры МГД-о-Ф и МГМ-о-Ф

Изменение последовательности загрузки реагентов в процессе синтеза как МГМ-о-Ф, так и МГД-о-Ф, заметно влияет на молекулярный состав конечного продукта, молекулярно-массовое распределение и полидисперсность. Из сравнения этих параметров исследуемых продуктов ОЭА выявилось, что оптимальной методикой синтеза является следующий вариант загрузки реагентов в реактор: раствор гликоля и катализатора в метиленхлориде с последующим добавлением по каплям смеси хлорангидридов метакриловой (ХМАК) и ортофталевой кислот (ДХАФК).

Анализ методом гель-хроматографии показал, что в случае МГД-о-Ф-п доля продукта с $n = 1$ составляет 0.22, с $n = 2$ –0.21, доля смеси МГД-о-Ф с $n = 3$ –8 равна 0.35, причем, с ростом величины « n » доля таких соединений уменьшается. Доля с $n = 0$ равна 0.15. Средние значения M продукта МГД-о-Ф равны $M_n = 541$ и $M_w = 757$, коэффициент полидисперсности равен 1.4. Для продукта МГМ-о-Ф-п доля с $n = 1$ равна 0.18, с $n = 2$ –0.16, доля смеси продуктов с $n = 3$ –6 – 0.37, доля с $n = 0$ (МГ) составляет 0.12. Средние значения $M_n = 434$ и $M_w = 522$, коэффициент полидисперсности равен 1.2. Было установлено, что реакционная способность ХМАК выше таковой ДХАФК и скорость реакции (ХМАК+амин $\rightarrow$ [комплекс]+гликоль $\rightarrow$ продукт) выше. Протекание в реакционной системе конкурирующих реакций обуславливает образование полидисперсного продукта и влияет на его молекулярно-массовый состав.

Показатель преломления МГД-о-Ф $n_D^{20} = 1.559$, МГМ-о-Ф $n_D^{20} = 1.509$. Оба олигомера являются жидкими продуктами либо светло-желтого (МГМ-о-Ф), либо красного (МГД-о-Ф) цвета. Плотность МГД-о-Ф $\rho_{20} = 1.250\text{ г/мл}$, МГМ-о-Ф $\rho_{20} = 1.122\text{ г/мл}$. Усадка олигомеров МГД-о-Ф и МГМ-о-Ф равна 6.2 и 6.3%, соответственно.

Снятые ИК-спектры олигомеров МГД-о-Ф и МГМ-о-Ф подтверждают ожидавшуюся усредненную структуру этих продуктов, но не позволяют различить отдельные соединения в смеси олигомергомологов, так как группы, входящие в молекулы отдельных соединений, имеют одинаковую химическую природу и лишь обуславливают уширение сигнала. В табл. 1 приведены полосы поглощения для функциональных групп, характерных для олигомеров МГД-о-Ф и МГМ-о-Ф. Помимо сигналов, указанных в табл. 1, для МГД-о-Ф характерны следующие сигналы: 1720, 1594, 1573, 1483, 1442, 1376, 1253, 1123, 1100, 1055, 1028, 974, 940, 700, 653 см⁻¹, отвечающие различным формам колебаний других групп молекулы МГД-о-Ф. В случае МГМ-о-Ф такие сигналы следующие: 1720, 1602, 1580, 1483, 1460, 1448, 1299, 1173, 1126, 1075, 1042, 1020, 982, 958 см⁻¹.

Отнесение спектральных линий ^1H -ЯМР было выполнено по характеристическим значениям химического сдвига, мультиплетности и по их интегралам, соответствующим относительному содержанию протонов данного типа (табл. 2).

Результаты исследования МГМ-о-Ф и МГД-о-Ф методом ЯМР подтвердили соответствие ожидаемой усредненной структуры. ПМР-спектр МГМ-о-Ф отражает фракционный состав анализируемого продукта, что проявляется в усложненной форме линий спектра, их уширении и в возникновении дополнительных линий в спектре продукта. В случае ПМР-спектра

МГД-о-Ф некоторые сигналы протонов сдвинуты в сторону низкого поля по сравнению с аналогичным сигналом для МГМ-о-Ф. Для H_3C -группы в случае МГМ-о-Ф характерна область линий 1.818–1.835 м.д., где меньшее значение

соответствует CH_3 -группе монометакрилового эфира гександиола, а δ 1.835 м.д. отвечает МГМ-о-Ф-п с $n > 5$. Константы взаимодействия в $\text{H}_\text{A}(\text{H}_\text{B})-\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COR}$ равны $J(\text{H}_\text{A}\text{H}_\text{B}) = 1.7$ Гц, $J(\text{H}_\text{A}\text{CH}_3) = 1.7$ Гц и $J(\text{H}_\text{B}\text{CH}_3) = 1.0$ Гц.

Таблица 1. Положение ИК-сигналов для объектов МГД-о-Ф и МГМ-о-Ф

Колебания	МГД-о-Ф		МГМ-о-Ф	
	Олигомер	Полимер	Олигомер	Полимер
$\nu \text{C}\equiv\text{C}$	2255	-	-	-
$\nu \text{C}\equiv\text{C}$	2150	-	-	-
$\nu \text{C}=\text{C}$	1620	1620	1629	-
$\delta_{\text{пл}} \text{C-H}$ в $(\text{CH}_2-\text{C}\equiv)$	1423	-	-	-
$\delta_{\text{пл}} \text{C-H}$ в $(=\text{CH}_2)$;	1400	-	1392	-
$\gamma_{\text{w}} \text{CH}_2(\text{C}\equiv)$	1360	1363	-	-
$\delta_{\text{пл}} \text{C-H}$ в $(=\text{CH}_2)$	1309	-	-	-
$\nu_{\text{s}} \text{CH}_2-\text{C}\equiv$	1000	-	-	-
$\delta_{\text{внепл}} \text{C-H}$ в $=\text{CH}_2$	809	-	833	-
$\gamma_{\text{R}} \text{CH}_2(\text{O})$	738	740	743	739
$\nu \text{C}-\text{C}$	-	689	-	687

Таблица 2. ^1H - и ^{13}C -химические сдвиги олигомеров МГД-о-Ф и МГМ-о-Ф

$\delta ^1\text{H}$, м.д.			$\delta ^{13}\text{C}$, м.д.		
МГД-о-Ф	МГМ-о-Ф	Группа	МГД-о-Ф	МГМ-о-Ф	Группа
1.93	1.82	$\alpha\text{-CH}_3$	18.63	18.75	$\alpha\text{-CH}_3$
4.91	4.05	OCH_2 мет	-	26.63	OCCCH_2
5.51	4.21	OCH_2 фтал	-	29.42	OCCCH_2
5.70	5.52	H_A	53.3	65.31	OCH_2 фтал
6.11	5.98	H_B	54.42	66.33	OCH_2 мет
7.63	7.55	H_2 ар	71.15	-	$\equiv\text{C}-\text{C}\equiv$
7.72	7.66	$\text{H}_{1\text{ар}}$	75.53	-	$-\text{C}\equiv$
	1.35–1.43	OCCCH_2	126.92	125.69	$\text{H}_2\text{C}=\text{C}$
	1.56–1.72	OCCCH_2	130.43	129.94	$\text{C}_{4,5}$ ар
			130.43	129.94	$\text{C}_{4,5}$ ар
			132.42	132.24	$\text{C}_{3,6}$ ар
			133.14	133.61	$\text{C}_{1,2}$ ар
			136.99	137.78	$=\text{C}<$
			166.93	168.21	$\text{C}=\text{O}$ фтал
			167.22	169.32	$\text{C}=\text{O}$ мет

Примечание: мет – метакрилатная, фтал – фталатная, ар – ароматическая группы.

Характер сигналов для CH -протонов фенильного ядра позволяет предположить сильное взаимодействие в этой системе. Для CH_2 -группы типичны сложные мультиплеты. Сигнал для OCH_2 -протонов, соседних с фенильным ядром, несколько сдвинут в сторону низкого поля по сравнению с сигналом OCH_2 -протонов, соседних с метакрилатной группой.

ЯМР ^1H -спектр МГД-о-Ф подтверждает соответствие ожидаемой усредненной структуре. Введение в молекулу ОЭА групп типа $-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-$ вызывает заметное изменение положения сигнала для OCH_2 -групп, соединенных с диацетиленовой группой, в сторону низкого поля по сравнению с аналогичным сигналом для его аналога МГМ-о-Ф. Возможно, это обусловлено тем, что OCH_2 -протоны в МГД-о-Ф не компланарны с диацетиленовой группой и лежат в одной плоскости с $\text{C}=\text{O}$ -группой, т.е. они более

экранированы, чем OCH_2 -протоны у МГМ-о-Ф из-за сдвига электронного облака в сторону тройных связей [11]. В случае протонов H_A и H_B имеет место заметный сдвиг сигнала в сторону низкого поля у МГД-о-Ф, что, вероятно, обусловлено таким положением транс-протона H_A и протона H_B , когда они оказываются более экранированными из-за влияния $-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-$ группы.

В ^{13}C -спектре ЯМР сигнал для $-\text{OCH}_2$ -углерода в МГД-о-Ф сдвинут в сторону высокого поля по сравнению с МГМ-о-Ф (табл. 3) вследствие заметного влияния диацетиленовой группы на электронное состояние ядра C в OCH_2 -группе. В спектре МГД-о-Ф появились сигналы, характерные для $\equiv\text{C}-$ и $\equiv\text{C}-\text{C}\equiv$, и исчезли сигналы для внутренних $-\text{CH}_2$ -групп, характерных для МГМ-о-Ф, что подтверждает соответствие химической структуры синтезированного продукта МГД-о-Ф ожидавшейся структуре.

Фракционный состав МГМ-о-Ф проявляется в усложненной форме линии для $(\text{CH}_2)_n$ и их уширении. Область спектра ^{13}C ЯМР для ароматических углеродов МГД-о-Ф близка к таковой для МГМ-о-Ф (табл. 3), т.е. диацетиленовая

группа мало влияет на электронное состояние этих ядер. Сигналы для $\text{C}=\text{O}$ – групп в случае МГД-о-Ф несколько сдвинуты в сторону высокого поля по сравнению с МГМ-о-Ф (табл. 3).

Таблица 3. Химические сдвиги ^{13}C - ЯМР для полимеров МГД-о-Ф и МГМ-о-Ф

δ , м.д.		Группа
МГД-о-Ф	МГМ-о-Ф	
18.1	19.0	$\alpha\text{-CH}_3$
-	26.2	$\text{CH}_2(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})$
-	28.6	$\text{CH}_2(\text{CH}_2\text{O})$
45.2	46.6	$>\text{C}<$
54.9	54.5	$(>\text{C}-)\text{CH}_2-(\text{C}<)$
-	62.5	$(\text{CH}_2)\text{CH}_2(\text{O})$
65.6	-	$\text{OCH}_2(\text{C}=\text{O})$
97.5	-	$\text{C}\equiv\text{C}$
119.0	-	$=\text{C}<$
128–135	129–134	C ar
169	171.0	$\text{C}=\text{O}$ фтал
177.0	176.0	$\text{C}=\text{O}$ мет

Примечание: мет – метакрилатная, фтал – фталатная, ар – ароматическая группы.

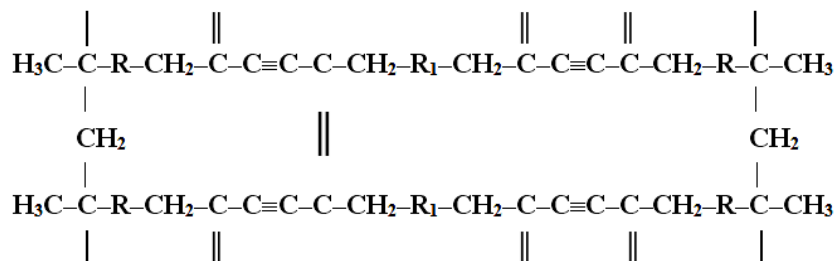
Полимеры МГД-о-Ф и МГМ-о-Ф

Плотности полимеров МГД-о-Ф и МГМ-о-Ф равны 1.333 и 1.198 г/мл, соответственно. Полимер МГМ-о-Ф является продуктом светло-желтого цвета, а полимер МГД-о-Ф имеет черный цвет, в тонком слое – с красноватым оттенком.

Черный цвет полимера МГД-о-Ф указывает на фундаментальные структурные изменения в ходе полимеризации МГД-о-Ф – образование трехмерной системы сопряженных связей в результате полимеризации по тройным связям по бикарбеновому механизму с образованием ениновой структуры. В случае олигомера МГМ-о-Ф подобного процесса не протекает (нет группы $-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-$), и цвет его полимера близок к цвету исходного олигомера.

ИК-спектры (табл. 1) этих полимеров отличаются от ИК-спектров соответствующих олиго-

меров некоторым уширением и сдвигом полос, а также изменением интенсивности полос, отвечающих уменьшению концентрации $\text{H}_2\text{C}=\text{C}-$ группы в процессе полимеризации МГМ-о-Ф и увеличению концентрации $\text{C}-\text{C}$ -связей в результате образования полиметакрилатных цепей. Следует отметить, что в отличие от МГМ-о-Ф в случае полимеризации МГД-о-Ф раскрываются как концевые двойные связи (они образуют полиметакрилатные цепи), так и сопряженные тройные связи $-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-$, образующие макроцепи с системой сопряженных связей $=\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}=\text{C}$. То есть при полимеризации МГД-о-Ф образуются макроцепи двух типов, которые связаны между собой в единую пространственную сетку. В этой пространственной сетке можно выделить полиметакрилатную цепь и макроцепи с системой сопряженных связей типа:



Подобные полимеры мы назвали *бипрехмерными полимерами*. В процессе полимеризации по диацетиленовым группам могут образоваться кумуленовые структуры (полоса 1920 см^{-1} , в ИК-спектре полимера МГД-о-Ф она отсутствует), в области $2000\text{--}2260\text{ см}^{-1}$ ИК-спектр полимера МГД-о-Ф не содержит сигналов, т.е., по-видимому, образуется псевдосимметричная макроцепь по ениновому меха-

низму, для которой колебание связи $-\text{C}\equiv\text{C}-$ не проявляется. Этот факт обуславливает более сложное изменение спектра полимера МГД-о-Ф. Исчезают характеристические полосы, связанные с исходной группой $-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-$ и концевыми двойными связями (810 , 1310 , 1400 см^{-1} для $\text{CH}_2=$ (табл. 1)), но полоса для валентных колебаний $\text{C}=\text{C}$ (1625 см^{-1}) не исчезает, поскольку при раскрытии сопряженных тройных

связей диацетиленовой группы образуются двойные связи (в случае МГМ-о-Ф они практически исчезают); имеет место некоторое уширение и сдвиг полос (табл. 1). Помимо указанных в табл. 1 сигналов для полимера МГД-о-Ф наблюдали сигналы 1720, 1595, 1575, 1487, 1437, 1253, 1123, 1103, 1057, 1030, 974, 940, 700 см^{-1} и для полимера МГМ-о-Ф – сигналы 1720, 1593, 1575, 1479, 1460, 1448, 1291, 1170, 1127, 1067, 1038, 984, 960, 700, 653 см^{-1} , характерные для разных форм колебаний других групп остова сетки.

Из совокупности ИК-спектроскопических данных следует вывод о глубоких изменениях в наборе разрешенных поворотных изомеров в звеньях битрехмерной сетки полимера МГД-о-Ф вследствие понижения гибкости звеньев как результат влияния формирующихся в ходе трехмерной полимеризации МГД-о-Ф по тройным связям дополнительных химических узлов и образования сопряженных связей. Происходит отбор конформаций, отвечающих иной упаковке цепей у полимера МГД-о-Ф по сравнению с его аналогом МГМ-о-Ф и, по-видимому, имеет место обеднение набора возможных конформеров. По данным ИК-спектроскопии степень превращения по двойным связям в случае полимеризации МГМ-о-Ф при 293 К составляет 90-91%, а МГД-о-Ф – 80%. После термообработки образцов в течение 16 ч при 383–423 К степень превращения по двойным связям в обоих случаях составляет более 95%.

