

Министерство
образования науки
Российской Федерации

Вестник
МИТХТ

3/2014

июнь

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. Швец

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

- Пантюшенко И.В., Грин М.А., Якубовская Р.И., Плотникова Е.А.,
Морозова Н.Б., Цыганков А.А., Миронов А.Ф. Новый высокоэффективный ИК-фотосенсибилизатор для фотодинамической терапии рака 3
- Швец В.И., Люттик А.И. Исследования в области создания эффективных лекарственных препаратов нового поколения включением классических субстанций в наноконтейнеры 11

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

- Арутюнов Б.А., Черткова О.А. Обобщенные зависимости изобарной теплоемкости на линии насыщения жидкости для углеводородов и их смесей 21
- Назанский С.Л., Солохин А.В., Кийко А.В. Влияние гидродинамического режима реактора на величину рециркулирующего потока 28
- Носов Г.А., Бельская В.И., Жильцов В.С. Разделение смесей путем сочетания процессов кристаллизации и непрерывной дистилляции с использованием тепловых насосов 31
- Серафимов Л.А., Фролова А.В., Семин Г.А. Определение структуры диаграммы парожидкостного равновесия пятикомпонентной моноазеотропной системы 36
- Таран Ю.А., Морозов Р.В., Таран А.В., Таран А.Л. Изменение гранулометрического состава продукта, догранулируемого окатыванием по технологии «fattening» 45

ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

- Гордиенко А.А., Соколова А.А., Флид В.Р. Закономерности жидкофазного разложения H_2O_2 в присутствии закрепленных на мезопористом углеродном носителе оксидов переходных металлов 51
- Тимашова Е.А., Путин А.Ю., Бычкова Е.Ю., Брук Л.Г., Темкин О.Н., Ошанина И.В. Закономерности сопряженного процесса окисления монооксида углерода и гидрокарбонирования циклогексена в циклогексанкарбоновую кислоту 57

СИНТЕЗ И ПЕРЕРАБОТКА ПОЛИМЕРОВ И КОМПОЗИТОВ НА ИХ ОСНОВЕ

- Гордеева И.В., Наумова Ю.А., Никольский В.Г., Зверева У.Г. Влияние процесса старения на свойства дорожных битумных вяжущих, содержащих термоэластопласты и резиновую крошку, получаемую методом высокотемпературного сдвигового измельчения 64
- Дулина О.А., Абрамова А.Д., Ситникова Д.В., Буканов А.М. Влияние стеариновой кислоты на поверхностные свойства эластомерных композитов на основе бутадиен-стирольных каучуков 71
- Лебедева М.В., Яштулов Н.А., Минина Н.Е. Беляев Б.А. Металлополимерные нанокомпозиты платины для электрохимической конверсии водородсодержащих топлив в химических источниках тока 74
- Марков А.В., Тахсин А. Саки. Влияние технологических добавок на вспенивание жестких поливинилхлоридных композиций азодикарбонамидом 79
- Юркин А.А., Суриков П.В., Симонов-Емельянов И.Д. Оценка эффективности реологических добавок различной природы при переработке полимерных материалов на примере композиций из полиэтилена 86

МАТЕМАТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ И ИНФОРМАЦИОННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ В ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

- Бульчев Э.Ю., Бурляев В.В., Бурляева Е.В., Крутов П.В. Построение функционально-технологической модели производства препарата «Марены красильной экстракт сухой» 92
- Бурляев В.В., Бурляева Е.В., Николаев А.И., Пешнев В.Б., Разливинская С.В. Функциональное моделирование управления синтезом углеродных нановолокон 98
- Карташов Э.М., Нагаева И.А. Обобщенная модель термовязкоупругости в теории теплового удара 105

Fine Chemical Technologies (Vestnik MITHT)

3/2014

June

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

- Pantyushenko I.V., Grin M.A., Yakubovskaya R.I., Plotnikova E.A., Morozova N.B., Tsygankov A.A., Mironov A.F.* The novel highly effective IR-photosensitizer for photodynamic therapy of cancer 3
- Shvets V.I., Lyutik A.I.* The research applicable to elaboration of new generation effective medicinal drugs using encapsulation of classic substances into nanocontainers 11

THEORETICAL BASES OF CHEMICAL TECHNOLOGY

- Arutunov B.A., Chertkova O.A.* Generalized correlations of the isobaric heat capacity on the saturated liquid line for hydrocarbons and mixtures thereof 21
- Nazanskiy S.L., Solokhin A.V., Kiyko A.V.* Influence of the reactor hydrodynamic condition on the value of recycle flow rate 28
- Nosov G.A., Belskaya V.I., Zhiltsov V.S.* Separation of mixtures by a combination of crystallization and continuous distillation processes using heat pumps 31
- Serafimov L.A., Frolova A.V., Syomin G.A.* Determination of vapour-liquid equilibria diagram structure of five-component monoazeotropic system 36
- Taran Yu.A., Morozov R.V., Taran A.V., Taran A.L.* Changes in the granulometric composition of a product, overgranulated by balling with the use of "fattening" technology 45

CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF INORGANIC MATERIALS

- Gordienko A.A., Sokolova A.A., Flid V.R.* The patterns of liquid-phase hydrogen peroxide decomposition over transition metal oxides anchored on mesoporous carbon surface 51
- Timashova E.A., Putin A.Yu., Bychkova E.Yu., Bruk L.G., Temkin O.N., Oshanina I.V.* The conjugated process of carbon monoxide oxidation and cyclohexene hydrocarboxylation to cyclohexanecarboxylic acid 57

SYNTHESIS AND PROCESSING OF POLYMERIC COMPOSITES

- Gordeeva I.V., Naumova Yu.A., Nikolskiy V.G., Krasotkina I.A., Zvereva U.G.* Effect of aging on the properties of road asphalt binders containing thermoplastic and active rubber powder obtained by high-temperature shear-induced grinding 64
- Dulina O.A., Abramova A.D., Sitnikova D.V., Bukanov A.M.* The effect of stearic acid on surface properties of elastomeric compositions based on butadiene-styrene rubber 71
- Lebedeva M.V., Yashtulov N.A., Minina N.E., Belyaev B.A.* Metal-polymer platinum nanocomposites for electrochemical conversion of hydrogen-containing fuels in chemical power sources 74
- Markov A.V., Tahseen A. Saki.* The influence of technological additives on the foaming of rigid polyvinylchloride compositions with azodicarbonamide 79
- Yurkin A.A., Surikov P.V., Simonov-Emelyanov I.D.* Performance evaluation different nature rheological additives to processing of polymeric materials 86

INFORMATION TECHNOLOGIES AND APPLIED MATHEMATICS

- Bulychev E.Yu., Burlyaev V.V., Burlyaeva E.V., Krutov P.V.* The development of functional-technological model of "Extractum Rubiae tinctorum siccum" production 92
- Burlyaev V.V., Burlyaeva E.V., Nikolaev A.I., Peshnev V.B., Razlivinskaya S.V.* Functional modeling of carbon nanotubes synthesis control 98
- Kartashov E.M., Nagaeva I.A., Benevolenskiy S.B.* The generalized model of thermoviscoelasticity in the theory of heat shock 105

НОВЫЙ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫЙ ИК-ФОТОСЕНСИБИЛИЗАТОР ДЛЯ ФОТОДИНАМИЧЕСКОЙ ТЕРАПИИ РАКА

И.В. Пантюшенко¹, аспирант, М.А. Грин^{1,*}, профессор,

Р.И. Якубовская², профессор, Е.А. Плотникова², младший научный

сотрудник, Н.Б. Морозова², научный сотрудник, А.А. Цыганков³,

заведующий лабораторией, А.Ф. Миронов¹, заведующий кафедрой

¹кафедра Химии и технологии биологически активных соединений им. Н.А. Преображенского
МИТХТ им. М.В. Ломоносова, Москва, 119571 Россия

²Московский научно-исследовательский онкологический институт им. П.А. Герцена
Минздрава РФ, Москва, 125284 Россия

³Институт фундаментальных проблем биологии РАН, г. Пущино, 142290 Россия

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

Осуществлен синтез и изучены физико-химические и биологические свойства производного бактериохлорофилла *a* – метилового эфира *O*-пропилноксима *N*-пропоксибактериопурпуринимида, использованного в качестве фотосенсибилизатора в виде наноструктурированной водной дисперсии. В работе реализован метод фотодинамической терапии рака, который включает системное введение данного фотосенсибилизатора в дозах от 1.0 до 10.0 мг/кг и облучение патологического участка оптическим излучением через 0.25–8 ч после введения препарата в спектральном диапазоне 789–831 нм при плотности энергии от 45 до 360 Дж/см². Показано, что фотодинамическая терапия с использованием данного препарата обеспечивает высокую фотоиндуцированную противоопухолевую активность в системе *in vitro* и *in vivo*, 100%-ное торможение роста опухоли и 90%-ную излеченность животных за счет селективного накопления в опухоли и быстрого выведения из организма.

Ключевые слова: бактериохлорофилл *a*, бактериопурпурин, бактериопурпуринимиды, фотосенсибилизатор, фотодинамическая терапия, злокачественные новообразования.

Фотодинамическая терапия (ФДТ) рака основывается на накоплении в опухоли фотосенсибилизатора (ФС), который под действием света определенной длины волны вызывает образование цитотоксического агента (синглетного кислорода), что приводит к гибели опухоли [1–10]. Фотодинамическая терапия является относительно мягким неинвазивным методом терапии онкологических заболеваний [11, 12]. Главными преимуществами ФДТ являются: локальность действия, что оставляет здоровые ткани незатронутыми, возможность амбулаторного лечения, отсутствие послеоперационных осложнений при сохранении функции пораженного органа, снижение системного неблагоприятного воздействия на организм (тошнота, рвота, стоматит, выпадение волос, угнетение кроветворения и т. д.).

В настоящее время применяются в клинике или находятся на разных стадиях клинических испытаний фотосенсибилизаторы различных классов: порфирины и их металлокомплексы, хлорины, бензопорфирины, фталоцианины и др. Однако особый интерес представляют природные хлорофиллы и их производные с интенсивным поглощением в дальней красной и ближней ИК-областях спектра, поскольку их терапевтическое окно поглощения (750–850 нм) открывает новые возможности для диагностики и лечения злокачественных новообразований [13, 14]. Поскольку свет с длиной волны такого диапазона проникает в ткани на глубину до

20 мм, становится возможным лечение крупных, глубокозалегающих в неполых органах (молочная железа, простата) и плотно окрашенных (меланома) опухолей.

Выбор природного пигмента для создания новых ФС обусловлен рядом причин, включая относительно недорогой биотехнологический способ наработки исходного соединения, интенсивное поглощение в длинноволновой области спектра, возможность химической модификации боковых заместителей, структурную близость к эндогенным порфиринам, что предполагает низкий уровень токсичности подобных соединений и быстрое выведение из организма.

Однако сами хлорины и бактериохлорины имеют ограниченное применение в качестве ФС из-за высокой гидрофобности, низкой химической и фотостабильности, умеренной селективности накопления в раковых клетках. Это диктует необходимость создания устойчивых производных хлоринов и бактериохлоринов с улучшенными спектральными характеристиками, повышенной гидрофильностью для растворимости в полярных растворителях и воде, обладающих значительной тропностью к опухолям.

Использование бактериопурпуринимида в качестве ключевого соединения в синтезе новых высокоэффективных ФС обусловлено двумя причинами. Во-первых, включение в тетрагидропорфириновый макроцикл имидного экзоцикла приводит к повышению устойчивости

пигмента. Во-вторых, спектральные характеристики циклических имидов выгодно отличают их от производных с циклопентановым фрагментом, который присутствует в природном бактериохлорофилле *a*, что проявляется в батохромном сдвиге основной полосы поглощения с 765 до 800 нм.

Ранее было показано, что использование гидросиламина и его производных при получении циклических имидов в ряду хлорофилла *a* [15, 16] и бактериохлорофилла *a* [17] дает возможность, с одной стороны, упростить синтез за счет одностадийности процесса, включающего самопроизвольно протекающую внутримолекулярную циклизацию, с другой стороны, использование производных гидросиламина с алкильными заместителями, имеющими различную длину углеводородной цепи, позволило получить модификационные ряды пурпурин- и бактериопурпуринимидов, что значительно упростило поиск новых эффективных ФС.

В отличие от пурпурина в случае бактериопурпурина (БП) в реакциях с производными гидросиламина принимает участие не только ангидридный цикл, но и ацетильная группа в пирроле А, приводя к соответствующим оксидам (рис. 1).

Исследование взаимодействия БП **1** с пропоксимином показало, что оптимальными для данной реакции являются условия, при которых используется 5-ти-кратный избыток гидрохлорида пропоксимиона в пиридине, а процесс протекает в течение 20 ч. При уменьшении количества производного гидросиламина время реакции увеличивалось, а ее выход снижался. Ход реакции отслеживали по гипсохромному смещению Q-полосы в электронном спектре с 818 до 800 нм, что является интегральным эффектом батохромного сдвига, вызванного образованием циклического имида, и гипсохромным сдвигом за счет образования оксима. После хроматографической очистки целевой пигмент **3** был выделен с выходом 80%.

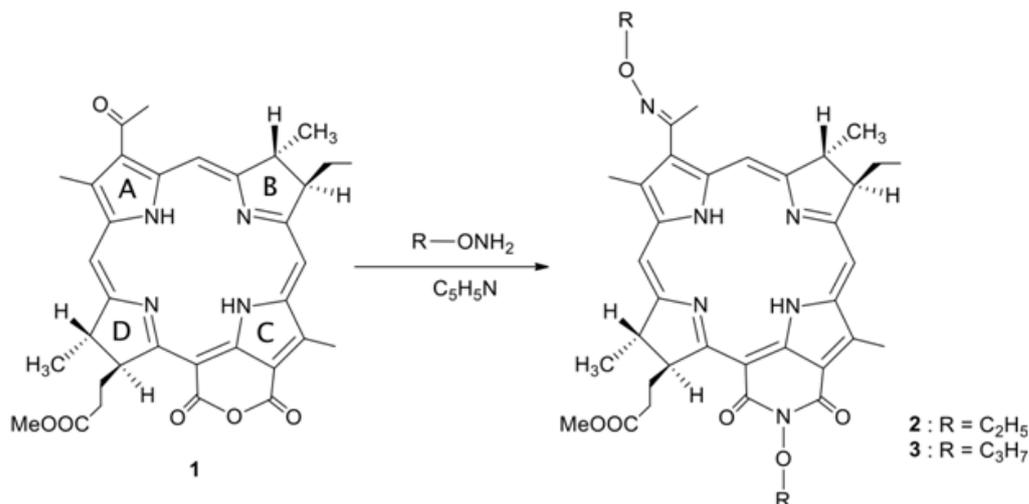


Рис. 1. Взаимодействие бактериопурпурина с производными гидросиламина.

Несмотря на то, что гидрофильные вещества более удобны с точки зрения приготовления растворов для внутривенного введения, их способность проникать сквозь клеточные мембраны к жизненно важным мишеням клетки довольно ограничена. Известно, что гидрофобные ФС обычно проникают внутрь опухоли и опухолевых клеток, а гидрофильные накапливаются в кровеносных сосудах и строме на периферии опухоли [18–20]. Показано, что на амфифильность пигментов можно влиять, изменяя длину алкильных боковых цепей, что, в свою очередь, сказывается на фотоиндуцированной активности фотосенсибилизаторов [21]. Известно, что максимальной активностью *in vitro* и *in vivo* обладают ФС с боковыми цепями, содержащими три или шесть метиленовых звеньев [22].

Ранее нами был получен аналог описанного в данной работе ФС, содержащий на одно

метиленовое звено меньше в алкильных заместителях при атомах азота, представляющий собой метиловый эфир *O*-этилокси-*N*-этокси-бактериопурпуринимида (**2**) [23]. Наличие в его структуре двух этильных групп придает молекуле определенную гидрофобность, которой, однако, недостаточно для реализации эффективного трансмембранного переноса в опухолевых клетках, что приводит к невысокой фотоиндуцированной противоопухолевой активности [24]. Кроме того, пигмент **2** имеет низкую селективность накопления в опухоли (индекс селективности не превышает 2) и не обеспечивает полной излеченности животных.

Наличие вышеназванных недостатков обуславливает поиск новых высокоэффективных ФС, у которых повышение гидрофобности достигается путем увеличения длины углеводородной цепи боковых заместителей.

В данном исследовании создан ИК-ФС на основе производного бактериопурпуринимида, имеющий высокую фотоиндуцированную противоопухолевую активность в системе *in vitro* и *in vivo*, обеспечивающий высокую излеченность животных-опухоленосителей, селективное накопление в опухоли и быстрое выведение из организма млекопитающих, что позволило повысить эффективность ФДТ глубокозалегающих опухолей.

Было предложено применять фотосенсибилизатор в виде наноструктурированной водной дисперсии на основе метилового эфира *O*-пропиллоксима *N*-пропоксибактериопурпуринимида (**3**) (нано-ФС **3**). Для ее приготовления в качестве солюбилизатора использовали Кремофор ELP, который дезагрегирует ФС и не обладает собственной токсичностью [25]. Размер мицелл нано-ФС **3** был измерен методом динамического рассеяния света и составил 10–15 нм. Исследование стабильности нано-ФС **3** показало, что пигмент химически и фотостабилен во времени. Так, нано-ФС **3** стабилен в течение суток инкубации в 0.9% растворе NaCl и в среде Игла МЕМ, содержащей 10% эмбриональной телячьей сыворотки (ЭТС), при варьировании концентраций от 15 до 35 мкМ в темновых условиях (рис. 2, 3). При облучении нано-ФС **3** не происходило сдвига максимума флуоресценции ($\lambda_{\text{max}} = 799 \pm 2$ нм), а интенсивность флуоресценции снижалась незначительно без изменений в профиле спектра (рис. 4).

В экспериментах *in vitro* выявлено, что нано-ФС **3** проявляет максимальную фотоиндуцированную активность относительно клеток карциномы толстой кишки (HT29) при 6-ти-часовой инкубации (IC_{50} составляла 0.35 ± 0.03 мкМ); с увеличением времени инкубации до 24 ч величина IC_{50} не изменялась (рис. 5). Инкубация клеток с нано-ФС **3** в концентрациях до 15 мкМ в отсутствие светового воздействия в течение 24 ч не влияла на рост клеточной культуры. Удаление фотосенсибилизатора из культуральной среды перед воздействием светом незначительно снижало эффективность фотодинамического воздействия, что свидетельствует о том, что фотоиндуцированная активность реализуется преимущественно за счет активации ФС, который проник внутрь клеток.

Таким образом, результаты, полученные в экспериментах *in vitro*, показали, что метиловый эфир *O*-пропиллоксима *N*-пропоксибактериопурпуринимида **3** в виде наноструктурированной водной дисперсии (нано-ФС **3**) эффективно накапливается в клетках и обладает высокой фотоиндуцированной активностью.

При изучении кинетики накопления нано-

ФС **3** у мышей с эпидермоидной карциномой легкого Льюис (LLC) было показано, что в опухолевой ткани нормированная флуоресценция (ФН) фотосенсибилизатора достигала максимального значения через 15 мин и сохранялась на высоком уровне до 8 ч после введения, а затем к 72 ч снижалась на 90–98% от максимального значения. Наиболее высокие уровни ФН в нормальной коже и мышце наблюдались через 0.25–4 ч после введения ФС. Максимальная флуоресцентная контрастность относительно окружающих нормальных тканей кожи и мышцы регистрировалась в интервале от 0.25 до 8 ч после введения и составляла 2.2–2.8 и 1.6–2.2 усл. ед., соответственно.

Фотоиндуцированная противоопухолевая эффективность ФС изучалась методом ФДТ, включающим системное введение бактериопурпуринимида в виде нано-ФС **3** в дозах от 1.0 до 10.0 мг/кг и облучение патологического участка оптическим излучением через 0.25–8 ч после введения препарата в спектральном диапазоне 789–831 нм при плотности энергии от 45 до 360 Дж/см².

При использовании нано-ФС **3** в дозе 2.5 мг/кг среднее значение объема опухоли увеличивалось медленно по отношению к объему опухоли контрольной группы. Торможение роста опухоли (ТРО) составило 92.1–100%, увеличение продолжительности жизни (УПЖ) животных-опухоленосителей – 62.2%, критерий излеченности (КИ) – 33.3%. Для дозы 5.0 мг/кг выявлена еще более высокая эффективность: ТРО – 100% в течение всего срока наблюдения, УПЖ – 111.1% и КИ – 90% (рис. 6).

Изучение фармакокинетики нано-ФС **3** показало, что во внутренних органах через 24 ч уровень нормированной флуоресценции снижался в печени на 33%, почках – на 63%, селезенке – на 93% от максимального значения. Флуоресцирующая форма ФС в дозе 5.0 мг/кг определялась в почках и селезенке до 48 ч, а в печени остаточное количество определялось до 7 сут.

В коже максимальное значение флуоресценции регистрировалось через 15 мин после введения фотосенсибилизатора, затем его нормированная флуоресценция быстро снижалась и через 24 ч не определялась. Это свидетельствовало о быстром элиминировании ФС из кожи. В мышце через 24 ч уровень ФН также снижался на 83%, в жировой ткани – на 58%. Флуоресцирующая форма ФС определялась в мышце до 48 ч, а в жировой ткани – до 4 сут.

Таким образом, нано-ФС **3** обладает хорошей фармакокинетикой и быстро выводится из организма млекопитающих, особенно из кожи (в течение 24 ч).

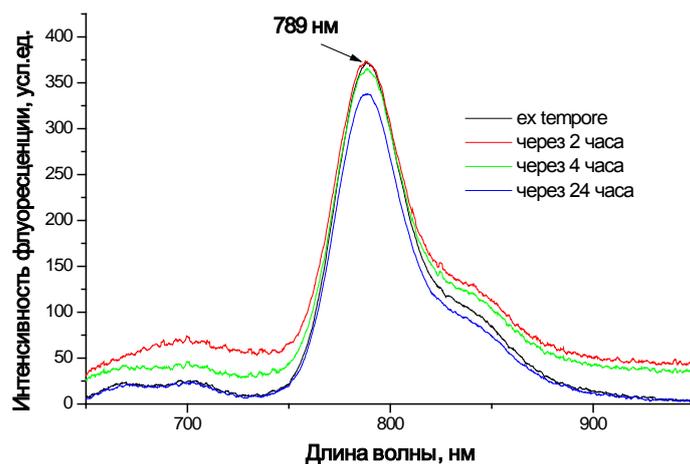


Рис. 2. Спектры флуоресценции nano-ФС 3 в 0.9% растворе хлористого натрия в динамике ($\lambda_{\max} = 799$ нм).

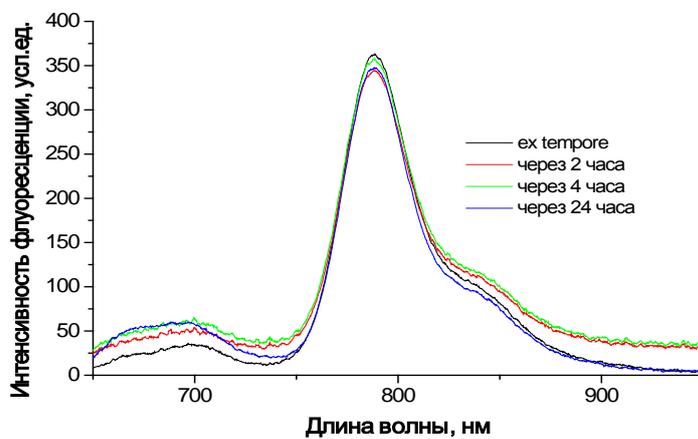


Рис. 3. Спектры флуоресценции nano-ФС 3 в среде Игла MEM, содержащей 10% ЭТС, в динамике ($\lambda_{\max} = 799$ нм).

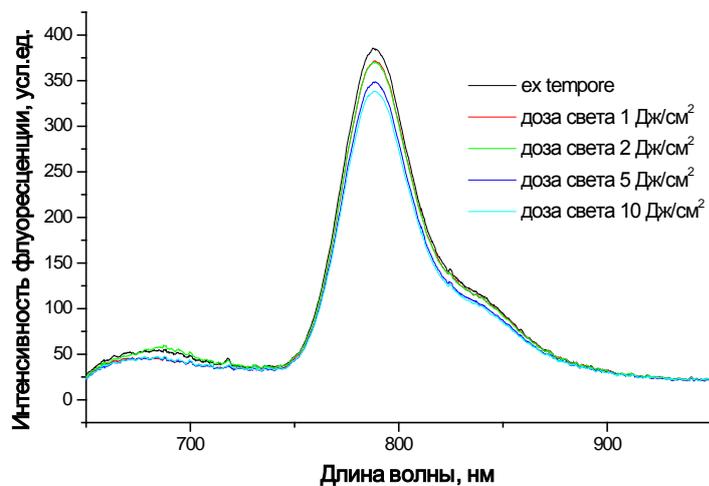


Рис. 4. Спектры флуоресценции nano-ФС 3 в среде Игла MEM, содержащей 10% ЭТС, до и после облучения ($\lambda_{\max} = 799$ нм).

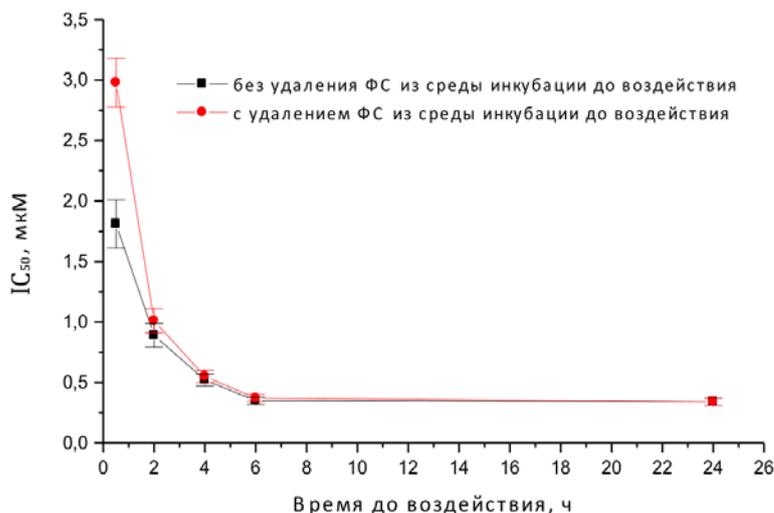


Рис. 5. Фотоиндуцированная активность наночастиц 3 в зависимости от времени инкубации.

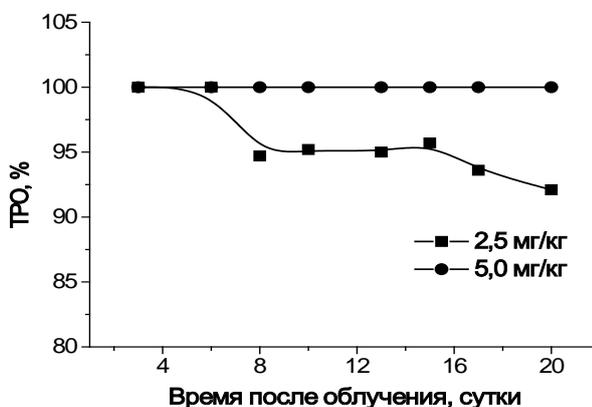


Рис. 6. Фотоиндуцированная противоопухолевая активность наночастиц 3 у мышей с опухолью LLC в зависимости от дозы ФС.

Таким образом, предложенный в данной работе ФС, представляющий собой наноструктурированную водную дисперсию на основе метилового эфира *O*-пропиллоксима *N*-пропоксибактериопурпуринимида, и фотодинамическая терапия с его использованием обеспечивают высокую фотоиндуцированную противоопухолевую активность, 100%-ное торможение роста опухоли и 90%-ную излеченность животных, за счет селективного накопления в опухоли и быстрого выведения из организма.

Экспериментальная часть

В работе использовали *O*-пропилгидроксиламина гидрохлорид (Sigma Aldrich, США), Кремофор (Cremophor) ELP (BASF, Германия), а также реагенты и растворители отечественного производства. Растворители были очищены и подготовлены по стандартным методикам. Бактериопурпурин синтезирован из бактериохлорофилла *a*, выделяемого из биомассы пурпурных бактерий, с использованием метода, разработанного на кафедре ХТБАС МИТХТ [26].

Хроматографию в тонком слое осуществляли на пластинках Kieselgel 60 F₂₅₄ (Merck, Германия) в хлористом метиле. Спектры ЯМР регистрировали в дейтерохлороформе на спектрометре Bruker DPX-300 (Германия) с рабочей частотой 300 МГц для ¹H. Масс-спектры получены на время-пролетном масс-спектрометре Bruker Ultraflex TOF/TOF методом MALDI с использованием в качестве матрицы дигидроксибензола (ДНВ). Электронные спектры поглощения были получены на спектрофотометре Ultrospec 2100 Pro (США), в кварцевых кюветках толщиной 10 мм. Все спектральные исследования выполняли при 25⁰С.

Метилловый эфир *O*-пропиллоксима *N*-пропоксибактериопурпуринимида (3). К раствору 30 мг (0.05 ммоль) бактериопурпурина (1) в 2 мл пиридина прибавляли 0.5 ммоль гидрохлорида *O*-пропилгидроксиламина. Полученный раствор перемешивали в течение 20 ч при комнатной температуре. Ход реакции контролировали спектрофотометрически и при помощи

ТСХ. Затем реакционную смесь разбавляли 150 мл воды и 5 мл 1 н. HCl и экстрагировали хлороформом до полного обесцвечивания органического слоя (5×30 мл). Органические экстракты объединяли, сушили безводным сульфатом натрия, удаляли растворитель на ротационном испарителе. Полученный продукт очищали с помощью препаративной ТСХ на силикагеле в системе CHCl₃-CH₃OH (50:1 об./об.). Выход 80%. Спектр ¹H-ЯМР (CDCl₃, δ, м.д.): 8.65 (H, с, 5-H), 8.58 (H, с, 10-H), 8.40 (H, с, 20-H), 5.21 (H, м, 17-H), 4.59 (4H, м, -OCH₂CH₃), 4.18 (2H, м, 7-H, 18-H), 4.00 (H, м, 8-H), 3.64 (3H, с, 12-CH₃), 3.58 (3H, с, 17³-COOCH₃), 3.30 (3H, с, 2-CH₃), 2.78 (3H, с, 3²-CH₃), 2.75 (H, м, 17²-CH₂), 2.40 (3H, м, 8¹-CH₂, 17¹-CH₂, 17²-CH₂), 2.08 (2H, м, 8¹-CH₂, 17¹-CH₂), 1.80 (3H, д, J 7.24 Гц, 7-CH₃), 1.70 (9H, м, 18-CH₃, -OCH₂CH₃), 1.10 (3H, т, J 7.38 Гц, 8²-CH₃), 0.00 (с, NH), -0.26 (с, NH). UV-VIS, λ_{max}, нм (ε×10⁻³, M⁻¹cm⁻¹): 368 (100), 418 (53), 541 (40), 800 (49).

Получение наноструктурированной водной эмульсии метилового эфира О-пропил-оксима N-пропоксикарбиопурпуринимида (нано-ФС 3) с использованием Кремофора ELP. К раствору 5 мг соединения 3 в 0.25 мл Кремофора ELP добавляли 0.9% раствор хлористого натрия до концентрации 1 мг/мл при перемешивании при комнатной температуре, затем фильтровали через мембранный фильтр Millipore с размером пор 0.22 мкм.

Оценка стабильности нано-ФС 3 в темновых условиях. Растворы для проведения исследований готовили *ex tempore*, достигая выбранной концентрации путем последовательных разведений исходного раствора с концентрацией 1 мг/мл. В качестве растворителей использовали среду Игла, содержащую 10% ЭТС, и 0.9% раствор хлористого натрия. Спектры поглощения регистрировали на спектрофотометре Genesys 2 (США) в диапазоне длин волн 600–900 нм. Регистрацию флуоресценции растворов проводили в динамике контактным способом на лазерном спектральном анализаторе для флуоресцентной диагностики опухолей «ЛЭСА-6» (ТОО «БиоСпек», Россия). Флуоресценцию возбуждали He-Ne-лазером при длине волны генерации 632.8 нм, спектральный диапазон 600–950 нм.

Оценка фотостабильности нано-ФС 3 в бесклеточной среде. Оценка фотовыцветания проводили в среде Игла MEM, содержащей 10% ЭТС, при облучении полихроматическим светом. В качестве источника света использовали галогеновую лампу мощностью 500 Вт с широкополосным фильтром КС-19 (λ_{max} ≥ 720 нм) и водным фильтром толщиной 5 см. Световая доза составляла 1, 2, 5 и 10 Дж/см² при плот-

ности мощности 13.0–25.0 мВт/см². Измерения флуоресценции проводили контактным способом на лазерном спектральном анализаторе «ЛЭСА-06» в спектральном диапазоне 650–950 нм. Спектры флуоресценции регистрировали сразу после приготовления раствора и через различные промежутки времени после начала облучения.

Фотоиндуцированная активность нано-ФС 3 в отношении клеток карциномы толстой кишки (HT29). Оценка фотоиндуцированной активности проводили при варьировании концентрации ФС от 0.1 до 15.0 мкМ, времени инкубации до светового воздействия от 0.5 до 24 ч, с удалением и без удаления фотосенсибилизатора перед облучением. В качестве источника света использовали галогеновую лампу мощностью 500 Вт с широкополосным фильтром КС-19 (λ_{max} ≥ 720 нм) и водным фильтром толщиной 5 см. Оценка выживаемости проводили как визуально, оценивая с помощью световой микроскопии морфологические изменения клеток, так и колориметрическим методом с использованием 3-(4,5-диметилтиазол-2-ил)-2,5-бифенилтетразолийбромида (МТТ-тест) [27].

Уровень ингибирования роста клеток в культуре вычисляли по формуле:

$$ИР = [(P_k - P_0)/P_k] \times 100,$$

где: ИР – ингибирование роста клеток культуры, %; P₀ и P_к – число жизнеспособных клеток, выраженное в единицах оптической плотности, в опытных (с ФС) и контрольных (без ФС) пробах, соответственно.

Биологически значимым эффектом считали ингибирование роста культуры на 50% (IC₅₀).

Распределение нано-ФС 3 в опухоли LLC и флуоресцентная контрастность относительно окружающей ткани. Оценка распределения красителя в опухолевой и окружающей тканях проводили у мышей с карциномой LLC в интервале от 5 мин до 72 ч методом локальной флуоресцентной спектроскопии (ЛФС). Нано-ФС 3 вводили внутривенно в дозе 5.0 мг/кг. Флуоресценцию регистрировали контактным способом на лазерном спектральном анализаторе «ЛЭСА-06». При возбуждении флуоресценции в красной области спектра интегральную интенсивность флуоресценции в спектральном диапазоне измерений 640–850 нм нормировали на интегральную интенсивность сигнала обратного диффузного рассеяния в ткани возбуждающего лазерного излучения, определяя нормированную флуоресценцию (ФН) тканей [28]. Накопление нано-ФС 3 в тканях оценивали по максимальным значениям ФН при длине волны, соответствующей максимуму флуоресценции метилового эфира О-пропил-оксима N-пропоксикарбиопурпуринимида (3). В ходе исследования рассчитывали флуоресцентную контрастность (ФК) как отношение

ФН в опухоли к ФН в коже и мышце:

$$\text{ФК} = \text{ФН}_{\text{опухоль}} / \text{ФН}_{\text{кожа}}$$

Фотоиндуцированная противоопухолевая активность нано-ФС 3 у животных с опухолью LLC. Исследование фотодинамической терапии нано-ФС 3 проводили у животных с карциномой легкого Льюис, привитой подкожно с внешней стороны правого бедра мышам ВDF₁, в зависимости от дозы ФС на 7 сутки после инокуляции опухоли.

В первой и второй опытных группах животным вводили нано-ФС 3 однократно внутривенно в хвостовую вену в дозах 2.5 и 5.0 мг/кг, соответственно. Облучение проводили через 30 мин после введения фотосенсибилизатора. Для облучения использовали светодиодный источник (ФГУП «ГНЦ РФ НИОПИК») с длиной волны 810 ± 21 нм и плотностью мощности 100 мВт/см² (плотность энергии 150 Дж/см²). Третья группа животных – контрольная без воздействия.

Эффективность ФДТ оценивали, используя общепринятые в экспериментальной онкологии критерии:

- торможение роста опухоли ТРО = $[(V_k - V_{\text{оп}}) / V_k] \cdot 100\%$, где $V_{\text{оп}}$ и V_k – объем опухоли в опытной и контрольной группах, соответственно;

- увеличение продолжительности жизни УПЖ = $[(\text{СПЖ}_{\text{оп}} - \text{СПЖ}_k) / \text{СПЖ}_k] \cdot 100\%$, где

$\text{СПЖ}_{\text{оп}}$ и СПЖ_k – средняя продолжительность жизни в опытной и контрольной группах, соответственно;

- критерий излеченности КИ = $[N_i / N_o] \cdot 100\%$, где N_i и N_o – количество излеченных животных и общее количество животных в опытной группе, соответственно.

Измерение объема опухоли проводили в течение 20 сут после проведенного облучения с помощью электронного цифрового кронциркуля STORMtm 3C301 «Central». За животными наблюдали 120 сут.