При анализе ЯМР-спектров полимера МГД-о-Ф, полученных методом ЯМР ^{13}C ВР ТТ (ВР – высокое разрешение, ТТ – твердое тело), выявляется, что они содержат сигналы, характерные для ениновых групп и непрореагировавших диацетиленовых групп. Метакрилатные группы в МГМ-о-Ф и МГД-о-Ф прореагировали практически до конца (исчезновение сигналов $\delta = 126\text{--}127$ м.д. ($\text{H}_2\text{C}=\text{C}$) и $136\text{--}138$ м.д. ($\text{H}_3\text{C}-\text{C}=\text{C}$)). Сигналы $\delta = 45.2$ м.д. (С) и $54.4\text{--}56.2$ м.д. ($(\text{C})\text{CH}_2(\text{C})$) указывают на формирование поли-(мет)акрилатных цепей. Сигнал для $\text{C}=\text{O}$ -углерода у мономера ($167\text{--}169$ м.д.) сильно сдвигается в сторону низкого поля ($\delta = 176\text{--}178$ м.д.) для полимера вследствие исчезновения сопряжения $\text{H}_2\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{O}$ (олигомер) и образования звена $\text{H}_2\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{O}$ (полимер). Сигналы для OCH_2 -углеродов (олигомер) в случае полимера проявляются в виде широкого пика $\delta = 65\text{--}66$ м.д. (МГД-о-Ф) и 62.5 (МГМ-о-Ф). Для МГД-о-Ф типично исчезновение сигналов 71.15 и 75.53 м.д. ($-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-$) и возникновение сигналов $\delta = 97.5\text{--}98$ м.д. (группа $=\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}=\text{C}$) и $118.2\text{--}120.7$ м.д. (группа $=\text{C}-$), указывающее на образование ениновых макроцепей с системой сопряжения, что коррелирует с результатами ИК-спектроскопи-

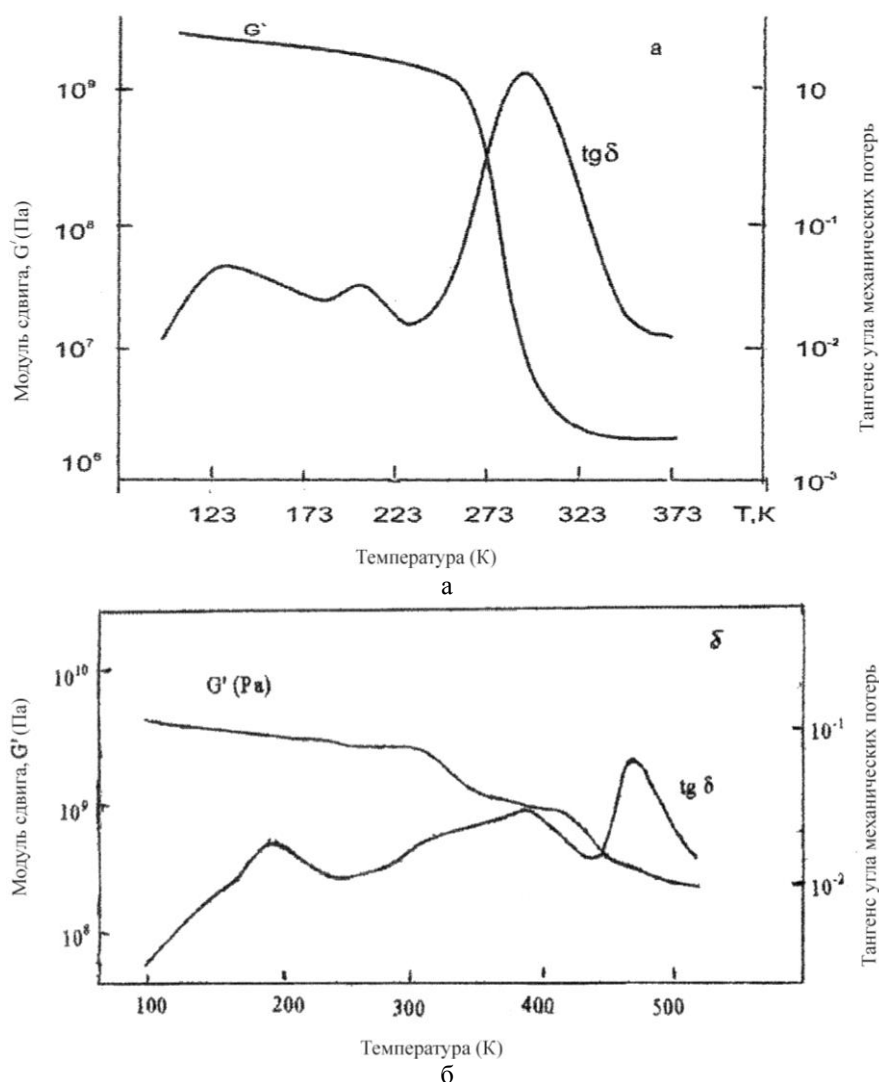
ческого исследования и наблюдением визуального факта перехода красный (олигомер) → черный цвет (полимер). Сигнал, присущий кумуленовой группе $-\text{C}=\text{C}=\text{C}=\text{C}-$, отсутствует. Наблюдаемое уширение и асимметричность сигналов в ^{13}C ЯМР-спектрах для полимеров обусловлены влиянием дисперсии химических сдвигов вследствие химического и стереохимического эффектов соседей из-за влияния различий в конфигурации, возможности образования различных стереоизомеров и микроструктурной неоднородности. Например, асимметричность резонансной линии для $\alpha\text{-CH}_3$ -группы указывает на присутствие в полиметакрилатных цепях изотактических ($\delta \sim 25$ м.д.), гетеротактических ($\delta \sim 19$ м.д.) и синдиотактических ($\delta \sim 17$ м.д.) структур.

Итак, согласно ЯМР-исследованию, в случае МГД-о-Ф в системе образуется остов структуры полимера МГД-о-Ф с двумя сетками различной природы – полиметакрилатная и сопряженная. Естественно, сетка сопряженных макроцепей влияет на поведение полиметакрилатной сетки, что проявляется в реакции на механические и другие силовые воздействия на подобный полимер.

Подтверждением присутствия или отсутствия в макротеле полимера цепей с системой сопряжения являются результаты, полученные методом ЭПР. Как и ожидалось, в случае полимера МГМ-о-Ф система сопряженных связей отсутствует. В случае же полимера МГД-о-Ф метод ЭПР подтвердил присутствие системы сопряженных связей. Для него наблюдали широкую резонансную линию без ее расщепления. Значение g-фактора близко к значению g-фактора несвязанного электрона ($g \sim 2.00232$), полуширина линии $\Delta H_{1/2} = 65$ Гс, концентрация парамагнитных частиц равна 2.7×10^{17} спин/гр. Центральная часть линии описывается уравнением Лоренца, а по краям – уравнением Гаусса, т.е. форма линии является промежуточной между лоренцевой кривой (типична для парамагнитных частиц в медленно меняющихся различных локальных магнитных полях) и гауссовой кривой. Таким образом, ЭПР-метод подтвердил сделанное выше предположение о присутствии макроцепей с системой сопряженных связей в случае полимера МГД-о-Ф.

Рассмотрим релаксационные свойства полимеров МГМ-о-Ф и МГД-о-Ф.

Для обоих типов полимеров температурная зависимость модуля G' имеет ниспадающий характер с ростом температуры: при $T < 130$ К значения модуля G' сравнительно близки между собой ($G' = 5.8$ ГПа для полимера МГД-о-Ф и 4.2 ГПа для полимера МГМ-о-Ф при $T = 105$ К), затем при $T > 250\text{--}300$ К кривые начинают заметно расходиться (рисунок).



Температурная зависимость модуля сдвига G' и тангенса угла механических потерь $\operatorname{tg} \delta$ для полимеров МГМ-о-Ф (а) и МГД-о-Ф (б).

Значения G' для полимера МГМ-о-Ф лежат существенно ниже, чем для полимера МГД-о-Ф вследствие проявления релаксационных процессов (размораживание движения участков мак-

роцепей остова сетки), заторможенных у битрехмерного полимера МГД-о-Ф. Для этих полимеров наблюдали следующие температурные области проявления релаксационных процессов:

$T_{\text{перехода}}, \text{K}$	T_{γ}, K	$T_{\beta'}, \text{K}$	T_{β}, K	T_{β_m}, K	T_{α}, K
МГМ-о-Ф	130–135	195–205	–	–	295–305
МГД-о-Ф	145–155	200–210	330–340	390–400	475–485

Релаксационный переход $T_{\gamma} = 131 \text{ K}$ обусловлен молекулярным движением в форме колебательно-вращательного движения метильных групп. Релаксационный β' -процесс вызван движением в олигомерном блоке фенильного ядра и других групп.

Размораживание движения полиметакрилатных звеньев (β -процесс) для полимера МГМ-о-Ф сливается с α -процессом, в случае же полимера МГД-о-Ф β -процесс проявляется в области 330–340 K, и факт сдвига $T_{\beta'}$, T_{β_m} и T_{α} -переходов в сторону более высоких T обусловлен затормаживающим влиянием участков макроцепей с системой сопряженных связей. Влияние этой системы связей является причиной снижения интенсивности молекулярных движе-

ний (γ -, β' -, β -, β_m и α -), сдвига T -переходов в сторону высоких температур и роста значений модуля G' , т.е. имеет место ужесточение структуры трехмерного полимера. Проявление β_m -процесса связано с размораживающимся движением участков остова сетки, связанных между собой межцепными взаимодействиями. α -Процесс есть результат сегментального движения в остове полимеров. Отметим, что в диапазоне $T = 120\text{--}570 \text{ K}$ величина G' у полимера МГМ-о-Ф уменьшается примерно на три порядка (от 4.2×10^9 до $3 \times 10^6 \text{ Па}$), а у полимера МГД-о-Ф примерно на один порядок (от 5.8×10^9 до $3.4 \times 10^8 \text{ Па}$) (рисунок).

Итак, из динамических механических свойств полимеров МГМ-о-Ф вытекает, что в темпе-

ратурном интервале 93–373 К имеет место реализация трех релаксационных процессов, а у полимера МГД-о-Ф – пяти процессов, свидетельствующих о проявлении различных форм молекулярного движения. Уширение линий $\text{tg } \delta$ от T обусловлено как ММР в олигомере, так и ММР, возникающим в процессе свободнорадикальной полимеризации МГМ-о-Ф и МГД-о-Ф.

Изучение температурной зависимости низкочастотной скорости звуковых волн G_t для обоих полимеров подтвердило наличие вышеописанных релаксационных процессов, отвечающих размораживанию молекулярного движения метильных групп, этиленоксидных групп, фе-

нильных ядер и других групп в структуре остова полимеров. Оценка значений энергии активации в области β' - и α - дает величины $E_{\beta'} = 65$ кДж/моль и $E_{\alpha} = 254$ кДж/моль. Величины $\text{tg } \delta$ для α -процесса указывают на интенсивное крупномасштабное движение участков сетки в полимере МГМ-о-Ф.

Поведение полимеров МГМ-о-Ф и МГД-о-Ф в условиях одноосного растяжения и сжатия также заметно отличается. Значения модуля упругости E , предельного напряжения σ и относительной деформации ε при разрушении приведены в табл. 4.

Таблица 4. Деформационно-прочностные и адгезионные свойства полимеров МГД-о-Ф и МГМ-о-Ф

Предельное напряжение, МПа	Относительная деформация, %	Модуль упругости, МПа	Сопротивление	
			на отрыв, МПа	при сдвиге, МПа
Растяжение			15.4/9.1	2.9/4.7
48/3.2*	1.04/15	4880/32		
Сжатие**				
121(132)/20(30.1)	8/33.5	1880/37.5(41.6)		

* Числитель – полимер МГД-о-Ф, знаменатель – полимер МГМ-о-Ф.

** В скобках – условное предельное напряжение и условный модуль.

Различие параметров связано с влиянием сформировавшихся в процессе полимеризации МГД-о-Ф макроцепей с системой сопряженных связей на механические свойства полимера. В случае полимера МГД-о-Ф очевидно заметное возрастание E и σ и уменьшение ε вследствие ужесточающего влияния макроцепей с системой сопряженных связей и увеличения числа сшивок, что приводит к уменьшению молекулярной подвижности и обеднению набора доступных поворотных изомеров по сравнению с полимером МГМ-о-Ф. Последний при температуре испытания 288–295 К находится в переходной области, а полимер МГД-о-Ф – стеклообразной, что и проявляется в поведении этих полимеров в условиях одноосного деформирования. В работах [6, 12] также показано заметное возрастание модуля упругости для трехмерных полимеров на основе 1,6-диакрилоил- и 1,6-диметакрилоил-гексадиина.

Адгезионные свойства исследуемых полимеров МГМ-о-Ф и МГД-о-Ф характеризовали сопротивлением на отрыв и сдвиг. Было показано, что полимеры МГД-о-Ф обладают хорошей адгезионной способностью к стали, причем с течением времени адгезионная прочность нарастает при хранении склейки при комнатной температуре.

Из результатов термогравиметрического анализа (ТГА) и дифференциального термического анализа (ДТА) для полимеров МГМ-о-Ф и МГД-о-Ф для случая термодеструкции на воздухе следует, что температура начала разложения у обоих полимеров равна 430–440 К, но кривые ТГА по виду различаются между собой:

для полимера МГМ-о-Ф она имеет S-образный вид с одним перегибом, а кривая ТГА у полимера МГД-о-Ф характеризуется двумя перегибами (три стадии термодеструкции) в области $T \sim 525$ –550 К и 690–755 К.

В случае полимера МГД-о-Ф при 415–425 К начинается интенсивный экзотермический процесс ($T_{\text{макс}} = 526$ К), вызванный реакциями деполимеризации и структурирования, в которых участвуют тройные связи. Начало интенсивного экзотермического процесса в случае полимера МГМ-о-Ф имеет место в области 500–505 К (реакция окисления) с $T_{\text{макс}} = 531$ К, т.е. в отсутствие тройных связей он сдвинут в сторону более высоких температур. У обоих полимеров выше 540–570 К протекает ряд экзотермических и эндотермических реакций, связанных с термоокислительной и другими реакциями; полимер МГМ-о-Ф при 800 К разлагается на 100%, а полимер МГД-о-Ф при 995 К разлагается на 85.2%, образуя коксовый остаток. В отсутствие макроцепей с системой сопряженных связей (полимер МГМ-о-Ф) коксовый остаток отсутствует. Температуры 25% и 50% потери массы равны 558 и 698 К (полимер МГД-о-Ф), 538 и 615 К (полимер МГМ-о-Ф). Участки с сопряженными ениновыми связями способны при высоких температурах к реакциям образования термостойких полисопряженных систем (по типу конденсированных ароматических систем). Характер кривых ДТА и ТГА свидетельствует о том, что при термоокислительной деструкции полимеров МГД-о-Ф и МГМ-о-Ф протекает ряд чередующихся эндо- и экзотермических реакций окисления, разрыва

связей с выделением летучих продуктов деструкции и структурирования. Эффективные энергии активации процесса термоокислительной деструкции равны 49, 103, 155 кДж/моль (полимер МГД-о-Ф) для 1, 2 и 3 стадий процесса и 42.17 кДж/моль (полимер МГМ-о-Ф).

Для термической деструкции (пиролиз) полимеров МГМ-о-Ф и МГД-о-Ф характерно, что эффективные энергии активации у первого ($E_{\text{эф}}^1 \sim 99$ кДж/моль, $E_{\text{эф}}^2 \sim 166$ кДж/моль) выше, чем у второго полимера ($E_{\text{эф}}^1 \sim 68$ кДж/моль, $E_{\text{эф}}^2 \sim 70$ кДж/моль) и для полимера МГМ-о-Ф различие в значениях $E_{\text{эф}}$ для первой и второй стадий более существенно. У полимера МГД-о-Ф кривая ТГА имеет два перегиба, коксовый остаток при $T = 770$ К составил $\sim 20\%$, среди продуктов деструкции наблюдали CO , CO_2 , CH_4 , C_2H_4 , C_3H_4 и другие продукты.

Скорости распространения пламени были 0.6 см/мин (полимер МГМ-о-Ф) и 1.3 см/мин (полимер МГД-о-Ф), т.е. последний сгорает быстрее первого полимера в два раза.