Объем опухоли рассчитывали по формуле: $V = d_1 \cdot d_2 \cdot d_3$, где d_1 , d_2 и d_3 – три взаимно перпендикулярных диаметра опухоли.

Фармакокинетика нано-ФС 3 у интактных мышей. Фармакокинетика нано-ФС 3 изучали методом ЛФС в органах и тканях интактных мышей в дозе 5.0 мг/кг. Максимум спектра флуоресценции ФС в тканях животных регистрировали при 796 ± 2 нм. Флуоресцирующая форма фотосенсибилизатора быстро (в течение 15–30 мин) регистрировалась во внутренних органах и тканях организма, преимущественно в печени, затем снижалась с различной скоростью.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты № 13-03-00577 и 14-03-00503).

ЛИТЕРАТУРА:

1. Dougherty T.J., Gomer C., Henderson B.W., Jori G., Kessel D., Korbek M., Moan J., Peng Q. Photodynamic therapy // J. Natl. Cancer I. 1998. V. 90. № 12. P. 889–905.
2. Gross S., Gilead A., Scherz A., Neeman M., Salomon Y. Monitoring photodynamic therapy of solid tumors online by BOLD-contrast MR // Nature Medicine. 2003. V. 9. P. 1327–1331.
3. Oseroff A., Shieh S., Frawley N., Blumenson L., Parsons J., Potter E., Graham A., Henderson B.W., Dougherty T.J. PDT for skin cancer: What do we know about how to go // Abstracts of 29th Annu. Meeting Am. Soc. Photobiol. USA, California, San Francisco, 2001. P. 146.
4. Keefe K.A., Tadir Y., Tromberg B., Berns M., Osann K., Hashad R., Monk B.J. Photodynamic therapy of high-grade cervical intraepithelial neoplasia with 5-aminolevulinic acid // Lasers Surg. Med. 2002. V. 31. P. 289–293.
5. Henderson B.W., Dougherty T.J. How does photodynamic therapy work? // Photochem. Photobiol. 1992. V. 55. P. 145–157.
6. Kessel D. Delivery of photosensitizing agents // Adv. Drug Deliv. Rev. 2004. V. 56. P. 7–8.
7. Oleinick N.L., Morris R.L., Belichenko T. The role of apoptosis in response to photodynamic therapy: What, where, why and how? // Photochem. Photobiol. Sci. 2002. V. 1. P. 1–21.
8. Dolmans D., Fukumura D., Jain R.K. Photodynamic therapy for cancer // Natl. Cancer Rev. 2003. V. 3. P. 380–387.
9. Sternberg E.D., Dolphin D., Brückner C. Porphyrin-based photosensitizers for use in photodynamic therapy // Tetrahedron. 1998. V. 54 (17). P. 4151–4202.
10. Pandey R.K., Smith K.M., Dougherty T.J. Porphyrin dimers as photosensitizers in photodynamic therapy // J. Med. Chem. 1990. V. 33. P. 2032–2038.
11. MacDonald I., Dougherty T.J. Basic principles of photodynamic therapy // J. Porphyrins Phthalocyanines. 2001. V. 5. P. 105–129.
12. Henderson B.W., Gollnick S.O. Mechanistic principles of photodynamic therapy // In: Biomedical Photonics Handbook / Ed. T. Vo-Dinh. Boca Raton: CRC Press, 2002.
13. Pandey R.K., Zheng G. Porphyrins as Photosensitizers in Photodynamic Therapy // In: The Porphyrin Handbook / Ed. by K.M. Kadish, K.M. Smith, R. Guilard. Academic Press, 2000. P. 157–230.
14. Grin M.A., Mironov A.F., Shtil A.A. Bacteriochlorophyll *a* and its derivatives: Chemistry and perspectives for cancer therapy // Anti-Cancer Agents in Med. Chem. 2008. V. 8. № 6. P. 683–697.
15. Mironov A.F., Lebedeva V.S. Cyclic N-hydroxyimides in a series of chlorins and porphyrins // Tetrahedron Lett. 1998. V. 39. P. 905–908.

16. Миронов А.Ф. Разработка сенсibilизаторов второго поколения на основе природных хлорофиллов // Рос. хим. журнал. 1998. Т. 1, № 4, С. 23–26.
17. Mironov A.F., Grin M.A., Tsiproviskiy A.G. Synthesis of the first N-hydroxycycloimide in bacterio-chlorophyll *a* series // J. Porphyrins Phthalocyanines. 2002. V. 6. № 5. P. 358–361.
18. Feofanov A., Sharonov G., Grichine A., Karmakova T., Pljutinskaya A., Lebedeva V., Ruziyev R., Yakubovskaya R., Mironov A., Refregier M., Maurizot J.-C., Vigny P. Comparative study of photodynamic properties of 13,15-N-cycloimide derivatives of chlorin p_6 // Photochem. Photobiol. 2004. V. 79. P. 172–188.
19. Karmakova T., Feofanov A., Pankratov A., Kazachkina N., Nazarova A., Yakubovskaya R., Lebedeva V., Ruziyev R., Mironov A., Maurizot J.-C., Vigny P. Tissue distribution and *in vivo* photosensitizing activity of 13,15-N-(3-hydroxypropyl)cycloimide chlorin p_6 and 13,15-N-methoxycycloimide chlorin p_6 methyl ester // Photochem. Photobiol. B: Biology. 2006. V. 82. P. 28–36.
20. Brandis A., Mazor O., Neumark E., Rozenbach-Belkin V., Salomon Y., Scherz A. Novel water-soluble bacteriochlorophyll derivatives for vascular-targeted photodynamic therapy: Synthesis, solubility, phototoxicity and the effect of serum proteins // Photochem. Photobiol. 2005. V. 81. P. 983–992.
21. Pandey R.K., Sumlin A.B., Constantine S., Aoudia M., Potter W.R., Bellnier D.A., Henderson B.W., Rodgers M.A., Smith K.M., Dougherty T.J. Synthesis, photophysical properties and photodynamic efficacy // Photochem. Photobiol. 1996. V. 64 (1). P. 194–204.
22. Boyle R., Dolphin D. Structure and biodistribution relationship of photodynamic sensitizer // Photochem. Photobiol. 1996. V. 64. P. 469–485.
23. Миронов А.Ф., Ципровский А.Г., Грин М.А., Меерович И.Г., Меерович Г.А., Оборотова Н.А., Лошенов В.Б., Барышников А.Ю. Фотодинамически активная субстанция на основе производных бактериохлорина p , способ ее получения, фотосенсибилизатор на ее основе и способ фотодинамической терапии с его использованием : пат. 2411943 Рос. Федерация. № 2009113808/15; заявл. 14.04.2009; опубл. 20.02.2011, Бюл. № 5, 13 с.
24. Чиссов В.И., Якубовская Р.И., Миронов А.Ф., Грин М.А., Плотникова Е.А., Морозова Н.Б., Цыганков А.А. Препарат для фотодинамической терапии и способ фотодинамической терапии рака с его использованием : заявка № 2012153433/15 (085004), 2012 г. Положительное решение о выдаче патента на изобретение от 25.03.2014.
25. Sharonov G.V., Karmakova T.A., Kassies R., Pljutinskaya A.D., Refregiers M., Yakubovskaya R.I., Mironov A.F., Grin M.A., Maurizot J.-C., Vigny P., Otto C., Feofanov A.V. Cycloimide bacteriochlorin p derivatives: Photodynamic properties, cellular- and tissue distribution // Free Radicals Biol. Med. 2006. V. 40. P. 407–419.
26. Mironov A.F., Kozyrev A.N., Brandis A.S. Sensitizers of second generation for photodynamic therapy of cancer based on chlorophyll and bacteriochlorophyll derivatives // Proc. SPIE. 1992. V. 1922. P. 204–208.
27. Carmichael J., DeGraff W.G., Gazdar A.F., Minna J.D., Mitchell J.B. Evaluation of a tetrazolium-based semiautomated colorimetric assay: Assessment of chemosensitivity testing // Cancer Res. 1987. V. 47. P. 936–942.
28. Zharkova N.N., Kozlov D.N., Polivanov Yu.N. [et al.] Laser-excited fluorescence spectro-photometric system for tissue diagnostics // SPIE. 1994. V. 2328. P. 196–201.

THE NOVEL HIGHLY EFFECTIVE IR-PHOTOSENSITIZER FOR PHOTODYNAMIC THERAPY OF CANCER

I.V. Pantyushenko¹, M.A. Grin^{1,®}, R.I. Yakubovskaya², E.A. Plotnikova², N.B. Morozova², A.A. Tsygankov³, A.F. Mironov¹

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

²P.A. Herten Moscow Institute of Oncology, Moscow, 125284 Russia

³Institute of Basic Biological Problems RAS, Pushchino, Moscow Region, 142290 Russia

[®]Corresponding author e-mail: michael_grin@mail.ru

The present article is devoted to the synthesis and investigation of biological and physico-chemical properties of the bacteriopurpurinimide derivative that was used as a photosensitizer. These substances have an ability to accumulate selectively in the malignant tumours. Also this class of photosensitizers is of particular interest because of their strong light absorption spectrum in red and NIR-region in the "window of tissue transparency". This property affords to treat deep-seated tumours at the depth of 2 cm. In this study it was implemented the method of photodynamic therapy of cancer. The photosensitizer for this study was prepared as the nanostructured water-soluble micellar dispersion of O-propyloxime-N-propoxybacteriopurpurinimide methyl ester. The photodynamic therapy using this substance provided the highly effective photoinduced antitumour *in vitro* and *in vivo* activity, 100% regression of the tumour and 90% cure of animals.

Keywords: bacteriochlorophyll *a*, bacteriopurpurin, bacteriopurpurinimide, photosensitizer, photodynamic therapy, malignant tumours.

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ СОЗДАНИЯ ЭФФЕКТИВНЫХ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ПРЕПАРАТОВ НОВОГО ПОКОЛЕНИЯ ВКЛЮЧЕНИЕМ КЛАССИЧЕСКИХ СУБСТАНЦИЙ В НАНОКОНТЕЙНЕРЫ

В.И. Швец^{1,2,3,*}, академик РАН, заведующий кафедрой¹,

А.И. Лютик¹, старший научный сотрудник

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

² Научно-исследовательский институт общей патологии и патофизиологии РАМН,
Москва, 125315 Россия

³ ООО «Технология лекарств», г. Химки, Московская область, 141400 Россия

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

Рассмотрены биофармацевтические технологии на основе фосфолипидов и их применение в разработке медицинских препаратов нового поколения с использованием наноконтейнеров разного типа. Представлено современное состояние исследований, проводимых научным коллективом под руководством академика В.И. Швеца, в этой области.

Ключевые слова: фосфолипиды, химический и биотехнологический синтез, лекарственные субстанции, наноконтейнеры, липосомальные лекарственные препараты, медицинская биотехнология.

В шестидесятые годы прошлого столетия усилиями академиков М.М. Шемякина и Ю.А. Овчинникова, Героя Социалистического труда профессора Н.А. Преображенского, известного советского ученого в области лекарственных средств и витаминов, в Советском Союзе было создано перспективное направление исследований в области живых систем – физико-химическая биология, одним из основных разделов которого была биоорганическая химия, посвященная изучению биологически активных веществ, в том числе для использования их в практической медицине. Среди основных природных биологически активных веществ, которые активно исследовались многочисленными научными и технологическими коллективами в Советском Союзе, были липиды. Эти работы касались изучения химических, физических, биологических, физиологических и фармакологических свойств липидов, в том числе фосфолипидов. Усилия ученых и технологов были также направлены на создание синтетических и биотехнологических методов их получения с возможностью практического использования путем конструирования на этой основе эффективных диагностических и лекарственных препаратов и их дальнейшего применения в практической медицине.

Основой наших исследований в области липидов была химическая липидология [1], и главным направлением вначале был выбран химический синтез отдельных липидов. Так, нами одними из первых был осуществлен синтез глюкозаминилфосфатидилинозита, струк-

турного компонента гликофосфолипида, обеспечивающего в клетке специфические механизмы функционирования важнейших мембранных белков. Проведение этих работ характеризовалось высоким фундаментальным и прикладным уровнем, что было признано в Советском Союзе и за рубежом [2–6]. Одним из подтверждений признания отмеченных работ было присуждение в 1985 году коллективу, представляющему несколько научных школ, работающих в СССР в различных направлениях липидной тематики, Государственной премии СССР за цикл работ «Структура и функции липидов», опубликованных в 1965–1983 годах [7]. Коллектив, награжденный этой премией, состоял из представителей научных школ Института эволюционной физиологии и биохимии им. И.М. Сеченова РАН (академик Е.М. Крепс, Н.Ф. Аврова), Института биоорганической химии РАН (член-корр. РАН Л.Д. Бергельсон, Э.В. Дятловицкая, Ю.Г. Молотковский) [8], Московского университета тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова (академик РАМН В.И. Швец) [9].

Технологические разработки в области липидов школы В.И. Швеца еще в советские времена были использованы для получения на Харьковском предприятии «Биолек» фосфолипидов практически всех классов выделением из природных источников (Ю.М. Краснопольский, Г.А. Сенников) [10–15]. Как наиболее значимые следует отметить получение фосфатидилхолина из яичных желтков и кардиолипина из бычьих сердец [10, 11].

В основу настоящей статьи взят заказной пленарный доклад, озвученный на Международной научно-практической конференции «Химия, био- и нанотехнологии, экология и экономика в пищевой и косметической промышленности», Крым, г. Щелково, 10–13 июня 2013 г.

Эти технологии легли в основу создания целого ряда диагностических систем, среди которых следует особо выделить кардиолипидный антиген, использовавшийся в масштабах СССР для диагностики сифилиса [16, 17]. В таблице приводится номенклатура фосфолипидных препаратов, выпускавшихся промышленным способом на Харьковском предприятии «Биолек».

В ходе этих работ был сформирован успешный научно-технический коллектив, среди участников которого хотелось бы выделить Ю.М. Краснопольского, Г.А. Сенникова, Ю.П. Темирова, И.И. Гольбец, Т.Л. Орлову, Н.Н. Иванову. В процессе научно-технологической работы велась образовательная деятель-

ность со студентами нашей кафедры и ряда вузов Харькова. Результатом этой деятельности была организация чрезвычайно квалифицированного и работоспособного коллектива в области химии, биотехнологии, технологии фосфолипидов и создания диагностических и лекарственных препаратов на основе последних на базе Харьковского предприятия «Биолек». К сожалению, после распада СССР многие из членов упомянутого коллектива покинули Харьков. Однако сейчас они очень продуктивно работают в подобных лабораториях в США, Канаде, Франции, Англии, Германии, Голландии. Оставшиеся в Харькове продолжали и продолжают работать в области теоретической и прикладной липидологии.

Номенклатура фосфолипидных препаратов, выпускавшихся промышленным способом на предприятии «Биолек» (г. Харьков)

№	Препарат	Источник выделения	Примеси, %	Метод выделения
1.	Фосфатидилхолин	Яичный желток	5–8	Осаждение суммарного экстракта липидов солями тяжелых металлов
2.	Фосфатидил-этаноламин	Мозг крупного рогатого скота или яичный желток	3–5	Экстракция суммарных фосфолипидов с последующей хроматографической очисткой
3.	Фосфатидилсерин	Мозг крупного рогатого скота	3–5	Осаждение суммарного экстракта липидов солями тяжелых металлов с последующей очисткой на DEAE-сефадексе А 25
4.	Фосфатидилинозит	Пекарские дрожжи	3–6	Экстракция суммарных липидов с последующей очисткой на сорбенте, содержащем аминокислоты
5.	Дифосфатидил-глицерин	Сердечная мышца крупного рогатого скота	5–10	Осаждение суммарных липидов органическими растворителями и солями тяжелых металлов с последующей хроматографической очисткой на силикагеле
6.	Сфингомиелин	Мозг крупного рогатого скота	3–5	Экстракция суммарных липидов органическими растворителями с последующей очисткой на силикагеле
7.	Фосфатидная кислота	Яичный фосфатидилхолин	2–4	Получена из яичного фосфатидилхолина путем его гидролиза фосфолипазой D
8.	Лизофосфатидилхолин	Яичный фосфатидилхолин	2–4	Получен из яичного фосфатидилхолина путем его гидролиза фосфолипазой A ₂
9.	Фракция ганглиозидов	Мозг крупного рогатого скота	3–5	

В дальнейшем после присуждения Государственной премии СССР коллектив ведущей научной школы академика РАМН В.И. Швеца активно и успешно продолжал работы в области получения с помощью химического и биотехнологического синтеза, а также выделения из природных источников биологически активных

соединений, создания и технологического получения на этой основе лекарственных и диагностических средств [18–35]. Одним из главных направлений этой научной деятельности является конструирование новых лекарственных и диагностических средств за счет включения биологически активных веществ в такие нано-

носители, как липосомы и другие липидные наночастицы.

Работа всегда носила комплексный характер с привлечением целого ряда биологических, медицинских, технологических организаций РАН, РАМН, среди которых следует особо выделить Институт общей патологии и патофизиологии РАМН (НИИ ОПП РАМН), возглавляемый академиком А.А. Кубатиевым – научным консультантом и участником работ Института по тематике медицинской нанобиотехнологии.

Отмеченные исследования явились основой для создания В.И. Швецом и В.П. Торчилиным в 1990 году программы биотехнологического конструирования эффективных лекарственных препаратов путем загрузки липосом, полученных на основе упомянутых фосфолипидов, классическими препаратами для лечения социально значимых болезней [36]. В.П. Торчилин – известный советский специалист мирового класса в области медицинской липидной биотехнологии, в девяностые годы заведовал лабораторией в Кардиологическом научном центре РАМН, лауреат Ленинской премии СССР. В настоящее время Владимир Петрович Торчилин – профессор Центра фармацевтической биотехнологии и нанотехнологии университета Northwestern (США, Бостон). Эта программа в конце 1990-х годов начала реализовываться на Харьковском предприятии «Биолек». Были созданы технологии получения лекарственных липосомальных препаратов, исследованы их фармакологические свойства и получено разрешение на их практическое использование [29]. Были внедрены и появились в аптеках Украины следующие препараты: липодокс (липосомальный доксорубин, противоопухолевый препарат) [37], липин (липосомальный фосфатидилхолин, антигипоксический препарат) [38, 39], лиолив (липосомальный антраль, гепатопротекторный препарат) [40], липофлавон (липосомальный кверцитин, кардиологический препарат, в виде капель – офтальмологический препарат) [41]. Разработка других препаратов находилась на стадии успешных доклинических и клинических испытаний: липосомальные фторурацил, цисплатин [42, 43], доцетаксел¹ (противоопухолевые препараты), липосомальный фосфатидилхолин (аналог известного гепатопротекторного препарата эссенциале) [44].

На предприятии «Биолек» с 1980 по 1995 гг. производился выпуск фосфолипидов – фосфатидилхолина и кардиолипина, эмульгаторов для биологически активных эмульсий: для парентерального питания, производства кровезаменителей, антигенов для диагностики инфекционных заболеваний, липосомальных лекарст-

венных препаратов (липин, липодокс, лиолив, липофлавон для кардиологии и офтальмологии). Общий объем выпуска препаратов составлял более 8 млн. долларов США; с 1988 по 1992 гг. предприятием производился выпуск липидов (фосфатидилинозита, сфингомиелина, фосфатидилэтаноламина, фосфатидилсерина, лизофосфатидилхолина, ганглиозидов и др.) на общую сумму 418000 рублей². К сожалению, после распада СССР производство фосфолипидных и липосомальных препаратов на Харьковском предприятии «Биолек» практически прекратило свое существование.

В процессе различных стадий разработки находились и другие липосомальные препараты, среди которых можно упомянуть: цереброзидсульфат (препарат для лечения гемолитической болезни новорожденных) [45], глюкозаминоглюкан, дексаметазон (офтальмологические препараты) [46, 47], липосомальный яичный фосфатидилхолин (препарат для коррекции геморрагического шока) [48], липосомальный хлорофиллит (антибактериальный препарат) [49], липосомальная антиангиогенная фармацевтическая композиция на основе доксорубина [50], липосомальные дофамин (препарат для лечения болезни Паркинсона) [51–53], рифампицин, изониазид, рифабутин (противотуберкулезные препараты) [54, 55].

Следует упомянуть и другие наши разработки в области создания лекарственных липосомальных препаратов: противоопухолевый антибиотик гелиомицин [56], семакс – противоинсультный препарат [57], цефтриаксон – препарат для заживления ран [58], гонадотропин – препарат для лечения стероидогенеза [59], водорастворимые тетрапиррольные фотосенсибилизаторы для фотодинамической терапии рака [60], десферал – противохламидийный препарат [61], карбамазепин – препарат для лечения эпилепсии [62].

Уровень работ нашей ведущей научной школы был высоко оценен научной общественностью: в 2006 г. (НШ-5799.2006.4), 2008 г. (НШ-903.2008.4), 2010 г. (НШ-3468.2010.4), 2012 г. (НШ-4169.2012.4) коллектив стал победителем конкурса грантов Президента РФ «Ведущая научная школа». Так, в 2006 году в рейтинговом списке³ среди 255 победителей этого конкурса по всем отраслям знаний наш коллектив был пятым в компании выдающихся российских ученых, среди которых следует упомянуть Нобелевского лауреата академика Ж.И. Алферова, а среди двадцати «Ведущих научных школ» по приоритетному направлению «Живые системы» – вторым [63].

¹В 2007 г. в патентное ведомство Украины была отправлена заявка на выдачу патента: Швец В.И., Краснопольский Ю.М., Сенникова И.Г. Способ получения липосомальной формы доцетаксела.

²Письмо Вице-президента по науке и качеству ООО «Биолек» Ю.М. Краснопольского от 18 июля 2007 г.

³Список организаций, получивших право на заключение государственных контрактов по конкурсу ФЦНТП для научных школ в 2006 г. (всего 255): 1. акад. Пономарев-Степной Н.Н. (результат экспертизы 398 баллов); 2. акад. Алферов Ж.И. – 397 баллов; 3. акад. Чупахин О.Н. – 397 баллов; 4. акад. Месяц Г.А. – 396 баллов; 5. акад. РАМН Швец В.И. – 395 баллов.

К настоящему времени научным коллективом под руководством В.И. Швеца получен ряд принципиально новых результатов в области нанотехнологических приемов создания новых лекарственных препаратов. Прежде всего, найдены новые эффективные наносистемы для доставки: полимерные наночастицы (полиалкилцианоакрилаты, полилактиды [30–33, 64], сферические аморфные наночастицы из три-терпеноидов бересты [34, 35, 65–68].

Также можно отметить следующие интересные данные, полученные в период 1995–2012 гг. [30–35].

Так, использование лекарств в виде наночастиц может приводить к значительному увеличению фармакологического эффекта за счет разных факторов. Это, прежде всего, преодоление гематоэнцефалического барьера (ГЭБ) с помощью наночастиц, что особенно важно при доставке препаратов в мозг. Например, в процессе конструирования препарата для лечения болезни Паркинсона было показано, что содержащее липосом, нагруженных дофамином, проходит через ГЭБ практически в 100 раз лучше, чем отдельные молекулы дофамина.

Другим важным фактором является уменьшение токсичности лекарственных средств в составе наночастиц. Нахождение субстанции в наночастицах снижает ее токсичность прежде всего вследствие эффекта «пассивного нацеливания». Так, полимерные наносферы с доксорубицином не проникают в сердце и, таким образом, кардиотоксичность, характерная для данной субстанции, значительно уменьшается.

Следует отметить еще одно важное преимущество наночастиц – защита субстанции от преждевременной деградации. Лекарственная субстанция, заключенная в наночастицы, высвобождается постепенно, что приводит к пролонгированию ее действия. Так, липосомальный баларпан в два раза быстрее заживляет повреждение роговицы, чем баларпан в виде раствора. Данный эффект вносит существенный вклад в увеличение эффективности действия наночастицы дофамина по сравнению с классическим препаратом – введение дофамина в наночастицы увеличивает время действия препарата в 2–3 раза.

Одна из самых острых проблем современной фармакологии – плохая растворимость лекарственных субстанций при физиологических условиях. Для увеличения биодоступности (преодоление мембранных барьеров) вещество должно быть довольно гидрофобным и, следовательно, плохо растворимым в водных средах. Наночастицы существенным образом увеличивают концентрацию субстанции в растворе за счет образования с ней растворимых комплексов. Так, нам удалось увеличить концентрацию бегулиновой кислоты на два порядка путем включения ее в липосомы и в 1500

раз путем введения ее в наночастицы из три-терпеноидов из бересты и фосфатидилхолина.

Еще одним важным моментом в исследовании возможности эффективного использования наночастиц лекарственных субстанций, изучением которого активно занимаются в коллективе В.И. Швеца, является адресная доставка наночастиц. Данный подход предполагает присоединение к наночастице «молекулярного адреса», имеющего сродство к макромолекулам на поверхности клеток-мишеней.

Адресная доставка внутри клетки – следующая задача, решение которой может на порядок увеличить эффективность действия лекарств. Проблемы, которые необходимо для этого исследовать – это свойства pH-чувствительных наносфер и термочувствительных липосом, технология создания которых также разработана в коллективе, возглавляемом В.И. Швецом.

Из самых последних полученных результатов коллектива следует отметить следующие. В 2012 г. показано, что липосомальный кардиолипид подавляет рост и вызывает гибель клеток *Mycobacterium tuberculosis*, что открывает перспективы в создании нового противотуберкулезного препарата на этой основе [69, 70]. В настоящее время предприятие «Самсон-Мед» планирует работы по внедрению данного препарата.

Из других результатов этого направления следует отметить разработки по нахождению альтернативных типов наночастиц – в частности, чрезвычайно доступных сферических аморфных наночастиц (САНЧ) из бересты [65–68], которым не характерны многие отрицательные свойства липосом. Эти наночастицы нетоксичны, их размеры находятся в интервале 20–200 нм, т.е. они пригодны для внутривенного введения. Их свойства не меняются при хранении, по крайней мере, в течение года. Было показано, что в САНЧ можно инкорпорировать гидрофобные субстанции (доксорубин, рифампицин, диэтилстильбэстрол, силимарин, диклофенак и др.). В дальнейшем эти результаты можно будет использовать для создания технологических методов получения наносомальных препаратов с нагрузкой указанными субстанциями. Кроме того, в экспериментах на мышах была продемонстрирована активность САНЧ как иммунохимических адъювантов на сплит-вакцинах против гриппа H5N1 и гепатита В (на основе поверхностного антигена этого вируса HBsAg), что, естественно, может найти широкое применение при конструировании и внедрении на их основе вакцин [71].

Все отмеченные разработки представляют значительный фундаментальный и прикладной интерес в плане применения положений нанобиотехнологии для создания современных лекарственных, диагностических и вакцинных

препаратов на базе повышения эффективности классических препаратов названных направлений включением их в наноконтейнеры.

Как уже отмечалось, производство липидов, необходимых для получения лекарственных наноформ и липосомальных лекарственных препаратов, на Харьковском предприятии «Биолек» практически остановлено. В связи с этим нами неоднократно предпринимались попытки реанимировать харьковские промышленные технологии на территории РФ. Однако в течение длительного времени они были безрезультатными. Только в 2011 г. удалось сдвинуть эту проблему с места. Был заключен контракт с Минпромторгом РФ на работу «Создание технологической платформы по разработке и производству инновационных лекарственных препаратов на основе липосомальной системы доставки» для внедрения в производство липосомальных лекарственных препаратов для лечения рака, туберкулеза, создания кардиопротекторов⁴. В плане реализации этого проекта в 2012 г. создана технологическая установка по производству липосомальных препаратов на ООО «Технология лекарств». Полученное финансирование дало возможность довести до реализации технологии получения лекарственных препаратов с грузкой следующих классических субстанций: кварцетин, цитохром *c*, рифабутин, оксалиплатин, доцетаксел [72–76]. Вся эта работа была проведена на ООО «Технология лекарств» харьковской командой под руководством Ю.М. Краснопольского. Далее планируется масштабирование этих разработок на заводе «РФарм» в Ярославле. В 2012 г. все эти препараты прошли доклинические исследования.

В то же время нашими усилиями в 2012 г. на Санкт-Петербургском предприятии по производству вакцин и сывороток ООО «Самсон-Мед» реализовано производство сырьевой основы для получения липосомальных препаратов: фосфатидилхолина из яичных желтков, кардиолипина из сердечной мышцы и кардиолипинового антигена для серодиагностики сифилиса и определены новые планы создания на

этих предприятиях липосомальных лекарственных препаратов⁵.

Организационной основой функционирования ведущей научной школы академика В.И. Швеца является Научно-образовательный центр (НОЦ) «Биофармацевтические технологии», в состав которого входят МИТХТ, Институт молекулярной генетики РАН, НИИ ОПП РАМН, Опытное биотехнологическое производство ИБХ РАН, Гематологический научный центр РАМН, ЗАО «Биокад», ООО «Технология лекарств», НПО «Микроген», Санкт-Петербургское предприятие по производству вакцин и сывороток ООО «Самсон-Мед». НОЦ является участником технологических платформ «Медицина будущего» и «Биотех-2030». В составе НОЦ работают 7 докторов наук (2 академика, 1 чл.-корр. РАН), 16 кандидатов наук (7 доцентов), 11 аспирантов, 10 студентов. В процессе деятельности НОЦ постоянно ведется учебная, методическая, организационная работа по подготовке бакалавров, магистров, специалистов, кандидатов и докторов наук, по программам послевузовской подготовки и переподготовки кадров в области биотехнологии, бионанотехнологии, биофармацевтической технологии. Подготовленные кадры активно участвуют в описанных фундаментальных и технологических исследованиях по конструированию и созданию лекарственных нанопрепаратов. Данная образовательная деятельность высоко оценена присуждением в 2007 г. премии Правительства РФ в области образовательной деятельности по биотехнологии⁶. Деятельность НОЦ была поддержана грантом программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 годы⁷.

В процессе деятельности НОЦ создана и в настоящее время внедряется система непрерывной подготовки, начиная со средней школы, научных и педагогических кадров для проведения фундаментальных и прикладных исследований в области биомедицины и биотехнологии (бионанотехнологии) и специалистов в области биотехнологической и биофармацевтической промышленности.

⁴ Государственный контракт № 11411.100700.13.097 с Минпромторгом РФ от 13.09.2011 г. на выполнение научно-исследовательской и опытно-конструкторской работы «Создание технологической платформы по разработке и производству инновационных лекарственных препаратов на основе липосомальной системы доставки». Шифр «2.4 Липосомы 2011».

⁵ Каталог продукции ФГУП Санкт-Петербургского научно-исследовательского института вакцин и сывороток и предприятия по производству бактериальных препаратов ФМБА Минздравсоцразвития РФ, 2011 (С. 31).

⁶ Постановлением Правительства РФ № 497 от 2 августа 2007 г. Швец Виталий Иванович и коллектив авторов удостоены премии Правительства РФ в области образования за создание научно-практической разработки «Российский инновационный учебно-научный комплекс для подготовки кадров в области биотехнологии для образовательных учреждений высшего профессионального образования».

⁷ Научно-исследовательская работа в рамках ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 гг. по теме: «Инновационные технологии получения новых биологически активных субстанций с повышенной эффективностью терапевтического и диагностического действия и наноразмерных лекарственных форм созданных субстанций и известных медицинских препаратов».

Данная образовательная система была поддержана грантом Минобрнауки РФ «Разработка образовательных программ и образовательных модулей по направлению развития фармацевтической промышленности «Биотехнология»⁸. В настоящее время вся методическая работа в области создания современной образовательной системы в биотехнологии, в том числе биофармацевтической технологии, в плане развития современной биофармацевтической промышленности РФ согласуется с реализацией программы «Фарма-2020». Эта работа проводится по многим направлениям, участниками ее являются практически все 39 кафедр биотехнологического направления технологических, фармацевтических, медицинских (кафедры фармацевтической технологии) вузов РФ. Нами созданы стандарты III поколения образовательной системы по биотехнологии, на основании которых подготовлены и внедряются программы образования по всем направлениям в биотехнологии.

В 2012 году работа нашей научной школы на тему «Технологическое производство фосфолипидов и получение на их основе лекарст-

венных и диагностических препаратов средствами нанобиотехнологии» представлялась на соискание международной премии в области нанотехнологий Rusnanoprize 2012 по направлению «Медицина, фармакология и биотехнология». По результатам экспертизы ведущих российских и зарубежных специалистов она оказалась среди четырех основных номинантов⁹ – из России (два представителя, в том числе представленная работа лаборатории В.И. Швеца) и США (два представителя, в том числе работы лаборатории В.П. Торчилина) на получение премии, имея самый высокий балл оценочной экспертизы.

В 2013 году представленная совместная заявка вместе с В.П. Торчилиным была признана победителем конкурса на получение мега-гранта поддержки научных исследований, проводимых под руководством ведущих ученых [77], по направлению «Медицинские биотехнологии» на работу по теме «Мультифункциональные самоорганизующиеся нанопрепараты для комбинированной диагностики и терапии лекарственно-устойчивых форм рака».

ЛИТЕРАТУРА:

1. Кейтс М. Техника липидологии. М.: Мир, 1975. 322 с.
2. Parthasarathy R., Eisenberg J.V. Biochemistry, stereochemistry, and nomenclature of inositol phosphates // In: ACS Symposium Series 463 "Inositol Phosphates and Derivatives. Synthesis, Biochemistry and Therapeutic Potential". American Chemical Society, Washington, DC, 1991. P. 1–19.
3. Kaufmann F., Massy D.J., Pirson W., Wyss P. Synthesis and biological evaluation of inositol derivatives as inhibitors of phospholipase C // In: ACS Symposium Series 463 "Inositol Phosphates and Derivatives. Synthesis, Biochemistry and Therapeutic Potential". American Chemical Society, Washington, DC, 1991. P. 202–213.
4. Ward J.G., Young R. Synthesis and biological evaluation of inositol phospholipid analogues // In: ACS Symposium Series 463 "Inositol Phosphates and Derivatives. Synthesis, Biochemistry and Therapeutic Potential". American Chemical Society, Washington, DC, 1991. P. 214–228.
5. Kubiak R., Yne X., Bruzik K. Stereospecific syntheses of inositol phospholipids and their phosphorothioate analogs // In: ACS Symposium Series 718 "Phosphoinositides. Chemistry, Biochemistry and Biomedical Applications." American Chemical Society, Washington, 1998. P. 180–196.
6. Schlever G., Guedat P., Ballerean S., Schmitt L., Spiess P. Inositol phosphates. Intramolecular physico-chemical studies: Correlation with binding properties // In: ACS Symposium Series 718 "Phosphoinositides. Chemistry, Biochemistry and Biomedical Applications". American Chemical Society, Washington, 1998. P. 255–270.
7. Постановление Центрального Комитета КПСС и Совета Министров СССР от 31 октября 1985 года о присуждении Государственной премии СССР в области науки и техники за цикл работ «Структура и функции липидов», опубликованных в 1965–1983 годах.
8. Бергельсон Л.Д., Дятловицкая Э.В., Молотковский Ю.Г. Препаративная биохимия липидов. М.: Наука, 1981. 259 с.
9. Евстигнеева Р.П., Звонкова Е.Н., Серебренникова Г.А., Швеца В.И. Химия липидов. М.: Химия, 1983. 296 с.
10. Сенникова И.Г., Орлова Г.Л., Темиров Ю.П., Иванова Н.Н., Краснопольский Ю.М., Швеца В.И. Способ получения лецитина : пат. Рос. Федерация. № 2058787 С1. 1996.

⁸Государственный контракт от 25 июня 2012 г. № 05.РМ.11.001 Минобрнауки РФ по теме: «Разработка образовательных программ и образовательных модулей для профильных высших и средних специальных заведений по направлению развития фармацевтической промышленности «Биотехнология» для федеральной целевой программы «Развитие фармацевтической и медицинской промышленности РФ на период до 2020 года и дальнейшую перспективу».

⁹Шорт-лист номинантов международной премии в области нанотехнологий Rusnanoprize 2012.

11. Сенников Г.А., Гольбец И.И., Орлова Г.Л., Краснопольский Ю.М., Швец В.И. Способ получения кардиолипина : а. с. СССР № 740740. 1980.
12. Мензелева Г.К., Мензелев Р.Ф., Сенников Г.А., Петров В.И., Гольбец И.И., Швец В.И. Способ получения фосфатидилэтаноламина : пат. Украины № 1219. 1995.
13. Мензелева Г.К., Мензелев Р.Ф., Темиров Ю.П., Краснопольский Ю.М., Швец В.И. Способ получения фосфатидилсерина : а. с. СССР № 1558215. 1991.
14. Пинчук А.Н., Сенников Г.А., Краснопольский Ю.М., Швец В.И. Способ получения сфингомиелина : а. с. СССР № 1624741. 1990; пат. Украины № 1220. 1995.
15. Межова И.В., Клящицкий Б.А., Шемякова Е.А., Мирошников А.И., Сенников Г.А., Краснопольский Ю.М., Швец В.И. Способ выделения анионных фосфолипидов : а. с. СССР. № 1284981. 1987; пат. Украины № 1221. 1995.
16. Сенников Г.А., Гольбец И.И., Орлова Г.Л., Краснопольский Ю.М., Швец В.И. Кардиолипидный антиген : а. с. СССР № 62927. 1978.
17. Краснопольский Ю.М., Гольбец И.И., Орлова Г.Л., Сенников Г.А., Швец В.И. Способ получения антигена из микобактерий : а. с. СССР № 1218523. 1985.
18. Stepanov A.E., Shvets V.I. Formation of phosphoesterbonds in phosphoglyceride synthesis // Chem. Phys. Lipids. 1986. V. 41. № 1. P. 1–51.
19. Швец В.И., Степанов А.Е., Крылова В.Н., Гулак П.В. *Мио*-инозит и фосфоинозитиды // М.: Наука, 1987. 247 с.
20. Богомолов О.В., Каплун А.П., Швец В.И. Современные методы получения модифицированных глицерофосфолипидов // Успехи химии. 1988. Т. 57. С. 684–710.
21. Степанов А.Е., Краснопольский Ю.М., Швец В.И. Физиологически активные липиды. М.: Наука, 1991. 135 с.
22. Shvets V.I., Stepanov A.E., Schmitt L., Spiess P., Schlever G. Synthesis and complexation properties of inositol phosphates // ACS Symposium Series 463 “Inositol Phosphates and Derivatives. Synthesis, Biochemistry and Therapeutic Potential”. American Chemical Society, Washington, DC. 1991. P. 155–171.
23. Zhdanov R.I., Sukhanov V.A., Shvets V.I. Synthesis and properties of spin-labelled phospholipids (p. 297–315); Zhdanov R.I., Komarov P.G., Artemova L.G., Ritov V.B., Shvets V.I. Spin-labelled phospholipids for protein-lipid interactions (p. 317–336) // In: Bioactive Spin Labels / R.I. Zhdanov (Ed.). Berlin, New-York, London, Paris, Tokyo: Springer-Verlag, 1992. 636 p.
24. Zamyatina A.Yu., Shvets V.I. The synthesis of 1-*O*-(2-*N*-stearoyl-*D*-erythro-sphinganine-1-phosphoryl)-2-*O*-(α -*D*-mannopyranosyl)-*D*-*myo*-inositol: A fragment of naturally occurring inositol-containing glycerol-phosphosphingolipids // Chem.Phys. Lipids. 1995. V. 76. № 3. P. 225–270.
25. Stepanov A.E., Shvets V.I. Synthesis of inositol-containing glycerophospholipids with natural and modified structure // ACS Symposium Series 718 “Phosphoinositides. Chemistry, Biochemistry and Biomedical Applications.” American Chemical Society, Washington, 1998. P. 244–270.
26. Kaplun A.P., Bogomolov O.V., Yakunina N.B., Kuzmina Yu.V., Shvets V.I. General route to glycerophospholipids modified in the hydrophobic region // Chem. Phys. Lipids. 1998. V. 94. № 3. P. 193–208.
27. Oskolkova O.V., Hermetler A., Paltauf F., Shvets V.I. Synthesis and trans membrane exchange of pyrene-labelled liponucleotides: Ceramide phosphothymidines // Chem. Phys. Lipids. 1999. V. 99. № 1. P. 73–86.
28. Каплун А.П., Ле Банг Шон, Краснопольский Ю.М., Швец В.И. Липосомы и другие наночастицы как средство доставки лекарственных веществ // Вопросы мед. химии. 1999. Т. 45. № 1. С. 3–12.
29. Дудниченко А.С., Краснопольский Ю.М., Швец В.И. Липосомальные лекарственные препараты в эксперименте и клинике. Харьков: Издательская группа «РА-Каравелла», 2001. 143 с.
30. Швец В.И. Наноструктуры – перспективные лекарственные формы // Сб. материалов XIX (82) сессии Общего собрания РАМН «Научные основы и перспективы развития онкологии» и «Нанотехнологии и наноматериалы в медицине» 20-21 декабря 2007 г.- М.: Медицина, 2008.- С. 159-179.
31. Швец В.И., Каплун А.П., Краснопольский Ю.М., Степанов А.Е., Чехонин В.П. От липосом семидесятых к нанобиотехнологии 21 века // Рос. нанотехнологии. 2008. Т. 3. № 11-12. С. 52–67.
32. Швец В.И. Фосфолипиды в биотехнологиях // Вестник МИТХТ. 2009. Т. 4. № 4. С. 4–25.
33. Гельперина С.Э., Швец В.И. Системы доставки лекарственных веществ на основе полимерных наночастиц // Биотехнология. 2009. № 3. С. 8–24.
34. Kaplun A.P., Bezrukov D.A., Shvets V.I. Rational design of nano- and micro-size medicinal forms of biotechnologically active substances // Appl. Biochem. & Microbiol. 2011. V. 47. № 8. P. 711–717.
35. Швец В.И., Кубатиев А.А., Шоболов Д.Л., Балабаньян В.Ю. Биофармацевтические технологии на основе фосфолипидов (химия, биохимия, биофизика, биотехнология, физиология, иммунология, фармакология, технологии получения лекарственных и диагностических препаратов, в том числе нанодиапазона) // Обзорный журнал по химии. 2013. Т. 3. № 3. С. 1–29.
36. Всесоюзная программа «Липосомы и их применение в биологии и медицине» (научная и научно-практическая часть программы) // Вестник Академии медицинских наук СССР. 1990. № 6. С. 4–6.

37. Шве́ц В.И., Дудниченко А.С., Краснополский Ю.М., Сенникова И.Г. Способ получения противоопухолевого антибиотика : пат. Украины № 6700. 1995; № 10187. 1997; № 64591А. 2003.
38. Стефанов А.В., Темиров Ю.П., Краснополский Ю.М. Способ получения липосомального препарата : пат. Украины № 5654. 1994.
39. Дубовик Е.А., Безруков Д.А., Каплун А.П., Шве́ц В.И. Способ получения липосом : пат. Рос. Федерация № 25423967. 2011.
40. Григорьева А.С., Конахович Н.Ф., Стефанов А.В., Краснополский Ю.М., Темиров Ю.П. Способ получения гепатопротекторного средства : пат. Украины № 46528. 2003.
41. Стефанов А.В., Григорьева А.С., Соловьев А.Н., Хромов А.С., Конахович Н.Ф., Краснополский Ю.М. Способ получения липосомального препарата, содержащего кверцетин : пат. Украины № 76393. 2006.
42. Дудниченко А.С., Шве́ц В.И., Темиров Ю.П., Краснополский Ю.М. Способ получения липо-сомальной формы противоопухолевого цитостатика : пат. Украины № 10187. 1997.
43. Шве́ц В.И., Дудниченко А.С., Краснополский Ю.М., Темиров Ю.П. Способ получения липосомальной формы противоопухолевого препарата (цисплатин) : пат. Украины № 66633 А. 2003.
44. Григорьева А.С., Конахович Н.Ф., Краснополский Ю.М., Темиров Ю.П., Прохоров В.В., Шве́ц В.И. Гепатопротекторный препарат на основе природных фосфолипидов : заявка № 2006-01448 на выдачу патента Украины от 16.01.2007.
45. Иванова Н.Н., Петров Г.И., Сенников Г.А., Каплун А.П., Шве́ц В.И. Способ получения фосфолипидного комплекса : а. с. СССР № 1104707. 1984.
46. Каплун А.П., Багров С.Н., Новиков С.В., Лозинская О.Л., Шве́ц В.И. Препарат для лечения заболеваний и повреждений роговицы : пат. Рос. Федерация № 2172061. 2002.
47. Лепарская Н.А., Сорокоумова Г.М., Сычева Ю.В., Хорошилова-Маслова И.П., Каплун А.П., Киреев И.И., Гундорова Р.А., Нероев В.В., Шве́ц В.И. Липосомы, содержащие дексаметазон: получение, характеристика и использование в офтальмологии // Вестник МИТХТ. 2011. Т. 6. № 2. С. 37–42.
48. Лескова Г.Ф., Крыжановский Г.Н., Архипенко Ю.В., Каплун А.П., Краснополский Ю.М., Шве́ц В.И. Способ применения липосом для коррекции геморрагического шока : пат. Рос. Федерация № 2191583. 2002.
49. Шве́ц В.И., Темиров Ю.П., Краснополский Ю.М., Сенникова И.Г. Способ получения липо-сомального антибактериологического препарата : пат. Украины № 69303 А. 2003.
50. Быков В.А., Безруков Д.А., Дигтярь А.В., Каплун А.П., Красильникова В.В., Луценко Е.В., Луценко С.В., Фельдман Н.Б., Шве́ц В.И. Ингибитор ангиогенеза, антиангиогенная фармацевтическая композиция на его основе и способ лечения злокачественных новообразований : пат. Рос. Федерация № RU 2287341 С1. 2006.
51. Юрасов В.В., Подгорный Г.Н., Кучеряну В.Г., Кудрин В.С., Никулин В.Е., Жигальцев И.В., Сандалов Ю.Г., Каплун А.П., Крыжановский Г.Н., Шве́ц В.И. Влияние липосомальной формы L-DOPA на содержание дофамина, его метаболитов и обмен фосфолипидов в стриатуме мышей с экспериментальным синдромом Паркинсона // Бюл. эксперим. биологии и медицины. 1996. Т. 122. № 2. С. 614–617.
52. Юрасов В.В., Кучеряну В.Г., Кудрин В.С., Жигальцев И.В., Никулин В.Е., Сандалов Ю.Г., Каплун А.П., Шве́ц В.И. Влияние парентерального введения липосом и L-DOPA, заключенного в липосомы, на обмен дофамина и его метаболитов в стриатуме у мышей с экспериментальным паркинсоническим синдромом // Бюл. эксперим. биологии и медицины. 1997. Т. 123. № 2. С. 150–153.
53. Жигальцев И.В., Колемейчук С.Н., Каплун А.П., Юрасов В.В., Шве́ц В.И. Концентрирование дофамина в липосомах с помощью трансмембранного градиента концентрации сульфата аммония // Биоорганич. химия. 1999. Т. 25. № 5. С. 401–408.
54. Селищева А.А., Сорокоумова Г.М., Шве́ц В.И. Способ получения липосомальной формы изониазида : пат. № 2429841 Рос. Федерация. № 2009146717/15, заявл. 16.12.20096 опубл. 27.09.2011, Бюл. № 27. 8 с.
55. Селищева А.А., Сорокоумова Г.М., Шве́ц В.И. Способ получения капсулированной формы противотуберкулезных препаратов рифампицинового ряда : пат. № 2420287 Рос. Федерация. № 2009146716/15, заявл. 16.12.2009, опубл. 10.06.2011, Бюл. № 16. 8 с.
56. Подольская С.В., Сорокоумова Г.М., Каплун А.П., Люттик А.И., Исакова Е.Б., Шве́ц В.И. Создание липосомных препаратов антибиотика гелиомицина и их противоопухолевая активность // Вопросы биол., мед. и фарм. химии. 2004. № 3. С. 33–35.
57. Шевченко К.В., Храпко А.П., Мясоедов Н.Ф., Шве́ц В.И. Использование фосфолипидных наночастиц для повышения устойчивости семакса в различных биологических средах, обладающих протеолитической активностью // Доклады Академии наук. 2009. Т. 429. № 4. С. 554–557.

58. Курилко Н.А., Киямов А.К., Иванова М.А., Пашков Е.П., Александров М.Т., Сорокоумова Г.М., Швец В.И. Действие липосом и липосомной формы цефтриаксона на заживление кожной раны крыс // Антибиотики и химиотерапия. 2009. Т. 54. № 5. С. 25–30.

59. Мензелейев Р.Ф., Швец В.И., Тихонов О.И. Изучение зависимости биологической активности гонадотропина от состава используемых липосом // Фармацевтический журнал. 1992. № 2. С. 60–63.

60. Решетников А.В., Жигальцев И.В., Коломейчук С.Н., Каплун А.П., Швец В.И., Жукова О.С., Карменян А.В., Иванов А.В., Пономарев Г.В. Получение и некоторые свойства липосомного препарата 2,4-ди(1-метил-3-гидроксипропил)дейтеропорфирина-IX // Биоорг. химия. 1999. Т. 25. № 10. С. 782–790.

61. Рукосуева Н.В., Захарова Д.А., Безруков Д.А., Каплун А.П., Швец В.И., Зигангирова Н.А., Гинцбург А.А. Липосомальная форма десферала как эффективный противохламидийный агент // Вестник МИТХТ. 2012. Т. 7. № 6. С. 22–26.

62. Прохоров Д.И., Сариев А.К., Абаймов Д.А., Воронина Т.А., Капица И.Г., Журавко А.С., Ширяева М.В., Каплун А.П., Сейфулла Р.Д. Изучение фармакодинамики и фармакокинетики наноэмульсионной формы карбамазепина в эксперименте. // Бюл. эксперим. биологии и медицины. 2014. Т. 157. № 6. С. 712–717.

63. Севастьянов Ю.С., Рыбаков Ю.Л. Аналитико-статистические данные конкурсов ФЦНТП в 2005-2006 гг. по приоритетному направлению «Живые системы: Результаты открытого конкурса ФЦНТП для научных школ в 2006 г.» // Научные труды ФГУ НИИ РИНКЦЭ «Инноватика и экспертиза». М., 2007. С. 112–122.

64. Халанский А.С., Хекматара Т., Бернройтер К., Рубцов Б.В., Кондакова Л.И., Матчке К., Кройтер И., Глатцел М., Гельперина С.Э., Швец В.И. Морфологическая оценка противоопухолевого эффекта наносомальной формы доксорубина в отношении экспериментальной глиобластомы у крыс // Биофарм. журн. 2011. Т. 3. № 2. С. 41–50.

65. Каплун А.П., Безруков Д.А., Швец В.И. Рациональный дизайн нано- и микроразмерных лекарственных форм биологически активных субстанций // Биотехнология. 2010. № 6. С. 9–18.

66. Цалман А.Я., Безруков Д.А., Каплун А.П., Поручикова Л.А., Швец В.И. Способ определения оптимального состава смеси для получения водных дисперсий сферических наночастиц : пат. Рос. Федерация № 2424516. 2011.

67. Каплун А.П., Безруков Д.А., Попенко В.И., Швец В.И. Сферические аморфные наночастицы из тритерпеноидов бересты – новый тип субмикронных средств доставки лекарственных субстанций // Биофарм. журн. 2011. Т. 3. № 2. С. 19–28.

68. Каплун А.П., Гаврилова Л.А., Константинова С.В., Журавская А.Ю., Безруков Д.А., Еремин С.В., Попенко В.И. Сферические аморфные наночастицы из экстрактов бересты. Решение некоторых аналитических задач // Прикл. аналит. химия. 2012. № 4. С. 32–36.

69. Андреевская С.Н., Смирнова Т.Г., Жогина Ю.А., Смирнова Д.И., Микулович Ю.Л., Сорокоумова Г.М., Черноусова Л.Н., Селищева А.А., Швец В.И. Влияние экзогенного кардиолипина на рост и жизнеспособность культуры *Mycobacterium tuberculosis* H37RV *in vitro* // Доклады Академии наук. 2010. Т. 434. № 5. С. 705–708.

70. Смирнова Т.Г., Микулович Ю.Л., Андреевская С.Н., Сорокоумова Г.М., Черноусова Л.Н., Селищева А.А., Швец В.И. Лизопроизводные кардиолипина подавляют жизнеспособность чувствительного и резистентного штаммов *Mycobacterium tuberculosis* // Биофарм. журн. 2011. Т. 3. № 2. С. 19–27.

71. Красильников И.В., Гамбарян А.С., Машин В.В., Лобастова А.К. Иммуногенные и протективные свойства инактивированных и живых кандидатов вакцин против высокопатогенных вирусов H5N1 // Вопросы вирусологии. 2010. № 4. С. 21–24.

72. Шоболов Д.Л., Краснопольский Ю.М., Ульянов А.М., Тарасов В.В., Балабаньян В.Ю., Швец В.И. Способ получения липосомальной формы цитохрома *c* : заявка о выдаче евразийского патента на изобретение № 201201592 от 24.12.2012.

73. Шоболов Д.Л., Краснопольский Ю.М., Ульянов А.М., Тарасов В.В., Балабаньян В.Ю., Швец В.И. Способ получения липосомальной формы оксалиплатина : заявка о выдаче евразийского патента на изобретение № 201201596 от 24.12.2012.

74. Шоболов Д.Л., Краснопольский Ю.М., Ульянов А.М., Тарасов В.В., Балабаньян В.Ю., Швец В.И. Способ получения липосомальной формы кверцетина: заявка о выдаче евразийского патента на изобретение № 201201593 от 24.12.2012.

75. Шоболов Д.Л., Краснопольский Ю.М., Ульянов А.М., Тарасов В.В., Балабаньян В.Ю., Швец В.И. Способ получения липосомальной формы доцетаксела : заявка о выдаче евразийского патента на изобретение № 201201591 от 24.12.2012.

76. Шоболов Д.Л., Краснопольский Ю.М., Ульянов А.М., Тарасов В.В., Балабаньян В.Ю., Швец В.И. Способ получения ингаляционной липосомальной формы рифабутина : заявка о выдаче евразийского патента на изобретение № 201201595 от 24.12.2012.

77. Победители Третьего открытого конкурса на получение грантов, проведенного в рамках Постановления Правительства Российской Федерации от 9 апреля 2010 года № 220 // «Поиск». № 17 (1247). 25 апреля 2013. С. 7.

THE RESEARCH APPLICABLE TO ELABORATION OF NEW GENERATION OF EFFECTIVE MEDICINAL DRUGS USING ENCAPSULATION OF CLASSIC SUBSTANCES INTO NANOCONTAINERS

V.I. Shvets^{1,2,3,@}, A.I. Lyutik¹

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

²*Scientific-Research Institute of General Pathology and Pathophysiology, Russian Academy of Medical Sciences, Moscow, 125315 Russia*

³*«Drugs Technology» Ltd., Moscow region, 141400 Russia*

@*Corresponding author e-mail: shvetsvii@gmail.com*

Biopharmaceutical technologies using phospholipids for the development of a new generation of pharmaceutical formulations are considered. Industrial methods for isolating phosphatidylcholine from egg yolk and cardiolipin from the heart muscle were implemented at the Biolek company (Kharkov). The industrial production of a number of phospholipid fractions has been mastered too. The latest data concerning the application of nanocontainers for loading classic drugs during the design of modern effective drug formulations are reported. These formulations are used to improve the results of treatment, to provide the targeted drug delivery into pathological foci, to prolong the action time, and to increase the drug solubility. Among the aforementioned containers, special emphasis should be given to liposomes, nanosomal polymeric formulations based on polybutylcyanoacrylates or on polylactides, and spherical amorphous nanoparticles formed from birch bark triterpenoids. The modern state of researches performing by scientific team headed by academician V.I. Shvets is also presented.

Keywords: *phospholipids, chemical and biotechnological synthesis, drug substances, nanocontainers, liposomal pharmaceutical preparations, medical biotechnology.*

ОБОБЩЕННЫЕ ЗАВИСИМОСТИ ИЗОБАРНОЙ ТЕПЛОЕМОСТИ НА ЛИНИИ НАСЫЩЕНИЯ ЖИДКОСТИ ДЛЯ УГЛЕВОДОРОДОВ И ИХ СМЕСЕЙ

Б.А. Арутюнов, профессор, О.А. Черткова*, аспирант
кафедра Процессов и аппаратов химической технологии им. Н.И. Гельперина

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

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

Существующие методы определения теплоемкости чистых веществ – Бонди, Штерлинга – Брауна, Филлипова основаны на методе соответственных состояний. Эти формулы позволяют определить избыточную теплоемкость $C_p - C_p^0$, где C_p^0 – теплоемкость вещества в идеальном газе в состоянии. В настоящей работе разработан метод расчета приведенной теплоемкости в зависимости от приведенной температуры, где в качестве масштаба приведения выбрана температура T_m , при которой свободная энергия фазового перехода жидкость – пар имеет абсолютно минимальное значение, а также для сравнения приведены расчеты по [6]. По методу авторов настоящей работы масштабом приведения теплоемкости принята теплоемкость жидкости на линии насыщения при температуре T_m .

Ключевые слова: термодинамический метод, масштабы, обобщенные зависимости, теплоемкость.

В работе [1] были рассмотрены преимущества теории подобия при изучении теплотехнических свойств веществ.

Существует большое количество методов, позволяющих определить теплоемкость углеводородов на линии насыщения жидкости.

Среди методов расчета температурной зависимости, основанных на принципе соответственных состояний, можно рекомендовать модифицированное уравнение Бонди [2]:

$$\frac{(C'_p - C_p^0)/R}{-1 + \omega[2.91 + 4.28(1-\tau)^{1/3}\tau + 0.296(1-\tau)^{-1}]} = 2.56 + 0.436(1-\tau) \quad (1)$$

и формулу Штерлинга–Брауна [2]:

$$\frac{(C'_p - C_p^0)/R}{+11.64(1-\tau)^4 + 0.634(1-\tau)^{-1}} = (0.5 + 2.2\omega)[3.67 + \quad (2)$$

По методу Григорьева Б.А. [3] формула расчета теплоемкости жидкости в зависимости от температуры τ имеет вид:

$$C'_p/C'_{p\tau=0.6} = A_0 + A_1 \times \tau + A_2/(1-\tau)^n, \quad (3)$$

где $A_0 = 0.4372$, $A_1 = 0.8593$, $A_2 = 0.01864$, $n = 1.04$

$C'_{p\tau=0.6}$ – изобарная теплоемкость при $\tau = 0.6$.

В работе Филиппова Л.П. [4] формула расчета C'_p имеет следующий вид:

$$C'_p - C_p^0 = 20.0 + 3.9\tau^2/(1-\tau) + \quad (4)$$

Формула (4) применима в диапазоне от температуры затвердевания до $\tau \leq 0.95$; C'_p , C_p^0 в кДж/(кмоль×К).

Использование методов подобия для обобщения экспериментальных данных теплоемкости C'_p углеводородов позволило получить авторам работы [5] формулу:

$$\frac{(C'_p - C_p^0)/R}{\times (1-\tau)^4} = [C_0 + C_1 \times \omega + (C_2 + C_3 \times \omega) \times \quad (5)$$

где $C_0 = 2.036014$; $C_1 = 8.044181$; $C_2 = -7.165011$; $C_3 = 75.20381$; $C_4 = 0.115$; $C_5 = -0.359$; $C_6 = 0.2209837$; $C_7 = 0.3338437$.

В работе [6] авторы предлагают расчетную формулу для определения C'_p :

$$C'_p = \omega^m \times (a_0 + a_1 \tau + a_2)/(1-\tau). \quad (6)$$

со следующими постоянными:

$a_0 = 1.275604$; $a_1 = 2.073379$; $a_2 = 0.073345$; $n = 0.902896$; $m = 0.110603$.

По методу построения обобщенных зависимостей для различных свойств веществ, предложенному авторами настоящей статьи, теплоемкость в приведенной форме на линиях насыщения можно представить в виде:

$$C'_p/C'_{pm} = f(\rho/\rho_m) \quad \text{или} \quad C'_p/C'_{pm} = f(T/T_m) \quad (7)$$

Результаты обработки экспериментальных данных по теплоемкости алканов $C_6 - C_{11}$ [7, 8] представлены на рис. 1. Аппроксимация полученных результатов привела к следующим формулам:

для интервала $T < T_m$

$$C'_p/C'_{pm} = [2 - T/T_m - (T - T_m)/T_m \times Z_k]^{-1}; \quad (8)$$

и для интервала температур $T > T_m$

$$C'_p/C'_{pm} = [0.98 - 5.38(\ln T/T_m)^2]^{-1}. \quad (9)$$

На рис. 2 приводится диаграмма изменения погрешностей экспериментальных данных и данных, полученных по формулам (8) и (9), в зависимости от приведенной температуры для углеводородов $C_6 - C_{11}$.

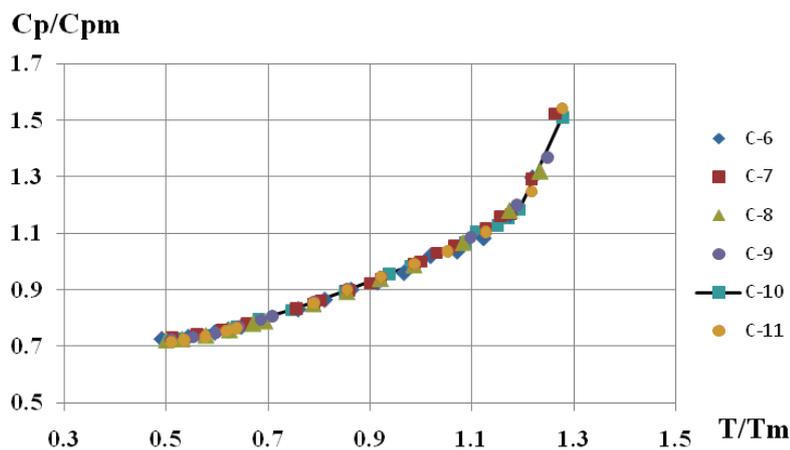


Рис. 1. Зависимость приведенной теплоемкости C'_p / C'_{pm} углеводородов на линии насыщения жидкости от приведенной температуры T/T_m .

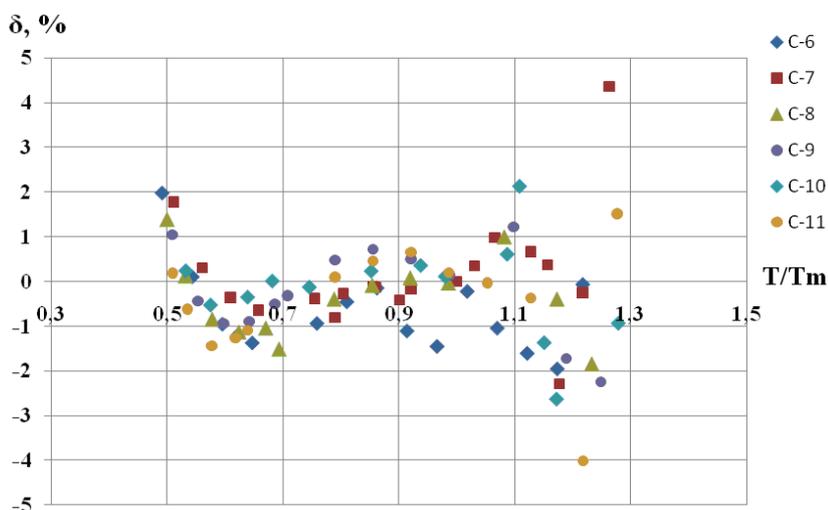


Рис. 2. Диаграмма изменения погрешностей в зависимости от приведенной температуры для углеводородов C_6-C_{11} .

Для сравнения мы рассчитали теплоемкость в зависимости от температуры по различным формулам. Расчеты приведены в табл. 1. Анализ результатов табл. 1 показал, что среднearифметическая ошибка расчета по формуле (3)

составляет 0.72%, при максимальной погрешности – 14.6%, по формуле (6) – 2.8%, при максимальной погрешности 9 %, по формулам (8) и (9) – 0.27%, при максимальной погрешности 2.6% в интервале приведенных температур $0.37 < \tau < 0.92$.

Таблица 1. Сравнение расчетных значений по формулам (3), (6), (8) и (9) и экспериментальных данных об изобарной теплоемкости углеводородов на линии насыщения жидкости

T, К	τ	T/T_m	$C'_{pэ}$	$C'_p / C'_{pmэ}$	$C'_p / C'_{pm\text{ расч}}$ (8, 9)	$C'_p / C'_{pr=0.6}$ (3)	C'_p (6)	$\delta\%$ (8, 9)	$\delta\%$ (3)	$\delta\%$ (6)
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
гексан										
190	0.374	0.492	1.952	0.726	0.712	0.789	1.893	2.0	7.6	3.0
210	0.414	0.544	1.974	0.734	0.733	0.825	1.970	0.1	4.5	0.2
230	0.453	0.596	2.014	0.749	0.756	0.861	2.048	-1.0	2.3	1.7
240	0.473	0.622	2.041	0.759	0.768	0.880	2.088	-1.2	1.5	2.3
250	0.492	0.648	2.070	0.77	0.781	0.898	2.128	-1.4	0.9	2.8
293	0.577	0.759	2.234	0.831	0.839	0.979	2.302	-0.9	-0.1	3.0
313	0.616	0.811	2.326	0.865	0.869	1.017	2.387	-0.5	0.0	2.6
333	0.656	0.863	2.420	0.9	0.901	1.057	2.474	-0.1	0.2	2.2
353	0.695	0.915	2.490	0.926	0.936	1.099	2.565	-1.1	-0.8	3.0
373	0.735	0.966	2.581	0.96	0.974	1.142	2.661	-1.5	-1.1	3.1
393	0.774	1.018	2.743	1.02	1.022	1.190	2.766	-0.2	0.9	0.8

Таблица 1. Продолжение

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
413	0.813	1.070	2.786	1.036	1.047	1.243	2.884	-1.0	-2.0	3.5
433	0.853	1.122	2.912	1.083	1.100	1.306	3.025	-1.6	-2.5	3.9
453	0.892	1.174	3.133	1.165	1.188	1.392	3.213	-1.9	-1.6	2.6
470	0.926	1.218	3.485	1.296	1.297	1.510	3.465	-0.1	1.0	0.6
гептан										
210	0.389	0.512	2.018	0.732	0.719	0.802	1.922	1.8	1.9	4.8
230	0.426	0.560	2.046	0.742	0.740	0.836	1.995	0.3	-0.9	2.5
250	0.463	0.609	2.092	0.759	0.762	0.871	2.068	-0.4	-2.7	1.2
270	0.500	0.658	2.150	0.78	0.785	0.905	2.143	-0.6	-3.9	0.3
310	0.574	0.755	2.296	0.833	0.836	0.976	2.296	-0.4	-4.9	0.0
324	0.600	0.789	2.468	0.849	0.856	1.001	2.351	-0.8	-0.1	4.7
330	0.611	0.804	2.376	0.862	0.864	1.012	2.375	-0.3	-5.1	0.1
351	0.650	0.855	2.468	0.895	0.896	1.051	2.461	-0.1	-5.1	0.3
353	0.654	0.860	2.476	0.898	0.899	1.055	2.469	-0.1	-5.2	0.3
370	0.685	0.901	2.545	0.923	0.927	1.088	2.541	-0.4	-5.5	0.1
378	0.700	0.921	2.592	0.939	0.940	1.104	2.576	-0.2	-5.1	0.6
405	0.750	0.987	2.731	0.99	0.989	1.160	2.701	0.1	-4.9	1.1
410.49	0.759	0.999	2.757	1	0.999	1.171	2.725	0.1	-4.9	1.1
423	0.783	1.030	2.837	1.029	1.025	1.202	2.792	0.3	-4.5	1.6
437.49	0.810	1.066	2.908	1.054	1.044	1.238	2.873	1.0	-5.1	1.2
463	0.857	1.128	3.077	1.116	1.109	1.315	3.043	0.7	-5.5	1.1
474.82	0.879	1.157	3.199	1.159	1.155	1.360	3.143	0.4	-4.9	1.7
483	0.894	1.177	3.217	1.167	1.194	1.398	3.226	-2.3	-7.3	0.3
499.63	0.925	1.217	3.561	1.291	1.295	1.508	3.460	-0.3	-4.5	2.8
518.54	0.960	1.263	4.200	1.52	1.457	1.793	4.032	4.1	-5.3	4.0
октан										
216.37	0.380	0.500	2.033	0.723	0.713	0.794	1.904	1.4	6.5	6.3
230	0.404	0.532	2.044	0.727	0.726	0.816	1.951	0.1	4.4	4.5
250	0.439	0.578	2.081	0.74	0.746	0.849	2.021	-0.9	2.4	2.9
270	0.474	0.624	2.134	0.759	0.768	0.881	2.091	-1.1	1.2	2.0
290	0.509	0.670	2.199	0.782	0.790	0.914	2.162	-1.1	0.5	1.7
300	0.527	0.693	2.221	0.79	0.802	0.931	2.198	-1.5	-0.2	1.0
341.1	0.599	0.788	2.393	0.851	0.854	1.000	2.350	-0.4	0.0	1.8
369.53	0.649	0.854	2.515	0.894	0.895	1.050	2.459	-0.1	0.1	2.2
397.95	0.699	0.920	2.643	0.94	0.939	1.103	2.574	0.1	0.1	2.6
426.35	0.749	0.985	2.780	0.988	0.988	1.159	2.698	0.0	0.2	2.9
468.19	0.822	1.082	3.000	1.067	1.056	1.256	2.914	1.0	-0.2	2.9
507.44	0.891	1.173	3.323	1.181	1.186	1.391	3.209	-0.4	-0.1	3.4
533.41	0.937	1.233	3.709	1.319	1.343	1.572	3.594	-1.9	-1.4	3.1
нонан										
230	0.387	0.509	2.064	0.724	0.716	0.801	1.918	1.0	5.0	7.1
250	0.420	0.553	2.087	0.732	0.735	0.831	1.984	-0.4	2.4	4.9
270	0.454	0.598	2.132	0.748	0.755	0.862	2.051	-0.9	1.0	3.8
290	0.488	0.642	2.192	0.769	0.776	0.894	2.118	-0.9	0.2	3.4
310	0.521	0.686	2.263	0.794	0.798	0.925	2.187	-0.5	-0.1	3.4
320	0.538	0.708	2.301	0.807	0.810	0.941	2.222	-0.3	-0.2	3.4
356.76	0.600	0.790	2.449	0.859	0.855	1.001	2.352	0.5	-0.1	4.0
386.49	0.650	0.855	2.572	0.902	0.896	1.051	2.461	0.7	-0.1	4.3
416.22	0.700	0.921	2.693	0.945	0.940	1.104	2.577	0.5	-0.4	4.3
445.95	0.750	0.987	2.825	0.991	0.990	1.161	2.701	0.1	-0.6	4.4
496.1	0.834	1.098	3.093	1.085	1.072	1.275	2.955	1.2	-1.0	4.4
537.09	0.903	1.189	3.420	1.200	1.220	1.425	3.284	-1.7	-2.0	4.0
564.18	0.949	1.249	3.900	1.368	1.399	1.664	3.779	-2.3	-4.5	3.1
декан										
250	0.405	0.533	2.117	0.727	0.725	0.817	1.953	0.2	3.9	7.7
270	0.437	0.575	2.155	0.74	0.744	0.847	2.017	-0.5	2.1	6.4
300	0.486	0.639	2.245	0.771	0.774	0.892	2.114	-0.4	1.0	5.8
320	0.518	0.682	2.315	0.795	0.795	0.922	2.180	0.0	0.7	5.8
350	0.567	0.746	2.411	0.828	0.829	0.969	2.281	-0.1	-0.1	5.4
400	0.648	0.852	2.606	0.895	0.893	1.049	2.456	0.2	-0.3	5.8
440	0.712	0.937	2.780	0.955	0.952	1.117	2.606	0.4	-0.1	6.3
460	0.745	0.980	2.868	0.985	0.984	1.154	2.687	0.1	-0.3	6.3
510.1	0.826	1.086	3.107	1.067	1.060	1.261	2.925	0.6	-1.2	5.9

Таблица 1. Окончание

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
520	0.842	1.108	3.220	1.106	1.083	1.287	2.983	2.1	0.4	7.4
540	0.874	1.150	3.284	1.128	1.143	1.349	3.119	-1.4	-2.4	5.0
550	0.890	1.172	3.357	1.153	1.183	1.388	3.204	-2.6	-3.0	4.6
600	0.971	1.278	4.396	1.51	1.524	2.022	4.465	-0.9	14.6	1.6
ундекан										
247.58	0.388	0.510	2.109	0.717	0.716	0.801	1.919	0.2	4.4	9.0
260	0.407	0.536	2.124	0.722	0.726	0.819	1.958	-0.6	3.0	7.8
280	0.438	0.577	2.159	0.734	0.745	0.848	2.019	-1.4	1.2	6.5
300	0.470	0.618	2.218	0.754	0.764	0.877	2.082	-1.3	0.6	6.1
310	0.485	0.639	2.250	0.765	0.773	0.891	2.114	-1.1	0.4	6.1
383.22	0.600	0.789	2.515	0.855	0.854	1.001	2.351	0.1	-0.1	6.5
415.16	0.650	0.855	2.645	0.899	0.895	1.051	2.461	0.5	0.0	7.0
447.09	0.700	0.921	2.781	0.946	0.940	1.104	2.576	0.7	0.2	7.4
479.03	0.750	0.987	2.916	0.991	0.989	1.160	2.701	0.2	-0.1	7.4
510.96	0.800	1.053	3.045	1.035	1.035	1.224	2.842	0.0	-1.1	6.7
547.38	0.857	1.128	3.248	1.104	1.108	1.314	3.042	-0.4	-1.8	6.3
591.21	0.926	1.218	3.666	1.247	1.297	1.510	3.466	-4.0	-3.6	5.5
619.79	0.970	1.277	4.531	1.541	1.518	1.994	4.414	1.5	-11	2.6

Были проанализированы результаты, полученные для теплоемкости C'_{pm} при температуре T_m для ряда алканов C_1-C_{12} (табл. 2). Анализ результатов, представленных в табл. 2, позволил установить простую линейную зависимость между C'_{pm} и молекулярной массой алканов от

C_3 до C_{12} . В табл. 2 приводятся значения C'_{pm} для различных алканов. Приведенная на рис. 3 зависимость C'_{pm} от молекулярной массы алканов C_3-C_{12} позволяет определить вклад функциональной группы $-CH_2-$, который равен 0.05 кДж/(кг×К).