Таким образом, нами показано, что в процессе неравновесной конденсационной полимеризации образуются продукты (МГМ-о-Ф и МГД-о-Ф), характеризующиеся фракционным составом, зависящим от условий введения реагентов в реакционную зону. В процессе полимеризации МГД-о-Ф формируется *битрехмерный полимер*, содержащий полиметакрилатные цепи и макроцепи с системой сопряженных связей. Присутствие последней оказывает заметное влияние (снижение гибкости остова полимера) на комплекс физико-механических и других свойств полимера МГД-о-Ф.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Сивергин Ю.М., Перникис Р.Я., Киреева С.М. Поликарбонатметакрилаты. Рига: Зинатне, 1988. 213 с.
2. Сивергин Ю.М., Усманов С.М. Синтез и свойства олигоэфир(мет)акрилатов. М.: Химия, 2000. 420 с.
3. Оськина О.Ю., Сивергин Ю.М., Павлова О.В., Киреева С.М., Мисин В.М., Черкашин М.И. Исследование полиэфирдиметакрилатов с системой сопряженных связей // Высокомолек. соединения. 1990. Т. 32А. № 2. С. 280–285.
4. Сивергин Ю.М., Оськина О.Ю., Кочервинский В.В., Черкашин М.И. Процессы диэлектрической релаксации в диацетиленсодержащих ди(мет)акрилатах // ДАН СССР. 1989. Т. 305. № 2. С. 379–382.
5. Оськина О.Ю., Усманов С.М., Сивергин Ю.М. Диэлектрическая релаксация в некоторых диацетиленовых производных // Журн. физ. химии. 1990. Т. 64. № 8. С. 2209–2215.
6. Сивергин Ю.М., Нижегородов В.В., Оськина О.Ю., Павлова О.В., Перепечко И.И., Черкашин М.И. Структура и свойства битрехмерных полимеров // Высокомолек. соединения. 1992. Т. 34А. № 2. С. 37–44.
7. Ломакин С.М., Павлова О.В., Оськина О.Ю., Сивергин Ю.М., Заиков Г.Е. Термическая деструкция сетчатых полидиметакрилатов с системой сопряженных связей // Хим. физика. 1993. Т. 12. № 10. С. 1393–1398.
8. Сивергин Ю.М., Ярыгина Н.Ю., Оськина О.Ю. Битрехмерные полимеры и скорость их сгорания // Высокомолек. соединения. 1995. Т. 37Б. № 3. С. 515–517.
9. Lomakin S.M., Pavlova O.V., Os'kina O. Yu., Sivergin Yu.M., Zaikov G.E. Thermal degradation of net polymethacrylates based on oligomers with conjugated acetylene groups // Polymer degradation and stability. 1992. V. 37. P. 217–221.
10. Сивергин Ю.М., Рубан Л.В., Ярыгина Н.Ю. Термоокислительная деструкция и горение полимеров // Хим. физика. 1998. Т. 17. № 5. С. 98–101.
11. Сивергин Ю.М., Станкевич И.В. О структуре некоторых олигоэфиракрилатов // Пластические массы. 2005. № 5. С. 35–37.
12. Kato J., Kuroda Y., Nakamura K. Graft polymerization of 1,6-diacrylate-2,4-hexadiyne from titanium oxide and its application to high modulus materials // Kobunshi Ronbunshu. 1990. V. 47. № 12. P. 997–1000.
13. Fomina L., Fomin S., Ogawa T. Studies on diacetylenic vinyl compounds // Polym. Bull. 1995. V. 34. № 5. P. 547–554.
14. Burillo G., Ogawa T. Studies on diacetylenic vinyl compounds. I. Phenyl-4'-vinylphenyl butadiyne // Polym. Bull. 1986. V. 16. № 4. P. 257–262.
15. Navarro R.E., Ogawa T. Effect of diphenylbutadiyne on the free radical polymerization of vinyl monomers in solution // J. Polym. Sci. Part B. Polym. Chem. 1989. V. 27. № 7. P. 2143–2149.
16. Hwang J.S., Ogawa T. ESR studies of the interaction of propagating radicals with diacetylenes // Polym. Bull. 1990. V. 23. № 2. P. 239–245.
17. Burillo G., Carreon P., Ogawa T., Sotelo M., Navarro R.E. Studies on diacetylenic vinyl compounds. V. Diacetylene-containing methacrylates // Polym. Comm. 1991. V. 32. № 8. P. 248–250.
18. Fomin S., Neyra R., Ogawa T. Diacetylene containing polymers. 5. Synthesis and characterization of high-molecular-weight diacetylenic-containing polyesters // Polymer J. 1994. V. 26. № 5. P. 845–850.

19. Garcia M., Fomina L., Fomine S. Electronic structure evolution of neutral and dicationic states of conjugated polymers and their band gap // Synth. Metals. 2010. V. 160. № 23-24. P. 2515–2519.

20. Щеголихин А.Н. Исследование динамики твердофазных реакций и структурных переходов в органических кристаллах методами колебательной спектроскопии: дис. ... канд. хим. наук. М.: ИБХФ РАН, 2011. 142 с.

THE INFLUENCE OF THE DIACETYLENIC GROUP ON THE PROPERTIES OF THREE-DIMENSIONAL POLYMERS

Yu.M. Sivergin[@], S.M. Kireeva

N.N. Semenov Institute of Chemical Physics RAS, Moscow, 119991 Russia

[@]Corresponding author e-mail: oligoacrylate@chph.ras.ru

This paper describes the synthesis and the study of oligomers of bis(methacryloyl-oxy-1-hexamethylene-6-oxy)-ortho-phthaloyl (MHM-o-Ph) and its analog bis(methacryloyl-oxy-1-hexa-2,4-diyne-6-oxy)-ortho-phthaloyl (MHD-o-Ph) containing conjugated triple bonds in the oligomeric block. Besides the properties of polymers based on these oligomers were investigated. The polymerization of MHD-o-Ph conditions the formation of a bi-three-dimensional polymer, the skeleton of which contains a three-dimensional network of polymethacrylate macrochains and a network with a system of conjugated bonds. This system significantly affects the complex of the polymeric properties.

Keywords: synthesis, oligoesteracrylate, diacetylene dimethacrylate, structure, bi-three-dimensional polymer, physico-mechanical properties.

РАЗРАБОТКА МЕТОДИЧЕСКИХ ОСНОВ ПОСТРОЕНИЯ ОРГАНИЗАЦИОННОЙ КОМПОНЕНТЫ БИЗНЕС-МОДЕЛИ КОМПАНИИ

А.Д. Бобрышев^{1*}, генеральный директор, М.Б. Тарабрин¹, арбитражный управляющий, К.М. Тарабрин², заместитель генерального директора

¹ООО «Центр делового консультирования», Москва, 119334 Россия

²ООО «ЛУКОЙЛ-ИНФОРМ», Москва, 101001 Россия

*Автор для переписки, e-mail: 3646410@mail.ru

Многочисленные исследования концепции бизнес-модели позволяют сформулировать наиболее целесообразные состав элементов и структуру этой новой управленческой категории. Вместе с тем, большинство исследователей случайно или намеренно исключают из внимания задачу организации функционирования бизнес-модели.

Ключевые слова: бизнес-модель, организация, система управления, функциональные задачи, производственная структура.

Известный комплекс категорий, образующих понятие бизнес-модели, а также существующие теоретические и методические подходы к ее разработке и оптимизации, как представляется, могут составить достаточную основу для решения задач, ради которых рекомендуется использовать этот полезный управлен-

ческий инструмент. В их числе: проектирование нового бизнеса; осмысление логики бизнеса и анализ для последующей оптимизации; демонстрация привлекательности бизнеса для возможных инвестиций; обучение персонала в целях повышения лояльности и результативности; построение стратегии развития (рис. 1).

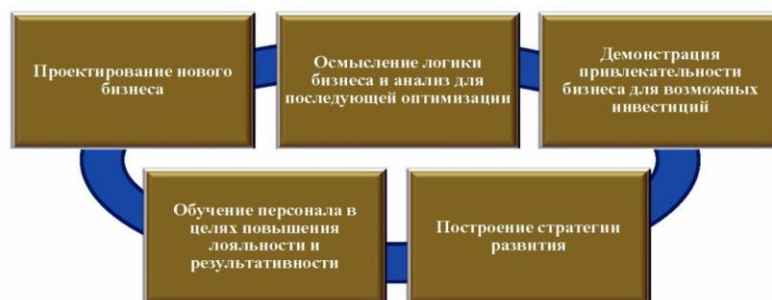


Рис. 1. Направления практического использования бизнес-моделей.

Однако, по нашему мнению, элементы бизнес-моделей, рекомендуемые большинством авторов [например, 1-3], крайне сложно перевести в практическую плоскость, не определив, каким образом будет организована данная рабо-

та. В этой связи особого внимания заслуживает подход, предложенный еще в 2001 г. специалистами Консультационно-методического центра «Бизнес-Инжиниринг» (рис. 2).

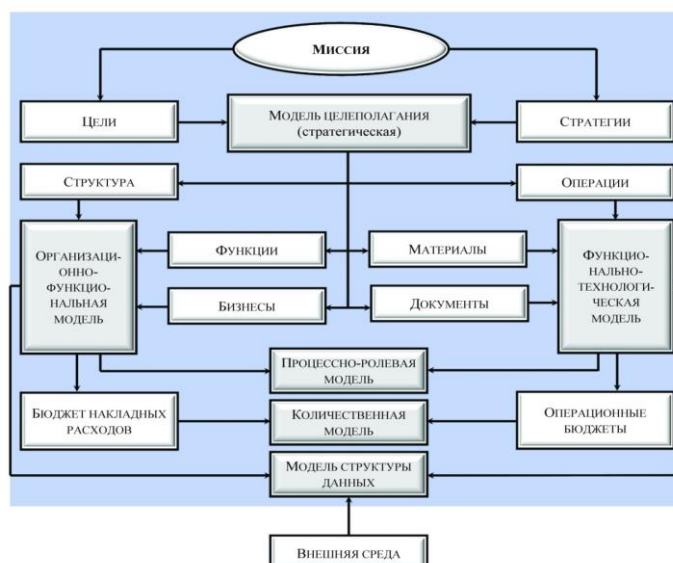


Рис. 2. Схема бизнес-модели компании «Бизнес-Инжиниринг» [4].

Предложенный вариант отражает особую, существующую у некоторых авторов [5], точку зрения о том, что бизнес-модель компании должна состоять из ряда соподчиненных моделей, характеризующих ту или иную подсистему. Как показано на рисунке, авторы считают целесообразным отразить в составе бизнес-модели следующие ключевые элементы:

- модель целеполагания (отвечает на вопросы, зачем компания занимается именно этим бизнесом, почему надеется при этом быть конкурентоспособной, какие цели и стратегии для этого необходимо реализовать);
- организационно-функциональную модель (отвечает на вопрос кто – что делает в компании и кто за что отвечает);
- функционально-технологическую модель (отвечает на вопрос что – как реализуется в компании);
- процессно-ролевую модель (отвечает на вопрос кто – что – как – кому);
- количественную модель (отвечает на вопрос, сколько необходимо ресурсов);
- модель структуры данных (отвечает на вопросы, в каком виде описываются регламенты самой компании и объекты внешнего окружения).

По мнению авторов, подобная совокупность информационных моделей представляет собой наиболее адекватную бизнес-модель компании. Она обеспечивает необходимую полноту и точ-

ность описания, придавая требуемую прозрачность бизнесу. С ее помощью формируются все необходимые управленческие регламенты. Как видим, одной из соподчиненных моделей является «организационно-функциональная модель», из краткого авторского описания которой можно предположить, что она представляет собой организационную структуру системы управления компанией. О важности исследования «организационной модели» при построении бизнес-модели пишет также А. Сливотски [6].

Несмотря на то, что только двое из большого числа известных нам исследователей данной проблематики обратили внимание на важность организационной компоненты бизнес-модели, по нашему мнению, ее значимость трудно переоценить. Было бы излишним в рамках данной работы доказывать роль и важность правильной организации деятельности компании. Об этом достаточно красноречиво высказались классики теории управления. Однако моделировать ее работу, игнорируя вопросы выполнения этой важнейшей управленческой функции, нельзя. Поэтому, взяв за основу, как пример, наиболее популярную схему, предложенную А. Остервальдером и И. Пинье (рис. 3), покажем, каким образом она должна быть дополнена еще одним блоком – блоком организационных решений, который объединяет все прочие элементы бизнес-модели и делает ее практически реализуемой.

8. КЛЮЧЕВЫЕ ПАРТНЕРЫ Кто наши ключевые партнеры? Кто наши ключевые поставщики? Какие ключевые ресурсы мы от них получаем? Какие мероприятия они для нас реализуют?	7. КЛЮЧЕВЫЕ ДЕЙСТВИЯ Какие ключевые действия нам необходимы для: работы? каналов сбыта? выстраивания отношений с клиентами? Получения и учета потоков доходов?	2. КЛЮЧЕВЫЕ ЦЕННОСТИ Какие проблемы клиента мы решаем? Что ценного в нашем предложении? Какие услуги мы можем предложить каждому из сегментов потребителей?	4. ВЗАИМООТНОШЕНИЯ С КЛИЕНТАМИ Какие у нас отношения с каждым из сегментов? Как они интегрированы? Насколько дороги для нас?	1. СЕГМЕНТЫ ПОТРЕБИТЕЛЕЙ Для кого мы работаем? Кто самый важный клиент для нас?
	6. КЛЮЧЕВЫЕ РЕСУРСЫ Какие ключевые ресурсы нам нужны для создания ключевых ценностей? Наши каналы распространения? Отношения с клиентами? Потоки доходов?		3. КАНАЛЫ Через какие каналы наши клиенты хотят получать наши ценности? Через какие каналы они их получают сейчас? Какие наиболее эффективны?	
9. СТРУКТУРА РАСХОДОВ Каковы наиболее важные затраты, связанные с бизнес-моделью? Какие ключевые ресурсы являются самыми дорогими? Какие основные действия являются самыми дорогими?		5. ПОТОКИ ДОХОДОВ За что наши клиенты готовы платить? За что они платят сейчас? Как они платят? Какова доля каждого из потоков в общей сумме дохода?		

Рис. 3. Схема бизнес-модели А. Остервальдера и И. Пинье [2].

Рассмотрим основные задачи, которые должны решаться в рамках организационной компоненты бизнес-модели (рис. 4), и сформу-

лируем положения, которые целесообразно учитывать в ходе этой работы. Основное допущение, которое предваряет наши рекомендации,

состоит в том, что бизнес-модель компании создается не навеки. Ее изменение и совершенствование – постоянный процесс, отражающий изменения внешней среды. В этой связи

первой задачей, которую призван решать организационный блок, является организация собственно разработки и последующей модернизации бизнес-модели.

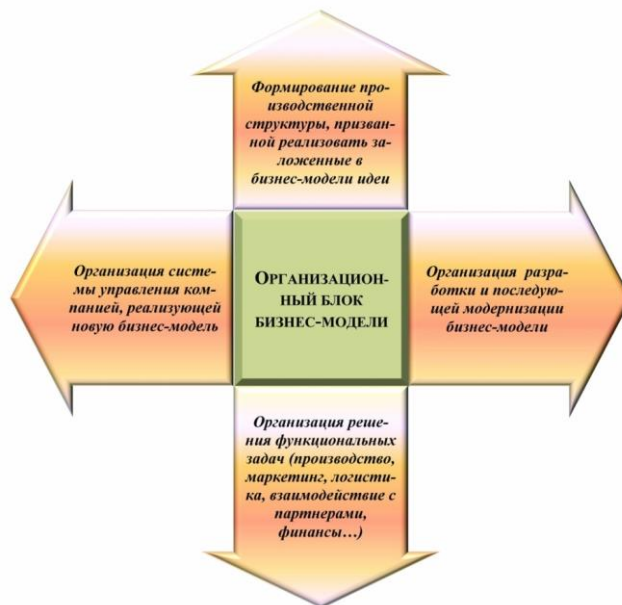


Рис. 4. Рекомендуемый функционал организационной компоненты бизнес-модели.

Выбранная для примера «канва бизнес-модели» А. Остервальдера и И. Пинье уже содержит в себе последовательность шагов выполнения данной работы. Изобразим ее в виде схемы – рис. 5. Как представляется, следование предлагаемой логике рассуждений и действий, с привлечением соответствующего научного аппарата, с высокой степенью вероятности может обеспечить получение искомого результата.

Вместе с тем, схемы и комментарии других исследователей не столь очевидны с точки зрения процедуры и содержания этапов их разработки. Следует также заметить, что и сами авторы популярной «канвы бизнес-модели», по нашему мнению, излишне увлеклись моделированием в его изначальном смысле – упрощением реальности для наилучшего понимания сложного явления.



Рис. 5. Логика разработки и модернизации бизнес-модели А. Остервальдера и И. Пинье.

Например, вслед за Ф. Коллопи и Р. Болан-дом [7] они вводят понятие «дизайнерского подхода» к разработке бизнес-моделей, полагая,

что он наиболее соответствует подобной творческой деятельности. Что собой представляет этот подход, можно понять из рис. 6.

Мобилизация	Понимание	Дизайн	Применение	Управление
Подготовка к успешному дизайн-проекту бизнес-модели	Исследование и анализ элементов, необходимых для дизайна бизнес-модели	Создание и проверка жизнеспособных вариантов бизнес-моделей и выбор лучшего	Проверьте прототип бизнес-модели в реальных условиях рынка	Адаптация и модификация бизнес-модели в соответствии с реакцией рынка на нее
Подготовка площадки	Погружение	Исследование	Применение	Эволюция
Соберите элементы, необходимые для успешного дизайна бизнес-модели. Объясните необходимость формирования новой бизнес-модели, опишите предпосылки проекта и определите язык для описания, дизайна и анализа, а также обсуждения бизнес-моделей	Вы и команда дизайнеров получаете нужные вам знания: о потребителях, технологиях и рыночных условиях	Используйте информацию и идеи, полученные на предыдущей стадии, для создания прототипов бизнес-моделей, которые можно подвергнуть изучению и тестированию, и выберите наиболее удовлетворяющий вас вариант дизайна	Применение на практике выбранного варианта дизайна бизнес-модели	Построение структуры управления для постоянного мониторинга, оценки и адаптации или трансформации вашей бизнес-модели

Рис. 6. Содержание метода «дизайна» бизнес-моделей [2].

Вряд ли очевидные несообразности данного «метода» можно объяснить трудностями перевода. Взять хотя бы рекомендацию: «объясните необходимость формирования новой бизнес-модели». Можно полагать, что здесь не все так просто. В теории управления уже давно разработана и успешно применяется на практике концепция организационных изменений, содержащая достаточно сложную процедуру обеспечения понимания заинтересованными сторонами необходимости преобразований в организации, технологию их проведения, способы преодоления сопротивления изменениям и закрепления полученных результатов.

Наиболее удачной, на наш взгляд, управленческой технологией реализации организационных изменений является методика, разработанная Дж. Коттером [8, 9]. Согласно утверждению автора, главное зависит от того, сколько людей организации удастся мобилизовать на осуществление лидерства вокруг критических проблем, которые требуют изменений. Организации, которые обладают достаточным количеством людей, способных осуществлять лидерство, и которые меняются успешно, обычно проходят восемь этапов. Рассмотрим их содержание применительно к теме исследования:

1) В организации создается ощущение неизбежности перемен. Данное «ощущение», как правило, обеспечивается проведением подробного анализа действующей системы управления и доказательной аргументацией в пользу насущной необходимости изменения подходов к решению той или иной группы вопросов. Результаты анализа доводятся до сведения как можно большего числа сотрудников компании.

2) Создаются группы людей, у которых есть необходимые таланты для осуществления изменений. Группы, обладающие достаточной властью, не только в смысле формального положения в иерархии, но и в смысле репутации, лидерских навыков, связей внутри фирмы. Эти группы начинают работать, причем, в качестве команды, а не комитета.

3) Затем эти группы, работая совместно друг с другом, продумывают суть и направление происходящих перемен. Их задача – опре-

делить направление, в котором движется организация. Они формируют четкое видение цели и поэтапную стратегию, при помощи которой компания должна прийти к ее достижению.

4) На следующем этапе названные группы лидеров сообщают разработанную ими стратегию и видение смысла происходящих перемен всем остальным сотрудникам, и делают эти перемены эмоционально-привлекательными, увлекают всех идеями изменений. В результате сотрудники начинают верить в выбранный курс и рассматривать стратегию перемен как правильную.

5) Далее организация устраняет те барьеры, которые мешают реальному осуществлению перемен. На пути перемен в организации может встать множество препятствий: бюрократия, администрация, и многое другое. В случае успешных изменений все это удается преодолеть. Препятствия устраняются, и организация может перейти к 6-му этапу: краткосрочным достижениям.

6) На этапе краткосрочных достижений лидеры должны продемонстрировать сотрудникам краткосрочные, но бесспорные достижения, достигнутые за довольно короткий период времени. Когда эти достижения происходят снова и снова, растет энергия перемен, скептики отставляют в сторону свой скептицизм, а циники оказываются в изоляции.

7) На этом этапе достигнутый уровень доверия используется для того, чтобы расчистить дорогу движению в выбранном направлении и непрерывно производить одну за другой волны перемен.

8) Наконец, организация уже оперирует совершенно по-новому, став гораздо более продуктивной и инновационной. Новые привычки становятся частью организационной культуры, и после этого закрепляются, так, что можно не бояться возвращения всех процессов «на круги своя».

Как мы понимаем, вся эта работа выходит далеко за рамки пожелания «объяснить необходимость формирования новой бизнес-модели».

Аналогичным образом можно прокомментировать и рекомендацию авторов «метода

дизайна» по поводу выполнения функции «погружения»: «Вы и команда дизайнеров получаете нужные вам знания: о потребителях, технологии и рыночных условиях» (см. выше рис. 6). На самом деле здесь также всё не просто. Данные о потребителях и рыночных условиях можно получить, лишь используя сложные и изощренные технологии маркетинга, проводя масштабные исследования отечественного и зарубежного рынка. Знания о технологиях, как можно полагать, являются результатом собственных НИОКР, патентных исследований, работы маркетологов и анализа производственного потенциала компании. И так далее.

Обобщая, следует заметить, что формирование бизнес-модели серьезной производственной компании не должно сводиться лишь к серии мозговых штурмов и наклеиванию разноцветных стикеров на плакат с изображением «канвы бизнес-модели», как это рекомендуют авторы. Организация подобной работы значительно более сложна и должна базироваться на использовании потенциала специалистов различных областей знаний. В таблице приведен рекомендуемый перечень научных дисциплин, мобилизация инструментария которых целесообразна при разработке того или иного элемента бизнес-модели:

Идентификация элементов бизнес-модели с позиции технических, экономических и управленческих дисциплин

1. Сегменты потребителей	Маркетинг Брендинг
2. Предложение (продукт или услуга)	Маркетинг Технология производства Теория решения изобретательских задач (ТРИЗ) Управление инновациями Брендинг Дизайн Организация производства Экономика, организация и управление предприятиями Логистика Менеджмент Ценообразование
3. Каналы распространения	Маркетинг Организация производства Логистика
4. Отношения с клиентами	Маркетинг Социальная психология
5. Поток доходов	Экономика, организация и управление предприятиями Менеджмент Маркетинг Ценообразование Финансовый анализ
6. Ключевые ресурсы	Менеджмент Логистика Ценообразование Финансовый анализ Корпоративное строительство
7. Основная деятельность	Организация производства Экономика, организация и управление предприятиями Логистика Менеджмент
8. Ключевые партнеры	Менеджмент Логистика Ценообразование Корпоративное строительство
9. Структура расходов	Экономика, организация и управление предприятиями Менеджмент Маркетинг Ценообразование Финансовый анализ

Весьма существенным является вопрос о том, какое подразделение компании должно выполнять сложную и ответственную организационную работу по формированию, мониторингу и модернизации бизнес-модели? Наше твердое убеждение – отдел развития компании. В этой связи хотелось бы внести некоторую ясность в понимание задач и функций подобного отдела. Что имеется в виду? Изучение спроса на высший управленческий персонал, проведенное авторами на основе информации сайтов ведущих кадровых агентств (таких, как «Superjob.ru», «Hh.ru», «JobinMoscow.ru», «Rabota.ru»), показало практически единодушное ошибочное понимание работодателями смысла понятия «развитие компании». Как правило, под организационным развитием имеется в виду или наращивание объемов производства/услуг, либо описание и/или реинжиниринг бизнес-процессов. На самом деле смысл развития компании не сводится к решению этих хотя и важных и сложных, но несколько иного плана задач. Организационное развитие заключается в формировании таких отличительных особенностей внутреннего строения компании, которые были бы способны обеспечить ее долговременное устойчивое существование, не подверженность кризисным явлениям и достижение целей, поставленных в стратегии.

Как исключение, приведем удачный, на наш взгляд, набор требований к функционалу подобного подразделения, сформулированный в профессиональных пожеланиях к должности «Ведущий консультант (организационное развитие)» консалтинговой компанией ЗАО «МКД» (г. Москва):

«Обязанности:

- руководство рабочей группой проекта (организация и координация работ, обеспечение качества и сроков выполнения работ, сдача работ заказчиком) или участие в проектах оргразвития в крупнейших компаниях РФ;
- разработка стратегий, концепций и программ развития бизнеса и бизнес-единиц;
- развитие организационных структур (проектирование организационных структур, выработка предложений по оптимизации структур (штатная структура, численность, распределение полномочий);
- моделирование, регламентация, оптимизация бизнес-процессов, выявление проблемных зон, формирование предложений по оптимизации БП;
- разработка критериев (системы показателей) эффективности бизнес-процессов и функций;
- разработка методологических, методических, нормативных и организационно-распорядительных документов;
- формирование функциональных требований к ИТ в рамках проектов автоматизации, стратегического планирования развития ИТ» [10].

Применительно к теме настоящего исследования данный функционал следовало бы дополнить позицией:

– «разработка, мониторинг и модернизация бизнес-модели компании».

Второй задачей, которая, по нашему мнению, должна решаться в рамках организационного блока бизнес-модели, является формирование производственной структуры, призванной реализовать заложенные в ней идеи. Поясним суть данной рекомендации на практическом примере.

В ходе разработки концепции и идеологии создания международного распределенного деревообрабатывающего холдинга в Свердловской области инициаторы проекта определили главное условие, которое должно было выступать гарантией жизнеспособности создаваемой компании. Оно заключалось в том, чтобы, опираясь на производственные, сырьевые, трудовые и иные виды ресурсов отечественного производителя, обеспечить мировое качество конечной продукции. Для решения этой задачи было признано целесообразным создать такую структуру холдинга, которая смогла бы без искажений транслировать европейские требования к качеству продукции, гарантируя передачу этих требований специальным строением производственной структуры и организацией корпоративных отношений между участниками. На рисунке 7 показаны участники производственной структуры проекта и каналы поступления требований к обеспечению качества поставок.

Применительно к проекту в структуру холдинга решено включить компании, показанные на рис. 8.

Согласно проекту головная зарубежная инвестиционная компания является учредителем, как зарубежной торгово-логистической фирмы, осуществляющей свою деятельность в странах ЕС, так и российских компаний. Распределение полномочий между ними следующее.

В задачи *головной компании* будет входить:

- владение дочерними компаниями (торгово-логистическая компания в одной из европейских стран, производственная компания в России, торгово-логистическая компания в России);
- привлечение инвестиционных ресурсов и взаимодействие с инвестором;
- приобретение необходимого для производства оборудования;
- поставка приобретенного оборудования производственной дочерней компании, расположенной в России;
- финансирование СМР и пуско-наладочных работ;
- предоставление оборотных средств для производства;
- финансирование создания и начального этапа деятельности дочерних торгово-логистических компаний.

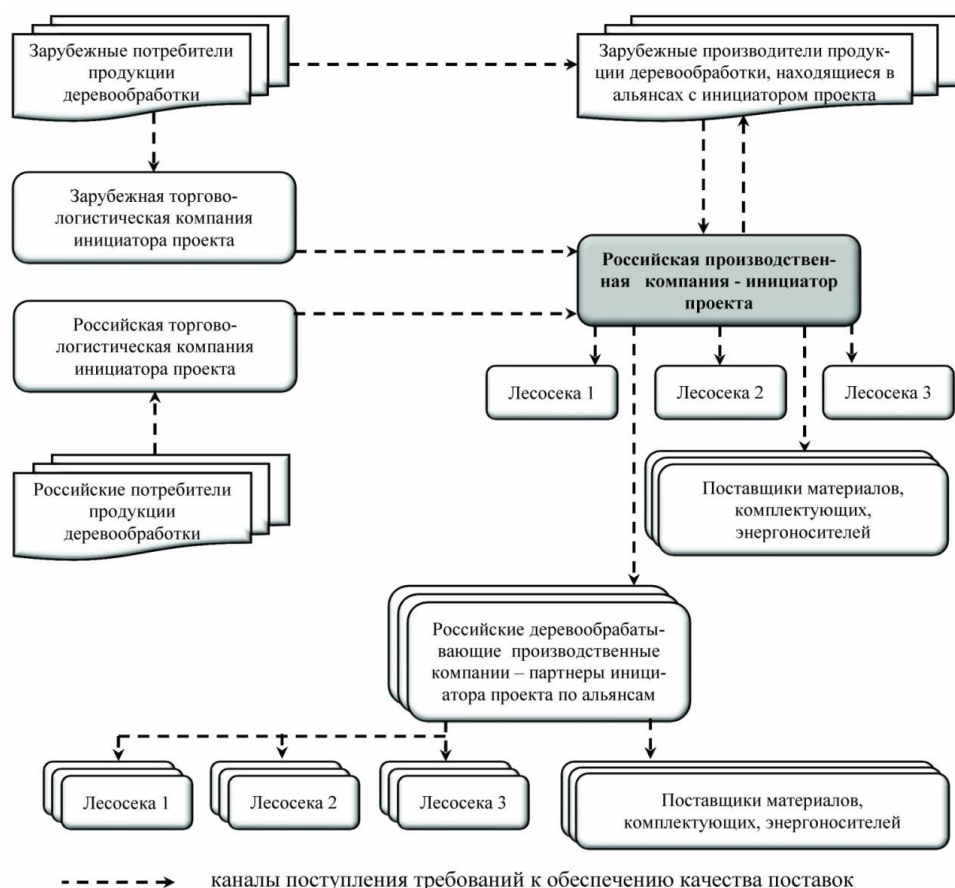


Рис. 7. Участники производственной цепочки проекта.



Рис. 8. Структура распределенного международного холдинга по деревообработке.

Задачей *производственной компании* в России будет осуществление полного производственного цикла изготовления продукции – от закупки сырья и материалов – до отгрузки потребителям.

Предусмотрено, что *торгово-логистическая компания в России* сосредоточится на: формировании и обслуживании рынков сбыта продукции компании в России; оказании сервисных услуг потребителям; оказании транспортно-логистических услуг. Задачей *зарубежной торгово-логистической компании* станет выполнение аналогичных функций за рубежом. По мере развития проекта на базе данной компании

предполагается также организовать производство конечной продукции из комплектующих, получаемых из России. В задачи *лесозаготовительных компаний* будет входить: осуществление полного комплекса работ, связанных с разработкой лесных угодий, добыча лесоматериалов и их доставка на производственную площадку холдинга. Формируемая сеть *оптоворозничных торговых компаний* обеспечит доставку продукции холдинга до потребителей.

Насколько это следует из смысла понятия холдинговой компании, ее объединяющим началом является владение головной компанией

контрольными пакетами акций (долей участия) своих дочерних предприятий. Подобная конструкция холдинга позволяет одновременно решать две важнейшие задачи организационного строительства. С одной стороны – это сохранение хозяйственной самостоятельности участников холдинга, что крайне важно для обеспечения эффективной операционной деятельности каждой из входящей в холдинг компании (в отличие от филиальной структуры, при которой возникает масса управленческих и организационных проблем из-за отрыва ответственности филиалов от их реальных полномочий, обусловленных полной централизацией бюджета). И с другой стороны – формирование жесткой управленческой вертикали, обусловленной правами владения контрольными пакетами акций, при решении стратегических задач, и в первую очередь – задачи обеспечения качества на всем пути производства продукции.

Приведенный пример в полной мере отражает смысл, вкладываемый нами в содержание функции организационного блока бизнес-модели, ответственного за формиро-

вание производственной структуры бизнеса.

Третьей задачей, которую призван решать организационный блок, является создание системы управления компанией, ориентированной на достижение целей, ради которых разрабатывается или модернизируется бизнес-модель. Спектр решений при выполнении данной работы достаточно широк и досконально исследован в трудах зарубежных и отечественных ученых [см., например, 11–15 и другие]. Дело – за их практической реализацией.

И, наконец, четвертое направление деятельности в рамках организационного блока бизнес-модели, по нашему мнению, состоит в организации решения функциональных задач: организации производства, маркетинга, логистики, финансов, СМК, внешних связей и т.д. На этот счет также существует представительный научный аппарат [см., например: 16–20 и другие], глубоко раскрывающий технологии подобной работы. Следует лишь заметить, что в данном вопросе может оказаться полезным все многообразие современных и уже многократно проверенных решений (рис. 9).

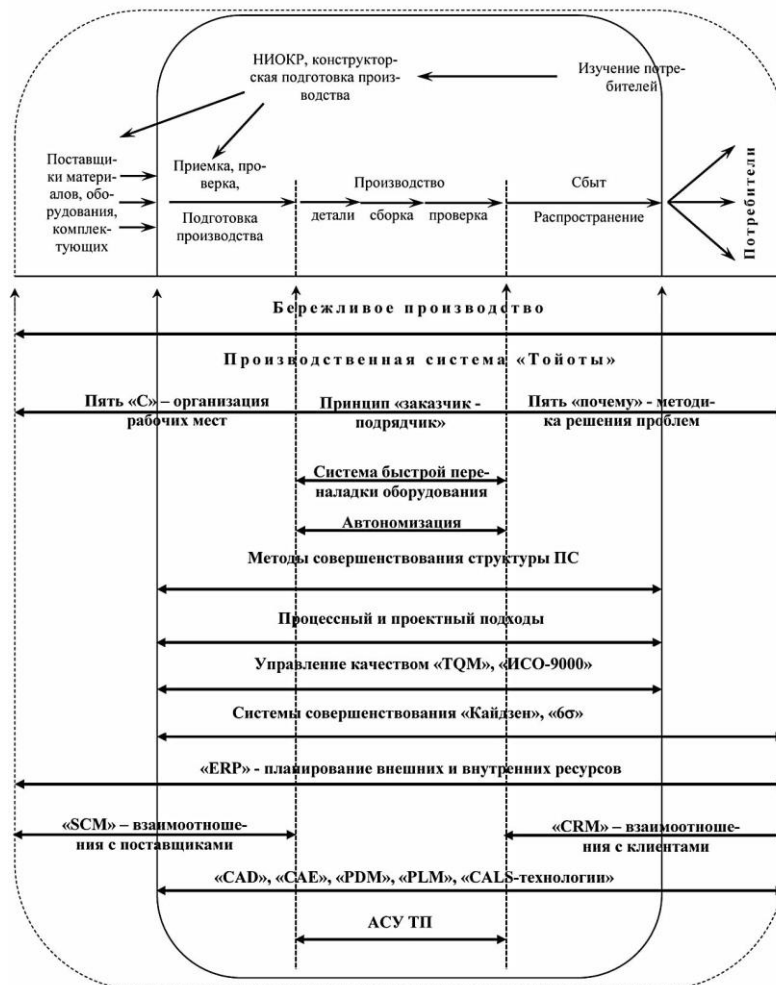


Рис. 9. Совокупность современных методов решения функциональных задач производственной компании [13].

Обобщая результаты исследования, резюмируем, что термин «организация» рассматривается в нашей работе в трех значениях:

1) организация, как созданная (организованная) и действующая система (организационная система);

2) организация, в смысле описание какого-либо организованного процесса или порядка действий. В частности, этот термин применяется по отношению к организации управленческой деятельности, к организации процесса управления или его части;

3) организация, как обозначение собственно процесса упорядочения чего-либо или создания

какого-либо материального или духовного объекта. В этом значении термин используется для обозначения такой работы, как, например, организация процесса управления; для обозначения такого особого рода деятельности, как организация производственных систем. В этом смысле понятие организация является синонимом слова создание.