Таблица 2. Значения C'_{pm} в зависимости от молекулярной массы алканов

Вещество	C'_{pm} [кДж/(кг×К)]	M [кг/кмоль]	Вещество	C'_{pm} [кДж/(кг×К)]	M [кг/кмоль]
CH_4	3.1375	16.043	C_7H_{16}	2.76	100.2
C_2H_6	2.73	30.069	C_8H_{18}	2.81	114.23
C_3H_8	2.57	44.096	C_9H_{20}	2.86	128.26
C_4H_{10}	2.61	58.122	$C_{10}H_{22}$	2.91	142.28
C_5H_{12}	2.66	72.149	$C_{11}H_{24}$	2.94	156.3
C_6H_{14}	2.71	86.175	$C_{12}H_{26}$	3	170.33

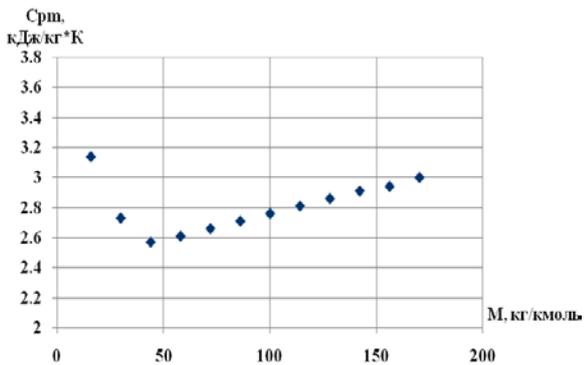


Рис. 3. Зависимость Cp_m от M гомологического ряда алканов.

Обработка в виде (7) была применена к многокомпонентным смесям – газоконденсатам различных месторождений (рис.4).

Аппроксимация полученных результатов привела к следующим формулам:

для интервала $T < T_m$:

$$C'_p/C'_{pm} = [2 - T/T_m - (T - T_m)/T_c \times Z\kappa^2]^{-1}, \quad (10)$$

и для интервала температур $T > T_m$

$$C'_p/C'_{pm} = [0.98 - 4.88(\ln T/T_m)^2]^{-1}. \quad (11)$$

В формулах (8), (9), (10) и (11) температура T_m определялась по формуле $T_m = 0.76 \times T_c$, где T_c – истинная критическая температура смеси, которая была определена по методике, приведенной в работе [5].

В табл. 3 представлены результаты сопоставления экспериментальных и расчетных по формулам (10) и (11) данных, а на рис. 5 – диаграмма погрешностей экспериментальных данных и данных, полученных по формулам (10) и (11) для газоконденсатов. Анализ полученных результатов показал, что погрешность расчетных значений C'_p/C'_{pm} расч. на всем интервале температур не превосходит 2.7 %.

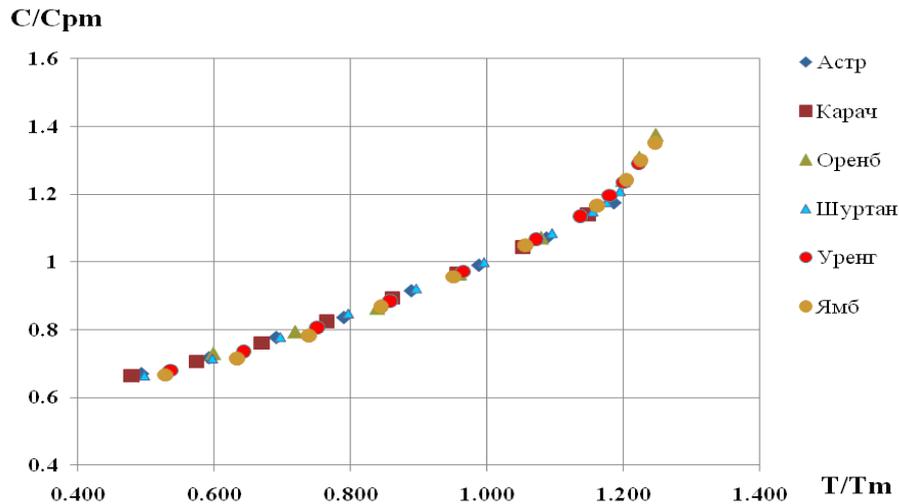


Рис. 4. Зависимость приведенной теплоемкости C'_p/C'_{pm} газоконденсатов на линии насыщения жидкости от приведенной температуры T/T_m .

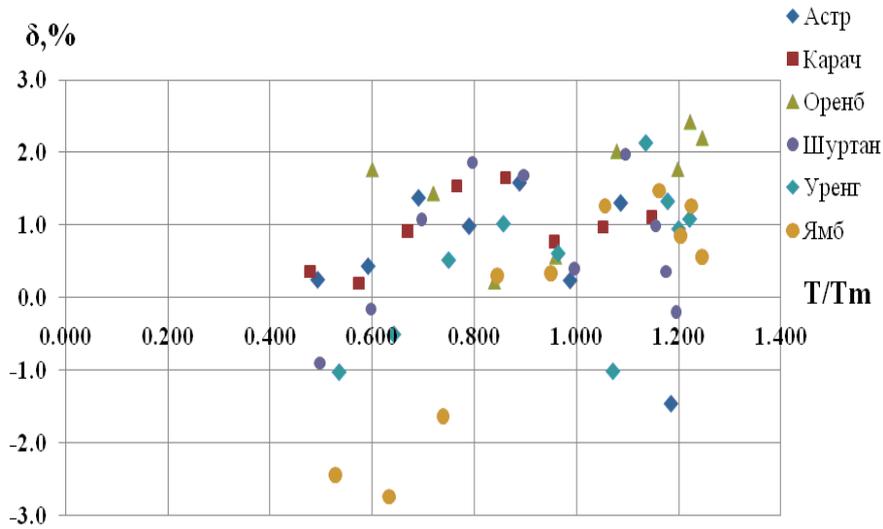


Рис.5. Диаграмма изменения погрешностей в зависимости от приведенной температуры для газоконденсатов.

Таблица 3. Сравнение экспериментальных и расчетных по формулам (10) и (11) данных об изобарной теплоемкости на линии насыщения жидкости газоконденсатов

T, K	T/T_m	$C'_p/C'_{pm\text{э}}$	$C'_p/C'_{pm\text{расч}}$	$\delta, \%$
Астраханское месторождение				
250	0.494	0.67	0.668	0.2
300	0.593	0.717	0.714	0.4
350	0.692	0.777	0.766	1.4
400	0.790	0.836	0.828	1.0
450	0.889	0.915	0.901	1.6
500	0.988	0.9905	0.988	0.2
550	1.087	1.071	1.057	1.3
600	1.185	1.175	1.192	-1.5
Карачаевское месторождение				
250	0.478	0.664	0.662	0.4
300	0.574	0.706	0.705	0.2
350	0.670	0.761	0.754	0.9

Таблица 3. Окончание

400	0.765	0.824	0.811	1.5
450	0.861	0.8933	0.879	1.7
500	0.957	0.966	0.959	0.8
550	1.052	1.044	1.034	1.0
600	1.148	1.14	1.127	1.1
Оренбургское месторождение				
250	0.599	0.73	0.717	1.8
300	0.719	0.794	0.783	1.4
350	0.839	0.864	0.862	0.2
400	0.959	0.966	0.961	0.6
450	1.079	1.072	1.050	2.0
500	1.199	1.2416	1.22	1.8
510	1.223	1.3088	1.277	2.4
520	1.247	1.376	1.346	2.2
Шуртановское месторождение				
250	0.498	0.664	0.67	-0.9
300	0.598	0.715	0.716	-0.2
350	0.697	0.778	0.77	1.1
400	0.797	0.848	0.832	1.9
450	0.896	0.922	0.906	1.7
500	0.996	1	0.996	0.4
550	1.096	1.086	1.065	2.0
580	1.155	1.15	1.139	1.0
590	1.175	1.177	1.173	0.4
600	1.195	1.21	1.212	-0.2
Уренгойское месторождение				
250	0.536	0.68	0.687	-1.0
300	0.643	0.736	0.74	-0.5
350	0.750	0.806	0.802	0.5
400	0.858	0.885	0.876	1.0
450	0.965	0.972	0.966	0.6
500	1.072	1.067	1.078	-1.0
530	1.136	1.135	1.111	2.1
550	1.179	1.196	1.18	1.3
560	1.201	1.236	1.224	1.0
570	1.222	1.29	1.276	1.1
Ямбургское месторождение				
250	0.528	0.667	0.683	-2.4
300	0.634	0.715	0.735	-2.7
350	0.739	0.782	0.795	-1.6
400	0.845	0.869	0.866	0.3
450	0.95	0.956	0.953	0.3
500	1.056	1.049	1.036	1.3
550	1.162	1.166	1.149	1.5
570	1.204	1.242	1.231	0.8
580	1.225	1.319	1.284	2.7
590	1.246	1.38	1.344	2.6

В заключение можно отметить, что разработан простой термодинамический метод определения приведенной теплоемкости углеводородов и их смесей на линии насыщения жидкости в зависимости от приведенной температуры.

ОБОЗНАЧЕНИЯ:

C'_p – изобарная теплоемкость, кДж/(кг К); C_p^0 – идеально газовая теплоемкость при постоянном давлении, кДж/(кг К); R – газовая постоянная, кДж/(кг К); ω – фактор ацентричности Питцера; T – температура, К; T_k – критическая температура, К; T_m – температура, при которой свободная энергия процесса перехода жидкость–пар минимальная, К; τ – приведенная температура, $\tau = T/T_k$; C'_{pm} – изобарная теплоемкость при температуре T_m , кДж/(кг К); ρ , ρ_m – плотности жидкости на линии насыщения при температуре T и T_m соответственно, кг/м³; Z_k – критический фактор сжимаемости; M – молекулярная масса вещества, кг/кмоль.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Арутюнов Б.А. Арутюнов А.Б. Исследование термодинамических свойств веществ при фазовых переходах жидкость–пар // Вестник МИТХТ. 2010. Т. 5. № 2. С.37–41.
2. Рид Р., Шервуд Т., Праусниц Дж. Свойства газов и жидкостей. Л.: Химия, 1982. 592 с.
3. Кузнецов М.А., Горбачев А.С. Определение изобарной теплоемкости *n*-алканов C₇–C₁₁ до температур критической точки // Теор. основы хим. технологии. 2005. Т. 39. № 4. С. 476–480.
4. Филиппов Л.П. Методы расчета и прогнозирования свойств веществ. М.: Изд-во МГУ, 1988. 252 с.
5. Григорьев Б.А., Герасимов А.А., Лангаков Г.А. Теплофизические свойства фазовые равновесия газовых конденсатов и их фракций. М.: Изд. дом МЭИ, 2007. 344 с.
6. Yuan T.F., Stiel L.I. Heat capacity of saturated nonpolar and polar liquids // Ind. Eng. Chem. Fundam. 1970. № 9. P. 393–400.
7. Григорьев Б.А. Исследование теплофизических свойств нефтей, нефтепродуктов и углеводородов: автореф. дис. ... д-ра техн. наук. Баку, 1979. 39 с.
8. Кузнецов М.А. Научные основы прогнозирования и расчета термодинамических свойств неполярных углеводородов: дис. ... д-ра техн. наук, Тамбов. 2005. 325 с.

GENERALIZED CORRELATIONS OF THE ISOBARIC HEAT CAPACITY ON THE SATURATED LIQUID LINE FOR HYDROCARBONS AND MIXTURES THEREOF

B.A. Arutyunov, O.A. Chertkova[®]

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

[®]*Corresponding author e-mail: c-olgha@mail.ru*

A new method based on thermodynamic similarity and experimental data for the isobaric heat capacity of hydrocarbons and mixtures thereof on the saturated liquid line is offered to calculate the adjusted heat capacity for hydrocarbons and mixtures thereof with due regard to the reduced temperature. Formulas have been developed to estimate the reduced heat capacity for the reduced temperature values within the range $0.37 < \tau < 0.92$ with an error less than 2.6% for the hydrocarbons and the entire temperature range with an error less than 2.7% for the of mixtures thereof.

Keywords: *thermodynamic method, scale, generalized correlations, heat capacity.*

ВЛИЯНИЕ ГИДРОДИНАМИЧЕСКОГО РЕЖИМА РЕАКТОРА НА ВЕЛИЧИНУ РЕЦИРКУЛИРУЮЩЕГО ПОТОКА

С.Л. Назанский*, доцент, А.В. Солохин, профессор, А.В. Кийко, аспирант

кафедра Химии и технологии основного органического синтеза

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

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

В работе на примере реакции $A \rightleftharpoons B$ рассмотрено влияние гидродинамического режима в реакторе на величину потока рецикла, необходимую для достижения заданной конверсии. Рассмотрены режимы идеального смешения и идеального вытеснения.

Ключевые слова: рециркуляционные системы, математическое моделирование.

Известно, что для интенсификации реакционных процессов (увеличения конверсии и селективности) может быть использована рециркуляция реагентов, не успевших прореагировать за один проход через реактор [1, 2]. Очевидно, что величина конверсии, достигаемая в рециркуляционной системе, напрямую связана с производительностью реактора, представляющую собой произведение скорости химической реакции на его объем. Следовательно, производительность (при фиксированных значениях объема реактора и температуры в нем) будет зависеть только от состава реакционной массы, который, в свою очередь, определяется временем пребывания смеси в зоне реакции и гидродинамической структурой потока в реакторе. В связи с этим целью данной работы является исследование влияния гидродинамического режима в реакторе (идеальное смешение или идеальное вытеснение) на величину рецикла, необходимую для достижения в системе заданной конверсии.

Рассмотрим возможные стационарные состояния рециркуляционной системы (рис. 1) для случая протекания в изотермическом реакторе реакции типа $A \rightleftharpoons B$.

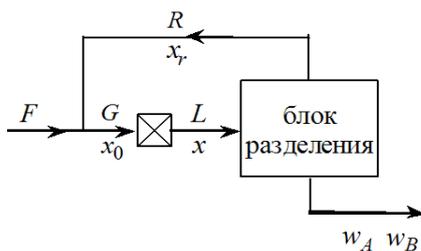


Рис. 1. Рециркуляционная система.

В соответствии с обозначениями на рис. 1, уравнение материального баланса по реагенту А для системы в целом имеет вид:

$$F - w_A - P = 0, \quad (1)$$

где F , w_A – мольный поток реагента А на входе и выходе из системы соответственно, кмоль/ч; P – производительность реактора по расходованию реагента А, кмоль/ч.

При этом конверсия реагента А в системе будет равна

$$\gamma = \frac{F - w_A}{F}, \quad (2)$$

откуда с учетом (1) получим:

$$\gamma = \frac{P}{F}. \quad (3)$$

Из (3) следует, что при заданной конверсии и заданном потоке питания производительность должна иметь определенное значение.

Получим выражения, позволяющие определять величину рецикла, необходимую для достижения заданной конверсии в рециркуляционной системе при использовании реакторов идеального смешения и идеального вытеснения при следующих условиях: заданы значения потока питания системы, конверсии, констант скорости реакции, объема реактора; скорость реакции подчиняется закону действующих масс.

Реактор идеального смешения

Материальный баланс реактора по реагенту А имеет вид:

$$F + Rx_r - Lx - \gamma F = 0, \quad (4)$$

где R , L – поток рецикла и поток на выходе из реактора соответственно, кмоль/ч; x , x_r – концентрация реагента А в реакторе и рецикле соответственно, мол. доля.

В соответствии с определением понятия производительности и с учетом (3) для данного случая величина производительности реактора определяется как:

$$P = W_A V = V k^+ x - V k^- (1 - x) = \gamma F, \quad (5)$$

где V – объем реактора, м³; W_A – скорость реакции по реагенту А, кмоль/(м³ ч); k^+ , k^- – константы скорости прямой и обратной реакций соответственно, кмоль/(м³ ч).

Тогда из (5) можно выразить концентрацию реагента на выходе из реактора:

$$x = \frac{\gamma F + V k^-}{V(k^+ + k^-)}, \quad (6)$$

подстановка которой в уравнение баланса (4) дает:

$$F + R x_r - L \frac{(\gamma F + V k^-)}{V(k^+ + k^-)} - \gamma F = 0. \quad (7)$$

Из стехиометрии реакции следует, что:

$$L = G, \quad (8)$$

где G – поток на входе в реактор равен:

$$G = F + R. \quad (9)$$

Тогда после подстановки (8) и (9) в (7) и соответствующих преобразований получим:

$$R = \frac{\gamma F^2 + \gamma F V k^- - F V k^+ (1 - \gamma)}{V(k^+ + k^-) x_r - \gamma F - V k^-}. \quad (10)$$

Выражение (10) позволяет вычислить величину рецикла состава x_r , необходимую для достижения заданной конверсии в рециркуляционной системе при использовании реактора идеального смешения [3].

Реактор идеального вытеснения

В данном случае состав, а, следовательно, и скорость реакции изменяются по длине реактора, поэтому производительность реактора будет равна:

$$P = S \int_0^{L_R} W(l) dl, \quad (11)$$

где S – площадь поперечного сечения реактора, м²; W – скорость реакции, кмоль/(м³ ч); l – текущая длина реактора, м; L_R – общая длина реактора, м.

Для вычисления интеграла (11) необходимо получить выражение для зависимости скорости реакции от длины реактора, которая может быть найдена из материального баланса по реагенту А для элемента длины реактора (с учетом постоянства мольного потока G по длине реактора):

$$-G dx - W S dl = 0, \quad (12)$$

где скорость реакции в соответствии с законом действующих масс имеет вид:

$$W = (k^+ + k^-) x - k^-. \quad (13)$$

Из (13) может быть получено выражение для концентрации реагента в реакторе:

$$x = \frac{W + k^-}{k^+ + k^-}, \quad (14)$$

дифференцирование левой и правой частей которого дает:

$$dx = \frac{1}{k^+ + k^-} dW. \quad (15)$$

Подставляя (15) в (12), получим уравнение вида:

$$-\frac{G}{k^+ + k^-} dW - W S dl = 0, \quad (16)$$

разделение переменных в котором приводит к следующему результату:

$$\frac{dW}{W} = -\frac{(k^+ + k^-) S}{G} dl. \quad (17)$$

Интегрируя обе части (17), получим:

$$\int_{W_0}^{W_m} \frac{dW}{W} = -\frac{(k^+ + k^-) S}{G} \int_0^{l_m} dl, \quad (18)$$

где W_0 , W_m – скорость реакции в начальном и текущем сечении реактора; l_m – текущее значение длины реактора.

Тогда из (18) может быть получено выражение для скорости:

$$W_m = W_0 \exp\left(-\frac{(k^+ + k^-) S l_m}{G}\right), \quad (19)$$

в котором:

$$W_0 = (k^+ + k^-) x_0 - k^-. \quad (20)$$

При этом концентрация реагента А на входе в реактор в соответствии с материальным балансом смешения рецикла с питанием имеет вид:

$$x_0 = \frac{F + R x_r}{G} = \frac{F + R x_r}{F + R}. \quad (21)$$

Подставляя (19) в (11), получим:

$$P = S W_0 \int_0^{L_R} \exp\left(-\frac{(k^+ + k^-) S l_m}{G}\right) dl_m. \quad (22)$$

Тогда, вычисляя интеграл в (22) и учитывая (3), получим выражение для производительности:

$$P = \frac{W_0 G}{k^+ + k^-} \left[1 - \exp\left(-\frac{(k^+ + k^-) S L_R}{G}\right) \right] = \gamma F. \quad (23)$$

Произведение $S L_R$ в (23) является объемом реактора V . Подставляя (20) в (23), с учетом (21) получим:

$$\left[F + R x_r - \frac{k^- (F + R)}{k^+ + k^-} \right] \times \left[1 - \exp\left(-\frac{(k^+ + k^-) V}{(F + R)}\right) \right] - \gamma F = 0. \quad (24)$$

Из (24) видно, что данное уравнение является трансцендентным относительно величины рецикла, поэтому решать его следует численно.

На рис. 2 представлены результаты расчета по выражениям (10) и (24) величины рецикла, необходимого для достижения заданной конверсии в системе при различных значениях объема реактора.

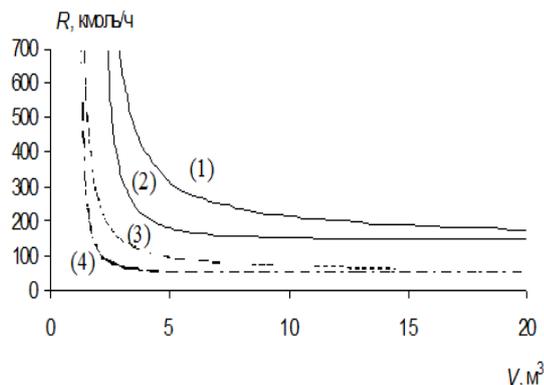


Рис. 2. Зависимость величины рецикла от объема для реакторов идеального вытеснения и идеального смешения.

(1) – реактор ИС, конверсия 100%; (2) – реактор ИВ, конверсия 100%; (3) – реактор ИС, конверсия 60%; (4) – реактор ИВ, конверсия 60%.

Расчет проводился при следующих условиях: поток питания реагента $F=100$ кмоль/ч; константы скорости $k^+=50$, $k^-=75$ кмоль/(м³ ч); состав рецикла (мол. доля А) $x_r=1$.

Из рис. 2 видно, что при закрепленном значении объема реактора величина рецикла, необходимая для достижения заданной конверсии в системе с реактором идеального вытеснения (ИВ) меньше, чем в системе с реактором идеального смешения (ИС). Кроме того из полученных результатов следует, что при снижении заданной величины конверсии разность между потоками рециклов для систем с реактором ИС и ИВ уменьшается.

Поскольку величина рецикла в рециркуляционной системе напрямую связана с энергетическими затратами [4], то полученный результат позволяет сделать вывод, что для достижения заданной конверсии в случае использования в системе реактора идеального вытеснения потребуются меньшие затраты энергии, чем при использовании реактора идеального смешения. Данный вывод является предварительным и не исключает необходимость в оптимизации рециркуляционной системы по экономическим показателям, например, критерию приведенных затрат.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Нагиев М.Ф. Теоретические основы рециркуляционных процессов в химии. М.: АН СССР, 1962. 325 с.
2. Солохин А.В., Назанский С.Л., Истомина О.Ю. Использование рециркуляции для интенсификации реакционных процессов при наличии конкурирующих химических реакций // Хим. технология. 2012. № 4. С. 241–246.
3. Назанский С.Л., Солохин А.В., Кийко А.В. Поверочный и проектный варианты расчета рециркуляционной системы // Вестник МИТХТ. 2013. Т. 8. № 3. С. 70–75.
4. Назанский С.Л., Солохин А.В., Истомина О.Ю. Влияние организации потока рецикла на величину энергетических затрат // Вестник МИТХТ. 2011. Т. 6. № 6. С. 49–53.

INFLUENCE OF THE REACTOR HYDRODYNAMIC CONDITION ON VALUE OF RECYCLE FLOW RATE

S.L. Nazanskiy[®], A.V. Solokhin, A.V. Kiyko

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

[®]Corresponding author e-mail: nazanski@yandex.ru

On example of $A \rightleftharpoons B$ reaction the influence of hydrodynamic condition in the reactor on recycle flow rate need for determined conversion value is investigated. The continuous stirred tank and plug flow reactors considered.

Keywords: recycled systems, mathematical simulation.

РАЗДЕЛЕНИЕ СМЕСЕЙ ПУТЕМ СОЧЕТАНИЯ ПРОЦЕССОВ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ И НЕПРЕРЫВНОЙ ДИСТИЛЛЯЦИИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ТЕПЛОВЫХ НАСОСОВ

Г.А. Носов*, профессор, В.И. Бельская, ассистент, В.С. Жильцов, аспирант
кафедра Процессов и аппаратов химической технологии им. Н.И. Гельперина

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

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

Рассмотрены некоторые варианты разделения бинарных эвтектикообразующих смесей путем сочетания процессов фракционной кристаллизации и непрерывной дистилляции с применением тепловых насосов. Показано, что использование компрессионных тепловых насосов позволяет существенно снизить затраты энергии на процесс разделения.

Ключевые слова: непрерывная дистилляция, фракционная кристаллизация, тепловые насосы, рекуперация тепла, сопряженные процессы.

Для разделения и очистки веществ от примесей широко используются различные массообменные процессы (абсорбция, дистилляция, ректификация, кристаллизация, экстракция и др.) [1]. Однако все эти процессы не являются универсальными. Каждый из них имеет свою ограниченную область технического возможного или экономически целесообразного применения [1–3]. Большая часть этих ограничений связана с наличием на диаграммах равновесия фаз особых точек (азеотропных, эвтектических, перитектических и т.п.), а также особых областей (ограниченной взаимной растворимости компонентов, термического разложения, химического взаимодействия компонентов и др.). При этом на эффективность разделения сильное влияние оказывают также физико-химические свойства компонентов смеси: температуры плавления и кипения, давление паров над жидкой и твердой фазами, взаимная растворимость компонентов в жидком и твердом состояниях, сорбционная способность, вязкость и др.

Границы возможного разделения могут быть существенно расширены при сочетании двух или нескольких массообменных процессов в единой технологической схеме разделения [1, 2, 4, 5]. Такое сочетание уже сейчас довольно часто используется для разделения и очистки целого ряда веществ. С повышением требований к чистоте получаемых продуктов и непрерывным увеличением ассортимента выпускаемой химической продукции различные комбинированные процессы, несомненно, получают еще более широкое распространение.

В данной статье рассмотрены особенности разделения бинарных эвтектикообразующих смесей путем сочетания процессов фракционной кристаллизации и непрерывной дистилляции. При таком разделении, как и в случае большинства сопряженных массообменных процессов, имеет место целый ряд возможных вариантов разделения [1, 6, 7], один из которых показан на рис. 1.

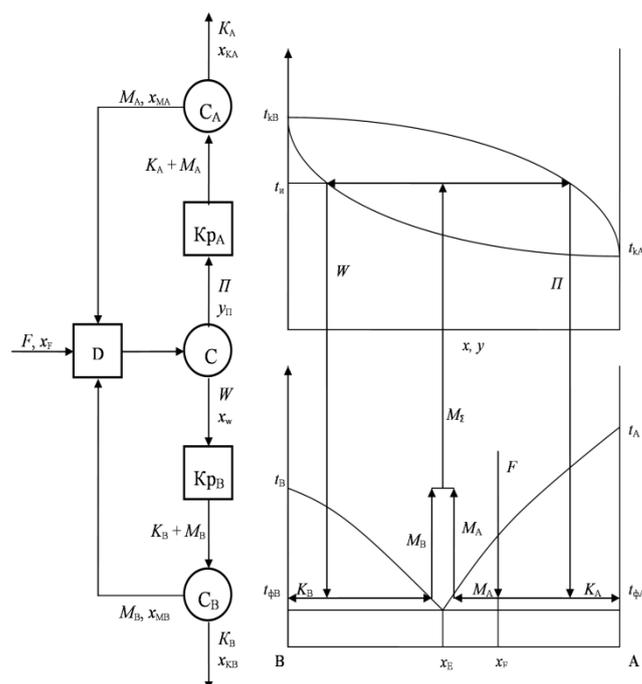


Рис. 1. Принципиальная схема разделения и его изображение на диаграммах равновесия фаз при использовании дистилляции и двух стадий кристаллизации (вариант 1).

В данном варианте исходная смесь F с концентрацией x_F легколетучего компонента A первоначально подается на стадию дистилляции D , где она нагревается до температуры t_H . В результате этого происходит ее частичное испарение. При этом образуется пар Π с концентрацией y_Π и жидкая фаза (кубовый остаток) W с концентрацией x_w . После сепарации C паровая фаза Π направляется на стадию кристаллизации $Кр_A$, а жидкая фракция подается на стадию кристаллизации $Кр_B$, где они охлаждаются до температур t_{fA} и t_{fB} соответственно. На стадии $Кр_A$ образуется кристаллическая фаза K_A (практически чистый компонент A) и маточник M_A . Кристаллическая фаза K_A отбирается в качестве одного из целевых продуктов, а маточник M_A возвращается на стадию дистилляции D . Аналогично

на стадии Kp_B получают кристаллическая фаза K_B , которая представляет собой практически чистый компонент B и маточник M_B . Последний, так же как и маточник M_A , возвращается на стадию дистилляции, а кристаллическая фракция K_B отбирается в качестве второго целевого продукта.

Кроме описанного выше возможен и ряд других вариантов сопряженного разделения. Так, исходная смесь в зависимости от ее состава может первоначально подаваться на одну из стадий кристаллизации. Возможны также варианты, в которых один из конечных продуктов получается на стадии кристаллизации, а другой – на стадии дистилляции. При этом исходную смесь можно подавать на стадию кристаллизации или же на стадию дистилляции [6, 7].

На рис. 2 показан вариант разделения, в котором продукт, обогащенный компонентом B , получается путем кристаллизации на стадии Kp_B , а продукт, обогащенный компонентом A , получается в парообразном виде Π на стадии дистилляции D . При этом исходная смесь F подается на стадию кристаллизации Kp_B .

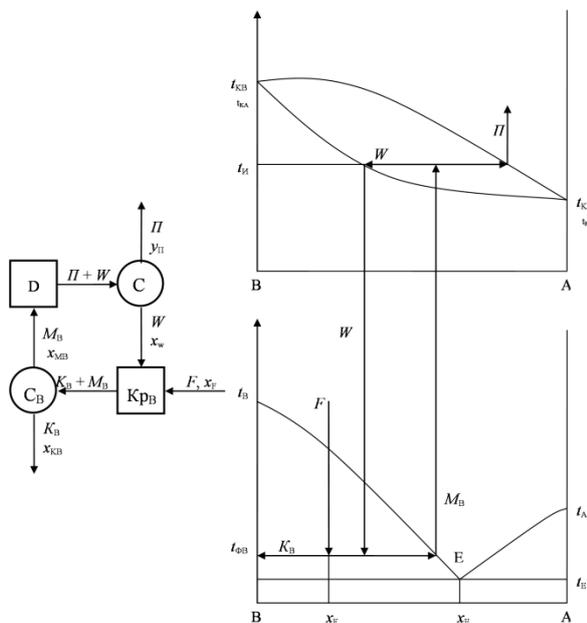


Рис. 2. Принципиальная схема разделения и его изображение на диаграммах равновесия фаз при использовании дистилляции и одной стадии ректификации (вариант 2).

Используя сочетание процессов фракционной кристаллизации и дистилляции, можно производить разделение эвтектикообразующих смесей с получением практически чистых компонентов. Выбор варианта разделения конкретных смесей зависит от их состава, а также от их физико-химических свойств (температур кипения и кристаллизации компонентов, положения точки эвтектики на диаграммах равновесия фаз, относительной

летучести компонентов и др. факторов). Методика выбора оптимальных вариантов и их параметров описана в работах [6, 7].

Следует отметить, что использование описанных выше вариантов комбинированного разделения связано со значительными энергетическими затратами. При дистилляции необходимо подводить теплоту, необходимую для нагрева и частичного испарения разделяемой смеси и рециркулирующих маточников. При проведении стадий кристаллизации требуется производить охлаждение исходной смеси, а также осуществлять конденсацию паров дистиллята Π и проводить охлаждение потоков Π и W перед их подачей на стадии кристаллизации Kp_A и Kp_B .

Анализ рассматриваемых вариантов применительно к разделению ряда органических смесей показал [6, 7], что затраты энергии, связанные с их проведением, могут быть снижены на 20–30% при организации рекуперативного теплообмена между входящими и отводимыми потоками, а также между рециркулирующими потоками маточников, дистиллята и кубового остатка.

Эффективность рекуперативного теплообмена может быть еще больше повышена при использовании тепловых насосов открытого или закрытого типа для изменения температурных потенциалов потоков [8]. На рис. 3 показана принципиальная схема разделения для варианта 2, в которой используется тепловой насос закрытого типа.

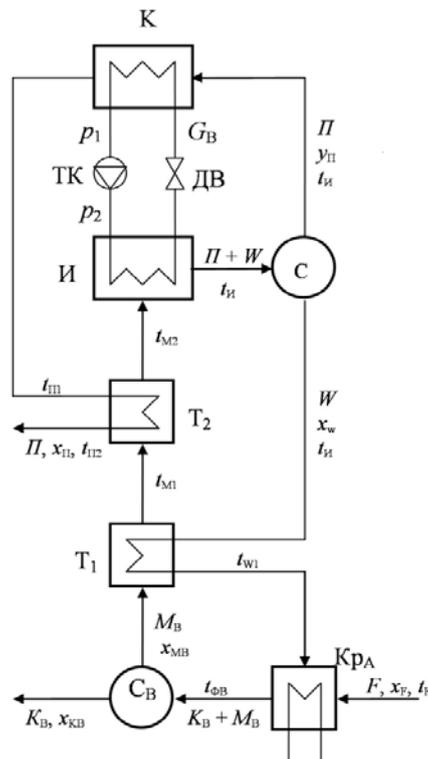


Рис. 3. Принципиальная схема разделения с использованием теплового насоса закрытого типа для варианта 2.

В данном случае частичное испарение маточника на стадии дистилляции в испарителе И осуществляется за счет теплоты конденсации паров дистиллята Π в конденсаторе К теплового насоса, в замкнутом контуре которого циркулирует промежуточный теплоноситель G_B . При этом в конденсаторе при давлении p_1 происходит теплообмен между конденсирующимися парами дистиллята и испаряющимся теплоносителем. Выходящие из конденсатора пары теплоносителя G_B сжимаются компрессором ТК до давления p_2 . При этом повышается их температурный потенциал. Далее сжатые пары теплоносителя подаются в испаритель И, где в результате их конденсации при давлении p_2 производится нагрев и частичное испарение маточника M_B . Сконденсированный теплоноситель на выходе из испарителя проходит дроссельный вентиль ДВ, в результате чего его давление снижается от p_2 до p_1 . Затем жидкий теплоноситель снова подается в конденсатор К.

Для снижения расхода тепла в испарителе теплового насоса $Q_{И}$ маточник M_B перед его подачей в испаритель первоначально подогревается в теплообменнике T_1 потоком кубового остатка W от температуры $t_{ФВ}$ до температуры t_{M1} , а затем в теплообменнике T_2 он нагревается от t_{M1} до t_{M2} сконденсированным потоком дистиллята Π . Организация рекуперативного теплообмена между потоками M_B и W позволяет также заметно снизить количество тепла $Q_{КВ}$, отводимого на стадии кристаллизации K_B .

Проанализируем более подробно энергетическую эффективность описанного выше варианта разделения. Для расчета тепловых затрат на различных стадиях разделения необходимо прежде всего установить величины потоков K_B , M_B , Π и W .

Из уравнений материального баланса всей установки легко установить выход продуктов разделения:

$$K_B = \frac{y_{\Pi} - x_F}{y_{\Pi} - x_{КВ}}; \quad (1)$$

$$\Pi = F - K_B, \quad (2)$$

где y_{Π} , $x_{КВ}$ – содержание легколетучего компонента в дистилляте Π и кристаллической фазе K_B .

Используя уравнение материального баланса стадии кристаллизации, найдем выход маточника M_B и кубового остатка W :

$$M_B = \frac{K_B(x_W - x_{КВ}) - F(x_W - x_F)}{x_{MБ} - x_W}; \quad (3)$$

$$W = K_B + M_B - F, \quad (4)$$

где x_W , $x_{MБ}$ – содержание легколетучего компонента в потоках W и M_B .

Количество тепла, отводимого на стадии кристаллизации K_B , можно установить из уравнения теплового баланса данной стадии:

$$Q_{КВ} = F c_F t_F + W c_W t_{W1} + K_B (r_{КВ} - c_{КВ} t_{ФВ}) - M_B c_{MБ} t_{ФВ}, \quad (5)$$

где t_{W1} – температура потока W после теплообменника T_1 ; c_F , c_W , $c_{КВ}$, $c_{MБ}$ – теплоемкости исходной смеси F , кубового остатка W , кристаллической фазы K_B и маточника M_B ; $r_{КВ}$ – теплота кристаллизации компонента B .

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

$$Q_{И} = \Pi i_{\Pi} + W c_W t_{И} - M_B c_{MБ} t_{M2}, \quad (6)$$

где i_{Π} – энтальпия паров Π .

Температуры маточника t_{M1} и t_{M2} можно установить из тепловых балансов теплообменников T_1 и T_2 :

$$t_{M1} = t_{ФВ} + \frac{W c_W (t_{И} - t_{W1})}{M_B c_{MБ}}; \quad (7)$$

$$t_{M2} = t_{M1} + \frac{\Pi c_{\Pi} (t_{И} - t_{\Pi1})}{M_B c_{MБ}}, \quad (8)$$

где $t_{\Pi1}$ и $t_{\Pi2}$ – температура дистиллята Π на выходе из конденсатора теплового насоса и после теплообменника T_2 .