Таким образом, после сделанных необходимых уточнений, авторское понимание состава и содержания комплексного понятия бизнес-модели в терминах процессов с приоритетом организационной компоненты можно представить в виде схемы на рис. 10.



Рис. 10. Авторское понимание состава и содержания бизнес-модели.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Чесбро Г. Открытые бизнес-модели. IP-менеджмент. М.: Поколение, 2008. 352 с.
2. Остервальдер А., Пинье Ив. Построение бизнес-моделей. Настольная книга стратега и новатора: перевод с англ. М. Кульневой. М.: Альпина Паблишер, 2013. 288 с.
3. Hambrick, D.C., Friedrickson, J.W. Are you sure you have a strategy? // The Academy of Management Executive. 2001. November. № 4. P. 48–59.
4. http://www.big.spb.ru/publications/bigspb/bm_complex_upr.shtml (4.04.14)
5. Маллинс Д., Комисар Р. Поиск бизнес-модели. Как спасти стартап, вовремя сменив план. М.: Манн, Иванов и Фербер, 2012. 336 с.
6. Сливотски А. Миграция ценности. Что будет с вашим бизнесом послезавтра?: пер. с англ. А.А. Шапошниковой / Под ред. М.В. Фербера и А.В. Степанова. М.: Манн, Иванов и Фербер, 2006. 432 с.
7. Managing as Designing / Ed. by R. Boland and F. Collopy. Stanford, California: Stanford Business Books, 2004. 313 p.
8. Коттер Дж., Коэн Д. Суть перемен. Невыдуманные истории о том, как люди изменяют свои организации. М.: Олимп-Бизнес, 2004. 256 с.
9. Коттер Дж., Ратгебер Х. Наш айсберг тает, или Как добиться результата в условиях изменений. М.: Эксмо, 2008. 128 с.
10. <http://www.hh.ru/vacancy/9851794?query=Организационное%20развитие> (3.04.14)
11. Бобрышев А.Д. Модернизация организационного механизма в целях создания устойчивой производственной компании. М.: Экспо-Медиа-Пресс, 2011. 336 с.

12. Деминг Э. Выход из кризиса: Новая парадигма управления людьми, системами и процессами: пер. с англ. (2-е издание). М.: Альпина Бизнес Букс, 2008. 419 с.
13. Мескон М., Альберт М., Хедоури Ф. Основы менеджмента: пер. с англ. М.: Дело, 1998. 702 с.
14. Питерс Т., Уотермен Р. В поисках эффективного управления. Опыт лучших компаний. М.: Прогресс, 1986. 420 с.
15. Минтцберг Г. Структура в кулаке: создание эффективной организации: пер. с англ. / под ред. Ю.Н. Каптуревского. СПб.: Питер, 2004. 512 с.
16. Алексеев Л.А., Янушевская М.Н. Основы обеспечения качества: учебное пособие. Томск: Издательство Томского политехнического университета, 2012. 163 с.
17. Бауэрсокс Д.Дж., Клосс Д.Дж. Логистика: интегрированная цепь поставок: пер. с англ. Н.Н. Барышниковой, Б.С. Пинскера. 2-е изд. М.: ЗАО Олимп-Бизнес, 2008. 640 с.
18. Ван Хорн Дж.К. Основы управления финансами: пер. с англ. М.: Финансы и статистика, 1996. 799 с.
19. Вумек Д., Джонс Д.Т. Бережливое производство: пер. с англ. М.: Альпина Бизнес Букс, 2004. 473 с.
20. Оно Т. Производственная система Тойоты. Уходя от массового производства. М.: Институт комплексных стратегических исследований, 2005. 187 с.

DEVELOPMENT OF METHODOICAL BASES FOR THE CONSTRUCTION OF ORGANIZATIONAL COMPONENTS OF THE BUSINESS MODEL OF A COMPANY

A.D. Bobryshev^{1,@}, M.B. Tarabrin¹, K.M. Tarabrin²

¹*JSC Center of Business Consultation, Moscow, 119334 Russia*

²*JSC LUKOIL-INFORM, Moscow, 101001 Russia*

[@]*Corresponding author e-mail: 3646410@mail.ru*

Numerous studies of the concept of a business model allow to formulate the most expedient structure of elements and the structure of this new administrative category. At the same time, the majority of researchers casually or intentionally exclude from attention the task of the organization of functioning of a business model.

Keywords: *business model, organization, control system, functional tasks, production structure.*

СИСТЕМНАЯ МОДЕЛЬ НАИЛУЧШЕЙ ДОСТУПНОЙ ТЕХНОЛОГИИ

С.А. Панова¹, доцент, И.Р. Тишаева^{2*}, старший преподаватель¹кафедра Информационных технологий,²кафедра Высшей и прикладной математики,

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

*Автор для переписки, e-mail: irina.tishaeva@rambler.ru

На основе системного подхода и с использованием математического аппарата теории множеств предложена системная модель наилучшей доступной технологии (НДТ), которая позволяет единообразно ставить и решать задачу идентификации технологии как НДТ для производства различных химических продуктов.

Ключевые слова: наилучшие доступные технологии, НДТ в химическом производстве, теория множеств, системная модель.

Переход российского производства химической продукции на наилучшие доступные технологии (НДТ) и выдача предприятиям комплексных природоохранных разрешений только в случае подтверждения использования технологии, идентифицированной как НДТ, окончательно определены Федеральным законом РФ в июле 2014 г. [1].

НДТ – это наилучшая доступная технология – технология производства продукции (товаров), выполнения работ, оказания услуг, определяемая на основе современных достижений науки и техники и наилучшего сочетания критериев достижения целей охраны окружающей среды при условии наличия технической возможности ее применения.

Прямое использование европейских справочников по НДТ [2] является вряд ли возможным ввиду имеющихся отличий, в том числе, различающихся характеристик всех видов ресурсов, особенностей сырья, доступности различных видов энергии, природных условий, экологических характеристик территорий и технологической культуры производства.

В связи с этим необходима разработка научнообоснованного методического обеспечения перехода российского химического производства на НДТ, первым этапом которого является решение проблемы идентификации технологии в качестве НДТ. Использование моделей, основанных на системном подходе с применением математического аппарата теории множеств [3], представляется необходимым условием решения этой проблемы ввиду ее сложности и многоаспектности.

На основе общей теории систем можно записать системную модель НДТ в виде кортежа:

$$\text{НДТ} = \{\text{Прод}, \text{Тех}, \text{Кр}\} \rightarrow \text{ПЭТ}, \quad (1)$$

где Прод – множество получаемых продуктов, Тех – множество технологий производства продуктов, Кр – множество критериев, характеризующих все стороны производства продукта, предельными значениями которых будут являться критерии предельно-эффективной технологии (ПЭТ).

Множество получаемых продуктов можно представить в виде кортежа:

$$\text{Прод} = \{\text{П}_{\text{целев}}, \text{П}_{\text{побочн}}\}, \quad (2)$$

где $\text{П}_{\text{целев}}$ – целевые продукты.

Побочные продукты ($\text{П}_{\text{побочн}}$) подразделяются на утилизируемые – $\text{П}_{\text{утиль}}$, часть из которых возвращается в производство как непрореагировавшее сырье – $\text{П}_{\text{возвр}}$, а часть реализуется как товарные продукты – $\text{П}_{\text{товар}}$. В том случае, если побочные продукты не утилизируются, то они поступают в окружающую среду, в этом случае их обычно называют загрязняющими веществами (ЗВ) – $\text{П}_{\text{ЗВ}}$, их подразделяют на выбросы, проступающие в атмосферу – $\text{П}_{\text{выброс}}$, сбросы в водные объекты – $\text{П}_{\text{сброс}}$, и размещаемые как твердые отходы – $\text{П}_{\text{тв.отх}}$.

Множество технологий будем рассматривать с точки зрения их жизненного цикла. В этом случае все множество технологий производства целевого продукта можно представить в виде кортежа:

$$\text{Тех} = \{\text{Т}_{\text{устар}}, \text{Т}_{\text{реализ}}, \text{Т}_{\text{разраб}}\} \quad (3)$$

где $\text{Т}_{\text{устар}}$ – устаревшие и/или «грязные» технологии, которые в настоящее время не используются либо по причине нерентабельности как правило из-за ценовой недоступности сырья и/или низких показателей ресурсо- и энергоэффективности – $\text{Т}_{\text{нерентаб}}$, либо по причине ужесточения экологических требований из-за использования высокотоксичных веществ и материалов для производства целевого продукта и/или образования большого количества не утилизируемых побочных продуктов – $\text{Т}_{\text{грязн}}$.

Технологии, которые сегодня используются для производства целевого продукта ($\text{Т}_{\text{реализ}}$), необходимо разделить на реализованные в России – $\text{Т}_{\text{росс}}$, и технологии, реализованные только за рубежом – $\text{Т}_{\text{заруб}}$.

Разрабатываемые технологии ($\text{Т}_{\text{разраб}}$) могут находиться на разных стадиях разработки: – полупромышленные установки – $\text{Т}_{\text{полупр}}$, пилотные установки – $\text{Т}_{\text{пилот}}$, и имеющие только лабораторное исполнение – $\text{Т}_{\text{лабор}}$.

При рассмотрении множества критериев, характеризующих технологии производства продукта, надо иметь в виду, что для идентификации технологии в качестве НДТ необходимы как показатели, выраженные в абсолютных величинах (тонны, рубли, мг/л и т.д.), так и относительные показатели, которые собственно и являются критериями достижимости предельно-эффективной технологии, либо технологии, взятой у качестве образца НДТ.

Множество критериев можно отразить коротежем:

$$K_p = \{K_{\text{тех}}, K_{\text{очис}}, K_{\text{эколог}}, K_{\text{эконом}}\}, \quad (4)$$

где $K_{\text{тех}}$ – критерии технологические, характеризующие функционирование каждой стадии химического производства – стадию подготовки сырья – $K_{\text{сыр}}$, реакционную стадию – $K_{\text{реак}}$, стадию разделения полученных продуктов $K_{\text{разд}}$, стадию хранения и транспортировки целевого продукта $K_{\text{хр}}$. На каждой стадии химического процесса могут происходить материальные и энергетические потери, что отражается соответствующими коротежами для каждой стадии – $\{K_{\text{мат сыр}}, K_{\text{эн сыр}}\}$, $\{K_{\text{мат реак}}, K_{\text{эн реак}}\}$, $\{K_{\text{мат разд}}, K_{\text{эн разд}}\}$, $\{K_{\text{мат хр}}, K_{\text{эн хр}}\}$ по стадиям соответственно.

Каждая стадия химического процесса включает множество аппаратов $\{G\}$, следовательно, необходимо иметь критерии – материальные и энергетические, характеризующие функционирование каждого аппарата на каждой стадии, что отражено коротежами – $\{K_g \text{ мат сыр}\}$, $\{K_g \text{ эн сыр}\}$, $\{K_g \text{ мат реак}\}$, $\{K_g \text{ эн реак}\}$, $\{K_g \text{ мат разд}\}$, $\{K_g \text{ эн разд}\}$, $\{K_g \text{ мат хр}\}$, $\{K_g \text{ эн хр}\}$.

$K_{\text{очис}}$ – критерий, показывающий эффективность функционирования системы очистки, аналогично, необходимы критерии, характеризующие работу каждого аппарата системы очистки (материальный и энергетический) – $K_{g \text{ мат оч}}$, $K_{g \text{ эн оч}}$ соответственно.

$K_{\text{эконом}}$ – критерии, характеризующие экономические ресурсы, необходимые для реализации НДТ, при этом должны учитываться отдельно затраты на технологический процесс – капитальные – $K_{\text{кап тех}}$ и операционные – $K_{\text{опер тех}}$, и на функционирование системы очистки, также капитальные – $K_{\text{кап оч}}$ и операционные $K_{\text{опер оч}}$. При дальнейшей декомпозиции возможен учет стоимости владения каждым аппаратом множества $\{G\}$ каждой технологической стадии и системы очистки $K_{g \text{ влад тех}}$ и $K_{g \text{ влад очис}}$.

$K_{\text{эколог}}$ – экологический критерий, показывающий экологические характеристики НДТ и отражающийся коротежем:

$$K_{\text{эколог}} = \{K_{\text{размещ}}, K_{\text{влияния}}\}, \quad (5)$$

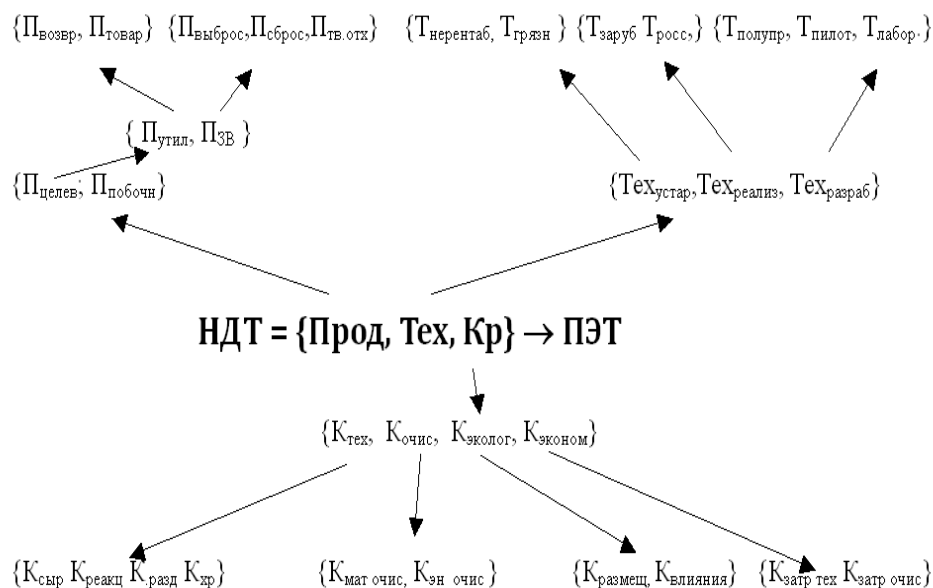
где $K_{\text{размещ}}$ показывает поступление множества отходов – загрязняющих веществ $\{I\}$ в окружа-

ющую среду. Здесь необходимо иметь критерии, показывающие поступление отходов в три подсферы окружающей среды: атмосферу – $K_{\text{атм}}$, гидросферу – $K_{\text{вод}}$, и литосферу – $K_{\text{тв}}$. Следует отметить, что здесь также необходимо учитывать, что каждый из этих критериев должен включать в себя критерии поступления каждого ЗВ множества $\{I\}$ от каждого аппарата из их множества $\{G\}$, которые в свою очередь включают в себя критерии каждого источника эмиссии из их множества $\{N\}$ в каждом аппарате с технологических стадий – $K_{g \text{ п i атм тех}}$, $K_{g \text{ п i вод тех}}$, $K_{g \text{ п i тв тех}}$ соответственно, и системы очистки – $K_{g \text{ п i атм оч}}$, $K_{g \text{ п i вод очис}}$, $K_{g \text{ п i тв оч}}$ соответственно. Кроме поступления химических веществ, перечень загрязнений может быть расширен и на другие виды – шум, запах, тепловое загрязнение воды и т.д. в зависимости от особенностей производства и характеристики территории, например, зона плотной застройки.

$K_{\text{влияния}}$ – показывает влияние множества $\{I\}$ поступающих ЗВ на основные экологические проблемы. В [4] выделяют семь экологических проблем, а именно: токсичность для человека – $K_{\text{вл1}}$, глобальное потепление (изменение климата) – $K_{\text{вл2}}$, токсичность для водных объектов – $K_{\text{вл3}}$, закисление (кислотные осадки) – $K_{\text{вл4}}$, эвтрофикация – $K_{\text{вл5}}$, истощение озонового слоя – $K_{\text{вл6}}$, потенциал (вероятность) образования тропосферного озона – $K_{\text{вл7}}$. Но этот перечень может быть расширен с учетом специфики территории размещения производства.

Далее проводится анализ и детализация составляющих каждого элемента коротежа до уровня, позволяющего сформировать систему показателей и частных критериев, необходимых для принятия решения по выбору НДТ. При рассмотрении множества критериев, характеризующих технологии производства продукта, надо иметь в виду, что для выбора технологии в качестве НДТ необходимы как показатели, выраженные в абсолютных величинах (тонны, рубли, мг/л и т.д.), так и относительные показатели, которые, собственно, и являются критериями достижимости предельно-эффективной технологии, либо технологии, взятой в качестве образца НДТ. Хотя все критерии, входящие в системную модель, имеют разную природу, их абсолютные величины задаются и определяются вполне корректно по технологическим паспортам оборудования для проектируемых производств, а для уже действующего производства – по результатам измерений.

Обобщая все вышеизложенное, системная модель НДТ может быть представлена графически (рисунок):



Системная модель наилучшей доступной технологии.

Таким образом, применительно к приведенному определению НДТ предложена системная модель, построенная с использованием математического аппарата теории множеств,

позволяющая единообразно ставить и решать задачу идентификации технологии как НДТ для производства различных химических продуктов.

ЛИТЕРАТУРА:

1. О внесении изменений в Федеральный закон «Об охране окружающей среды» и отдельные законодательные акты Российской Федерации: Федер. закон от 21.07.2014 № 219-ФЗ [принят Гос. Думой 02.07. 2014] // Собрание законодательств РФ. 2014. № 30(ч. 1). Ст. 4220.
2. Справочник ЕС по наилучшим доступным технологиям «Европейская комиссия. Комплексное предупреждение и контроль загрязнений. Методологии оценки наилучших доступных технологий в аспектах их комплексного воздействия на окружающую среду и экономической целесообразности их внедрения. Июль 2006 г.».
3. Костров А.В. Системный анализ и принятие решений. Владимир: ВлГТУ, 1995. 68 с.
4. О комплексном предупреждении и контроле загрязнений: Директива Европейского парламента и Совета ЕС 2008/1/ЕС от 15 января 2008 г.

SYSTEM MODEL FOR IDENTIFICATION OF BEST AVAILABLE TECHNOLOGY (BAT)

S.A. Panova, I.R. Tishaeva[@]

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

[@]Corresponding author e-mail: irina.tishaeva@rambler.ru

A system model for the identification of the best available technology (BAT) was proposed on the basis of the system approach and the mathematical apparatus of set theory. The model allows to set up a problem of BAT identification for various chemical products manufactures and to solve the problem uniformly.

Keywords: Best Available Technology, system model, BAT in chemical production, set theory, multi-criteria optimization.

ГИПЕРГРАФОВЫЕ МОДЕЛИ МОЛЕКУЛ УГЛЕВОДОРОДОВ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ В КОМПЬЮТЕРНОЙ ХИМИИ

М.И. Скворцова*, профессор, И.И. Фасхутдинова, студент,

Н.А. Михайлова, старший преподаватель

кафедра Высшей и прикладной математики МИТХТ им. М.В. Ломоносова,

Москва, 119571 Россия

*Автор для переписки, e-mail: skvorivan@mail.ru

Предложен новый способ представления структур насыщенных углеводородов в виде гиперграфов специальной конструкции. Проведено сравнение традиционной графовой модели и предложенной гиперграфовой модели. Для этой цели введен ряд количественных критериев, характеризующих эффективность применения той или иной модели при решении определенных задач компьютерной химии. Для исследований использована некоторая выборка углеводородов, представленных своими структурными формулами. Показано, что по всем рассмотренным критериям гиперграфовая модель превосходит графовую. Кроме того, на основе инвариантов предложенных гиперграфов для соединений заданной выборки построен ряд корреляций «структура–свойство».

Ключевые слова: граф, гиперграф, инварианты графа, инварианты гиперграфа, компьютерная химия, корреляции «структура–свойство», насыщенные углеводороды.

Введение

Компьютерная химия – область науки, возникающая на стыке химии, математики и информатики. К основным задачам компьютерной химии обычно относят следующие задачи: 1) создание баз данных, содержащих химическую информацию, и программных средств для работы с этими базами; 2) компьютерная генерация всех возможных реакций между заданными реагентами («компьютерный синтез»); 3) построение моделей связи «структура–свойство» и прогнозирование свойств химических соединений при помощи этих моделей; 4) компьютерное конструирование химических структур с заданными свойствами («молекулярный дизайн»); 5) вычисление характеристик электронного и пространственного строения молекул квантово-химическими методами. Кроме этих основных задач, выделяют также и ряд узкоспециальных задач, связанных с построением математических моделей химических соединений (как правило, в виде графов), исследованием этих моделей, разработкой различных комбинаторных алгоритмов на графах и т.д. [1, 2].

Исследования в области компьютерной химии являются одним из приоритетных направлений развития современной химии. Об этом говорит, например, тот факт, что Нобелевская премия по химии за 2013 г. была присуждена именно за работу в этой области [3].

Важное место в компьютерной химии занимают способы описания структуры молекулы. Один из наиболее распространенных подходов к этой проблеме основан на представлении молекулы в виде взвешенного графа, называемого молекулярным. Вершины такого графа соответствуют атомам молекулы, а ребра – связям. Веса вершин кодируют атомы различной химической природы, а веса ребер – связи

разного типа. Такой граф задается своей матрицей $A = (x_{ij})$, где x_{ii} – вес i -ой вершины графа, x_{ij} ($i \neq j$) – вес ребра (i, j) . Обычно предполагают, что $x_{ij} = 0$ для несмежных вершин i и j . Для углеводородных молекул, как правило, используют простые графы, изображающие лишь углеродный скелет молекулы. В этом случае полагают $x_{ii} = 0$, $x_{ij} = 1$ для смежных вершин i и j , $x_{ij} = 0$ для несмежных вершин i и j , а матрица A – это матрица смежности соответствующего графа.

Каждой молекулярной структуре могут быть поставлены в соответствие разнообразные инварианты ее молекулярного графа – числа, определяемые по графу (т.е. по его матрице), не зависящие от способа нумерации его вершин. Инварианты графов широко используются для построения математических моделей связи «структура–свойство» в качестве так называемых молекулярных дескрипторов [4]. Однако инварианты используются не только в корреляциях «структура–свойство». Они находят применение и при кодировании, упорядочивании, поиске химических структур в базах данных. В связи с этим задача поиска инвариантов графов с наименьшей степенью вырождения является актуальной [5].

При решении ряда задач компьютерной химии используются также и локальные вершинные инварианты графа (ЛВИ) (например, при поиске канонической нумерации вершин молекулярного графа [6] или при поиске группы симметрии графа [7]). Для эффективного решения подобных задач важно найти такие ЛВИ, которые могли бы количественно «различить» (иначе говоря, дифференцировать) топологи-

чески неэквивалентные вершины графа, т.е. вершины, принадлежащие разным орбитам группы симметрии графа. В связи с этим задача поиска ЛВИ, обладающих максимальной способностью к дифференциации таких вершин, является актуальной. Другое возможное применение ЛВИ – построение по ним новых инвариантов графов или кодов графов [4].

Как известно, обобщением понятия «граф» является понятие «гиперграф» [8]. Гиперграф H представляет собой некоторое множество вершин $V = \{v_1, \dots, v_n\}$ и некоторое множество гиперребер $E = \{e_1, \dots, e_p\}$, где гиперребро e_i – это некоторое непустое подмножество множества вершин V , которое может содержать любое число элементов. Таким образом, обычный граф G – это частный случай гиперграфа H , когда любое гиперребро содержит ровно 2 вершины и называется ребром. При изображении гиперграфа на плоскости его гиперребра обычно выделяют путем обведения соответствующих вершин замкнутой линией; если же гиперребро содержит 2 вершины, то их соединяют между собой отрезком прямой. Гиперграф H задается своей матрицей инцидентий $B = (b_{ij})$, где $b_{ij} = 1$, если вершина $v_i = 1$ принадлежит ребру e_j , и $b_{ij} = 0$ в противном случае. Для H может быть также определена матрица смежности $A = (a_{ij})$, где a_{ij} (при $i \neq j$) равно числу гиперребер, которым принадлежит пара вершин i и j , и $a_{ii} = 0$. Определение инварианта или ЛВИ гиперграфа такое же, как и для простого графа; в частности, инварианты и ЛВИ гиперграфов можно вычислять по каким-либо их матрицам по алгоритмам, разработанным для простых графов.

Гиперграфы также находят применение в компьютерной химии. Это связано с тем, что обыкновенные графы не всегда позволяют адекватно описывать химические соединения, имеющие неклассическое строение (например, молекулы с делокализованными многоцентровыми связями, к которым, в частности, относятся элементоорганические соединения). В ряде работ для описания строения таких соединений было предложено использовать гиперграфы (см., например, [5, 9, 10]). В [10] были рассмотрены графовые и гиперграфовые модели для довольно большого набора соединений неклассического строения, для них были вычислены некоторые известные инварианты и показано, что инварианты гиперграфов существ-

венно менее вырождены, чем аналогичные инварианты графов. Были отмечены и другие преимущества гиперграфового представления таких молекул. Однако, несмотря на перспективность использования инвариантов гиперграфов в моделях связи «структура–свойство» для таких соединений, в литературе подобные корреляции отсутствуют. Следует отметить, что число работ, посвященных применению гиперграфов в химии, очень невелико (по сравнению с числом работ, связанных с обычными графами в химии). При этом для описания структур классического строения гиперграфы не использовались. Это связано, в основном, с тем, что структурная формула молекулы, являющаяся основой для построения каких-либо других молекулярных моделей, уже сама является графом. Отметим, что во всех графовых моделях молекулы две вершины соединяют ребром тогда и только тогда, когда между соответствующими атомами молекулы имеется химическая связь, указанная в структурной формуле. Однако некоторое взаимодействие имеется и между атомами, не связанными непосредственно химической связью, причем чем ближе они друг к другу, тем сильнее это взаимодействие. Эти соображения приводят к идее считать «связанными» не два, а несколько близко расположенных друг к другу атомов (по какому-либо критерию) и использовать для описания молекулярной структуры классического строения гиперграф.

Цели настоящей работы: 1) предложить способ описания структур органических соединений классического строения, представляющих собой насыщенные углеводороды, в терминах гиперграфов; 2) сравнить эффективности использования традиционной графовой модели и предложенной гиперграфовой модели таких соединений при решении ряда задач компьютерной химии; 3) на основе инвариантов предложенных гиперграфов для выборки соединений рассматриваемого класса построить ряд корреляций «структура–свойство».

Гиперграфовые модели молекул насыщенных углеводородов

Для исследований была использована выборка, состоящая из 41 соединения, содержащая все насыщенные углеводороды (как ациклические, так и циклосодержащие) с числом атомов углерода 6 и 7, из работы [11]. На рис.1 изображены молекулярные графы углеродных остовов этих соединений (вершины такого графа соответствуют атомам углерода в молекуле, а ребра – химическим связям между этими атомами).

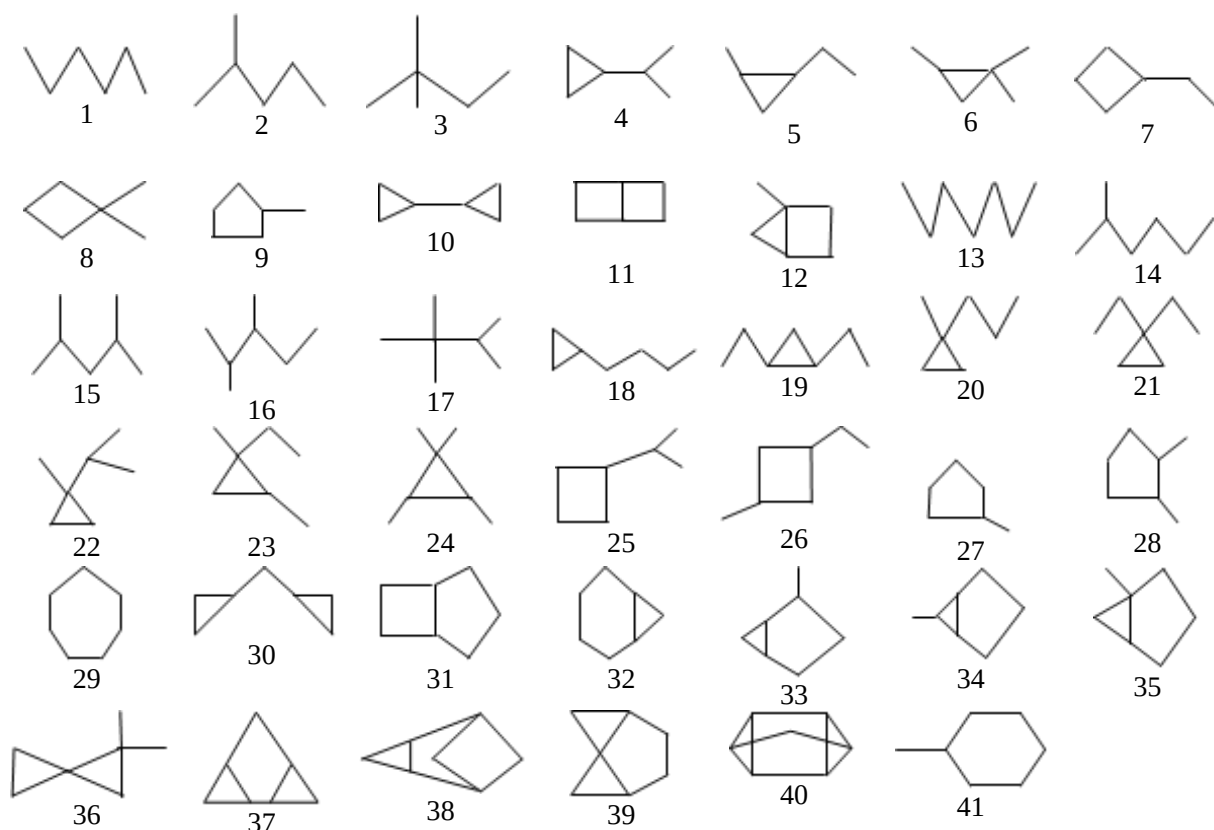


Рис. 1. Соединения, использованные для построения гиперграфовых моделей.

Опишем процедуру построения гиперграфовых моделей вышеуказанных соединений.

Пусть G – граф с занумерованными вершинами, соответствующий углеродному остову такой молекулы. Пусть n и q – числа вершин и ребер графа G , соответственно.

Как известно, граф можно задать матрицей смежности или матрицей инцидентий, при этом предпочтение отдается матрице смежности. Матрица смежности $A(G) = (a_{ij}(G))$ графа G определяется так: элемент $a_{ij}(G)$ при $i \neq j$ равен числу ребер, соединяющих вершины i и j , т.е. он равен 0 или 1; $a_{ji}(G) = a_{ij}(G)$, $a_{ii}(G) = 0$ ($i, j = 1, \dots, n$). Для построения матрицы инцидентий $B(G) = (b_{ij}(G))$ графа G необходимо занумеровать также и его ребра. Тогда по определению $b_{ij}(G) = 1$, если вершина i и ребро j инцидентны (иначе говоря, вершина i принадлежит ребру j), и $b_{ij}(G) = 0$ в противном случае ($i = 1, \dots, n$; $j = 1, \dots, q$).

Построим гиперграф H следующим образом: его множество вершин – это множество вершин графа G , гиперребро e_i ($i = 1, \dots, n$) состоит из вершины i и всех ее соседей, с которыми она соединена ребром в G . Как известно, гиперграф можно задать матрицей смежности или матрицей инцидентий, при этом

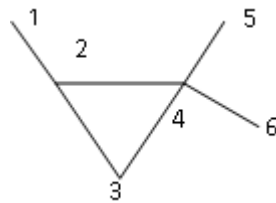
предпочтение отдается матрице инцидентий. Матрица смежности $A(H) = (a_{ij}(H))$ гиперграфа H определяется так: элемент $a_{ij}(H)$ при $i \neq j$ равен числу гиперребер, к которым принадлежит пара вершин i и j , $a_{ji}(H) = a_{ij}(H)$, $a_{ii}(H) = 0$. Для построения матрицы инцидентий $B(H) = (b_{ij}(H))$ гиперграфа необходимо занумеровать также и его гиперребра. Тогда по определению $b_{ij}(H) = 1$, если вершина i и гиперребро j инцидентны (иначе говоря, вершина i принадлежит гиперребру j), и $b_{ij}(H) = 0$ в противном случае ($i = 1, \dots, n$; $j = 1, \dots, n$).

Для любого графа и любого гиперграфа справедлива общая формула: $A = B \cdot B^* - V$, где B – матрица инцидентий графа (гиперграфа), B^* – матрица, получаемая транспонированием матрицы B , а V – диагональная матрица, у которой на диагонали стоят степени вершин графа (гиперграфа). Обозначим степень i -ой вершины графа через v_i ; тогда степень i -ой вершины построенного нами гиперграфа равна $v_i + 1$.

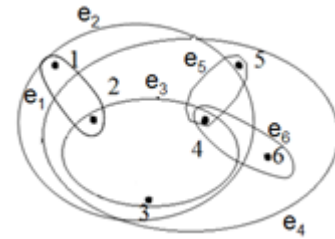
Пример молекулярного графа G и соответствующего ему гиперграфа H дан на рис.2. Граф G имеет множество вершин $\{1, 2, 3, 4, 5, 6\}$ и множество ребер $h_1 = \{1, 2\}$, $h_2 = \{2, 4\}$,

$h_3 = \{4,5\}$, $h_4 = \{4,6\}$, $h_5 = \{3,4\}$, $h_6 = \{2,3\}$.
Гиперграф H имеет то же самое множество
вершин и множество гиперребер $e_1 = \{1,2\}$,

$e_2 = \{1,2,3,4\}$, $e_3 = \{2,3,4\}$, $e_4 = \{2,3,4,5,6\}$,
 $e_5 = \{4,5\}$, $e_6 = \{4,6\}$. Матрицы $A(G)$, $B(G)$,
 $A(H)$, $B(H)$ для G и H даны в табл.



G



H

Рис. 2. Пример графа G и соответствующего ему гиперграфа H .