Количество тепла, выделяющееся при конденсации паров Π в конденсаторе теплового насоса, составляет:

$$Q_{\Pi} = \Pi r_{\Pi}, \quad (9)$$

где r_{Π} – теплота конденсации паров Π .

Расход промежуточного теплоносителя G_B теплового насоса зависит от количества подводимого тепла $Q_{И}$ в испарителе И

$$G_B = \frac{Q_{И}}{i_2 - i_3}, \quad (10)$$

где i_2 и i_3 – энтальпии промежуточного теплоносителя на входе и выходе из испарителя И.

Заметим, что значения энтальпии i_2 и i_3 можно определять, используя диаграмму состояния $p - i$ выбранного промежуточного теплоносителя (рис. 4). При этом выбор промежуточного теплоносителя теплового насоса, а также значения давлений p_1 и p_2 , зависят от температур испарения разделяемых смесей.

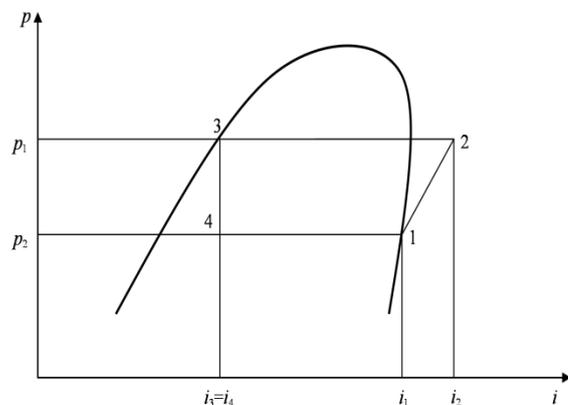


Рис. 4. Изображение цикла работы теплового насоса с замкнутым контуром циркуляции промежуточного теплоносителя на диаграмме состояния $p - i$.

Мощность компрессора теплового насоса можно установить, используя зависимость [6]:

$$N = \frac{G_B(i_2 - i_1)}{\eta_{Ad}\eta_M}, \quad (11)$$

где i_1 и i_2 – энтальпии насыщенных паров промежуточного теплоносителя 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:

$$\varepsilon_{II} = \frac{Q_{II}}{N} = \frac{i_2 - i_3}{i_2 - i_1} \eta_{Ad}\eta_M, \quad (12)$$

При оценке энергетической эффективности нами также был использован удельный расход условного топлива, необходимый для проведения сравниваемых вариантов разделения [8]:

$$b_0 = \frac{b_3 N}{b_T Q_{II}} = \frac{b_3(i_2 - i_1)}{b_T(i_2 - i_3)\eta_{Ad}\eta_M}, \quad (13)$$

где b_3 и b_T – затраты условного топлива на производство одного киловатта электрической и тепловой энергии.

Используя получаемые расчетные зависимости, нами был проведен анализ процесса разделения бинарной смеси бензол – нафталин с использованием варианта, схема которого приведены на рис. 3. Для данной смеси $x_E = 91\%$ бензола $t_E = -3.5^\circ\text{C}$. В качестве промежуточного теплоносителя использовали воду.

Приведенные расчеты показали, что при постоянной исходной концентрации x_F и постоянной температуре нагрева смеси на стадии дистилляции t_{II} изменение температуры охлаждения смеси на стадии кристаллизации $t_{ФВ}$ практически не влияет на выход продуктов разделения K_B и II . В то же время изменение данной температуры оказывает довольно сильное влияние на рециркулирующие потоки маточника M_B и кубового остатка W , а также на энергетические показатели разделения. При этом с повышением температуры $t_{ФВ}$ выход маточника M_B первоначально изменяется незначительно (рис. 5,а). Однако при приближении данной температуры к температуре ликвидуса t_L кубового остатка W количество маточника M_B , поступающего со стадии кристаллизации на стадию дистилляции, резко возрастает.

Это, в свою очередь, приводит к повышению расхода тепла Q_{II} , затрачиваемого на испарение маточника (рис. 5,б), расхода промежуточного теплоносителя G_B и мощности компрессора теплового насоса N (рис. 6,а). При этом также увеличивается относительный расход условного топлива b_0 (рис. 6,б) и снижается значение коэффициента преобразования энергии ε_{II} .

Изменение температуры t_{II} на стадии испарения также оказывает сильное влияние на показатели рассматриваемого варианта сопряженного разделения.

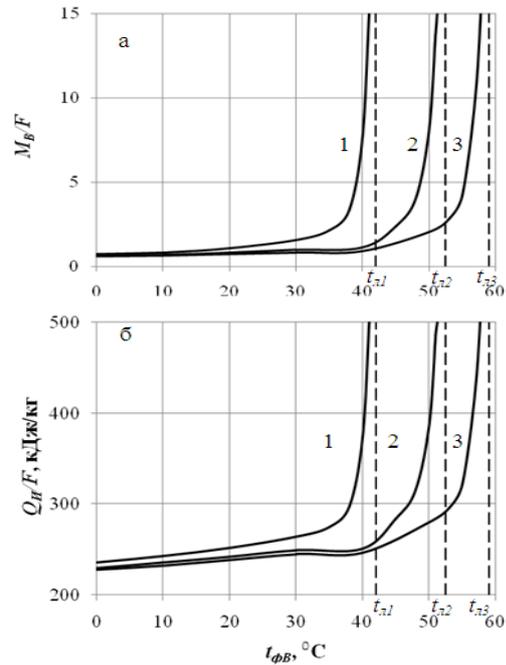


Рис. 5. Зависимости выхода маточника (а) и количества тепла, подводимого на стадии дистилляции, (б) от температуры охлаждения смеси на стадии кристаллизации ($x_F = 50\%$ бензола, $t_F = 65^\circ\text{C}$): 1 – $t_{II} = 100^\circ\text{C}$; 2 – $t_{II} = 110^\circ\text{C}$; 3 – $t_{II} = 120^\circ\text{C}$.

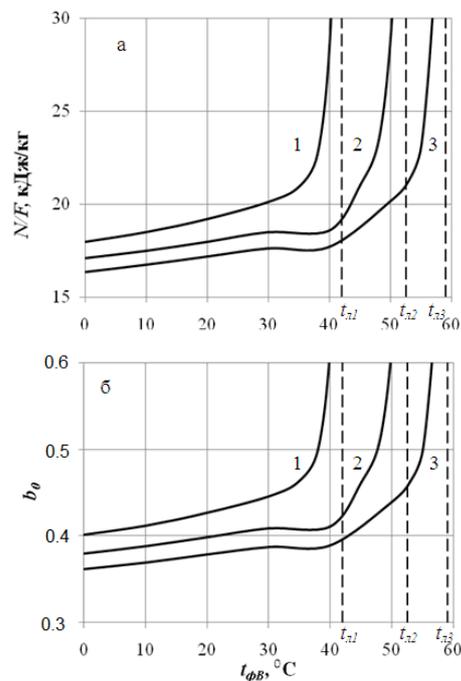


Рис. 6. Зависимость удельной мощности компрессора (а) и относительно расхода условного топлива (б) от температуры охлаждения смеси на стадии кристаллизации ($x_F = 50\%$ бензола, $t_F = 65^\circ\text{C}$): 1 – $t_{II} = 100^\circ\text{C}$; 2 – $t_{II} = 110^\circ\text{C}$; 3 – $t_{II} = 120^\circ\text{C}$.

При повышении данной температуры выход дистиллята W несколько возрастает, а выход кристаллической фазы K_B соответственно снижается. Более сильное влияние изменение температуры t_H оказывает на расход рециркулирующих потоков кубового остатка W и маточника M_B . При приближении температуры t_H к температуре начала кипения маточника расход W резко возрастает. Это, в свою очередь, приводит к увеличению потока маточника и расходу тепла на стадии испарения Q_H , а также мощности компрессора теплового насоса N .

При повышении исходной концентрации разделяемой смеси x_F наблюдается закономер-

ное увеличение выхода кристаллической фазы. При этом количество тепла на стадии кристаллизации снижается, а тепловая нагрузка на стадии испарения растет.

В таблице приведены сравнительные показатели процесса для одного из режимов разделения. Из представленных данных видно, что при организации рекуперативного теплообмена между потоками расход условного топлива снижается примерно на 30% по сравнению с обычным процессом разделения. Если к тому же использовать тепловой насос, то расход условного топлива снижается почти в 3 раза.

Показатели процесса разделения смеси бензол–нафталин
($F = 1$ кг/с, $x_F = 50\%$ бенз., $t_H = 120$ °С, $t_F = 65$ °С)

Вариант процесса	Расход условного топлива b_T , кг/с
Процесс без рекуперации тепла и без использования теплового насоса	13.1×10^{-3}
Процесс с рекуперацией тепла	9.5×10^{-3}
Процесс с рекуперацией тепла и с использованием теплового насоса	3.42×10^{-3}

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. Конде Шейк Мохаммед. Разделение бинарных смесей путем сочетания процессов дистилляции, ректификации и фракционной кристаллизации : дис. ... канд. техн. наук. М.: МИТХТ, 1992. 202 с.
8. Янтовский Е.И., Левин Л.А. Промышленные тепловые насосы. М.: Энергоиздат, 1989. 128 с.

SEPARATION OF MIXTURES BY A COMBINATION OF CRYSTALLIZATION AND CONTINUOUS DISTILLATION PROCESSES USING HEAT PUMPS

G.A. Nosov[®], V.I. Bel'skaya, V.S. Zhil'tsov

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 the processes of fractional crystallization and continuous distillation with using heat pumps are considered. Influence of technological parameters on the yield and energy efficiency of the process in relation to the separation of a binary mixture of benzene and naphthalene is analyzed. It is shown that use of compression heat pumps can significantly reduce energy costs for the separation process.

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

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТРУКТУРЫ ДИАГРАММЫ ПАРОЖИДКОСТНОГО РАВНОВЕСИЯ ПЯТИКОМПОНЕНТНОЙ МОНОАЗЕОТРОПНОЙ СИСТЕМЫ

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*

Предложен алгоритм получения полной структуры диаграммы парожидкостного равновесия пятикомпонентной моноазеотропной системы, определения наличия в системе пятикомпонентного азеотропа, его типа и индекса Пуанкаре.

Ключевые слова: диаграмма фазового равновесия, концентрационный симплекс, пятикомпонентная система, пентатоп, диаграмма дистилляционных линий, индекс Пуанкаре.

Введение

В основе создания технологической схемы разделения лежит информация о физико-химических свойствах системы, знание структуры диаграммы парожидкостного равновесия [1–4]. Трудность возникает при исследовании диаграмм фазового равновесия многокомпонентных систем. Четырехкомпонентные системы являются последними представителями многокомпонентных, диаграмму которых можно представить наглядно. Существует алгоритм определения структуры фазовой диаграммы четырехкомпонентных систем [5–7]. При переходе к пятикомпонентным системам трехмерной размерностью обладает развертка пятикомпонентной системы, которая состоит из пяти тетраэдров, склеенных между собой по граням. Представить такую структуру достаточно сложно, а структуру концентрационного пентатопа – невозможно.

В работе будет представлен алгоритм получения структуры диаграммы фазового равновесия пятикомпонентной системы, определения наличия (типа и индекса) или отсутствия пятикомпонентного азеотропа. Отметим, что рассматриваются только моноазеотропные системы, т.е. когда на одном элементе концентрационного симплекса не более одного азеотропа.

Теоретический анализ

Концентрационный симплекс пятикомпонентной системы представляет собой пентатоп,

вершины которого отвечают точкам чистых компонентов, ребра – бинарным, грани – тройным, гиперграни третьей размерности – четырехкомпонентным составляющим соответственно. Анализ структуры диаграммы многокомпонентной системы всегда начинают с исследования ее развертки. Для пятикомпонентной системы могут быть использованы развертки различной размерности: от 1 до 3. Случаи, когда целесообразно использовать тот или иной вариант развертки, подробно обсуждены в работе [8]. При исследовании конкретной системы желательно, чтобы развертка давала наиболее полную информацию о характеристических корнях особых точек [8].

Исследование структуры диаграммы фазового равновесия жидкость-пар пятикомпонентной системы будет построено на основе правила азеотропии в форме, предложенной Л.А. Серафимовым [9, 10], которая имеет следующий вид:

$$2(N_n^+ + C_n^+ - N_n - C_n) + (N_e^+ + C_e^+ - N_e - C_e) = 1 + (-1)^{n-1} \quad (1)$$

Следует отметить, что в данное уравнение не входят устойчивые сложные особые точки, т.е. точки образованные склеиванием границ концентрационного симплекса [11, 12]. В пятикомпонентной системе возможны три типа сложных особых точек: седлоузлы и положительно-отрицательные седла (рис. 1).

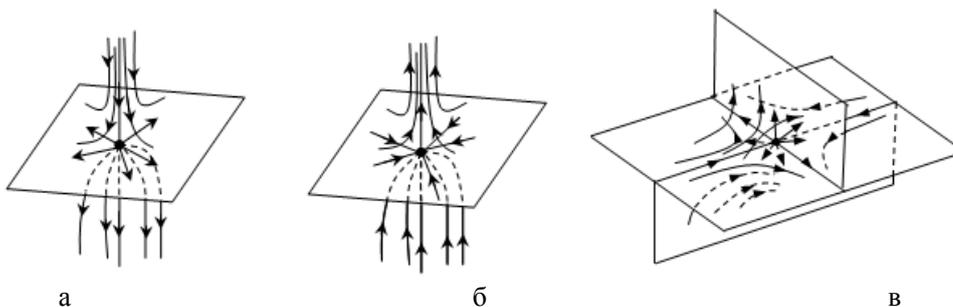


Рис. 1. Сложные особые точки, реализуемые в пятикомпонентных системах:
а, б – седлоузлы, в – положительно-отрицательное седло.

Следует отметить, что любая развертка, как и концентрационный симплекс пятикомпонентной системы, должны соответствовать правилу азеотропии (1).

Для пятикомпонентной системы (полной структуры) уравнение будет записано в следующем виде:

$$2(N_5^+ - N_5^- + C_5^+ - C_5^-) + \Sigma(N^+ - N + C^+ - C)^{\Gamma} = 2. \quad (2)$$

Для определения индекса особой точки в концентрационном пентагопе необходимо знать знак четырех характеристических корней [13].

$$\text{sign}(i) = \text{sign}[\lambda_1 \lambda_2 \lambda_3 \lambda_4]. \quad (3)$$

Поскольку размерность концентрационного пентагопа равна 4, т.е. четная величина, следовательно, и устойчивые и неустойчивые узлы будут иметь индекс Пуанкаре, равный +1. Тогда уравнение (2) мы перепишем в следующем виде:

$$2(N_5 + C_5^+ - C_5^-) + \Sigma(N + C^+ - C)^{\Gamma} = 2. \quad (4)$$

В зависимости от того, какую развертку пентагопа мы выберем, алгебраическая сумма индексов особых точек будет равна или нулю (нечетная размерность), или двум (четная размерность). Индекс простой особой точки будет определяться знаком произведения характеристических корней, число которых будет равно размерности симплекса. Например, для развертки, состоящей из треугольников, сумма индексов особых точек и число характеристических корней равно двум, для развертки, состоящей из склеенных тетраэдров – сумма равна 0, а число λ_i равно трем.

При переходе от развертки любой размерности к концентрационному пентагопу тип и индекс особых точек может меняться, поскольку повышается размерность, а, следовательно, увеличивается число характеристических корней. Для определения знаков характеристических корней на развертке любой размерности или в концентрационном пентагопе необходимо знать, какие граничные составляющие и в каком количестве примыкают к граничному элементу, на котором расположена рассматриваемая особая точка. Для этого может быть использована формула, полученная в работе [14]:

$$z_i^{\cdot} = \frac{(n - k)!}{(n - i)!(i - k)!}, \quad (5)$$

где n – число компонентов в системе, i – число компонентов в граничной составляющей, k – число закрепленных составляющих, z_i^{\cdot} – число примыкающих составляющих.

Согласно представленной формуле, можно легко определить, что к вершине прилегают четыре бинарных составляющих, шесть тройных, четыре четверных, к бинарной составляющей – три тройных и три четверных, к трехкомпонентной составляющей – два

четверных и т.д. Особенности хода дистилляционных линий вблизи особой точки относительно прилегающих составляющих дадут знаки характеристических корней.

Ниже в табл. 1 приведены возможные типы и индексы особых точек в пятикомпонентной системе.

Таблица 1. Возможные типы особых точек в пятикомпонентной системе

№	λ_1	λ_2	λ_3	λ_4	Тип	Индекс
Чистые компоненты						
1	-	-	-	-	N^-	+1
2	+	+	+	+	N^+	+1
3					CN	0
4					C^+C^-	0
Бинарные азеотропы						
1	-	-	-	-	N^-	+1
2	-	+	+	+	C^1	-1
3	-	-	-	+	C^3	-1
4	+	+	+	+	N^+	+1
5					CN	0
Тройные азеотропы						
1	-	-	-	-	N^-	+1
2	-	+	+	+	C^1	-1
3	-	-	+	+	C^2	+1
4	-	-	-	+	C^3	-1
5	+	+	+	+	N^+	+1
6					CN	0
7					C^+C^-	0
Четырех- и пятикомпонентные азеотропы						
1	-	-	-	-	N^-	+1
2	-	+	+	+	C^1	-1
3	-	-	+	+	C^2	+1
4	-	-	-	+	C^3	-1
5	+	+	+	+	N^+	+1

Примечание: C^i – седло i -го порядка.

В пятикомпонентных системах простая особая точка типа седло второго порядка может быть реализована только в случае особых точек с числом компонентов от трех и выше. В вершине особая точка типа седло не реализуется. Сложная особая точка положительно-отрицательное седло реализуется только в граничных симплексах четной размерности.

При выборе той или иной развертки необходимо учитывать эволюционные особенности диаграммы, а именно: появление особых точек через граничную тангенциальную азеотропию. Так, например, в пятикомпонентной системе возможно появление пятикомпонентного азеотропа через стадию образования как однократно- (из четырехкомпонентного азеотропа), так и двукратно- (из тройного азеотропа) и трехкратно-тангенциального (из бинарного азеотропа) азеотропа. Т.е. отсутствие в системе трех- или четырехкомпонентных азеотропов не исключает вероятности существования в нем особой точки, содержащей все пять компо-

нентов. Ниже в табл. 2 представлены случаи, отличающиеся набором особых точек различной компонентности, которые могут реализоваться в

пятикомпонентных системах, а также указаны возможные варианты стадий образования пятикомпонентного азеотропа.

Таблица 2. Возможное сочетание особых точек различной компонентности в пятикомпонентной системе

№	Бинарные азеотропы	Тройные азеотропы	Четырехкомп. азеотропы	Пятикомп. азеотроп	Стадия появления пятикомпонентного азеотропа
1	-	-	-	-	-
2	+	-	-	-	-
3	+	-	-	+	ГТТА
4	+	-	+	-	-
5	+	-	+	+	ГОТА, ГТТА
6	+	+	-	-	-
7	+	+	-	+	ГОТА, ГДТА
8	+	+	+	-	-
9	+	+	+	+	ГОТА, ГДТА, ГТТА

Примечание: ГОТА – граничный однократно-тангенциальный азеотроп, ГДТА – граничный двукратно-тангенциальный азеотроп, ГТТА – граничный трехкратно-тангенциальный азеотроп.

Рассмотрим алгоритм получения полной структуры пятикомпонентной системы.

Первый этап. Выбор развертки концентрационного пентатона и определение индексов особых точек относительно развертки.

В зависимости от наличия бинарных, тройных и т.д. азеотропов выбираем развертку концентрационного симплекса. Желательно, чтобы развертка давала максимально возможную информацию о характеристических корнях особых точек. Выявляем сложные особые точки, т.е. точки, индекс которых равен нулю. Далее приводим баланс индексов особых точек относительно выбранной развертки. Сумма индексов особых точек должна быть равна нулю или 2, в зависимости от размерности развертки.

Анализируя развертки, дающие наиболее полную информацию о характеристических

корнях, тип и индекс особых точек, соответствующих бинарным и тройным азеотропам, при переходе к пентатопу будет определен однозначно. Используя методику, представленную в [7], можно определить наличие в системе четырехкомпонентных азеотропов. Относительно граничных тетраэдров для данных особых точек будут однозначно определены знаки трех характеристических корней. Чтобы определить знак четвертого корня, можно воспользоваться экспресс-методикой, подробно описанной в [7, 15], согласно которой путем добавления сопряженного состава к составу четырехкомпонентного азеотропа можно будет определить характер изменения температуры. В табл. 3 представлены возможные преобразования типа четырехкомпонентного азеотропа при переходе к концентрационному пентатопу.

Таблица 3. Тип и индекс четырехкомпонентного азеотропа при переходе к концентрационному пентатопу

№	Развертка			Соотношение температур*	№	Пентатоп		
	Тип	Знаки λ_i	Индекс			Тип	Знаки λ_i	Индекс
1	$N^{неуст}$	- - -	-1	$T_{Az} < T_{сопряж}$	1	N	- - - -	+1
				$T_{Az} > T_{сопряж}$	2	C	- - - +	-1
2	$N^{уст}$	+ + +	+1	$T_{Az} > T_{сопряж}$	3	N^+	+ + + +	+1
				$T_{Az} < T_{сопряж}$	4	C	+ + + -	-1
3	C	- + +	-1	$T_{Az} > T_{сопряж}$	5	C	- + + +	-1
				$T_{Az} < T_{сопряж}$	6	C^+	- - + +	+1
4	C^+	- - +	+1	$T_{Az} > T_{сопряж}$	7	C^+	- - + +	+1
				$T_{Az} < T_{сопряж}$	8	C	- - - +	-1

Примечание: * – соотношение температур кипения четырехкомпонентного азеотропа и сопряженного состава.

Второй этап. Составление баланса индексов особых точек относительно концентрационного пентатона. Определение индекса пятикомпонентного азеотропа при его наличии в системе.

Если сумма индексов особых точек в соответствии с уравнением (4) равна 2, следовательно, в системе отсутствует пятикомпонентный азеотроп. Если сумма равна

нулю, то может реализоваться пятикомпонентный азеотроп с индексом, равным +1. Это может быть устойчивый или неустойчивый узел, или седло второго порядка. Если сумма индексов особых точек равна 4, следовательно, реализуется пятикомпонентный азеотроп с индексом -1. В этом случае это может быть особая точка типа седло первого или третьего порядка.

Третий этап. Определение типа пятикомпонентного азеотропа.

Для этого необходимо рассмотреть сепаратрические гиперповерхности. Размерность данных поверхностей будет равна 3. Каждая поверхность будет характеризоваться своим фазовым портретом. Пересечение сепаратрических поверхностей второй размерности и сепаратрис внутри поверхностей третьей размерности свидетельствует о наличии в системе пятикомпонентного азеотропа. На основании анализа данных поверхностей можно определить тип пятикомпонентного азеотропа. Если на всех поверхностях азеотроп является узловым, следовательно, он будет узлом. Если хотя бы на одной из поверхностей он представлен седлом, следовательно, таковым будет его тип и относительного пентатопа.

Возможные варианты:

- Если характеристические корни относительно одной поверхности выражены как $-\lambda_1, -\lambda_2, -\lambda_3$, относительно другой $-\lambda_1, -\lambda_2, -\lambda_4$ (или наоборот, все корни положительны), следовательно, реализуется особая точка типа узел. Общими являются корни $-\lambda_1, -\lambda_2$, следовательно, пятикомпонентный азеотроп характеризуется набором корней: $-\lambda_1, -\lambda_2, -\lambda_3, -\lambda_4$.

- Если относительно одной поверхности реализуется $-\lambda_1, -\lambda_2, -\lambda_3$, относительно другой $-\lambda_1, -\lambda_2, +\lambda_4$, реализуется седло первого порядка C_5^+ , с набором корней $-\lambda_1, -\lambda_2, -\lambda_3, +\lambda_4$.

- Если относительно одной поверхности реализуется $-\lambda_1, -\lambda_2, +\lambda_3$, относительно другой $-\lambda_1, +\lambda_3, +\lambda_4$, реализуется седло второго порядка C_5^+ ($-\lambda_1, -\lambda_2, +\lambda_3, +\lambda_4$).

- Если относительно одной поверхности реализуется $-\lambda_1, +\lambda_2, +\lambda_3$, относительно другой $-\lambda_1, +\lambda_2, +\lambda_4$, реализуется седло третьего порядка C_5^- ($-\lambda_1, +\lambda_2, +\lambda_3, +\lambda_4$).

Третий этап дает возможность установить тип особой точки, соответствующей пятикомпонентному азеотропу или подтверждает его отсутствие.

Рассмотрим один теоретический пример со сложной структурой диаграммы фазового равновесия.

Модельная система $i-j-k-l-m$

Допустим, система характеризуется наличием 10 бинарных, 10 тройных азеотропов и одинаковой разверткой для всех четырехкомпонентных составляющих (рис. 2).

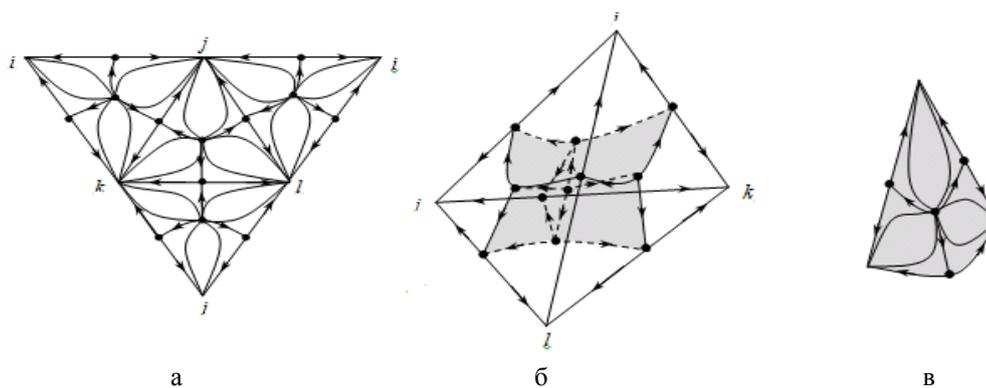


Рис. 2. Структура развертки (а) и концентрационного симплекса (б), а также сепаратрических поверхностей (в) четырехкомпонентных составляющих.

Предположим, что при переходе от развертки к тетраэдру экспресс методом было установлено, что при добавлении сопряженного состава ко всем тройным азеотропам температура кипения уменьшалась. Следовательно, тройные азеотропы в тетраэдре представляют собой особые точки типа «седло» с индексом +1

(табл. 4). Сумма индексов граничных особых точек относительно тетраэдра равна +2. Следовательно, в системе имеются четырехкомпонентные азеотропы с индексом, равным -1. Анализ сепаратрических поверхностей (рис. 2, в), позволил определить его тип – неустойчивый узел.

Таблица 4. Типы и индексы граничных особых точек относительно разверток и полных симплексов четырехкомпонентных составляющих

Особая точка		i	j	k	l	ij	ik	il	jk	jl	kl	ijk	ijl	ikl	jkl	Σ
Разверт.	Тип	N^y	N^y	N^y	N^y	C	C	C	C	C	C	N^H	N^H	N^H	N^H	-
	i	+1	+1	+1	+1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	+1	+1	+1	+1	2
Тетраэдр	Тип	N^+	N^+	N^+	N^+	C	C	C	C	-						
	i	+1	+1	+1	+1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	+1	+1	+1	+1	2

Проведем анализ типов и индексов особых точек относительно развертки пентатопа и его полной структуры. Относительно развертки

знак индекса особой точки будет определяться знаком произведения трех характеристических корней, а относительно пентатопа – четырех.

Для бинарных и тройных азеотропов имеющиеся развертки позволяют получить информацию о всех характеристических корнях. В случае определения индекса особых точек, соответствующих четырехкомпонентным азеотропам, относительно пентатопа, мы также воспользуемся экспресс-методом [15]. Предположим, при добавлении сопряженного состава здесь также будет наблюдаться понижение температуры кипения, т.е. для всех четырех-

компонентных азеотропов четвертый характеристический корень будет больше нуля. Следовательно, последние в пентатопе будут представлены «седлами» (табл. 5).

Сумма индексов особых точек относительно пентатопа равна нулю. Значит, в системе имеется пятикомпонентный азеотроп со знаком +1. То есть это может быть или неустойчивый узел, или седло второго порядка.

Таблица 5. Типы и индексы граничных особых точек относительно развертки и концентрационного пентатопа

Особая точка	Развертка		Пентатоп	
	Тип	<i>i</i>	Тип	<i>i</i>
<i>i</i>	N^y	+1	N^+	+1
<i>j</i>	N^y	+1	N^+	+1
<i>k</i>	N^y	+1	N^+	+1
<i>l</i>	N^y	+1	N^+	+1
<i>m</i>	N^y	+1	N^+	+1
<i>ij</i>	<i>C</i>	-1	<i>C</i>	-1
<i>ik</i>	<i>C</i>	-1	<i>C</i>	-1
<i>il</i>	<i>C</i>	-1	<i>C</i>	-1
<i>im</i>	<i>C</i>	-1	<i>C</i>	-1
<i>jk</i>	<i>C</i>	-1	<i>C</i>	-1
<i>jl</i>	<i>C</i>	-1	<i>C</i>	-1
<i>jm</i>	<i>C</i>	-1	<i>C</i>	-1
<i>kl</i>	<i>C</i>	-1	<i>C</i>	-1
<i>km</i>	<i>C</i>	-1	<i>C</i>	-1
<i>lm</i>	<i>C</i>	-1	<i>C</i>	-1
<i>ijk</i>	<i>C</i>	+1	<i>C</i>	+1
<i>ijl</i>	<i>C</i>	+1	<i>C</i>	+1
<i>ijm</i>	<i>C</i>	+1	<i>C</i>	+1
<i>ikl</i>	<i>C</i>	+1	<i>C</i>	+1
<i>ikm</i>	<i>C</i>	+1	<i>C</i>	+1
<i>ilm</i>	<i>C</i>	+1	<i>C</i>	+1
<i>jkl</i>	<i>C</i>	+1	<i>C</i>	+1
<i>jkm</i>	<i>C</i>	+1	<i>C</i>	+1
<i>jlm</i>	<i>C</i>	+1	<i>C</i>	+1
<i>klm</i>	<i>C</i>	+1	<i>C</i>	+1
<i>ijkl</i>	N^H	-1	<i>C</i>	-1
<i>ijkm</i>	N^H	-1	<i>C</i>	-1
<i>iklm</i>	N^H	-1	<i>C</i>	-1
<i>jklm</i>	N^H	-1	<i>C</i>	-1
<i>ijlm</i>	N^H	-1	<i>C</i>	-1
Σ	-	0	-	0

Чтобы определить тип азеотропа, необходимо провести анализ сепаратрических поверхностей. В данном случае сепаратрические поверхности опираются на точки бинарных, тройных и четырехкомпонентных азеотропов (сепаратрические поверхности третьей размерности). Таких поверхностей будет пять, и они будут характе-

ризоваться одинаковой структурой (рис. 3). Таким образом, тип пятикомпонентного азеотропа однозначно определен – это неустойчивый узел. В данной системе этот азеотроп мог появиться через стадию граничного однократно-тангенциального азеотропа.

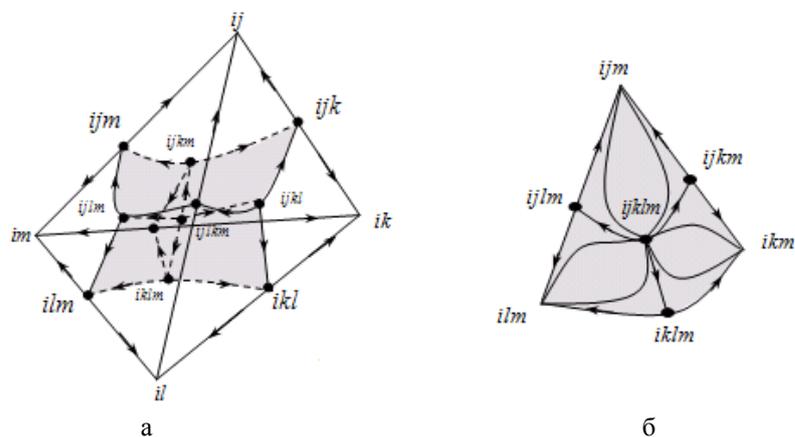


Рис. 3. Структура трехмерных (а) и двумерных (б) сепаратрических поверхностей для системы с пятикомпонентным азеотропом.

Теперь предположим, что экспресс-метод выявил, что при добавлении сопряженного состава изменили свой тип только четыре из пяти четырехкомпонентных азеотропа (стали седлами третьего порядка с индексом -1), а один (iklm) – сохранил, т.е. остался неустойчивым узлом, с индексом +1. Сумма индексов гранич-

ных особых точек будет равна двум. Значит, в системе пятикомпонентный азеотроп отсутствует. В этом случае структура сепаратрических поверхностей, трех- и двумерных, будет выглядеть несколько иначе (рис. 4), что также подтверждает отсутствие в системе пятикомпонентного азеотропа.

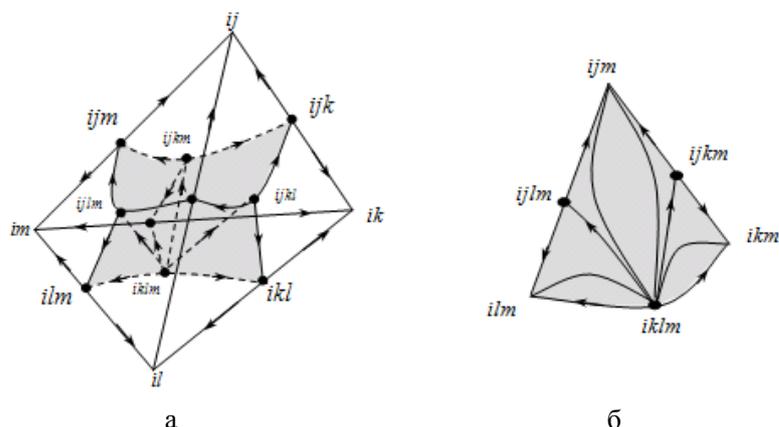


Рис. 4. Структура трехмерных (а) и двумерных (б) сепаратрических поверхностей для системы без пятикомпонентного азеотропа.

На рис. 5–7 представлены развертки и тетраэдры, соответствующие четырехкомпонентным составляющим.

Практическая часть

Рассмотрим алгоритм на примере реальной системы.

Система ацетон (А) – метанол (М) – метилацетат (МА) – этилацетат (ЭА) – вода (В). Исследование фазового равновесия проводили с использованием уравнения NRTL. Составы азеотропов и ошибки их описания приведены в табл. 6. В данной системе отсутствуют тройные азеотропы. Информация о наличии в системе четырех- и пятикомпонентного азеотропа отсутствует. Поэтому был проведен анализ разверток и концентрационных

симплексов четырех- и пятикомпонентной систем.

Таблица 6. Сравнение азеотропных данных для системы А – М – МА – ЭА - В

Азеотроп	X_1^D , мол. доли	T^D , С	X_1^P , мол. доли	T^P , С
А–М	0.776	55.5	0.777	55.24
А–МА	0.544	55.8	0.578	55.6
М–МА	0.332	53.8	0.332	53.62
М–ЭА	0.710	62.2- 62.4	0.704	62.25
МА–В	0.970	56.4- 56.5	0.988	56.9
ЭА–В	0.690	70.5	0.673	71.61

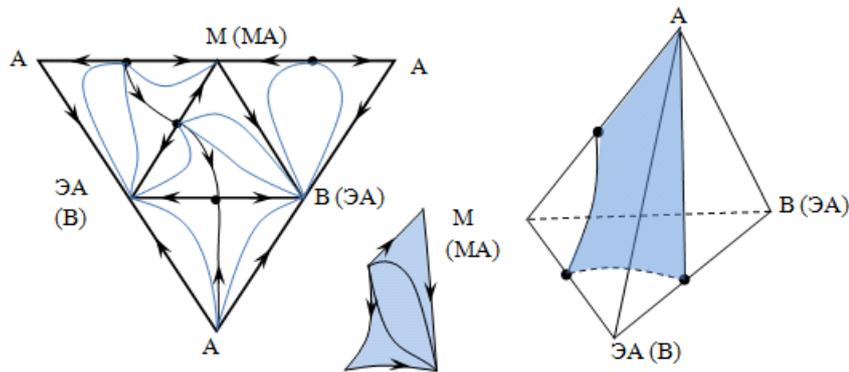


Рис. 5. Развертка тетраэдра, концентрационный тетраэдр и структура сепаратрической поверхности для четырехкомпонентных систем ацетон – метанол – этилацетат – вода и ацетон – метилацетат – этилацетат – вода.