Таблица 1. Матрицы $A(G)$, $B(G)$, $A(H)$, $B(H)$ для графа G и гиперграфа H , изображенных на рис. 2

	1	2	3	4	5	6
1	0	1	0	0	0	0
2	1	0	1	1	0	0
3	0	1	0	1	0	0
4	0	1	1	0	1	1
5	0	0	0	1	0	0
6	0	0	0	1	0	0

$A(G)$

	h_1	h_2	h_3	h_4	h_5	h_6
1	1	0	0	0	0	0
2	1	1	0	0	0	1
3	0	0	0	0	1	1
4	0	1	1	1	1	0
5	0	0	1	0	0	0
6	0	0	0	1	0	0

$B(G)$

	1	2	3	4	5	6
1	0	2	1	1	0	0
2	2	0	3	3	1	1
3	1	3	0	3	1	1
4	1	3	3	0	2	2
5	0	1	1	2	0	1
6	0	1	1	2	1	0

$A(H)$

	e_1	e_2	e_3	e_4	e_5	e_6
1	1	1	0	0	0	0
2	1	1	1	1	0	0
3	0	1	1	1	0	0
4	0	1	1	1	1	1
5	0	0	0	1	1	0
6	0	0	0	1	0	1

$B(H)$

Некоторые локальные вершинные инварианты графа и гиперграфа и исследование их способности различать топологически неэквивалентные вершины графов

Определим на основе матрицы смежности ряд простейших локальных вершинных инвариантов (ЛВИ) графа и гиперграфа. Пусть $A^2(G) = (a_{ij}^{(2)}(G))$ – квадрат матрицы смежности графа G (аналогично определяется матрица $A^2(H) = (a_{ij}^{(2)}(H))$). Рассмотрим следующие ЛВИ:

- 1) $w_i^{(1)} = \sum_j a_{ij} \quad (w_i^{(1)} = v_i \text{ для графа } G);$
- 2) $w_i^{(2)} = \sum_j a_{ij}^2 \quad (w_i^{(2)} = w_i^{(1)} \text{ для графа } G);$
- 3) $w_i^{(3)} = a_{ii}^{(2)} \quad (w_i^{(3)} = w_i^{(1)} \text{ для графа } G);$
- 4) $w_i^{(4)} = \sum_j a_{ij}^{(2)};$
- 5) $w_i^{(5)} = w_i^{(3)} + w_i^{(4)}.$

Исследуем способность этих ЛВИ графа и гиперграфа количественно различать топологически неэквивалентные вершины в графах G исходной выборки соединений, и сравним полученные результаты для графовой и гиперграфовой моделей. Введем следующие две количественные характеристики этой способности, N_1 и N_2 , позволяющие провести такое сравнение.

Число N_1 – это число структур в выборке, в которых оказались неразличимые неэквивалентные вершины. Очевидно, что $0 \leq N_1 \leq 41$. При этом $N_1 = 0$ для самой «хорошей» ситуации, когда во всех структурах выборки произошло различение всех неэквивалентных вершин, и $N_1 = 41$ для самой «плохой» ситуации, когда ни в одной из структур не произошла дифференциация таких вершин.

Для определения N_2 сначала в каждой структуре найдем все неэквивалентные вершины, которые оказались неразличимы при

помощи данного ЛВИ (они будут принадлежать разным классам эквивалентности). Затем определим среди них минимальное количество вершин таких, что при некотором изменении у них значений ЛВИ все неэквивалентные вершины графа станут различимыми. Для примера рассмотрим граф на рис.2. Классы эквивалентности его вершин – $\{1\}$, $\{2\}$, $\{3\}$, $\{4\}$, $\{5,6\}$, а ЛВИ $w_i^{(1)}$, определяемые по графовой модели, равны степеням соответствующих вершин: $w_1^{(1)}=1$, $w_2^{(1)}=3$, $w_3^{(1)}=2$, $w_4^{(1)}=4$, $w_5^{(1)}=w_6^{(1)}=1$. Вершины двух разных классов $\{1\}$ и $\{5,6\}$ имеют одно и то же значение ЛВИ; следовательно, при помощи этого ЛВИ не удалось дифференцировать все неэквивалентные вершины. Однако если вершине №1 приписать какое-либо другое число, отличное от уже имеющихся значений ЛВИ, то все неэквивалентные станут различимы. Таким образом, минимальное число вершин, о котором говорилось выше, для этого графа равно 1 (в случае использования графовой модели и ЛВИ $w_1^{(1)}$).

Определим N_2 как общее число таких вершин во всех структурах изучаемой выборки. Так как общее число вершин во всех структурах равно 275, то $0 \leq N_2 \leq 234$ (в самой «плохой» ситуации, когда в каждом графе значения ЛВИ всех вершин одинаковы, корректировка ЛВИ будет проводиться для $275-41=234$ вершин). При этом в идеальной ситуации $N_2=0$, а в самой «плохой», когда для каждого графа ЛВИ всех его вершин одинаковы, $N_2=234$.

Естественно считать лучшей ту модель, для которой величина N_1 (или N_2) меньше.

В табл. 2 и 3 приведены полученные значения параметров N_1 и N_2 для всех 5 вариантов ЛВИ. Из таблиц следует, что по этим показателям гиперграфовая модель превосходит графовую (т.е. значения N_1 и N_2 для гиперграфовой модели меньше, чем для графовой), а для гиперграфовых ЛВИ $w_i^{(4)}$ и $w_i^{(5)}$ ситуация близка к идеальной ($N_1=1$).

Таблица 2. Значения параметра N_1 для ЛВИ $w_i^{(1)} - w_i^{(5)}$ для G/H

	$w_i^{(1)}$	$w_i^{(2)}$	$w_i^{(3)}$	$w_i^{(4)}$	$w_i^{(5)}$
N_1 для G/H	37/13	37/5	37/5	29/1	15/1

Таблица 3. Значения параметра N_2 для ЛВИ $w_i^{(1)} - w_i^{(5)}$ для G/H

	$w_i^{(1)}$	$w_i^{(2)}$	$w_i^{(3)}$	$w_i^{(4)}$	$w_i^{(5)}$
N_2 для G/H	81/14	81/5	81/5	37/1	17/1

Некоторые инварианты и коды графов и гиперграфов и исследование их вырождения

Определим коды $K_j(G)$ и $K_j(H)$ ($j=1,...,5$) для графов и гиперграфов как упорядоченные по возрастанию последовательности ЛВИ $w_i^{(j)}$ ($j=1,...,5$). Например, для графа G и гиперграфа H , изображенных на рис. 2, коды $K_1(G)$ и $K_1(H)$ таковы: $K_1(G)=\{1,1,1,2,3,4\}$, $K_1(H)=\{4,5,5,9,10,11\}$.

Рассмотрим следующие 10 инвариантов для G/H , определяемые по ЛВИ:

$$\min w_i^{(j)}, \max w_i^{(j)} \quad (j=1,3,4,5); \quad S_1 = \sum w_i^{(1)}; \\ S_2 = \sum (w_i^{(1)})^2.$$

Кроме того, рассмотрим следующие 4 инварианта спектрального типа: $\lambda_{\min}$ – минимальное собственное число матрицы смежности A , $\lambda_{\max}$ – максимальное собственное число матрицы смежности A , $\Delta\lambda = \lambda_{\max} - \lambda_{\min}$, $\det A$ – определитель матрицы A . Напомним, что инвариант графа (гиперграфа) называется вырожденным на некотором множестве графов (гиперграфов), если в этом множестве имеются графы (гиперграфы) с одинаковыми значениями этого инварианта.

Введем следующую количественную характеристику степени вырождения кода (или инварианта): N_3 – число различных значений кода (инварианта) на заданной выборке структур. Очевидно, что $1 \leq N_3 \leq 41$; самая «хорошая» ситуация – когда $N_3=41$, а самая «плохая» – когда $N_3=1$. В табл. 4–6 приведены полученные значения параметра N_3 .

Из таблиц следует, что по этим показателям гиперграфовая модель превосходит графовую (т.е. значение N_3 для гиперграфовой модели больше, чем для графовой), и для гиперграфовой модели в ряде случаев ситуация оказывается идеальной или близкой к ней ($N_3=41$ или $N_3=40$).

Таблица 4. Значения параметра N_3 для $\lambda_{\min}, \lambda_{\max}, \Delta\lambda, \det A$

	$\lambda_{\min}$	$\lambda_{\max}$	$\Delta\lambda$	$\det A$
N_3 для G/H	32/38	36/40	39/41	7/40

Таблица 5. Значения параметра N_3 для кодов K_j ($j=1, \dots, 5$) и инвариантов $S^{(1)}, S^{(2)}$ для G/H

	K_1	K_2	K_3	K_4	K_5	$S^{(1)}$	$S^{(2)}$
N_3 для G/H	27/40	27/41	27/41	39/40	39/41	6/20	18/40

Таблица 6. Значения параметра N_3 для инвариантов $\min w_i^{(j)}$ и $\max w_i^{(j)}$ ($j=1,3,4,5$) для G/H

	$\min w_i^{(j)}$ ($j=1$)	$\min w_i^{(j)}$ ($j=3$)	$\min w_i^{(j)}$ ($j=4$)	$\min w_i^{(j)}$ ($j=5$)	$\max w_i^{(j)}$ ($j=1$)	$\max w_i^{(j)}$ ($j=3$)	$\max w_i^{(j)}$ ($j=4$)	$\max w_i^{(j)}$ ($j=5$)
N_3 для G/H	2/6	2/9	5/27	6/28	3/8	3/14	7/33	8/39

Инварианты гиперграфов в корреляциях «структура–свойство»

Для соединений №№ 1–41, представленных на рис. 1, были рассмотрены значения их температур кипения $t_{\text{эсп.}}(^{\circ}\text{C})$, взятые из работы [11]

(см. табл. 7), а также значения их энергий E (в эВ), рассчитанные нами при помощи стандартной компьютерной программы HyperChem (методом молекулярной механики; силовое поле – MM⁺) [2]. В табл. 7 приведены значения $E' = -10E$, округленные до второго знака после запятой.

Таблица 7. Значения температур кипения и энергий углеводородов, представленных на рис. 1

№	$t_{\text{эсп.}}(^{\circ}\text{C})$	$t_{\text{расч.}}(^{\circ}\text{C})$	E'	$E'_{\text{расч.}}$	№	$t_{\text{эсп.}}(^{\circ}\text{C})$	$t_{\text{расч.}}(^{\circ}\text{C})$	E'	$E'_{\text{расч.}}$
1	68.7	68.24	818.14	824.91	22	81.5	81.98	880.09	881.07
2	60.3	61.05	818.12	825.80	23	85.2	83.00	880.97	881.07
3	49.7	50.00	817.99	825.47	24	78.0	76.04	881.80	880.82
4	58.3	59.51	751.99	752.38	25	92.7	92.28	881.86	881.03
5	63.0	60.10	752.86	752.38	26	89.5	92.64	882.54	880.68
6	52.6	51.08	753.53	749.09	27	91.3	94.01	891.02	881.07
7	70.7	71.11	754.47	752.38	28	95.6	93.14	891.10	880.82
8	53.6	57.86	754.97	749.09	29	118.4	116.65	891.96	881.03
9	71.8	71.37	763.44	749.09	30	102.0	109.09	813.31	819.06
10	76.0	77.53	686.23	693.71	31	110.5	113.73	826.77	813.92
11	83.0	77.85	687.92	688.07	32	116.0	111.24	825.75	815.66
12	60.5	61.79	684.79	684.79	33	100.0	97.78	823.48	813.92
13	98.5	98.01	945.56	944.89	34	103.0	97.27	824.47	815.66
14	90.0	90.94	945.54	955.21	35	92.0	94.45	824.46	811.88
15	80.5	83.35	945.52	949.55	36	78.0	82.81	809.47	813.92
16	89.8	84.76	945.52	958.56	37	105.0	106.34	756.87	767.85
17	80.9	76.89	945.40	959.79	38	107.0	105.86	748.77	755.59
18	98.0	99.66	879.38	877.83	39	107.5	105.66	749.32	755.59
19	90.0	90.58	880.28	879.08	40	108.5	106.45	679.50	702.39
20	84.9	89.31	880.12	881.03	41	101.0	101.1	891.94	881.07
21	88.6	89.31	880.13	881.03					

Для поиска корреляций «структура–свойство» для этих двух свойств использовались такие структурные характеристики молекул, как n и q , а также инварианты гиперграфов $\lambda_{\min}$, $\lambda_{\max}$, $\Delta\lambda = \lambda_{\max} - \lambda_{\min}$, $\det A$, S_1 , S_2 , $\min w_i^{(j)}$, $\max w_i^{(j)}$ ($j=1,3,4,5$), $n_2(H)$ – число вершин степени 2 в гиперграфе H , $W(H)$ – индекс Винера гиперграфа H . Кроме того, наряду с вышеуказанными параметрами рассматрива-

лись и некоторые простейшие функции от них ($f(x) = x^2$, $f(x) = x^{0.5}$), а также их попарные произведения. При этом инварианты обычных графов (кроме q) не рассматривались.

Опишем процедуру нахождения $W(H)$. Первоначально строится $D(H) = (d_{ij}(H))$ – матрица расстояний гиперграфа H , в которой элемент $d_{ij}(H)$ равен длине кратчайшей цепи

из гиперребер, соединяющей вершины i и j ; для пары вершин, принадлежащих одному гиперребру, $d_{ij}(H)=1$. По определению $W(H)=0.5\sum d_{ij}(H)$. Инвариант $W(H)$ является аналогом хорошо известного индекса Винера $W(G)$ для простых графов, который строится по матрице расстояний $D(G)$ по такой же формуле [4]. Следует отметить, что при по-

строении $D(H)$ вышеописанным способом происходит потеря информации о структуре гиперграфа, так как кратности гиперребер при этом не учитываются. Заметим также, что по матрице $D(G)$ граф G определяется однозначно, а по матрице $D(H)$ – нет.

Для температуры кипения $t_{\text{кип.}}$ была получена следующая корреляция с 4 параметрами:

$$t_{\text{кип.}} = 30.487 + 1.732nq - 3.542\Delta\lambda(H) - 13.792(n_2(H))^{1/2} + 0.165(4n - 2q)^2$$

$$(\delta_{\text{max}} = 8.63, s = 3.62, R = 0.982).$$

Здесь δ_{max} – максимальная ошибка аппроксимации, s – среднеквадратичное отклонение, R – коэффициент корреляции. Экспериментальные и расчетные значения температур ки-

пения $t_{\text{экс.}}(^{\circ}\text{C})$ и $t_{\text{расч.}}(^{\circ}\text{C})$ приведены в табл. 7.

При добавлении пятого параметра $(\min w_i^{(1)})^2$ можно получить более точную корреляцию:

$$t_{\text{кип.}} = 36.091 + 1.781nq - 3.295\Delta\lambda(H) - 16.981(n_2(H))^{1/2} + 0.153(4n - 2q)^2 - 0.222(\min w_i^{(1)})^2$$

$$(\delta_{\text{max}} = 7.09, s = 3.09, R = 0.987).$$

Для величины E' была получена корреляция с тремя параметрами следующего вида:

$$E' = 407.164 + 1.842(4n - 2q)^2 + 1.179qW(H) - 0.151W^2(H)$$

$$(\delta_{\text{max}} = 22.89, s = 8.70, R = 0.994),$$

где статистические характеристики δ_{max} , s , R имеют тот же смысл, что и выше. Значения энергий молекул E' и $E'_{\text{расч.}}$, рассчитанные при помощи программы HyperChem и при помощи полученного корреляционного уравнения, приведены в табл. 7.

Заключение

В настоящей работе: 1) предложен один из возможных вариантов построения гиперграфовых моделей структур насыщенных углеводородов, которые традиционно представляют

графами; 2) проведено сравнение графовых и гиперграфовых моделей одних и тех же соединений по ряду количественных показателей (всего рассмотрено 29 показателей); показано, что во всех случаях гиперграфовая модель превосходит графовую; кроме того, в ряде случаев результат для гиперграфовой модели – «идеальный» или близкий к «идеальному»; 4) на основе инвариантов гиперграфов построен ряд корреляций «структура–свойство»; при этом инварианты графов (кроме числа ребер в графе) для построения корреляций не использовались.

ЛИТЕРАТУРА:

1. www.ru.wikipedia.org/wiki/компьютерная_химия
2. Соловьев М.Е., Соловьев М.М. Компьютерная химия. М.: СОЛОН-Пресс, 2005. 536 с.
3. www.newsru.com/world/09oct2013/nobel.html
4. Станкевич М.И., Станкевич И.В., Зефиров Н.С. Топологические индексы в органической химии // Успехи химии. 1988. Т. 57. № 3. С. 337–366.
5. Константинова Е.В. Графы, гиперграфы и их инварианты для характеристики молекулярных структур: дис. ... канд. техн. наук. Новосибирск: РАН. Сиб. отд-ние. Новосибирский ин-т орган. химии, 1992. 198 с.
6. Stankevich I.V., Gal'pern E.G., Chistyakov A.L., Baskin I.I., Skvortsova M.I., Zefirov N.S., Tomilin O.B. Spectral theory of graphs in chemistry. 1. Projection operators and canonical numeration of graph vertices // J. Chem. Inform. & Computer Sci. 1994. V. 34. № 5. P. 1105–1108.
7. Stankevitch M.I., Tratch S.S., Zefirov N.S. Combinatorial models and algorithms in chemistry. Search for isomorphisms and automorphisms of molecular graphs // J. Comput. Chem. 1988. V. 9. № 4. P. 303–320.
8. Емеличев В.А., Мельников О.И., Сарванов В.И., Тышкевич Р.И. Лекции по теории графов: учеб. пособие. М.: ЛИБРОКОМ, 2009. 392 с.