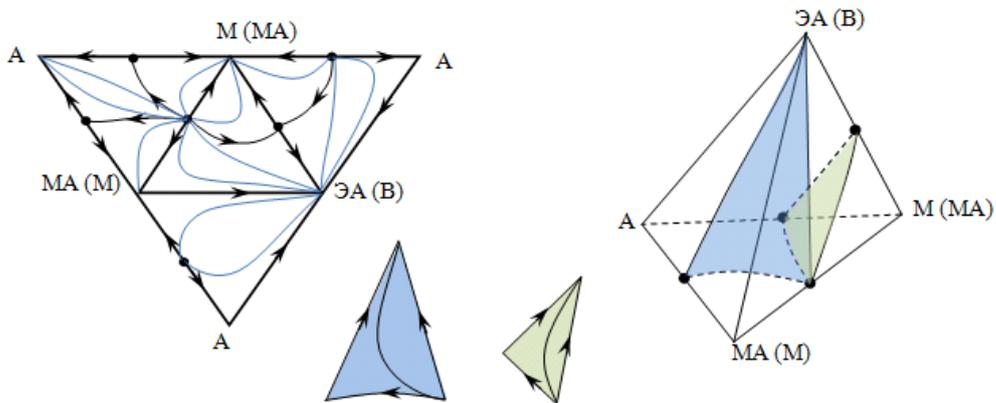


Рис. 6. Развертка тетраэдра, концентрационный тетраэдр и структура сепаратрической поверхности для четырехкомпонентных систем ацетон – метанол – метилацетат – этилацетат и ацетон – метанол – метилацетат – вода.

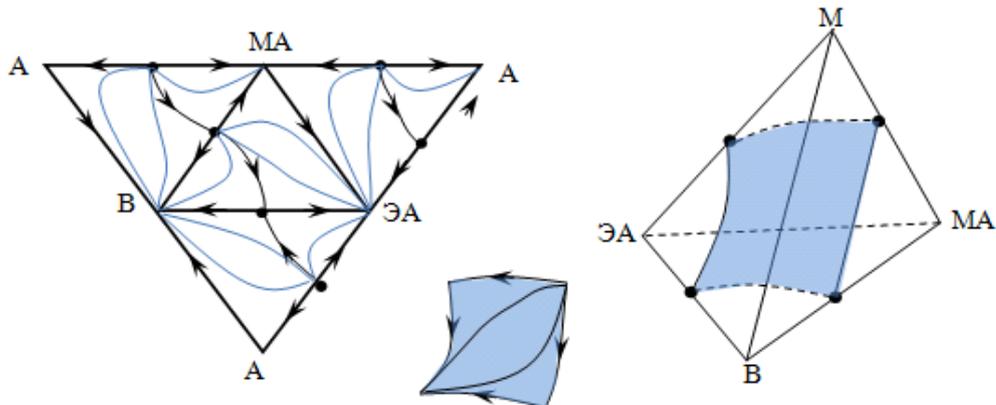


Рис. 7. Развертка тетраэдра, концентрационный тетраэдр и структура сепаратрической поверхности четырехкомпонентной системы метанол – метилацетат – этилацетат – вода.

Составив баланс индексов особых точек относительно разверток и тетраэдров, можно убедиться в отсутствии в вышеперечисленных составляющих четырехкомпонентных азеотропов (табл. 7).

Диаграммы, представленные на рис. 5–7, позволяют получить полную информацию о характеристических корнях всех особых точек: чистых компонентов и бинарных азеотропов

(табл. 8). Сумма индексов особых точек относительно пентатопа равна двум, следовательно, пятикомпонентный азеотроп в данной системе отсутствует.

На примере реальных и модельных систем в настоящей работе рассмотрены случаи 3, 8, 9 из табл. 2. Аналогичным образом можно рассмотреть и другие.

Таблица 7. Типы и индексы особых точек, представленных на развертке тетраэдра и в самом тетраэдре четырехкомпонентных составляющих пентатопа

Особ. точка	А-М-МА-ЭА		А-М-МА-В		А-М-ЭА-В		А-МА-ЭА-В		М-МА-ЭА-В											
	Разв-ка	Тетр-р																		
	Тип	i																		
А	CN	0	--	--	--	--														
М	N ^p	+1	N ^r	+1	CN	0	CN	0	CN	0	--	--	CN	0	CN	0				
МА	CN	0	CN	0	N ^p	+1	N ^r	+1	--	--	--	--	CN	0	CN	0				
ЭА	N ^p	+1	N ^r	+1	--	--	--	--	N ^p	+1	N ^r	+1	N ^p	+1	N ^r	+1				
В	--	--	--	--	N ^p	+1	N ^r	+1	N ^p	+1	N ^r	+1	N ^p	+1	N ^r	+1				
А-М	CN	0	CN	0	CN	0	CN	0	N ^r	+1	N ^r	-1	--	--	--	--				
А-МА	CN	0	CN	0	CN	0	CN	0	--	--	--	--	N ^r	+1	N ^r	-1				
М-МА	N ^p	+1	N ^r	-1	N ^p	+1	N ^r	-1	--	--	--	--	--	--	N ^p	+1	N ^r	-1		
М-ЭА	C	-1	C	-1	--	--	--	--	CN	0	CN	0	--	--	CN	0	CN	0		
МА-В	--	--	--	--	C	-1	C	-1	--	--	--	--	CN	0	CN	0	CN	0		
ЭА-В	--	--	--	--	--	--	--	--	C	-1	C	-1	C	-1	C	-1	C	-1		
	Σ	2	Σ	0	Σ	2	Σ	0	Σ	2	Σ	0	Σ	2	Σ	0	Σ	2	Σ	0

Таблица 8. Типы и индексы особых точек относительно развертки пентатопа и его полной структуры

Особая точка		А	М	МА	ЭА	В	А-М	А-МА	М-МА	М-ЭА	МА-В	ЭА-В	Σ
Развертка	Тип	CN	CN	CN	N ^y	N ^y	CN	CN	N ^m	CN	CN	C	--
	i	0	0	0	+1	+1	0	0	-1	0	0	-1	0
Пентатоп	Тип	CN	CN	CN	N ^y	N ^y	CN	CN	N ^m	CN	CN	C	--
	i	0	0	0	+1	+1	0	0	+1	0	0	-1	2

Заключение

Без знания полной структуры диаграммы парожидкостного равновесия невозможно предложить оптимальную схему ее разделения. Представленный в статье алгоритм позволяет изучать структуру пятикомпонентных систем с фазовой диаграммой любой сложности (рассматривается только моноазетропия) и может быть использован для создания программных комплексов по исследованию фазовых диаграмм многокомпонентных систем.

ОБОЗНАЧЕНИЯ:

Az – азеотроп; С – число простых особых точек типа «седло» диаграммы дистилляционных линий; С_i – седло i порядка; С+С- – сложная особая точка типа положительно-отрицательное седло; CN – сложная особая точка типа седлоузел; i – индекс Пуанкаре особой точки; N – число простых особых точек типа «узел» диаграммы дистилляционных линий; n – число компонентов в системе; Т – температура; λ – характеристический корень матрицы коэффициентов линейного приближения системы нелинейных дифференциальных уравнений процесса открытого равновесного испарения; ГОТА – граничный однократно-тангенциальный азеотроп; ГДТА – граничный двукратно-тангенциальный азеотроп; ГТТА – граничный трехкратно-тангенциальный азеотроп.

ИНДЕКСЫ:

-/+ знак индекса Пуанкаре особой точки; Г – принадлежность точки граничному пространству диаграммы.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Серафимов Л.А. Теоретические принципы построения технологических схем ректификации неидеальных многокомпонентных смесей: дисс...докт. техн. наук. М.: МИТХТ им. М.В. Ломоносова, 1968. 383 с.
2. Свентославский В.В. Азеотропия и полиазетропия. М.: Химия, 1968. 244 с.
3. Serafimov L.A., Zharov V.T., Timofeev V.S. Rectification of multicomponent mixtures. I. Topological analysis of liquid-vapor phase equilibrium diagrams // Acta Chimica Academiae Scientiarum Hungaricae. 1971. V. 69. P. 383–396.
4. Serafimov L.A., Zharov V.T., Timofeev V.S. Rectification of multicomponent mixtures. II. Local and general characteristics of the trajectories of rectification processes at finite reflux ratio // Acta Chimica Academiae Scientiarum Hungaricae. 1973. V. 75. P. 193–211.
5. Серафимов Л.А., Фролова А.В., Медведев Д.А., Семин Г.А. Синтез фазовых портретов диаграмм четырехкомпонентных смесей. Определение знака индекса особой точки, соответствующей четырехкомпонентному азеотропу // Вестник МИТХТ. 2011. Т. 6. № 2. С. 104–111.
6. Серафимов Л.А., Фролова А.В., Медведев Д.А., Семин Г.А. Синтез фазовых портретов диаграмм четырехкомпонентных смесей. Определение типа четырехкомпонентного азеотропа и цепи возможных структур // Вестник МИТХТ. 2011. Т. 6. № 3. С. 55–60.

7. Серафимов Л.А., Фролкова А.В., Медведев Д.А., Семин Г.А. Определение структуры диаграммы четырехкомпонентной смеси на основе ее развертки // Теор. основы хим. технологии. 2012. Т. 46. № 2. С. 154–161.
8. Серафимов Л.А., Фролкова А.В., Семин Г.А. Конфигурация концентрационных симплексов многокомпонентных систем // Вестник МИТХТ. 2013. Т. 8 № 4. С. 51–56.
9. Серафимов Л.А., Бабич С.В. Новые формы правил азеотропии // Теор. основы хим. технологии. 1996. Т. 30. № 2. С. 140–150.
10. Серафимов Л.А., Фролкова А.В. Закон алгебраической суммы стационарных точек диаграмм фазового равновесия жидкость-пар многокомпонентных смесей // Теор. основы хим. технологии. 2013. Т. 47. № 6. С. 680–689.
11. Серафимов Л.А. Правило азеотропии и классификация многокомпонентных смесей. IV. Основные уравнения расчета диаграмм фазового равновесия жидкость – пар в четырехкомпонентных смесях // Журн. физ. химии. 1969. Т. 43. С. 621–624.
12. Серафимов Л.А. Правило азеотропии и классификация многокомпонентных смесей. V. Анализ диаграмм фазового равновесия жидкость-пар четырехкомпонентных смесей // Журн. физ. химии. 1969. Т. 43. № 5. С. 1343–1362.
13. Красносельский М.А., Забрейко П.П. Геометрические методы нелинейного анализа. М.: Наука, 1975. 511 с.
14. Фролкова А.К., Серафимов Л.А., Фролкова А.В., Шаронова Е.А. Топологический анализ диаграмм расслаивания многокомпонентных систем с бинадальными многообразиями закрытого типа // Теор. основы хим. технологии. 2012. Т. 46. № 1. С. 49–55.
15. Жаров В.Т., Серафимов Л.А. Физико-химические основы дистилляции и ректификации. Л.: Химия, 1975. 240 с.

DETERMINATION OF VAPOUR–LIQUID EQUILIBRIA DIAGRAM STRUCTURE OF FIVE-COMPONENT MONOAZEOTROPIC SYSTEM

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

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

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

In this paper algorithm of determination of vapour-liquid equilibria diagram structure for five-component system with and without five-component azeotrope was described. This algorithm allows determining existence, sign of Poincare index and type of five-component azeotrope using principle of azeotropy. One model and one real (acetone–methanol–methyl acetate–ethyl acetate–water) system was analyzed with this algorithm.

Keywords: *phase equilibrium diagram, concentration simplex, five-component system, pentatope, open distillation lines diagram, Poincare index.*

ИЗМЕНЕНИЕ ГРАНУЛОМЕТРИЧЕСКОГО СОСТАВА ПРОДУКТА, ДОГРАНУЛИРУЕМОГО ОКАТЫВАНИЕМ ПО ТЕХНОЛОГИИ «FATTENING»

Ю.А. Таран, ассистент, Р.В. Морозов, аспирант

А.В. Таран, старший научный сотрудник, А.Л. Таран*, заведующий кафедрой

кафедра Процессов и аппаратов химической технологии им. Н.И. Гельперина

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

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

В статье разработана методика расчета гранулометрического состава в процессе догранулирования исходного ретурта окатыванием по технологии «fattening» порошками (со связующим или без) в различных устройствах, включая тарельчатые грануляторы. Знание распределения частиц по размерам очень важно для расчета процесса и планирования производства гранулированных продуктов, таких как удобрения, сера, щелочи и многие другие. Приведены различные варианты решения задачи для непрерывного и периодического (переходного) процесса. Составлена блок-схема решения задачи, а также приведено сравнение результатов с предложенными методиками расчета и экспериментом. Результаты расчета, полученные по моделям, представлены в виде серий графических зависимостей.

Ключевые слова: гранулирование, гранулы, гранулометрический состав.

Fattening – процесс послойного нанесения исходного продукта с иными или без компонентами (компонентом) на поверхность гранул внешнего ретурта, реализуемый по технологии окатывания. Наносимый состав может быть в форме расплава, раствора, суспензии, эмульсии, порошка, применяемого с использованием связующего или без него, в аппаратах барабанного, тарельчатого, реже другого типа [1–7]. Технология использовалась нами для решения различных задач: придания поверхности требуемых свойств перед последующим капсулированием, упрочнения гранул, введения добавок, создания многослойных гранул с управляемым выделением компонентов, для укрупнения грансостава и других [1, 5]. Во всех случаях важно знать динамику изменения грансостава.

Для проведения окатывания с практической точки зрения целесообразно использовать аппараты барабанного или тарельчатого типа [1, 5–7]. Первые – предпочтительны и экономически оправданы при производительности порядка 30 т/ч., вторые при производительности примерно 10 т/ч. Однако использование тарельчатых грануляторов позволяет получить более высокое качество покрытия и обеспечить практически безретурный процесс, благодаря сегрегирующему действию тарелки [1, 5, 6]. Процесс может эффективно проводиться как в периодическом, так и в непрерывном режиме [1, 5–7].

Уравнение материального баланса по целевому компоненту для периодического и выхода «на режим» (переходный, неустановившийся процесс) для непрерывного процессов догранулирования может быть записано в виде [4]:

$$\frac{dM}{d\tau} = G_2 - G_{2n} + G_{pn}a_n = G_2(1 + \lambda) - \frac{M}{\tau}, \quad (1)$$

где G_2 , G_{2n} , G_{pn} – массовые расходы исходных гранул, гранулированного продукта и суспензии догранулирующего порошка соответственно, кг/ч; a_n – концентрация догранулирующей смеси; $\lambda = \frac{G_{pn}a_n}{G_2}$ – степень догранулирования

исходного ретурта; $M = G_{2n} \cdot \bar{\tau}$ – масса всех компонентов в аппарате, кг; $\bar{\tau} = M / G_{2n}$ – среднее время пребывания гранул в аппарате, ч.

Изменение текущей массы $M(m)$ для гранул массой m во времени τ в аппарате равно:

$$\frac{\partial M(m)}{\partial \tau} = M_2(m) - M_{2n}(m) + \Delta_+ M(m) - \Delta_- M(m), \quad (2)$$

где $M_r(m) = G_r F_r(m)$ – массовый расход гранул массой от 0 до m , поступающих в аппарат с исходным ретуром; $F_r(m)$ – функция распределения по массе гранул исходного ретурта; $M_{rn}(m) = G_{rn} F_{rn}(m)$ – массовый расход гранул массой от 0 до m , ушедший из аппарата с догранулированным ретуром (продуктом); $F_{rn}(m)$ – функция распределения по массе гранул продукта на выходе;

$$\Delta_+ M(m) = M \int_0^m \bar{v}(m') \frac{dF(m')}{dm'} dm' - \text{массовый расход}$$

прироста массы гранул массой от 0 до m за счет их роста при догранулировании с безразмерной скоростью роста массы гранул

$$\bar{v}(m') = \frac{1}{m'} \frac{dm'}{d\tau} [c]^{-1}; \frac{dF(m')}{dm'} = f(m') - \text{текущая}$$

плотность распределения по массе (m') гранул продукта в ходе догранулирования;

$$\Delta_- M(m) = M \bar{v}(m) \frac{dF(m)}{dm} m - \text{массовый расход}$$

гранул, масса которых в результате роста стала

больше (m) и они «выбыли» из пространства масс, принадлежащего интервалу $0-m$; $\frac{dF(m)}{dm} = f(m)$ – искомая плотность распределения по массе (m) гранул продукта в ходе догранулирования.

После подстановки приведенных соотношений в уравнение (2) получим:

$$\frac{\partial}{\partial \tau} [M \cdot F(m)] = G_2 F_2(m) - G_{2n} F_{2n}(m) + M \int_0^{m-} \bar{v}(m') \frac{dF(m')}{dm'} dm' - M \bar{v}(m) \frac{dF(m)}{dm} m. \quad (3)$$

или:

$$M \frac{\partial F(m)}{\partial \tau} + F(m) \frac{\partial M}{\partial \tau} = M \frac{\partial F(m)}{\partial \tau} + F(m)(G_2 + G_{pn} a_n - G_{2n}) = M \frac{\partial F(m)}{\partial \tau} + F(m) \left[G_2(1 + \lambda) - \frac{M}{\tau} \right] = G_2 F_2(m) - G_{2n} F_{2n}(m) + M \int_0^{m-} \bar{v}(m') \frac{dF(m')}{dm'} dm' - M \bar{v}(m) \frac{dF(m)}{dm} m. \quad (4)$$

Преобразуем (4):

$$M \frac{dF(m)}{d\tau} = G_2 F_2(m) - G_2(1 + \lambda)F(m) - G_{2n}(F_{2n}(m) - F(m)) + M \int_0^{m-} \bar{v}(m') \frac{dF(m')}{dm'} dm' - M \bar{v}(m) \frac{dF(m)}{dm} m. \quad (5)$$

Из уравнения (5) получим уравнение для расчета динамики изменения распределений по массе при выходе процесса на стационарный режим:

$$\frac{dF(m)}{d\tau} = \frac{1}{\psi \cdot \tau} F_2(m) - \frac{1}{\psi \cdot \tau} (1 + \lambda)F(m) - \frac{1}{\tau} (F_{2n}(m) - F(m)) + \int_0^{m-} \bar{v}(m') \frac{dF(m')}{dm'} dm' - \bar{v}(m) \frac{dF(m)}{dm} m, \quad (6)$$

где $\psi = G_{2n}/G_n$ – степень догранулирования.

Уравнение (6) можно решать численно:

$$\frac{\Delta F(m)}{\Delta \tau} = \frac{1}{\psi \cdot \tau} F_2(m) - \frac{1}{\psi \cdot \tau} (1 + \lambda)F(m) - \frac{1}{\tau} (F_{2n}(m) - F(m)) + \sum_{j=1}^J \left[\bar{v}(m') \frac{\Delta F(m_j')}{\Delta m_j'} \Delta m_j' \right] - \bar{v}(m) \frac{\Delta F(m_j)}{\Delta m_j} m_j, \quad (7)$$

где Δ – разностный аналог первой производной; $m = \Delta m_j' \cdot J$.

В стационарном случае (после выхода на режим непрерывного процесса) $\frac{dM}{d\tau} = 0$ или

при малой скорости догранулирования, например капсулирование $\frac{dM}{d\tau} \rightarrow 0$, из (1) получаем $G_2(1 + \lambda) = G_{2n}$ и $F_{2n}(m) = F(m)$.

Тогда, так как $\frac{dF(m)}{d\tau} = 0$, распределение гранул по массе, а, следовательно, и по размерам перестает меняться во времени, уравнение (5) принимает вид:

$$\frac{G_{2n}}{1 + \lambda} F_2(m) - G_{2n} F(m) + M \int_0^{m-} \bar{v}(m') \frac{dF(m')}{dm'} dm' - M \bar{v}(m) \frac{dF(m)}{dm} m = 0. \quad (8)$$

$$\frac{1}{(1 + \lambda)\tau} F_2(m) - \frac{1}{\tau} F(m) + \int_0^{m-} \bar{v}(m') \frac{dF(m')}{dm'} dm' - \bar{v}(m) \frac{dF(m)}{dm} m = 0. \quad (9)$$

в конечных разностях:

$$\frac{1}{(1 + \lambda)\tau} F_2(m) - \frac{1}{\tau} F(m) + \sum_{j=1}^J \left[\bar{v}(m') \frac{\Delta F(m_j')}{\Delta m_j'} \Delta m_j' \right] - \bar{v}(m) \frac{\Delta F(m)}{\Delta m_j} m_j = 0, \quad (10)$$

$m = \Delta m_j' \cdot J$

Для всего распределения ($0 < m < \infty$) $F_2(m) \rightarrow 1$; $F(m) \rightarrow 1$; $\frac{dF(m)}{dm} \rightarrow 0$, тогда из (9) получим:

$$-\frac{\lambda}{1 + \lambda} \cdot \frac{1}{\tau} + \int_0^{\infty-} \bar{v}(m') f(m') dm' = 0. \quad (11)$$

Разностный аналог этого уравнения:

$$-\frac{\lambda}{1 + \lambda} \frac{1}{\tau} + \sum_{j=1}^J \bar{v}(m') \frac{\Delta F(m)}{\Delta m} \Delta m = 0. \quad (12)$$

Из уравнения (12) для приблизительных оценок можно получить связь между λ и τ , ограничиваясь единственным членом суммы $\sum_{j=1}^J \bar{v}(m) \frac{\Delta F(m)}{\Delta m} \Delta m$. Приближенно получаем:

$$\tau = \left[\frac{\bar{v}(m)(1 + \lambda)}{\lambda} \right]^{-1}. \quad (13)$$

Уравнения (9) и (11) или их разностные аналоги (10) и (12), а для простоты (13), необходимо решать совместно. Из уравнения (9) или (10) находим плотность распределения $f(m)$, а из уравнения (11) или (12), а для простоты (13), – связь τ и λ и, если она не совпадает с заданной, итерационно уточняем плотность распределения $f(m)$, до совпадения с заданным соотношением между τ и λ .

Продифференцируем уравнение (9) по (m). Получим дифференциальное уравнение для расчета плотности распределения на момент выхода процесса догранулирования на стационарное распределение по массе:

$$\frac{1}{(1+\lambda)\tau} f_2(m) - \frac{1}{\tau} f(m) - m \frac{d}{dm} [v(m)f(m)] = 0. \quad (14)$$

Уравнение (14) можно решать численно:

$$\frac{1}{(1+\lambda)\tau} f_2(m) - \frac{1}{\tau} f(m) - m \frac{\Delta[v(m)f(m)]}{\Delta m} = 0. \quad (15)$$

Определим безразмерную скорость роста массы гранулы как:

$$\bar{v}(m') = \frac{1}{m'} \frac{dm'}{d\tau} = \frac{1}{m'^{1/3}} \frac{dm'^{1/3}}{d\tau}.$$

Ранее нами отмечалось [1, 8], что в случае догранулирования порошком, можно считать

$$v_{\bar{v}} = \frac{dr}{d\tau} = const, \quad \text{откуда: } \frac{dm'^{1/3}}{d\tau} \cong K' \frac{dr}{d\tau} = K = const,$$

тогда:

$$\bar{v}(m) = \frac{1}{m^{1/3}} \frac{dm^{1/3}}{d\tau} = \frac{K}{m^{1/3}}. \quad (16)$$

Подставим (16) в (14) и получим:

$$\frac{1}{(1+\lambda)\tau} f_2(m) - \frac{1}{\tau} f(m) - Km \frac{d}{dm} \left(\frac{f(m)}{m^{1/3}} \right) = 0. \quad (17)$$

Для численного решения уравнения (17) можно использовать разностный аналог:

$$\frac{1}{(1+\lambda)\tau} f_2(m) - \frac{1}{\tau} f(m) - K \Delta \left(\frac{f(m)}{m^{1/3}} \right) / \Delta m = 0, \quad (18)$$

а из уравнения баланса по всему распределению (12) $0 \leq m \leq \infty$ с подстановкой в него (18) имеем:

$$-\frac{\lambda}{1+\lambda} \frac{1}{\tau} + K \int_0^{\infty} \frac{1}{m^{1/3}} f(m') dm' = 0, \quad (19)$$

которое можно решать численно, используя его разностный аналог:

$$-\frac{\lambda}{1+\lambda} \frac{1}{\tau} + K \sum_{j=1}^J \frac{1}{m_j^{1/3}} f(m') \Delta m' = 0. \quad (20)$$

Уравнения (17) и (19) необходимо решать совместно. Из (17) при заданных степени догранулирования и среднем времени пребывания в аппарате получаем плотность распределения массы продукта по массе гранул $f(m)$, а из (19) получаем связь между λ и τ и, если она не совпадает с заданной, итерационно уточняем

плотность распределения $f(m)$ до совпадения задаваемых значений с допустимой погрешностью.

Задача (17)–(19) имеет аналитическое решение [4], для этого она переписывается в виде:

$$\frac{\eta}{1+\lambda} f_2(\mu) - \eta f(\mu) - \mu \frac{d}{d\mu} \left(\frac{f(\mu)}{\mu^{1/3}} \right) = 0. \quad (21)$$

$$-\frac{\lambda\eta}{1+\lambda} + \int_0^{\infty} \frac{1}{(\mu')^{1/3}} f(\mu') d\mu' = 0, \quad (22)$$

где $\mu = m/m_0$ – отклонение текущей массы от

средней, $\eta = \frac{(m_0)^{1/3}}{K} \cdot \frac{1}{\tau}$ – отношение обратной величины средней безразмерной скорости роста массы гранулы к среднему времени пребывания.

Решение в квадратурах задачи (21)–(22) имеет вид [4]:

$$f(\mu) = \frac{\eta(\mu)^{1/3}}{1+\lambda} e^{-3\eta(\mu)^{1/3}} \int_0^{\mu} \frac{f_2(\mu')}{(\mu')^{1/3}} e^{3\eta(\mu')^{1/3}} d\mu'. \quad (23)$$

Или в конечных разностях:

$$f(\mu) = \frac{\eta(\mu)^{1/3}}{1+\lambda} e^{-3\eta(\mu)^{1/3}} \times \sum_{j=1}^J \frac{f_2(\mu_j)^{1/3}}{(\mu_j)^{1/3}} e^{3\eta(\mu_j)^{1/3}} \Delta\mu_j, \quad (24)$$

где $\mu = J \cdot \Delta\mu_j$.

Описанные задачи мы решали, используя разностные аналоги уравнений (5) или (6), (9), (11), (13), (17)–(19).

Ниже приведена блок-схема алгоритма решения задачи (рис. 1).

Сравнение показателей прочности приллированных и догранулированных гранул дано в таблице [1].

Показатели прочности приллированных и догранулированных гранул

	Приллированные с предложенными [1] добавками	Догранулированные
Селитра аммиачная	15-18 Н/гран.	26-36 Н/гран.
Карбамид	8-10 Н/гран.	26-30 Н/гран.

Результаты расчетов для выхода процесса на стационарный режим представлены на рис. 2, 3.

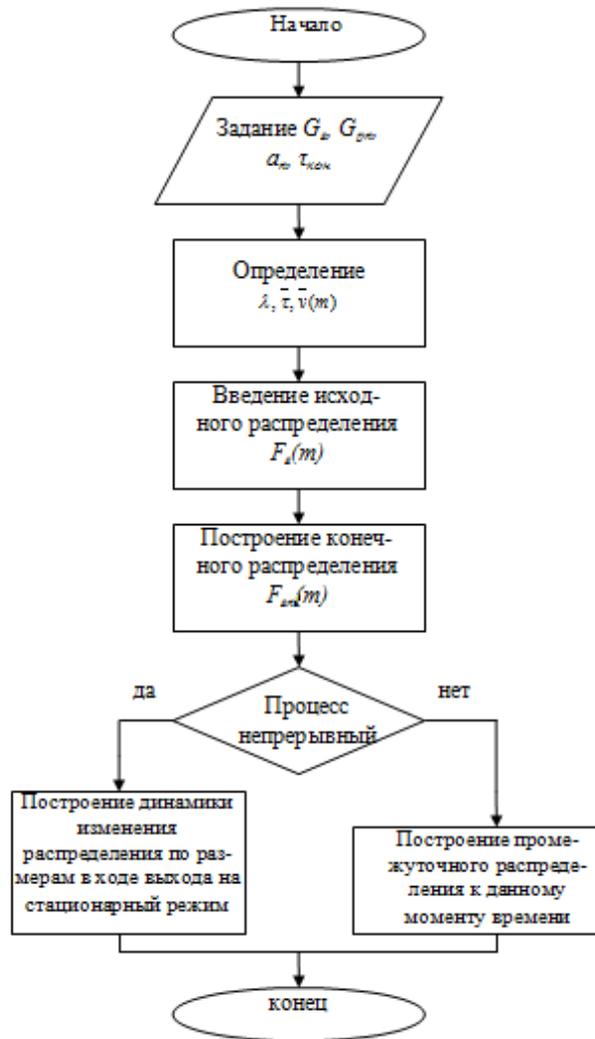


Рис. 1. Блок-схема алгоритма реализации задачи.

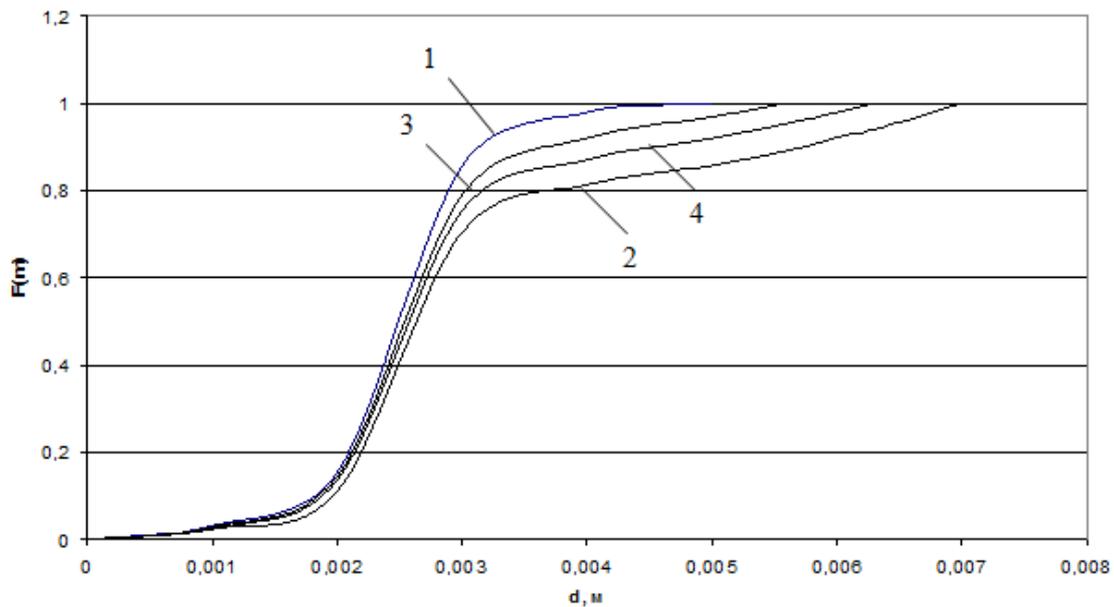


Рис. 2. Кривая распределения гранул аммиачной селитры по размерам при догранулировании окатыванием: 1 – исходное распределение по ГОСТ 2-85; 2 – конечное распределение (время – 1 ч, степень догранулирования 40%); 3, 4 – переходный процесс (время – 20 и 40 мин, соответственно).

Линейная скорость роста гранул $v_n=4 \cdot 10^{-5}$ м/с.

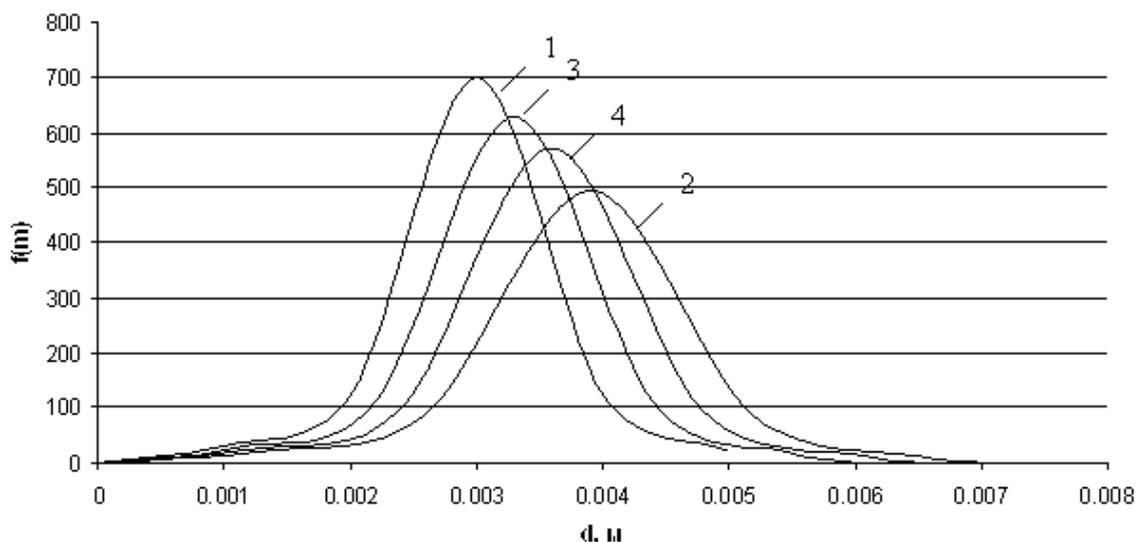


Рис. 3. Плотность распределения гранул аммиачной селитры по размерам при догранулировании окатыванием: 1 – исходное распределение по ГОСТ 2-85; 2 – конечное распределение (время – 1 ч, степень догранулирования 40 %); 3, 4 – переходный процесс (время – 20 и 40 мин, соответственно).
 Линейная скорость роста гранул $v_d=4 \cdot 10^{-5}$ м/с.

На рис. 4 приведено сравнение результатов ранее предложенного расчета по [4] и проведенных нами численных расчетов.

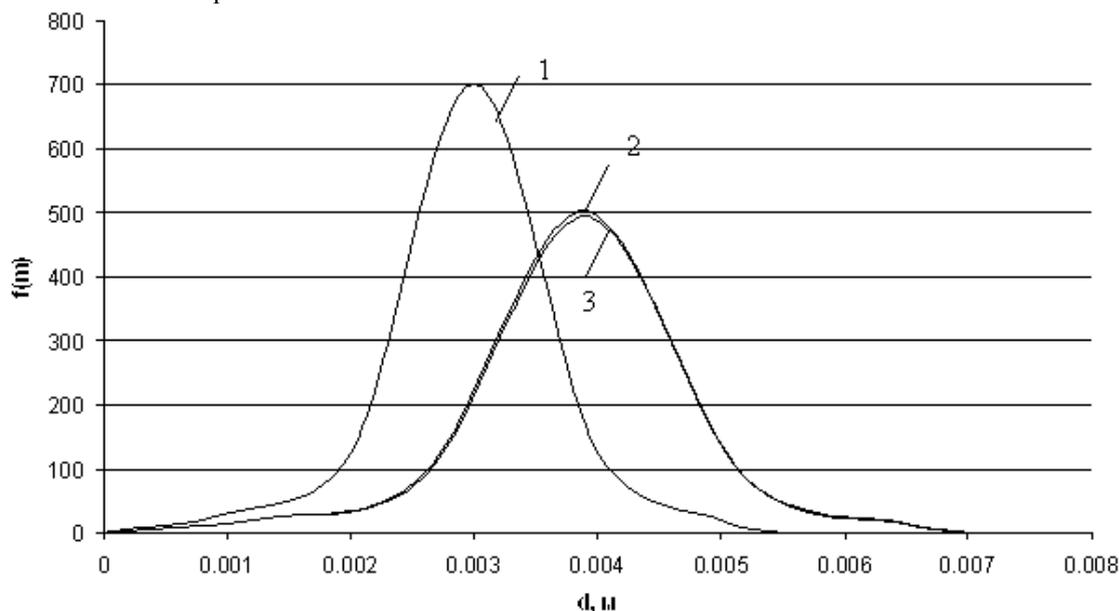


Рис. 4. Сравнение результатов расчетов различными способами: 1 – исходная плотность распределения по ГОСТ 2-85; 2 – конечная плотность распределения по уравнению (24); 3 – конечная плотность распределения для времени процесса – 1 ч, полученная нами численным решением уравнения (15) (разностного аналога уравнения (14)), с учетом (12) (разностного аналога уравнения (11)).
 Линейная скорость роста гранул $v_d=4 \cdot 10^{-5}$ м/с.

Уравнения (12) и (15) или (23) необходимо решать совместно с уравнением (16). Определение скорости роста гранул v_d , закладываемой в (16), было исследовано нами в [1, 8]. В настоящее время нами проводятся аналогичные исследования и для учета разрушения (истирания) гранул (с отрицательной скоростью роста v_d).

На рис. 5 приведено сравнение расчетов по различным предложенным нами формулам (9), (10) и (11), (12); (17), (18) и (19), (20). Можно видеть, что результаты расчетов отличаются незначительно, как для расчетов по рассмотренным формулам, так и по сравнению с предложенным ранее [4] решением (23) и его разностным аналогом (24).

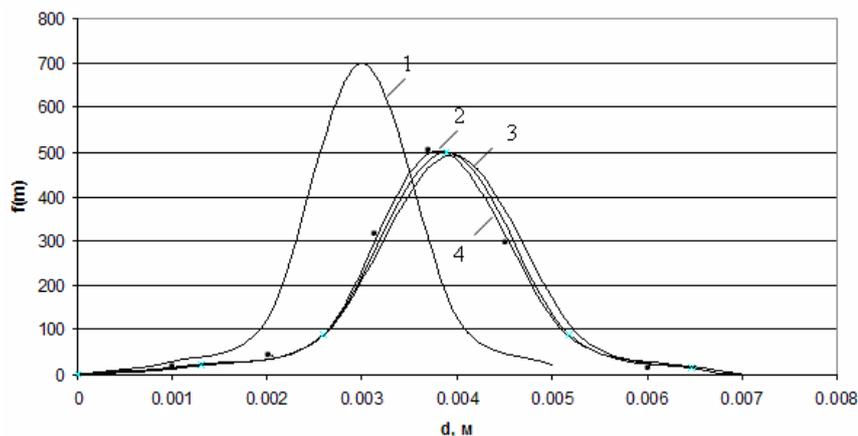


Рис. 5. Сравнение результатов расчетов различными способами: 1 – исходная плотность распределения по ГОСТ 2-85; 2 – конечная плотность распределения по уравнениям (9), (10) для времени процесса – 1 ч; 3 – конечная плотность распределения по уравнениям (17), (18) и (19), (20); точки – эксперимент на опытно-промышленной установке, производительностью 2.5 т/ч. Линейная скорость роста гранул $v_r=4 \cdot 10^{-5}$ м/с.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Таран А.Л. Теория и практика процессов гранулирования расплавов и порошков: дис. ... д-ра техн. наук. М.: МИТХТ, 2001. 487 с.
2. Таран А.Л., Конохова Н.В., Кучинский В.Е., Таран Ю.А., Яковлев Д.С., Кузина Д.А., Титова И.П. Предложения по реконструкции агрегатов производства аммиачной селитры под производство пористой аммиачной селитры и аммиачной селитры с наполнителями // Вестник МИТХТ. 2009. Т. 4. № 6. С. 40–44.
3. Таран А.Л., Конохова Н.В., Кучинский В.Е., Таран Ю.А., Яковлев Д.С., Кузина Д.А. Принципы реконструкции агрегатов производства аммиачной селитры под производство аммиачной селитры с наполнителями и пористой аммиачной селитры // Хим. промышленность сегодня. 2011. № 8. С. 17–22.
4. Муратов О.В., Флисюк О.М., Фролов В.Ф., Бех-Иванов А.Д. Моделирование процесса гранулирования из растворов во взвешенном слое с внешним рециклом // Теор. основы хим. технологии. 2010. Т. 44. № 4. С. 431–434.
5. Таран Ю.А. Разработка и анализ процессов гранулирования расплавов с использованием экологически безопасных энергосберегающих схем: дис. ... канд. техн. наук. М.: МИТХТ, 2011. 254 с.
6. Классен П.В., Гришаев И. Г. Основные процессы технологии минеральных удобрений. М.: Химия, 1990. 304 с.
7. Иванов А.Б., Рустамбеков М.К., Кузнецова В.В. К расчету потоков при гранулировании минеральных удобрений в аппаратах барабанного типа // Теор. основы хим. технологии. 2002. Т. 36. № 6. С. 652–657.
8. Таран А.Л., Морозов Р.В., Таран Ю.А., Таран А.В. О механизме роста и дробления гранул при гранулировании порошкообразных материалов // Сб. Трудов I-ой Всерос. заочной научно-практ. конф. «Новые технологии в промышленности и сельском хозяйстве». Бийск, декабрь 2012. С. 381–384.

CHANGES IN THE GRANULOMETRIC COMPOSITION OF A PRODUCT OVERGRANULATED BY BALLING WITH THE USE OF "FATTENING" TECHNOLOGY

Yu.A. Taran, R.V. Morozov, A.V. Taran, A.L. Taran[@]

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

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

In the paper we present the method of calculating the particle size distribution of the initial granules overgranulated by the "fattening" technology. We have developed a number of different ways for solving the problem for the continuous and periodic (transition) process. Knowing the particle size distribution is very important for calculating and planning the production of granulated products, such as fertilizers and many others. Fattening is a process of overgranulating the initial pellet by the powder (with or without binding) by rolling in different devices, including plate granulators. The calculation results obtained with the use of the models are represented as a series of graphic dependencies. A comparison of the proposed calculation methods with those previously known is also given. A block diagram of the implementation of the algorithm is also presented in the paper.

Keywords: granulation, granules, particle size distribution.

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ЖИДКОФАЗНОГО РАЗЛОЖЕНИЯ H_2O_2 В ПРИСУТСТВИИ ЗАКРЕПЛЕННЫХ НА МЕЗОПОРИСТОМ УГЛЕРОДНОМ НОСИТЕЛЕ ОКСИДОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

А.А. Гордиенко*, аспирант, А.А. Соколова, аспирант,

В.Р. Флид, заведующий кафедрой

кафедра Физической химии им. Я.К. Сыркина МИТХТ им. М.В. Ломоносов,

Москва, 119571 Россия

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

Выявлены кинетические закономерности разложения H_2O_2 в присутствии закрепленных на мезопористом углеродном носителе Сибунит оксидов переходных металлов (Co, Rh, Ni, Pd, Cu и Ag). Катализаторы охарактеризованы методами низкотемпературной (-196°C) физической адсорбции азота и хемосорбции CO при 35°C . Скорость реакции каталитического разложения H_2O_2 при $25-70^\circ\text{C}$ измерена волномерметрическим методом. Установлено, что кинетика разложения H_2O_2 зависит от характера взаимодействия поверхностных активных центров с носителем и стабильности кислородсодержащих поверхностных комплексов. На основании экспериментальных данных по влиянию ДМСО и KCl на кинетику каталитического разложения H_2O_2 оценен возможный вклад радикально-цепного механизма реакции.

Ключевые слова: пероксид водорода, каталитическое разложение H_2O_2 , закрепленные на Сибуните оксиды переходных металлов.

Введение

Изучение механизма реакции жидкофазного разложения пероксида водорода в присутствии твердофазных катализаторов, позволяющее выявить активные в окислении интермедиаты, не утратило своей актуальности [1, 2]. Как отмечалось в предыдущих публикациях [3–5], одним из перспективных сегодня направлений в катализе является селективное жидкофазное окисление органических субстратов пероксидом водорода в присутствии твердофазных катализаторов. Они представляют собой гидрофобные керамические (SiO_2 , TiO_2 и т.д.) [6–9] или углеродные [5, 10, 11] носители с закрепленными на их поверхности переходными металлами (Pd, Ag, Cu, Co и т.д.) и их оксидами. Отмечено [12], что определяющим фактором в реакциях селективного окисления является прочность связи активной формы кислорода с поверхностью катализатора.

Ранее активность катализаторов в реакции жидкофазного разложения H_2O_2 было принято связывать с величиной окислительно-восстановительного потенциала $M^{n+}/M^{(n+1)}$ активного компонента [6]. В настоящее время учитывается вклад в механизм разложения H_2O_2 адсорбционных свойств твердофазных катализаторов [13–21]. Так, на основании квантово-химических расчетов [16], подтвержденных экспериментальными данными [17–21], установлено, что в разложении молекулы H_2O_2 на оксидах переходных металлов (TiO_2 , SiO_2 , ZrO_2 , Al_2O_3 и т.д.) основную роль играет поверхность катализатора, способная адсорбировать пероксид водорода с образованием связанных с катионом переходного металла гидроксильного ($\bullet\text{HO}$) или супероксидного ($\bullet\text{O}_2$) радикалов. Этот факт дает возможность изучить роль таких

интермедиатов в селективном окислении. Систематизация факторов, влияющих на механизм каталитического разложения H_2O_2 , может позволить детализировать подходы для направленного решения этих вопросов.

Цель данной работы – выявление закономерностей влияния природы закрепленных на Сибуните оксидов переходных металлов IB и VIII групп 4 – го и 5 – го периодов таблицы Д.И. Менделеева: Co, Rh, Ni, Pd, Cu, Ag, характеризующихся различными значениями энергии диссоциации связи металл–кислород ($D^\circ_{\text{M-O}}$) и стандартными окислительно-восстановительными потенциалами (E°), на жидкофазное разложение пероксида водорода.

Экспериментальная часть

Реактивы: 30% водный раствор пероксида водорода (марка «о.с.ч.»), диметилсульфоксид (марка «х.ч.»), хлорид калия (марка «х.ч.») (Химмед, Россия). Носитель Сибунит предоставлен Институтом проблем переработки углеводородов, г. Омск.

Закрепленные на Сибуните оксиды переходных металлов: Co, Rh, Ni, Pd, Cu, Ag в количестве 0.43 мкмоль на 1 г катализатора получали по методике пропитки носителя водными растворами солей $PdCl_2$, $NiCl_2$, $CuCl_2$, $RhCl_3$, $AgCl$, $CoCl_2$ с последующей сушкой на воздухе и отмывкой от хлорид-ионов (далее – П–Металл/С) [22–24]. Для проверки влияния связи активного компонента с поверхностью носителя готовили катализатор, полученный методом осаждения из водного раствора $PdCl_2$ палладиевых наночастиц на поверхность Сибунита, впоследствии высушенный и отмытый от хлорид-ионов (далее – О–Pd/С).

Текстурные характеристики образцов: удельную поверхность по БЭТ [25], объем и размер

мезопор (преобладающий диаметр менее 100 нм) [26] определяли с помощью метода низкотемпературной (-196°C) адсорбции азота (ASAP 2020, Micromeritics – ГСИ № 46147-10). Оценку размера и площади поверхности наночастиц оксидов переходных металлов в исследуемых катализаторах определяли по селективной хемосорбции СО при 35°C после предварительной обработки их смесью 10% H₂-Ar при 250°C в течение 2 ч.

Реакцию разложения H₂O₂ на поверхности твердофазных катализаторов изучали при нейтральном pH в диапазоне температур 25–70°C в кинетической области. Критериями выбора кинетической области явились: постоянство удельной каталитической активности ($УКА_0$) – начальная скорость превращения пероксида водорода, отнесенная к загрузке катализатора в г·л⁻¹, и независимость скорости реакции от фракционного состава 140–70 мкм в условиях быстро протекающей реакции (загрузка катализатора 2.5–12.5 г·л⁻¹ и число оборотов мешалки 1000 об·мин⁻¹ при 25 и 70°C). Реакцию проводили в колбе из стекла Пирекс объемом 50 см³, которую помещали в масляную баню с термодатчиком, наблюдая за скоростью выделения O₂ волюмометрическим методом. В стандартном опыте в колбу с предварительно нагретой до заданной температуры дистиллированной водой (20 мл) вносили катализатор (фракция менее 70 мкм, загрузка катализатора 2.5–7.5 г·л⁻¹, выдержан при 180°C 6 ч на воздухе, охлажден в эксикаторе) и после перемешивания с помощью магнитной мешалки в течение 5 мин

добавляли H₂O₂. Начальную концентрацию пероксида варьировали в диапазоне 0.06–0.22 моль·л⁻¹.

Разложение пероксида водорода в условиях ингибирования радикально-цепных реакций проводили в присутствии диметилсульфоксида (ДМСО) или хлорида калия в количестве 35% мол. относительно концентрации H₂O₂.

Результаты и их обсуждение

Согласно классификации ИЮПАК [27], наблюдаемая низкотемпературная (-196°C) изотерма адсорбции азота (рис. 1) на поверхности носителя Сибунит относится к IV-му типу с петлей гистерезиса типа H3. Такой тип изотерм характерен для капиллярной конденсации азота в щелевидных или конусообразных порах [28]. Аналогичные текстурные характеристики наблюдаются и для катализаторов, полученных на его основе (табл. 1). По данным селективной хемосорбции СО при 35°C на поверхности катализаторов, установлено, что нанесение активного компонента в количестве 43 мкмоль·г⁻¹ на поверхность Сибунита способствует формированию высокодисперсных наночастиц, средний размер которых после восстановления составляет 3.7 и 4.8 нм, а их удельная площадь пропорциональна содержанию активного компонента на поверхности катализатора. Таким образом, наблюдаемые закономерности указывают на равномерное распределение активного компонента по поверхности углеродного носителя вследствие его закрепления на функциональных поверхностных группах [23, 24, 29], что минимизирует вклад размерных эффектов.

Таблица 1. Текстурные характеристики углеродного носителя Сибунит (С) и катализаторов на его основе (содержание металла – 43 мкмоль·г⁻¹)

№ обр.	Наименование образца	$A_{БЭТ}$, м ² ·г ⁻¹	$C_{БЭТ}$	$A_{СМ}$, м ² ·г ⁻¹	$D_{МЕ}$, нм	A_M , м ² ·г ⁻¹	d_{Me} , нм
1	С	343	128	306	5.6	-	-
2	О–Pd/С	393	121	428	7.5	0.48	4.8
3	П–Pd/С	342	123	328	5.8	0.48	4.8
4	П–Ni/С	318	123	273	5.3	0.51	3.7
5	П–Co/С	315	128	268	5.6	0.40	4.7
6	П–Cu/С	334	115	310	5.7	0.41	4.8
7	П–Ag/С	316	123	266	5.4	-	-
8	П–Rh/С	339	122	328	5.9	0.45	4.7

О – метод осаждения; П – метод пропитки; $A_{БЭТ}$ – удельная поверхность катализатора по методу БЭТ; $C_{БЭТ}$ – константа уравнения БЭТ; $A_{СМ}$ – удельная поверхность катализатора по сравнительному методу;

$D_{МЕ}$ – средний диаметр мезопор, $D_{МЕ} = \frac{4V_{МЕ}}{A_{БЭТ}}$; A_M – удельная поверхность закрепленного металла;

d_{Me} – средний размер наночастиц закрепленного металла.

На рис. 1 представлены кинетические «концентрация пероксида водорода (С) – время реакции (τ)» и логарифмические зависимости $\ln W = f(\ln C_0)$ и $\ln УКА_0 = f(\ln C_0)$, где W и $УКА_0$ – наблюдаемая текущая скорость реакции (моль·л⁻¹·мин⁻¹) и начальная удельная каталитическая активность (моль·г⁻¹·мин⁻¹), соответственно, в температурном интервале 25–70°C для катализаторов П–

Cu/С и П–Pd/С. Аналогичные кривые получены для других катализаторов. Из их анализа следует, что разложение пероксида водорода на поверхности закрепленного катализатора П–Cu/С во всем температурном диапазоне характеризуется кинетическим порядком (n), близким к первому (рис. 1б). Первый порядок по H₂O₂ также наблюдается в реакции с использованием

катализатора П–Ag/C. Наблюдаемый порядок по H₂O₂ на закрепленном катализаторе П–Pd/C характеризуется дробной величиной (от 0 до 1) при низких температурах и стремится к 1 при высоких температурах (рис. 1б). Подобные закономерности наблюдаются при разложении

H₂O₂ на поверхности закрепленных катализаторов П–Co/C и O–Pd/C. Катализаторы П–Ni/C и П–Rh/C проявляют низкую активность в разложении H₂O₂, наблюдаемый порядок реакции во всем температурном интервале близок к 0.

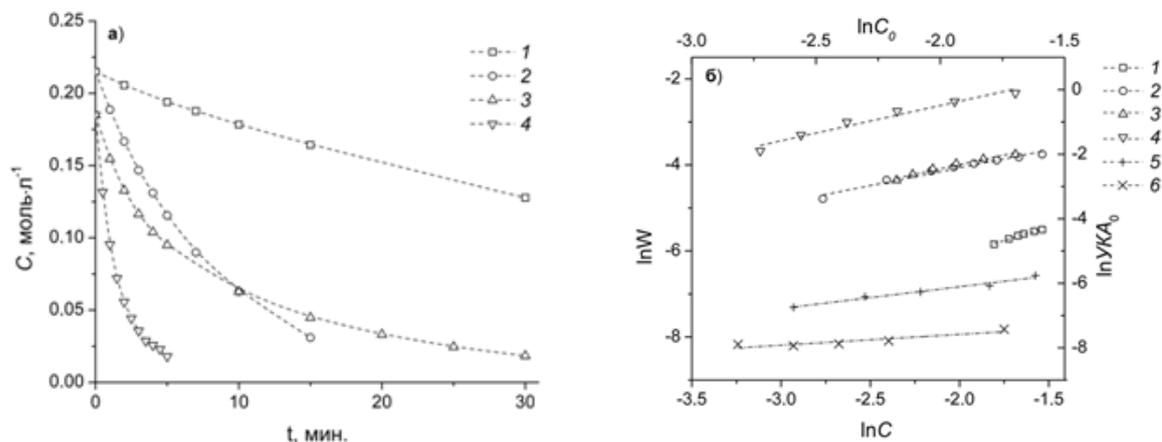


Рис. 1. Кинетические кривые $C=f(t)$ (а) и логарифмические зависимости $\ln W=f(\ln C)$ (б) для П–Pd/C и $C_0=0.22$ моль·л⁻¹: 40°C – $n=1$ (1), 70°C – $n=0.82$ (2); для П–Cu/C и $C_0=0.19$ моль·л⁻¹: 40°C – $n=0.88$ (3), 70°C – $n=0.92$ (4); $\ln UKA_0=f(\ln C_0)$ для П–Cu/C и $C_0=0.08–0.20$ моль·л⁻¹ при 25°C – $n=0.94$ (5); для П–Pd/C и $C_0=0.06–0.18$ моль·л⁻¹ при 25°C – $n=0.47$ (6).

Сопоставление величин TOF_0 (начальная скорость реакции W_0 (моль·мин⁻¹·л⁻¹), отнесенная к суммарному количеству металла (моль М)·л⁻¹) для исследованных катализаторов при низких температурах свидетельствует, что более активные из них (табл. 2, образцы 1 и 2) в отличие от образцов 3–7 имеют целочисленные величины наблюдаемых порядков по H₂O₂. Такие различия могут быть связаны с проявлением адсорбционных взаимодействий поверхностных центров при разложении H₂O₂. Замечено, что палладиевый катализатор, полученный методом осаждения (табл. 2, обр. 4), характеризуется повышенной активностью по сравнению с катализатором, полученным пропиточным методом (табл. 2, обр. 5). Это свидетельствует о влиянии характера взаимодействия носителя с поверхностными центрами на их каталитические свойства.

Таблица 2. Кинетические закономерности каталитического разложения H₂O₂ при 25°C

№ обр.	Наименование образца	Наблюдаемый порядок по H ₂ O ₂ (n)	TOF_0 , мин ⁻¹
1	П–Ag/C	≈ 1	211.7
2	П–Cu/C	≈ 1	73.4
3	П–Co/C		19.1
4	O–Pd/C	0–1	23.6
5	П–Pd/C		14.1
6	П–Rh/C		–
7	П–Ni/C	≥ 0	–

Отмечено, что осаждение активного компонента на носитель приводит к формированию слабых поверхностных взаимодействий, тогда как пропитка из раствора способствует закреплению наночастиц на его поверхности [24].

На рис. 2 приведены температурные зависимости в интервале 25–70°C значений TOF_0 , на основании которых определены величины наблюдаемых энергий активации (E_a) и предэкспоненциального множителя (k_0) реакции разложения H₂O₂ на поверхности исследуемых катализаторов (табл. 3). Из сопоставления этих величин следует, что катализаторы можно разделить на две группы. Наиболее активные среди них (П–Ag/C, П–Cu/C) характеризуются низкими значениями E_a и k_0 (табл. 2, обр. 1, 2) и целочисленными порядками по H₂O₂. Эти металлы имеют высокие значения стандартных электродных потенциалов (E°) и низкую энергию диссоциации связи металл–кислород в соответствующих двухатомных соединениях (D°_{Me-O}) (табл. 4, № 1 и 2, соответственно). Катализатор П–Rh/C, характеризующийся высоким значением E° , малоактивен в разложении H₂O₂, что, вероятно, связано с высоким значением D°_{Me-O} . Таким образом, в ряду изменения скорости каталитического разложения H₂O₂ Ag/C > Cu/C > Rh/C наблюдается антибатная зависимость энергии диссоциации связи металл – кислород D°_{M-O} [30]. Отсутствие каталитической активности у П–Ni/C, вероятно, связано с низкими значениями E° и прочной связью металл–кислород D°_{M-O} (табл. 4, № 4).

Для катализаторов П–Co/C, П–Pd/C и O–Pd/C наблюдаются относительно высокие значения E_a и k_0 (табл. 3, обр. 3 – 5, соответственно). Реакции с участием указанных катализаторов характеризуются наличием дробного порядка по пероксиду водорода, что, по-видимому, указывает на более сложный механизм (табл. 4, № 3 и 5, соответственно).

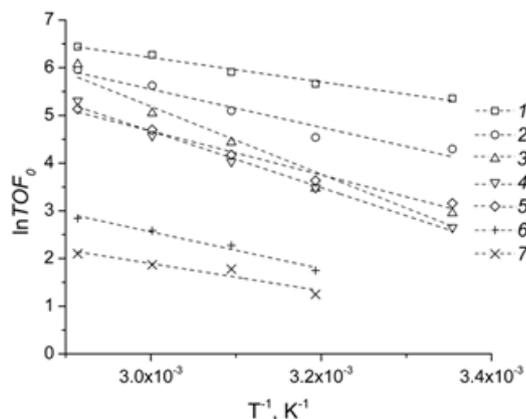


Рис. 2. Логарифмические зависимости величин TOF_0 в температурном интервале 25–70°C для катализаторов П–Ag/C (1), П–Cu/C (2), П–Co/C (3), П–Pd/C (4), О–Pd/C (5), П–Rh/C (6) и П–Ni/C (7).

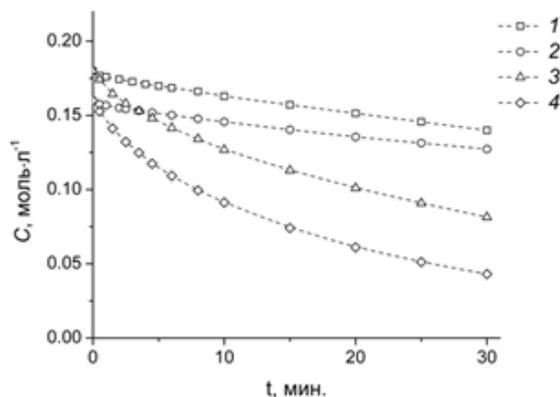


Рис. 3. Кинетические кривые разложения H_2O_2 при 25°C на П–Pd/C в присутствии KCl (1), ДМСО (2) и П–Cu/C в присутствии KCl (3), ДМСО (4). Количество ингибитора 35% мол.

Таблица 3. Величины наблюдаемых энергий активации (E_a) и предэкспоненциальных множителей (k_0) реакции разложения H_2O_2 на поверхности исследуемых катализаторов

№ обр.	Наименование образца	E_a , кДж·моль ⁻¹	k_0 , мин ⁻¹
1	П–Ag/C	21.3	$1.1 \cdot 10^6$
2	П–Cu/C	33.3	$4.2 \cdot 10^7$
3	П–Co/C	59.1	$3.2 \cdot 10^{11}$
4	О–Pd/C	38.2	$1.1 \cdot 10^8$
5	П–Pd/C	49.2	$5.6 \cdot 10^9$
6	П–Rh/C	32.2	$1.4 \cdot 10^6$
7	П–Ni/C	23.8	$3.5 \cdot 10^4$

Таблица 4. Величины стандартных окислительно-восстановительных потенциалов (E°) и энергий диссоциации связи металл–кислород в двухатомных молекулах (D°_{M-O}) [30, 31]

№ п/п	Наименование металла	E°		D°_{M-O} , кДж/моль
		$M^{(n+1)}/M^{n+}$	В	
1	Ag	Ag^+/Ag^0	0.79	239
		Ag^{2+}/Ag^+	1.98	
2	Cu	Cu^+/Cu^0	0.52	265
		Cu^{2+}/Cu^0	0.34	
		Cu^{2+}/Cu^+	0.16	
3	Pd	Pd^{2+}/Pd^0	0.92	281
4	Ni	Ni^{3+}/Ni^0	2.05	357
		Ni^{2+}/Ni^0	-0.25	
5	Co	Co^{3+}/Co^{2+}	1.81	361
		Co^{2+}/Co^0	-0.28	
6	Rh	Rh^{3+}/Rh^0	0.80	377
		Rh^{4+}/Rh^0	1.44	

Таблица 5. Величины начальной наблюдаемой W_0 и нормированной k^{25} скорости реакции разложения H_2O_2 при 25°C в присутствии 35% мол. ингибитора

Катализатор	Без		KCl		ДМСО	
	W_0 , моль·мин ⁻¹ ·л ⁻¹	k^{25} , л·мин ⁻¹ ·(моль М) ⁻¹	W_0 , моль·мин ⁻¹ ·л ⁻¹	k^{25} , л·мин ⁻¹ ·(моль М) ⁻¹	W_0 , моль·мин ⁻¹ ·л ⁻¹	k^{25} , л·мин ⁻¹ ·(моль М) ⁻¹
П–Pd/C	$3.5 \cdot 10^{-3}$	80.8	$2.0 \cdot 10^{-3}$	43.5	$1.7 \cdot 10^{-3}$	45.2
П–Cu/C	$2.4 \cdot 10^{-2}$	369.8	$6.8 \cdot 10^{-3}$	145.8	$8.9 \cdot 10^{-3}$	214.2

Отсутствие подавляющего фактора в реакции разложения H_2O_2 в условиях ингибирования свободных радикалов указывает на незначительный вклад радикальных механизмов и существенную роль природы поверхности катализатора.

Выводы

Совокупностью адсорбционных методов исследования установлены текстурные характеристики активных компонентов катализаторов, представленных закрепленными на мезопористом углеродном носителе Сибуните оксидами

переходных металлов (Co, Rh, Ni, Pd, Cu, Ag).

На основании кинетических исследований установлено, что разложение H_2O_2 протекает на поверхности катализаторов. Вклад радикальных процессов незначителен.

Установлена взаимосвязь носителя с активными центрами катализатора. Показано, что прочность адсорбционных взаимодействий металл–кислород является основополагающим фактором в разложении H_2O_2 на закрепленных на Сибуните оксидах переходных металлов.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Cota H.M., Katan T., Chin M., Schoenweis F.J. Decomposition of dilute hydroge peroxide in alkaline solution // *Nature*. 1964. V. 4951. P. 1281–1289.
2. McKee D.W. Catalytic decomposition of hydrogen peroxide by mettals and alloys of the platinum group // *J. Catalysis*. 1969. V. 14. P. 355–364.
3. Холдеева О.А. Селективное жидкофазное окисление молекулярным кислородом и пероксидом водорода в присутствии катализаторов «ион металла в неорганической матрице»: дис. ... д-ра хим. наук. Новосибирск: ИК СО РАН, 2006. 352 с.
4. Centia G., Misono M. New possibilities and opportunities for basic and applied research on selective oxidation by solid catalysts: an overview // *Catalysis Today*. 1998. V. 41. P. 287–296.
5. Полянская Е.М. Исследование катализаторов на основе наноразмерных углеродных материалов в реакциях глубокого жидкофазного окисления органических субстратов кислородом и пероксидом водорода : автореф. дис. ... канд. хим. наук. Новосибирск: ИК СО РАН, 2011. 20 с.
6. Kitajima N., Fukuzumi S.-I., Ono Y., Formation of superoxide ion during the decomposition of hydrogen peroxide on supported metal oxides // *J. Phys. Chem*. 1978. V. 82. № 13. P. 1505–1509.
7. Voloshin Y., Manganaro J., Lawal A. Kinetics and mechanism of decomposition of hydrogen peroxide over Pd/SiO₂ catalyst // *Ind. & Eng. Chem. Res*. 2008. V. 47. P. 8119–8125.
8. Choudhary V.R., Samanta C., Jana P. Decomposition and/or hydrogenation of hydrogen peroxide over Pd/Al₂O₃ catalyst in aqueous medium: Factors affecting the rate of H₂O₂ destruction in presence of hydrogen // *Appl. Catal. A: General*. 2007. V. 332. P. 70–78.
9. Ono Y., Matsumura T., Kitajima N., Fukurumi S.-I. Formation of superoxide ion during the decomposition of hydrogen peroxide on supported metals // *J. Phys. Chem*. 1977. V. 81. № 13. P. 1307–1311.
10. Choudhary V.R., Gaikwad A.G. Kinetics of hydrogen peroxide decomposition in aqueous sulfuric acid over palladium/carbon: Effect of acid concentration // *Reaction Kinetics & Catal. Lett*. 2003. V. 80. № 1. P. 27–32.
11. Лапко В.Ф., Герасимюк И.П., Куць В.С., Тарасенко Ю.А. Активационные характеристики процесса разложения H₂O₂ на палладий-углеродных катализаторах // *Журн. физ. химии*. 2010. Т. 84. № 6. С. 1043–1049.
12. Боресков Г.К. Гетерогенный катализ. М.: Наука, 1988. 304 с.
13. Lin S.-S., Gurol M.D. Catalytic decomposition of hydrogen peroxide on iron oxide: Kinetics, mechanism and implications // *Environm. Sci. & Technol*. 1998. V. 32. P. 1417–1423.
14. Lousada C.M., Yang M., Nilsson K., Jonsson M. Catalytic decomposition of hydrogen peroxide on transition metal and lanthanide oxides // *J. Mol. Catal. A: Chem*. 2013. V. 379. P. 178–184.
15. Suh M., Bagus P.S., Pak S., Rosynek M. P., Lunsford J. H. Reactions of hydroxyl radicals on titania, silica, alumina and gold surface // *J. Phys. Chem. B*. 2000. V. 104. P. 2736–2742.
16. Lousada C.M., Johansson A.J., Brick T., Jonsson M. Reactivity of metal oxide clusters with hydrogen peroxide and water – a DFT study evaluating the performance of different exchange-correlation functionals // *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2013. V. 15. P. 5539–5552.
17. Lousada C.M., Johansson A.J., Brick T., Jonsson M. Mechanism of H₂O₂ decomposition on transition metal oxide surfaces // *J. Phys. Chem. C*. 2012. V. 116. P. 9533–9543.
18. Hiroki A., LaVerne J.A. Decomposition of hydrogen peroxide at water-ceramic oxide interfaces // *J. Phys. Chem. B*. 2005. V. 109. P. 3364–3370.
19. Giamello E., Calosso L., Fubini B., Geobaldo F. Evidence of stable hydroxyl radicals and other oxygen radical species generated by interaction of hydrogen peroxide with magnesium oxide // *J. Phys. Chem*. 1993. V. 97. P. 5135–5140.
20. Giamello E., Rumori P., Geobaldo F., Fubini B., Paganini M.C. The interaction between hydrogen peroxide and metal oxides: EPR investigations // *Appl. Magnetic Resonance*. 1996. V. 10. № 1-3. P. 173–192.

21. Anpo M., Che M., Fubini B., Garrone E., Giamello E., Paganini M.C. Generation of superoxide ions at oxide surfaces // *Topics in Catalysis*. 1999. V. 8. P. 189–198.
22. Плаксин Г.В. Пористые углеродные материалы типа Сибунита // *Химия в интересах устойчивого развития*. 2001. № 9. С. 609–620.
23. Taran O., Polyanskaya E., Ogorodnikova O., Kuznetsov V., Parmon V., Besson M., Descorme C. Influence of the morphology and surface chemistry on their catalytic performances in the catalytic wet peroxide oxidation of organic contaminants // *Appl. Catal. A: General*. 2010. V. 387. № 1-2. P. 55–56.
24. Семиколенов В.А. Современные подходы к приготовлению катализаторов «палладий на угле» // *Успехи химии*. 1992. Т. 61. В. 2. С. 320–331.
25. Brunauer S., Emmett P.H., Teller E. Adsorption of gases in multimolecular layers // *J. Amer. Chem. Soc.* 1938. V. 60. P. 309–319.
26. ISO 15901-2 Pore size distribution and porosity of solid materials by mercury porosimetry and gas adsorption – Part 2: Analysis of mesopores and macropores by gas adsorption. ISO: Geneva, 2006. 30 p.
27. Sing K.S.W., Everett D.H., Haul R.A.W., Moscou L., Pierotti R.A., Rouquerol J., Siemieniewska T. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity // *Pure & Appl. Chem.* 1985. V. 57. № 4. P. 603–619.
28. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. М.: Мир, 1984. 306 с. [Gregg S.J., Sing K.S.W. Adsorption, surface area and porosity].
29. Gaillard F., El Hachimi A., Descorme C., Besson M., Joly J.-P., Polyanskaya E.M., Taran O.P., Parmon V.N. Study of oxygen groups at mesoporous carbon surface by a new fast intermittent thermo-desorption technique // *Carbon*. 2011. V. 46. № 6. P. 2062–2073.
30. Гурвич Л.В., Карачевцев Г.В., Кондратьев В.Н., Лебедев Ю.А., Медведев В.А., Потапов В.К., Ходеев Ю.С. Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону. М.: Наука, 1974. 351 с.
31. Bard A.J., Parsons R., Jordan J. Standard potentials in aqueous solution. N.Y.: Marcel Dekker, 1985. 848 p.
32. Lee Y., Lee Ch., Yoon Y. Kinetics and mechanisms of DMSO (dimethylsulfoxide) degradation by UV/H₂O₂ process // *Water Res.* 2004. V. 38. № 10. P. 2579–2588.
33. Grigor'ev A.E., Makarov I.E., Pikaev A.K. Formation of Cl₂⁻ in the bulk solution during the radiolysis of concentrated aqueous solutions of chlorides // *High Energy Chem.* 1987. V. 21. P. 99–102.
34. Long C.A., Bielski B.H.J. Rate of reaction of superoxide radical with chloride-containing species // *J. Phys. Chem.* 1980. V. 84. P. 555–557.

THE PATTERNS OF LIQUID-PHASE HYDROGEN PEROXIDE DECOMPOSITION OVER TRANSITION METAL OXIDES ANCHORED ON MESOPOROUS CARBON SURFACE

A.A. Gordienko[@], A.A. Sokolova, V.R. Flid

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

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

The article is devoted to peculiarities of liquid phase hydrogen peroxide decomposition over transition metal (Ag, Cu, Rh, Pd, Ni or Co) oxides anchored on mesoporous carbon support. The values of activation energy (E_a) and frequency factor (k₀) of the catalytic reaction have been determined with kinetic data at 25–70°C. The reaction rate has been established to depend on the strength of the bond between the transition metal anchored and reactive oxygen species adsorbed. The contribution of free radical mechanism has been estimated with inhibitors of free hydroxy (HO·) and super-oxide (O₂⁻) radicals, e.g., dimethylsulfoxide and potassium chloride, respectively. The mechanism of the liquid phase hydrogen peroxide decomposition over the anchored transition metal oxides has been suggested to involve the formation of surface oxygen-containing transition metal complexes, their decomposition being the limiting step of the reaction.

Keywords: *liquid phase hydrogen peroxide decomposition, anchored transition metal oxides.*

СОПРЯЖЕННЫЙ ПРОЦЕСС ОКИСЛЕНИЯ МОНООКСИДА УГЛЕРОДА И ГИДРОКАРБОКСИЛИРОВАНИЯ ЦИКЛОГЕКСЕНА В ЦИКЛОГЕКСАНКАРБОНОВУЮ КИСЛОТУ

Е.А. Тимашова¹, аспирант, А.Ю. Путин^{2,*}, аспирант,
Е.Ю. Бычкова¹, аспирант, Л.Г. Брук², заведующий кафедрой,
О.Н. Темкин¹, профессор, И.В. Ошанина¹, доцент

¹кафедра Химии и технологии основного органического синтеза

²кафедра Общей химической технологии

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

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

Изучены кинетические закономерности сопряженного процесса окисления монооксида углерода и гидрокарбоксилирования циклогексена в циклогексанкарбоную кислоту. Методами электронной и инфракрасной спектроскопии исследовано состояние комплексов палладия и меди в системе $PdBr_2 - CuBr_2 - ТГФ - H_2O$ в процессе синтеза циклогексанкарбоневой кислоты. В условиях сопряженного процесса медь существует в виде соединений $Cu(I)$, палладий присутствует в форме карбонильного комплекса $Pd(II)$. Выдвинуты гипотезы о механизме процесса.

Ключевые слова: сопряженный процесс, гидрокарбоксилирование циклогексена, циклогексанкарбонвая кислота, электронная спектроскопия, инфракрасная спектроскопия, гидридный комплекс палладия, гипотезы о механизме.

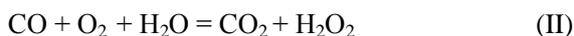
Введение

Сопряженными принято называть реакции, связанные явлением химической индукции [1, 2], суть которого заключается в том, что протекание одной реакции, имеющей термодинамические или кинетические ограничения, стимулируется протеканием другой, не имеющей ограничений. Сопряженный процесс с химической индукцией можно организовать целенаправленно для получения необходимых продуктов в мягких условиях из доступного сырья. Для этого необходимо найти базовую реакцию, не имеющую термодинамических и кинетических ограничений в используемом диапазоне условий, которая будет источником ключевого интермедиата (или катализатора) реакции получения целевого продукта [3–6].

Одна из наиболее часто используемых (вольнo или невольнo) базовых реакций, которая может служить источником разнообразных интермедиатов, участвующих в реакциях различного типа, это – окисление CO в CO_2 (реакция I):



Эта реакция была использована ранее для сопряжения с реакцией окисления воды до пероксида водорода (реакция II) [7]:



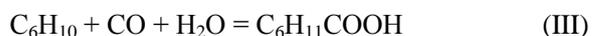
и с реакцией окисления этилена до ацетальдегида в растворах фосфиновых комплексов палладия состава Pd_2X_2 [8].