9. Konstantinova E.V., Skorobogatov V.A. Molecular hypergraphs: the new representation of nonclassical molecular structures with polycentric delocalized bonds // J. Chem. Inform. & Computer Sci. 1995. V. 35. № 3. P. 472–473.

10. Konstantinova E.V., Skorobogatov V.A. Application of hypergraph theory in chemistry // Discrete Mathematics. 2001. V. 235. P. 365–383.

11. Skvortsova M.I., Fedyaev K.S., Palyulin V.A., Zefirov N.S. Molecular design of chemical compounds with prescribed properties from QSAR models containing the Hosoya index // Internet Electronic Journal of Molecular Design. 2003. V. 2. № 2. P.70–85.

HYPERGRAPH MODELS OF HYDROCARBON MOLECULES AND THEIR APPLICATIONS IN COMPUTER CHEMISTRY

M.I. Skvortsova[@], I.I. Fashutdinova, N.A. Mikhailova

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

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

A new form of representing the structures of saturated hydrocarbons as hypergraphs of special kind is suggested. A vertex of such hypergraph corresponds to a carbon atom in the molecule, and a hyperedge is defined as a set of vertices corresponding to some fixed carbon atom and all carbon atoms bounded with it. The comparison of the traditional graph model and the suggested hypergraph model using definite quantitative criteria related to some tasks of computer chemistry is fulfilled. For these investigations some set of hydrocarbons presented by their structural formulae is used. In particular, different invariants and codes of graphs and hypergraphs were calculated and their degeneration on the given set of structures was studied and compared. Two models were also compared by the ability of some local vertex invariants derived from them to distinguish topologically nonequivalent vertices in the traditional graph model. It is shown that in all cases in accordance with the used criteria the hypergraph model is better than the graph model. Besides, a number of structure–property relationships on the base of invariants of the suggested hypergraphs was obtained.

Keywords: hypergraph, graph invariants, hypergraph invariants, computer chemistry, structure–property relationships, saturated hydrocarbons.

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 641.18.218

ОСОБЕННОСТИ ТЕХНОЛОГИИ ПЕРВИЧНЫХ УГЛЕРОДНЫХ СОРБЕНТОВ ЭКОЛОГИЧЕСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ НА ОСНОВЕ ЛИГНИНА

Т.И. Полникова, магистр, Хоанг Ким Бонг*, профессор

кафедра Химии и технологии основного органического синтеза

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

*Автор для переписки, e-mail: hoang46@mail.ru

Рассмотрены особенности технологии получения первичных углеродных сорбентов на основе лигнина, обладающих наилучшими адсорбционными характеристиками по отношению к нефти. **Ключевые слова:** первичные углеродные сорбенты, сушка, карбонизация, отходы лесохимии, лигнин, адсорбционные характеристики, очистка гидросферы от нефтепродуктов, бензол и нефть.

Увеличение масштабов хозяйственной деятельности человечества за последнее столетие привело к серьезному загрязнению нашей планеты разнообразными отходами производства, что связано с развитием промышленности, энергетики, транспорта, сельского хозяйства. Воздушный бассейн, воды и почва в районах крупных промышленных центров часто содержат токсичные вещества, концентрация которых превышает предельно допустимую, что создает серьезную опасность для здоровья населения. Известно, что нефтяные загрязнения окружающей среды варьируют от незначительных до нередко катастрофических. Причем наблюдается неуклонный рост масштабов нефтяных загрязнений вследствие роста потребления и добычи нефти. Плавучие нефтяные платформы, столкновения танкеров и супертанкеров, аварии на нефтепроводах загрязняют гидросферу, при этом тратятся миллиарды долларов на ликвидацию последствий аварий. Можно упомянуть, например, катастрофический разлив нефти в Мексиканском заливе на платформе, принадлежащей «Бритиш Петролеум», побивший все «рекорды» по загрязнению окружающей среды, или недавнюю катастрофу на реке Ангара, для устранения последствий которой Россия закупила сорбент в Китае. Поэтому в регионах добычи нефти или в местах, где возможен выброс нефтепродуктов, необходимо иметь достаточный запас так называемых «нефтяных» сорбентов, который в экстремальных случаях можно

использовать для своевременной ликвидации разлива нефтепродуктов при аварии.

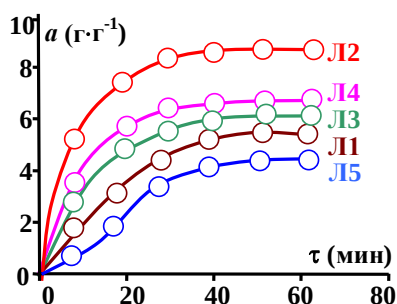
Здесь мы сообщаем о создании высокоэффективного «нефтяного» сорбента, соответствующего мировым стандартам, из дешевых исходных материалов, например, из отходов лесохимии.

Первичные углеродные сорбенты (ПУС) получали одностадийной карбонизацией лигнина при относительно невысоких температурах ($T \leq 600^\circ\text{C}$). Исходный лигнин подвергали сушке при температурах $250\text{--}280^\circ\text{C}$ в течение 3 ч (до постоянного веса) и загружали во вращающийся реактор. Процесс проводили без доступа воздуха в течение 3–4 ч в интервале $400\text{--}600^\circ\text{C}$. При приготовлении сорбентов переменными параметрами были: температура (T), скорость подъема температуры ($V_{\text{под. } T}$) при продолжительности карбонизации 70 мин. В результате было получено 5 сорбентов, произведенных при разных условиях (см. табл.). Адсорбционные характеристики полученных образцов измеряли по адсорбции паров бензола и нефти. Адсорбцию паров бензола проводили в весовой адсорбционной установке при начальном давлении 10^{-5} торр. Выбор наилучшего из полученных образцов сорбентов основывался на значениях их удельной поверхности ($S_{\text{уд.}}$) и объема пор (W_0). Адсорбционную (поглотительную) емкость сорбентов по нефти (Самарская нефть) определяли в статических условиях при температуре $(25 \pm 1)^\circ\text{C}$. Полученные характеристики сорбентов приведены в таблице и на рисунке.

Характеристические параметры первичных углей (на основе лигнина), полученные по уравнениям БЭТ и Дубинина-Радускевича

Марка угля	T карбонизации, $^\circ\text{C}$	$V_{\text{под. } T}$, $^\circ\text{C}/\text{мин}$	W_0^1 , $\text{см}^3/\text{г}$	$B_1 \times 10^6$	W_0^2 , $\text{см}^3/\text{г}$	$B_2 \times 10^6$	W_0^Σ , $\text{см}^3/\text{г}$	$S_{\text{уд.}}$, $\text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$	a , $\text{г} \cdot \text{г}^{-1}$
Л-1	400	20	0.128	2.53	0.225	2.69	0.353	63	5.6
Л-2	500	20	0.185	2.37	0.214	2.54	0.399	123	8.9
Л-3	600	20	0.167	2.49	0.238	2.75	0.405	79	5.8
Л-4	500	30	0.158	2.67	0.232	2.73	0.390	88	6.0
Л-5	500	40	0.149	2.71	0.229	2.81	0.378	64	4.9

Примечание: W_0^1 , W_0^2 – адсорбционное пространство мезопор и супермезопор, B_1 , B_2 – структурная константа мезопор и супермезопор, соответственно, a – адсорбционная емкость по нефти.



Кинетические кривые поглощения нефти на сорбентах из лигнина при температуре 25°C.

Из таблицы следует, что экспериментальные значения доступных адсорбционных объемов мезопор и супермезопор проходят через максимум при 500°C и скорости подъема тем-

пературы 20°C/мин. Из полученных данных можно сделать вывод, что оптимальным режимом получения ПУС из лигнина с большим количеством мезопор и супермезопор является режим с $T = 500^\circ\text{C}$, $V_{\text{под. T}} = 20^\circ\text{C}/\text{мин}$ при времени карбонизации 70 мин. При этих параметрах наблюдаются максимальные значения $S_{\text{уд.}}$ и поглощательной емкости по нефти (123 м²·г⁻¹ и 8.9 г·г⁻¹ соответственно). Таким образом, выбранный нами режим приготовления данного углеродного сорбента из лигнина (Л-2) дает возможность получить сорбент из отходов лесохимии с приемлемыми адсорбционными характеристиками, который может быть рекомендован в качестве эффективного «нефтяного» сорбента.

FEATURES OF TECHNOLOGY OF PRIMARY CARBON SORBENTS ON THE BASIS OF LIGNIN FOR ENVIRONMENTAL PURPOSES

T.I. Polnikova, Hoang Kim Bong[@]

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

[@]Corresponding author e-mail: hoang46@mail.ru

The report focuses on features of technology of primary carbon sorbents based on lignin with the best adsorption characteristics.

Keywords: primary carbon sorbent, drying, carbonization, waste wood chemistry, lignin, adsorption characteristics, cleaning of the water from petroleum hydrocarbons, benzene and petroleum.

ПЕРВАЯ МЕЖДУНАРОДНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ ПО НОВЫМ ОБРАЗОВАТЕЛЬНЫМ ТЕХНОЛОГИЯМ «EdCrunch» (Москва, НИТУ «МИСиС»)

17 и 18 октября 2014 года в НИТУ «МИСиС», а затем в центре технологического предпринимательства «Digital October» при поддержке Министерства образования и науки РФ состоялась первая в России Международная конференция под названием «EdCrunch» (*crunch* – англ. перен. «переломный, решающий момент», здесь *educational crunch* – «переломный момент в образовании»).

Среди центральных тем обсуждений были: развитие новых образовательных технологий в системе школьного и высшего образования, исследования в сфере цифровой педагогики, вопросы о возможностях интеграции электронного онлайн-образования в структуру и программы высших учебных заведений.

Участниками и спикерами Конференции стали ректоры ведущих российских вузов, государственные деятели, представители образовательного сектора при Правительстве РФ, директора школ и ученые. Приглашенные зарубежные эксперты и основатели ведущих мировых электронных образовательных платформ, среди них «Coursera»¹, «Knewton»² и др., выступили с презентациями и докладами.

Своей основной задачей организаторы Конференции – интернет-издание о новых образовательных технологиях «Edutainme.ru» – определили создание общей площадки для общения и обмена опытом, которая позволила бы различным экспертам в области образования собраться вместе и обсудить тенденции и приоритеты развития новых образовательных технологий в России.

Сможет ли онлайн-образование заменить традиционные университеты? В какой степени может быть осуществлена интеграция электронного дистанционного образования в России? Наступит ли переломный момент для образования в нашей стране и когда? Такими были основные вопросы одной из центральных панельных дискуссий, посвящен-

¹ «Coursera» – проект в сфере массового онлайн-образования, основанный профессорами информатики Стэнфордского университета Э. Ыном и Д. Коллер. На июль 2014 года в Coursera зарегистрировано 7.1 млн. пользователей и 702 курса от 108 образовательных учреждений с мировым именем, таких как Принстон, Стенфорд, Университет Лозанны и др.

² «Knewton» – основанная в США компания, занимающаяся вопросами адаптивного обучения, разработавшая платформу для персонализации содержания образования, которая позволяет отслеживать личное развитие каждого ученика в процессе обучения.



ной теме «Тенденции развития MOOCs в мире» (*MOOC* – *Massive open online courses* – англ. пер. *массовые открытые онлайн-курсы*).

По оценкам специалистов, рынок электронного обучения неуклонно растет. В настоящий момент эксперты указывают следующие показатели его доли и распространения в мире: Европа – 41.6%, Азия – 28.4%, Северная Америка – 22.4%, Южная Америка – 3.3%. В наши дни электронные открытые виртуальные университеты и курсы становятся крайне востребованными и набирают популярность среди студентов (каждый из такого рода университетов или курсов может насчитывать более 500 тыс. учеников). В России эти процессы до сих пор были представлены не столь значительно в сравнении с другими странами. На сегодняшний день в нашей стране тенденция дистанционного электронного образования выходит на новый уровень и переживает этап подъема, получая развитие и реализацию во многих проектах и разработках как частных предпринимателей, так и на базе государственных вузов.

Заместитель Министра образования и науки РФ А. Климов назвал ряд преимуществ дистанционного образования. Среди них расширение образовательных горизонтов для людей с ограниченными возможностями и преодоление территориальных барьеров для талантливых студентов, живущих в отдаленных от столицы городах. Также вариативность образовательных программ, учет индивидуальных потребностей студентов и предоставление студентам возможности самостоятельно вести и составлять свое образовательное портфолио. Кроме того, дистанционное образование дает возможность сочетать образовательную и профессиональную деятельность. Стоит добавить такой фактор, как потенциальное вовлечение большого количества людей в образовательный процесс.

Выступающие отметили, что хотя онлайн-обучение дает большие возможности, оно вряд ли способно полностью заменить традиционный вуз в ближайшей перспективе.

Нельзя игнорировать тот факт, что стремительно растущая конкуренция среди вузов за одаренных, мотивированных студентов и постоянно растущие требования к качеству образования ставят сегодня новые задачи перед вузами.

Ректор НИТУ «МИСиС» А. Черникова сообщила, что с целью поддержания конкурентоспособности вуза на мировом уровне и успешной интеграции отечественного образования в мировое образовательное пространство необходимо внедрять в учебный процесс не только передовые научно-методические разработки, но и новейшие электронные средства обучения.



Панельная дискуссия о тенденциях развития массовых онлайн-курсов
(фото: пресс-служба МИСиС).

На базе МИСиС активно создаются научно-исследовательские лаборатории и центры по развитию высоких технологий, в которых работают ведущие мировые ученые. Ректор МЭСИ И. Тихомирова подчеркнула, что такого рода прогрессивные изменения являются своего рода вызовом для университетов, и в данном

случае речь идет не о заменах, а следует говорить о профессиональной и спланированной интеграции новых технологий в процесс обучения.

Советник руководителя аналитического центра при Правительстве РФ Ю. Аммосов подчеркнул, что вузы имеют свои высокопрофессиональные отборы и конкурсы и поэтому не могут быть открытыми полностью. Студент, поступивший в вуз, на вступительных экзаменах показывает уровень своей подготовки и с большей вероятностью завершит обучение успешно, в то время как всего 5-6% слушателей онлайн-курсов получают свои сертификаты.

Во всем мире Россия известна высоким уровнем в сфере высшего профессионального образования. Вопрос, насколько серьезным и масштабным может стать внедрение новейших образовательных технологий в нашей стране, чтобы сохранить традиционные стандарты качества образования и одновременно обогатить учебные ресурсы, пока остается открытым.

В рамках Конференции «EdCrunch» также были организованы специальные мастер-классы и встречи для предпринимателей, инвесторов и создателей онлайн-курсов и платформ в сфере образования и перспективных электронных научно-образовательных проектов, где участники могли получить профессиональную оценку и практические рекомендации от опытных экспертов для дальнейшей разработки и усовершенствования своих идей.

Международная конференция по новым образовательным технологиям «EdCrunch» стала масштабным событием, призванным объединить IT-сферу и сферу образования. Организаторы конференции получили хорошие отзывы как от участников, так и от выступавших экспертов и сообщили о своем намерении проводить конференции такого масштаба и тематической направленности на ежегодной основе.

*Внештатный корреспондент
журнала «Вестник МИТХТ»
Александра Ческая*

Журнал выходит один раз в два месяца и публикует обзоры и статьи по актуальным проблемам химической технологии и смежных наук. Журнал основан в 2006 году. Учредителем журнала является Московская государственная академия тонкой химической технологии имени М.В. Ломоносова (МИТХТ), ныне Московский государственный университет тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова.

Журнал входит в Перечень ведущих рецензируемых научных журналов, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертации на соискание ученой степени доктора (кандидата) наук.

Журнал включен в Российский индекс научного цитирования (РИНЦ) и базу данных Chemical Abstracts.

• К публикации принимаются материалы на русском и английском языке, содержащие результаты оригинальных исследований, в виде полных статей, кратких сообщений, а также авторские обзоры и прогнозно-аналитические статьи по актуальным вопросам химической науки, в том числе по следующим разделам:

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

• Правила для авторов размещены на сайтах: www.mitht.ru/vestnik; www.finechemtech.com, а также в выпуске № 1 за 2013 г.

• Электронные версии статей выходят с февраля 2006 г.

• Хорошо подготовленные статьи выходят в свет не более чем через 4 месяца после поступления в редакцию.

• Плата за публикации не взимается.

Журнал в розничную продажу не поступает. Он распространяется на территории Российской Федерации и стран СНГ по каталогу агентства «Роспечать», индекс **36924**. Подписка на журнал принимается в любом почтовом отделении.

Свидетельство о регистрации СМИ *ПИ № ФС77-26363* от 27 ноября 2006 г.

Подписано в печать 24.10.2014 Формат 60×90/8
Уч.-изд. листов 12,25 Тираж 500 экз.

Печать цифровая
Заказ

Отпечатано с оригинал-макета в типографии ООО «Генезис».
119571, Москва, пр. Вернадского, 86. Тел.: +7(495)434-83-55. www.copysentr.ru