Дальнейшие исследования показали, что реакция II эффективно катализируется фенантролиновыми комплексами PdX_2 в двухфазных системах [9] и в гомогенных воднооргани-

ческих средах, содержащих только PdX_2 ($X - Br, I$), при $30^\circ C$ [3–5, 10–12]. Наиболее эффективными растворителями являются простые циклические эфиры (1,4-диоксан и тетрагидрофуран), а из ряда галогенидов палладия лучшим для этой реакции является дибромид палладия [5].

В системах $PdX_2 - ТГФ - H_2O$, кроме образования пероксида водорода по реакции II, в сопряжении с реакцией I тетрагидрофуран окисляется в γ -бутиролактон [12]. Сопряженное с окислением CO окисление $ТГФ$ кислородом наблюдалось и в системе $PdCl_2 - CuCl_2 - ТГФ$ при $25^\circ C$ и 24 атм [13].

Возможность проведения сопряженного процесса окисления монооксида углерода и карбоксилирования циклогексена в циклогексанкарбоную кислоту (I, III) установлена в системе $PdBr_2 - ТГФ - H_2O$ при $30^\circ C$ и атмосферном давлении смеси кислорода и монооксида углерода [3–6]:



Указанный процесс может представлять непосредственный практический интерес как стадия технологии получения капролактама [14], а также для получения ряда лекарственных препаратов и косметических средств [15]. Висмутовая соль циклогексанкарбонвой кислоты используется для лечения спирохетовой инфекции [16].

Система $PdBr_2 - ТГФ - H_2O$ недостаточно устойчива, и, к сожалению, воспроизводимые результаты для нее получить трудно. В то же время добавка бромида меди(II) позволила стабилизировать систему и понизить скорость побочных реакций [17].

Цель настоящей работы – обобщить и проанализировать результаты изучения кинетических закономерностей сопряженного процесса (I, III) в системе $\text{PdBr}_2 - \text{CuBr}_2 - \text{H}_2\text{O} - \text{TГФ}$, выбрать условия проведения процесса для дальнейших кинетических исследований и выдвинуть гипотезы о механизме сопряженного процесса с последующей их проверкой.

Экспериментальная часть

В работе использовали: PdBr_2 – дибромид палладия, квалификации «ч.», ТУ 6–09–05–905–83; CuBr_2 – дибромид меди, квалификации «ч.», ТУ 6–09–02–428–87; тетрагидрофуран: производитель – «Химмед» (Россия), партия №04455824U0; циклогексен: квалификации «ч.» («Acros Organics», США).

Монооксид углерода получали разложением муравьиной кислоты в концентрированной серной кислоте. В колбу, снабженную капельной воронкой и газоотводной трубкой, наливали 100 мл серной кислоты и нагревали ее до 80–100°C. Затем с помощью капельной воронки в разогретую серную кислоту приливали по каплям муравьиную кислоту. Скорость образования монооксида углерода регулировали скоростью добавления муравьиной кислоты. Образующийся монооксид углерода пропускали через две склянки Дрекселя, соединенные навстречу друг другу и заполненные раствором щелочи, для удаления из газа примеси CO_2 . Объемная концентрация монооксида углерода составляла не менее 99.5%.

Кислород – газообразный технический, 99.7% об., ГОСТ 5583–78, производитель: «НИИ КМ» (Россия).

Азот – квалификация «о.с.ч.», 99.999% об., ГОСТ 5583–78, производитель: «НИИ КМ» (Россия).

Диоксид углерода – газ высокой чистоты, 99.99% об., ТУ 2114–011–45905715–2012, производитель: «НИИ КМ» (Россия).

Модельные и каталитические растворы готовили на воздухе (кроме растворов, содержащих бромид меди(I), которые готовили в атмосфере азота). Эксперименты, в которых изучаемые растворы обрабатывали CO , смесью CO и O_2 , диоксидом углерода, проводили в проточном по газу термостатируемом реакторе с интенсивным перемешиванием газовой и жидкой фаз. В ходе экспериментов отбирали несколько проб жидкой фазы для регистрации электронных и инфракрасных спектров поглощения [18]. В том же реакторе проводили и кинетические эксперименты. Интенсивное перемешивание обеспечивало протекание реакции в

кинетической области, что подтвердили специальные опыты с варьированием объема каталитического раствора. Продукты превращения исходных реагентов и растворителей идентифицировали методом хромато-масс-спектрометрии [17]. Контактный раствор и газовую фазу анализировали методом газовой хроматографии [5]. По результатам хроматографического анализа жидких проб реакционной смеси, отобранных в ходе опыта, строили графики «концентрация продуктов – время». По тангенсу угла наклона таких зависимостей на стационарном участке определяли скорости (R) образования соответствующих продуктов.

Скорости поглощения CO и O_2 и образования CO_2 рассчитывали на основе результатов анализа состава исходного газа и газа на выходе из реактора после установления квазистационарного режима процесса.

Результаты и их обсуждение

Выбор условий проведения процесса.

Каталитические системы для окисления алкенов на основе $\text{PdX}_2 - \text{CuX}_2$ хорошо известны: галогениды меди способствуют окислению восстановленной формы палладия до исходного соединения палладия(II) и сами окисляются молекулярным кислородом. Варьирование концентрации бромида меди показало, что скорости образования CO_2 и циклогексанкарбоновой кислоты (ЦГКК) практически не зависят от концентрации меди в исследованном диапазоне концентраций (рис. 1а,1б). Зато скорости образования побочных продуктов заметно снизились. Скорость образования продукта окисления тетрагидрофурана – γ -бутиролактона (ГБЛ) снизилась почти на порядок уже при концентрации дибромида меди в системе, равной 0.005 моль/л (рис. 1в). Продукты окисления циклогексена: циклогексанон и циклогексанол в системе, модифицированной бромидом меди(II), не образовывались.

Зависимость скорости образования CO_2 от концентрации воды описывается кривой с переменным порядком (от первого к нулевому) (рис. 2а), а вид кинетической зависимости скорости образования целевого продукта от концентрации воды имеет вид кривой с максимумом (рис. 2б). Дальнейшее увеличение концентрации воды в системе приводило к прекращению протекания реакции гидрокарбоксилирования циклогексена и способствовало росту скорости образования побочного продукта γ -бутиролактона. Система теряла стабильность и активность.

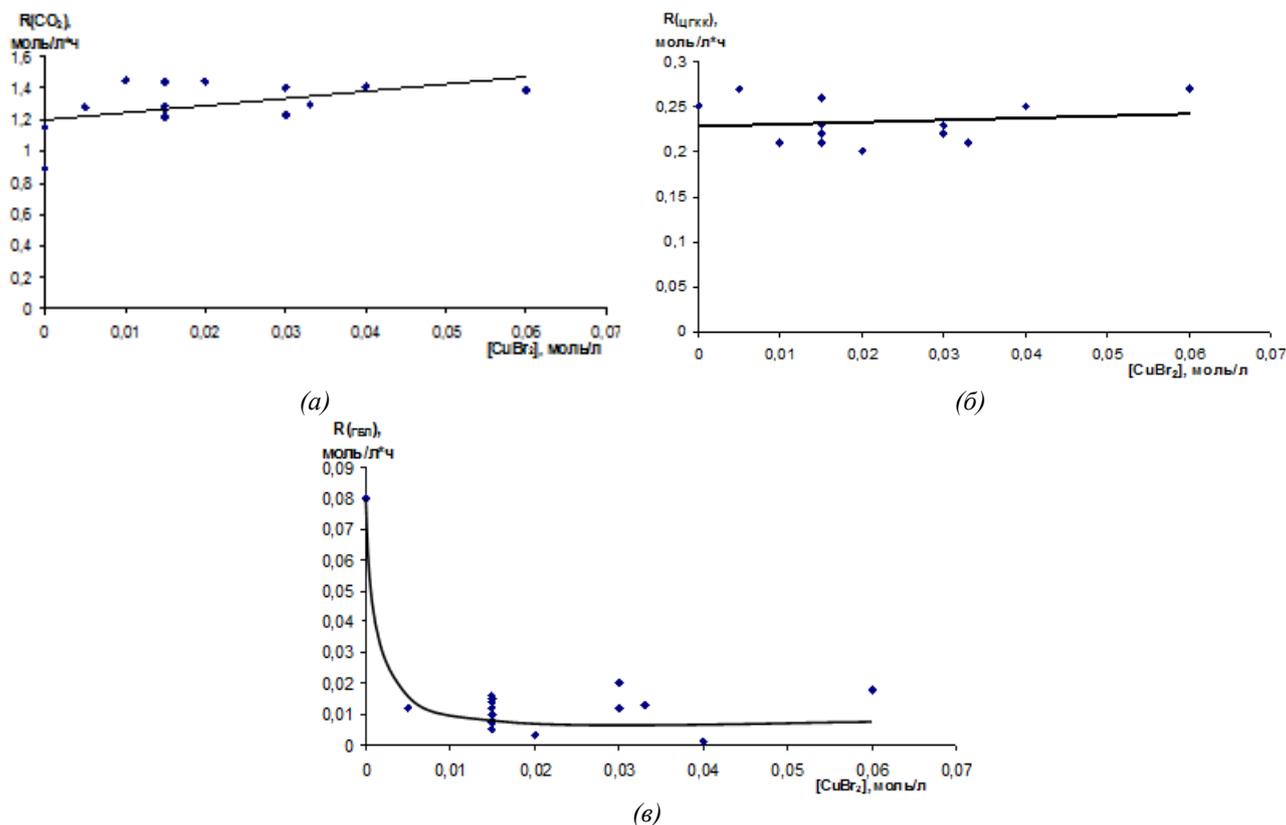


Рис. 1. Зависимость скорости образования диоксида углерода (а), ЦГКК (б) и ГБЛ (в) от концентрации дибромид меди. Условия: ТГФ, $t = 30\text{ }^\circ\text{C}$, $[\text{PdBr}_2] = 0.045$ моль/л, $[\text{H}_2\text{O}] =$ моль/л, $[\text{C}_6\text{H}_{10}] = 0.9$ моль/л; исх. соотн. СО и $\text{O}_2 \sim 1:1$.

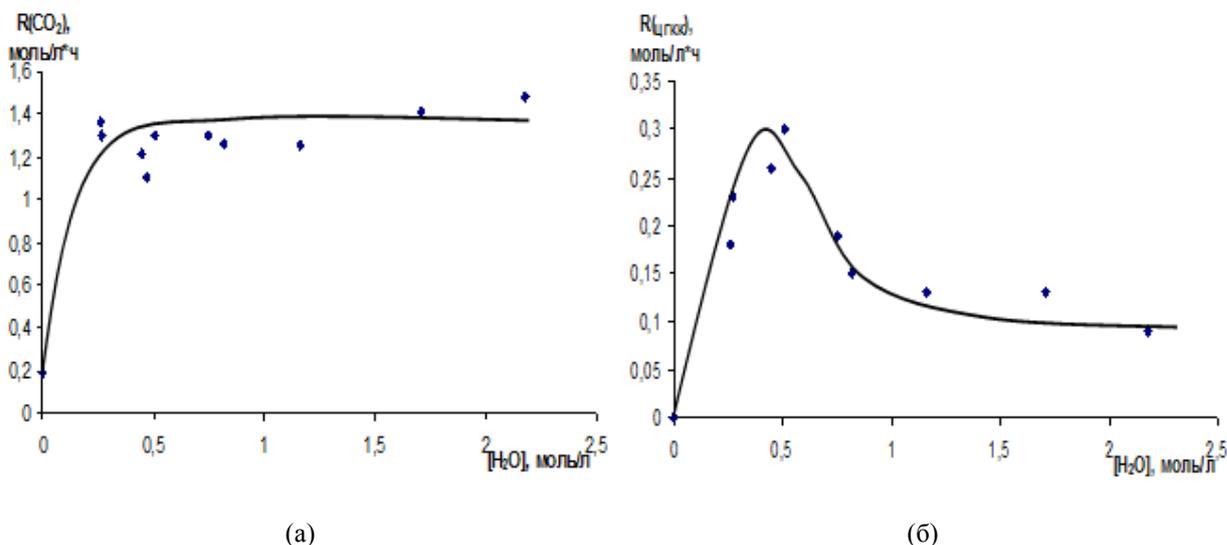


Рис. 2. Зависимость скорости образования диоксида углерода (а) и ЦГКК (б) от концентрации воды. Условия: ТГФ, $t = 30\text{ }^\circ\text{C}$, $[\text{PdBr}_2] = 0.045$ моль/л, $[\text{CuBr}_2] = 0.015$ моль/л, $[\text{C}_6\text{H}_{10}] = 0.9$ моль/л, исх. соотн. СО и $\text{O}_2 \sim 1:1$.

В дальнейших исследованиях исходная концентрация воды составляла 0.6 моль/л. В ходе одного эксперимента концентрация воды менялась незначительно и составляла 0.65 ± 0.05 моль/л.

Для оптимизации условий процесса и дальнейшего исследования кинетических закономерностей следовало установить оптимальное соотношение реакционных газов в системе. В результате проведенных исследований выявлено, что оптимальным соотношением кисло-

рода и монооксида углерода в исходной газовой смеси является соотношение $\text{P}_{\text{O}_2}:\text{P}_{\text{CO}}$, равное $\sim 1:1$. При этом наблюдаются высокие скорости образования продуктов, что облегчает анализ и обработку полученных результатов.

Зависимости скорости образования продуктов от концентрации палладия показаны на рис. 3. Скорость образования диоксида углерода от концентрации палладия описывается кривой с переменным порядком от первого (на началь-

ном участке при $[\text{PdBr}_2] < 0.02$ моль/л она близка к линейной) до нулевого порядка. Скорость образования циклогексанкарбоновой кислоты от концентрации палладия описывается уравнением первого порядка. С увеличением концент-

рации палладия в системе практически линейно растет селективность образования целевого продукта, и при концентрации $[\text{PdBr}_2] = 0.05$ моль/л она достигает значений показателя, близких к 100%.

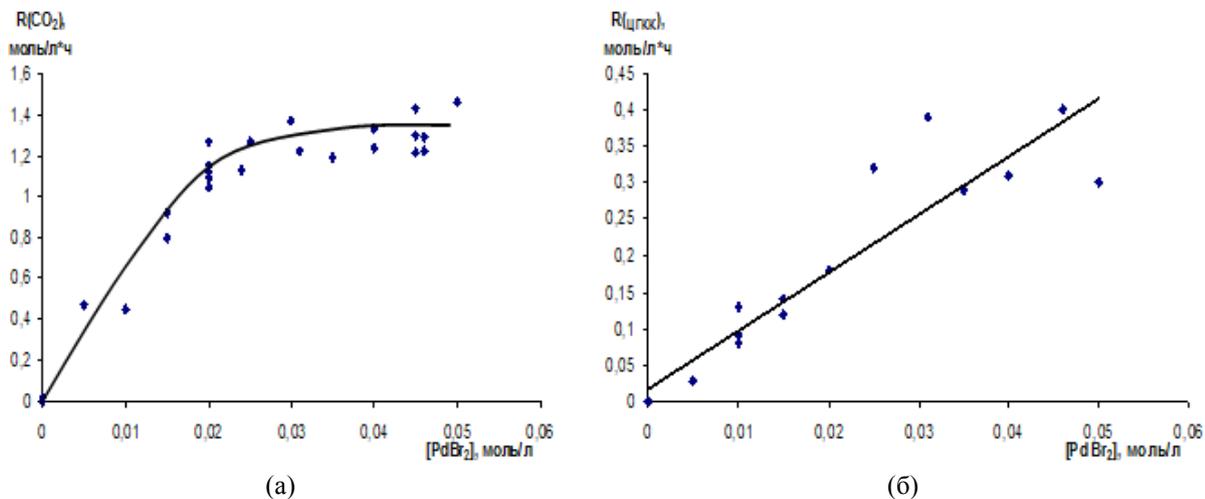


Рис. 3. Зависимость скорости образования диоксида углерода (а) и ЦГКК (б) от концентрации PdBr_2 . Условия: ТГФ, $t = 30^\circ\text{C}$, $[\text{CuBr}_2] = 0.015$ моль/л, $[\text{H}_2\text{O}] = 0.6$ моль/л, $[\text{C}_6\text{H}_{10}] = 0.9$ моль/л, исх. соотн. CO и $\text{O}_2 \sim 1:1$.

Чтобы достичь оптимальную скорость и селективность процесса образования циклогексанкарбоновой кислоты, целесообразно использовать концентрацию дибромид палладия 0.05 моль/л; для изучения кинетических закономерностей при условии стабильной работы системы и хорошей воспроизводимости результатов достаточна на порядок меньшая концентрация PdBr_2 .

Изучение влияния концентрации циклогексена на протекание исследуемого процесса показало, что оптимальной является $[\text{C}_6\text{H}_{10}] = 0.9$ моль/л. При более низких значениях концентрации затруднен количественный анализ содержания циклогексена в контактном растворе, а при более высоких, хотя скорость образования CO_2 .

Построение адекватной кинетической модели и дискриминации гипотез о механизмах реакций потребовало получение дополнительной информации о состоянии компонентов каталитической системы методами УФ- и ИК-спектроскопии.

Методами электронной и инфракрасной спектроскопии ранее [18] было изучено состояние комплексов палладия и меди в модельных растворах. В системе $\text{CuBr}_2 - \text{LiBr} - \text{ТГФ}$ зафиксировано образование нескольких комплексов меди(II) (преобладающие химические формы – $[\text{CuBr}_2]$, $[\text{CuBr}_3]$, $[\text{CuBr}_4]^{2-}$, свободные координационные места, по-видимому, заполняются растворителем). Оценены значения констант равновесия стадий комплексообразования и коэффициентов экстинкции соответствующих комплексов [18]. В табл. 1. представлено отне-

сение полос поглощения в УФ- и видимой области к различным комплексам палладия и меди. Следует подчеркнуть, что при воздействии монооксида углерода на раствор бромид меди(II) в тетрагидрофуране (в присутствии воды) образуются комплексы меди(I). ЭСП раствора бромид меди(I) в тетрагидрофуране содержит одну полосу поглощения при 237 – 240 нм [18]. Образование карбонильных комплексов меди при атмосферном давлении монооксида углерода методом ИК-спектроскопии не зафиксировано.

В случае системы $\text{PdBr}_2 - \text{LiBr} - \text{ТГФ}$ увеличение концентрации бромид-ионов, начиная с $[\text{LiBr}]/[\text{PdBr}_2] = 10$, не приводит к смещению полос поглощения в электронных спектрах [18]. Это обстоятельство позволило авторам сделать вывод, что в указанной системе в изученном диапазоне присутствуют одни и те же комплексы Pd(II) , независимо от концентрации бромид-ионов (вероятно, $[(\text{ТГФ})\text{PdBr}_3]$ и $[\text{PdBr}_4]^{2-}$). Проведено исследование той системы при воздействии на нее монооксида углерода. Методом ИК-спектроскопии зафиксировано образование только карбонилбромидных комплексов палладия с терминальными CO группами (полоса при 2104 см^{-1}).

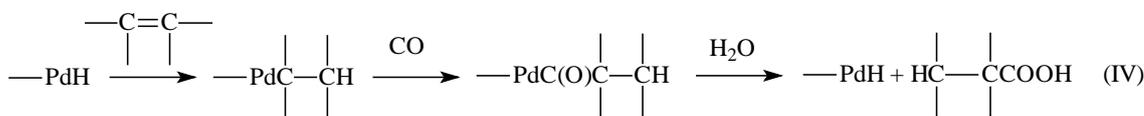
Установлено [18], что в реакционном растворе в условиях сопряженного процесса гидрокарбоксилирования циклогексена присутствует карбонильный комплекс палладия (II), возможно, координирующий и циклогексен. Медь в этих условиях находится, в основном, в виде соединений меди(I).

Таблица 1. Отнесение полос поглощения в УФ- и видимой области к различным комплексам палладия и меди (по данным [18])

Комплексы палладия		Комплексы меди	
Максимумы полос поглощения	Комплекс	Максимумы полос поглощения	Комплекс
287, 424 нм	$[\text{PdBr}_3]^-$	280 нм	$[\text{CuBr}]^+$
253, 340 нм	$[\text{PdBr}_4]^{2-}$	339, 370-380 нм	$[\text{CuBr}_2]$
244, 400 нм	Карбонильный комплекс палладия(II) Комплекс палладия с циклогексеном	287, 371, 446, 658 нм	$[\text{CuBr}_3]^-$
280 нм		277 нм	$[\text{CuBr}_4]^{2-}$
		315 нм	комплекс меди(II) с циклогексеном
		237 – 240 нм	комплекс меди(I)
		280 нм	комплекс меди(I) с циклогексеном

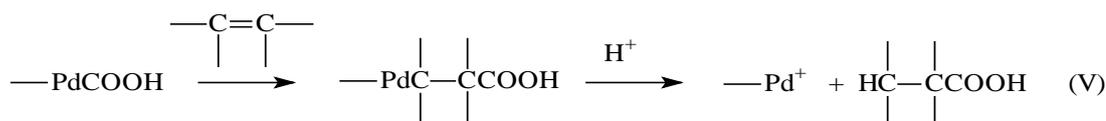
На основании литературных данных о возможных механизмах окисления СО и гидрокарбокислирования алкенов [6, 8, 19–25] нами сформулированы гипотезы о механизме превращения СО в СО₂ с различной последовательностью взаимодействия СО и воды с активным центром катализатора (четыре варианта) и возможные механизмы синтеза ЦГКК (шесть вариантов). Гипотетические механизмы сопряженного процесса получали сочетанием каждого механизма

окисления СО с каждым механизмом превращения циклогексена в ЦГКК. Из этой информации следует, что в образовании диоксида углерода непосредственное участие принимает вода и процесс протекает через образование и превращение гидроксикарбонильного комплекса палладия, содержащего фрагмент –PdCOOH. Наиболее вероятные механизмы гидрокарбокислирования алкенов включают участие гидридных комплексов металлов, в частности, палладия (IV):



В качестве альтернативных вариантов можно представить механизм, ключевым интермедиатом которого является гидроксикарбонильный

комплекс («алкоголятный» механизм) (V) и механизмы с участием палладия(I) (см. ниже).



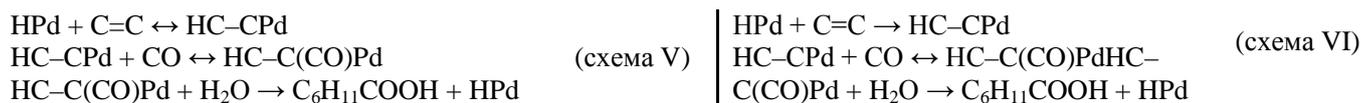
Получено 24 двухмаршрутных механизмов синтеза СО₂ и ЦГКК. Каждая из 24 гипотез порождала от одного до трех гипотетических механизмов, отличающихся обратимостью стадий, количеством и составом интермедиатов, учитываемых в материальном балансе по катализатору. Полученные механизмы будут исполь-

зованы для вывода кинетических уравнений и оценки констант с использованием экспериментальных кинетических данных. Ниже приведены использованные схемы образования диоксида углерода (схемы I–IV) и возможные схемы образования ЦГКК (схемы V–X) (символ ↔ означает обратимую стадию).

Возможные варианты окисления СО:

$\text{PdX} + \text{CO} \leftrightarrow \text{XPd}(\text{CO})$ $\text{XPd}(\text{CO}) + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{PdCOOH} + \text{HX}$ $\text{PdCOOH} \rightarrow \text{PdH} + \text{CO}_2$	(схема I)	$\text{PdX} + \text{CO} \leftrightarrow \text{Pd}(\text{CO})\text{X}$ $\text{Pd}(\text{CO})\text{X} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{PdCO}(\text{OH}) + \text{HX}$ $\text{PdCO}(\text{OH}) \rightarrow \text{PdH} + \text{CO}_2$	(схема II)
$\text{PdX} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{PdOH} + \text{HX}$ $\text{PdOH} + \text{CO} \leftrightarrow \text{PdCOOH}$ $\text{PdCOOH} \rightarrow \text{PdH} + \text{CO}_2$	(схема III)	$\text{PdX} + \text{CO} \leftrightarrow \text{Pd}(\text{CO})\text{X}$ $\text{Pd}(\text{CO})\text{X} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{HPd}(\text{COOH})\text{X}$ $\text{HPd}(\text{COOH})\text{X} \rightarrow \text{PdH} + \text{CO}_2 + \text{HX}$	(схема IV)

Варианты гидридного механизма гидрокарбокислирования циклогексена, различающиеся обратимостью стадий:



Гидроксидный («алкоголятный») механизм синтеза ЦГКК:



Варианты механизма синтеза ЦГКК с участием комплексов Pd(I):



Все полученные варианты механизмов можно подразделить на гидридные и негидридные, отличающиеся друг от друга участием или неучастием гидридного комплекса палладия, образующегося при окислении CO в CO₂, в механизме синтеза ЦГКК.

Выводы

1. Изучены кинетические закономерности сопряженного процесса окисления монооксида углерода и гидрокарбокислирования циклогексена в циклогексанкарбоную кислоту. Для исследования кинетических закономерностей этого процесса выбраны следующие условия: [PdBr₂] = 0.005 М, [CuBr₂] = 0.015 М, [C₆H₁₀] = 0.9 М, [H₂O] = 0.6 М, CO:O₂ ~1:1. Добавка бромида меди(II) приводит к стабилизации

системы и увеличению селективности процесса за счет подавления побочных реакций превращения циклогексена и тетрагидрофурана.

2. Выдвинуты гипотезы о механизме сопряженного процесса. Все приведенные варианты механизмов можно подразделить на гидридные и негидридные, отличающиеся друг от друга участием или неучастием гидридного комплекса палладия, образующегося при окислении CO в CO₂, в механизме синтеза ЦГКК. Следующим этапом исследования явится экспериментальная проверка этих гипотез, дискриминация гипотез о механизме данного процесса, построение адекватной кинетической модели.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 14-03-00052).

ЛИТЕРАТУРА:

1. Шилов Н.А. О сопряженных реакциях окисления. М.: Тип. Мамонтова, 1905. 304 с.
2. Химическая энциклопедия. М.: Большая рос. энциклопедия, 1995. Т. 4. 767 с.
3. Брук Л.Г., Ошанина И.В., Городский С.Н., Темкин О.Н. Окислительное карбонилирование и сопряженные процессы с участием оксида углерода, катализируемые комплексами палладия // Рос. хим. журн. 2006. Т. 50. № 4. С. 103–114.
4. Абдуллаева А.С., Тимашова Е.А., Букина Е.Ю., Ошанина И.В., Брук Л.Г., Темкин О.Н. Сопряженные процессы на основе реакции окисления оксида углерода (II) // Вестник МИТХТ. 2008. Т. 3. № 4. С. 63–69.
5. Брук Л.Г., Темкин О.Н., Абдуллаева А.С., Тимашова Е.А., Букина Е.Ю., Одинцов К.Ю., Ошанина И.В. Сопряженные процессы, протекающие при окислении монооксида углерода: кинетика и механизм окисления CO кислородом в системах PdX₂–органический растворитель–вода // Кинетика и катализ. 2010. Т. 51. № 5. С. 702–714.
6. Temkin O.N. Homogeneous Catalysis with Metal Complexes. Kinetic Aspects and Mechanisms. Chichester: Wiley, 2012. Ch. 3. P. 239–333.
7. Зудин В.П., Лихолобов В.А., Ермаков Ю.И. Исследование механизма каталитического окисления окиси углерода в присутствии фосфиновых комплексов палладия методом меченых атомов // Кинетика и катализ. 1977. Т. 18. Вып. 4. С. 921–926.
8. Лихолобов В.А., Ермаков Ю.И. О некоторых аспектах подбора металлокомплексных каталитических систем // Кинетика и катализ. 1980. Т. 21. № 4. С. 904–914.

9. Bianchi D., Bortolo R., D'Aloisio R., Ricci M. A novel palladium catalyst for the synthesis of hydrogen peroxide from carbon monoxide, water and oxygen // J. Mol. Cat. A: Chem. 1999. V. 150. P. 87–94.
10. Абдуллаева А.С., Грива Е.А., Ошанина И.В., Брук Л.Г., Гехман А.Е., Темкин О.Н. Выбор катализатора сопряженного окисления оксида углерода и воды на основе принципа кинетического сопряжения // Тезисы докл. VI Рос. конф. «Механизмы каталитических реакций». 1–5 октября 2002 г. М., 2002. Т. 2. С. 44.
11. Bruk L.G., Abdullaeva A.S., Vyrodov A.V., Oshanina I.V., Temkin O.N. New catalytic systems for conjugated oxidation carbon monoxide, water and solvent // Abstr. of 14th Int. Symp. on Homogeneous Catalysis. Munich, Germany, July 2004. P. 141.
12. Абдуллаева А.С. Принцип кинетического сопряжения и его использование для подбора каталитических систем для окислительных процессов: дис. ... канд. хим. наук, М.: МИТХТ, 2005. 120 с.
13. Эльман А.Р., Сливинский Е.В., Локтев С.М. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1989. С. 2188.
14. Делогу П., Донати И. Способ получения капролактама : пат. 2125556 Российская Федерация. Заявка № 95116368/04, заявл. 26.09.1995, опубл. 27.01.1999.
15. Караханов Э.А., Неймеровец Е.Б., Пшежецкий В.С., Егазьянц С.В., Цхай Л.Э., Дедов А.Г. Способ получения циклогексанкарбоновых кислот : а.с. 1387354 СССР. Заявка № 4120369/31-04, заявл. 03.07.1986, опубл. 15.05.1989. Бюл. № 18. 4 с.
16. Химический энциклопедический словарь. М.: Советская энциклопедия, 1983. 792 с.
17. Тимашова Е.А. Научные основы технологии сопряженного каталитического синтеза цикло-гексанкарбоновой кислоты гидрокарбокислированием циклогексена : дис. ... канд. хим. наук. М.: МИТХТ, 2008. 177 с.
18. Путин А.Ю., Букина Е.Ю., Кацман, Е.А. Трунилина К.В., Ошанина И.В., Брук Л.Г., Темкин О.Н. Состояние бромидов палладия и меди в системе $\text{PdBr}_2 - \text{CuBr}_2 - \text{ТГФ} - \text{H}_2\text{O}$, используемой в сопряженном процессе получения циклогексанкарбоновой кислоты // Журн. физ. химии. 2013. Т. 87. № 3. С. 480–487.
19. Темкин О.Н., Брук Л.Г. Комплексы Pd(I) в координационной химии и катализе // Успехи химии. 1983. Т. 52. № 2. С. 206–243.
20. Кузнецова Л.И., Матвеев К.И., Жижина Е.Г. Окисление оксида углерода дикислородом в присутствии палладиевых катализаторов. Перспективы создания новых низкотемпературных катализаторов реакций // Кинетика и катализ. 1985. Т. 26. № 5. С. 1029–1043.
21. Петров Э.С. Фосфиновые комплексы палладия в катализе реакций карбонилирования олефинов // Журн. физ. химии. 1988. Т. 52. № 10. С. 2858–2868.
22. Петров Э.С., Носков Ю.Г. Механизм и региоселективность гидрокарбокислирования олефинов при катализе фосфиновыми комплексами хлорида палладия // Рос. хим. журн. 1998. Т. 42. № 4. С. 149–157.
23. Temkin O.N., Bruk L.G. Oxidative Carbonylation-Homogeneous. In: Encyclopedia of Catalysis. New York: J. Wiley&Sons, Inc., 2003. V. 5. P. 394–424.
24. Gabriele B., Salerno G. Costa M. Oxidative carbonylations // Top Organomet. Chem. 2006. V. 18. P. 239–272.

THE CONJUGATED PROCESS OF CARBON MONOXIDE OXIDATION AND CYCLOHEXENE HYDROCARBOXYLATION TO CYCLOHEXANECARBOXYLIC ACID

E.A. Timashova, A.Yu. Putin[®], E.Yu. Bychkova, L.G. Bruk, O.N. Temkin, I.V. Oshanina

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

[®]Corresponding author e-mail: putinalekse@yandex.ru

The kinetic regularities of the conjugated process of the oxidation of carbon monoxide and the hydrocarboxylation of cyclohexene to cyclohexanecarboxylic acid have been studied. The copper(II) bromide addition allowed to stabilize the system and to increase selectivity due to the suppression of side reactions of the cyclohexene conversion and tetrahydrofuran. To achieve the acceptable rate and the selectivity of the transformation to cyclohexanecarboxylic acid it is advisable to use the palladium bromide concentration of 0.05 mol/L. To study the kinetic regularities the lower concentration of palladium bromide of 0.005 mol/L is required to ensure the system stability and the good reproducibility of results. The state of bromide complexes of palladium and copper under the conditions of conjugated catalytic synthesis of cyclohexanecarboxylic acid by the hydrocarboxylation of cyclohexene was studied by electron and infrared spectroscopy. It was found that during the conjugated process, copper exists in the form of copper(I) compounds, and palladium is present in the form of palladium(II) carbonyl complex. Hypotheses about the mechanism of this process were suggested. 24 two-route mechanisms of the carbon dioxide and the cyclohexanecarboxylic acid synthesis were obtained. Each of the 24 hypotheses spawned from one to three hypothetical mechanisms differing in the reversibility of the stages, the amount and the composition of intermediates accounted for in the material balance for the catalyst.

Keywords: *conjugated process, cyclohexene hydrocarboxylation, cyclohexanecarboxylic acid, electron spectroscopy, infrared spectroscopy, hypotheses about the mechanism.*

ВЛИЯНИЕ ПРОЦЕССА СТАРЕНИЯ НА СВОЙСТВА ДОРОЖНЫХ БИТУМНЫХ ВЯЖУЩИХ, СОДЕРЖАЩИХ ТЕРМОЭЛАСТОПЛАСТЫ И РЕЗИНОВУЮ КРОШКУ, ПОЛУЧАЕМУЮ МЕТОДОМ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СДВИГОВОГО ИЗМЕЛЬЧЕНИЯ

**И.В. Гордеева^{1,*}, аспирант, Ю.А. Наумова¹, доцент, В.Г. Никольский²,
заведующий лабораторией, И.А. Красоткина², старший научный сотрудник,
У.Г. Зверева², младший научный сотрудник**

¹*кафедра Химии и технологии переработки эластомеров им. Ф.Ф. Кошелева
МИТХТ им. М.В. Ломоносова, Москва, 119571 Россия*

²*Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук,
Москва, 119991 Россия*

**Автор для переписки, e-mail: irinavolchenko90@yandex.ru*

В работе исследовано влияние процесса старения на структуру и реологические свойства дорожного битума БНД 60/90 и битумных вяжущих, модифицированных резиновой крошкой, получаемой в роторных диспергаторах методом высокотемпературного сдвигового измельчения (ВСИ), а также другими типами модификаторов. Комплексное изучение битума и битумных вяжущих в соответствии с американским стандартом "SuperPave" показало, что применение данной резиновой крошки позволяет существенно повысить уровень эксплуатационных свойств асфальтобетонного покрытия. Битум, модифицированный резиновой крошкой, показывает наилучшие результаты по сравнению с другими типами модификаторов как до, так и после моделирования процесса старения.

Ключевые слова: высокотемпературное сдвиговое измельчение, активная резиновая крошка, битум, модификатор, полимерно-битумное вяжущее, резино-битумное вяжущее.

Введение

Стремительный рост нагрузок на дорожное полотно со стороны все возрастающего количества проходов автомобилей в единицу времени обуславливает постоянный интерес к проблеме повышения качества дорожных битумов, являющихся связующим компонентом асфальтобетона – основного материала для строительства автомобильных дорог в наше время [1]. Долговечность асфальтобетонных покрытий напрямую связана с качеством используемых материалов и, в первую очередь, битума и битумных вяжущих. Хотя содержание битума и битумного вяжущего составляет всего 5–7% от массы асфальтобетона, именно его поведение, как самого «слабого звена» системы, определяет состояние уложенного асфальтобетонного покрытия.

При существующей сегодня транспортной нагрузке на основных автомагистралях необходимая долговечность покрытий, уже не может быть обеспечена за счет применения обычных дорожных битумов. Для улучшения свойств битума применяются модификаторы, в качестве которых могут служить специально синтезируемые полимеры, например, бутадиен-стирольные термоэластопласты (СБС) [2–4], или продукты переработки отходов производства и потребления в полимерной отрасли [5, 6].

Большой интерес вызывает использование в качестве модификатора битума резинового

порошка, получаемого из отработанных шин, по методу высокотемпературного сдвигового измельчения (ВСИ), который был разработан в ИХФ им. Н.Н. Семенова РАН еще в начале 1980-х годов. В специальном оборудовании – роторных диспергаторах – в условиях нагрева, интенсивного сжатия и сдвиговых деформаций происходит множественное растрескивание полимерного материала. При загрузке в диспергатор резиновой крошки получается активный резиновый порошок с микроблочной структурой, позволяющей порошковым частицам быстро распадаться при контакте с горячим битумом на микро- и нанофрагменты [7].

В общем случае для дорожных битумных вяжущих выделяют два этапа старения. Во-первых, выделяют так называемое «кратковременное старение», связанное с пребыванием вяжущего при высоких температурах, включая этапы получения асфальтобетонной смеси и ее транспортировки, а также процесс укладки дорожного покрытия с последующим естественным остыванием. Сюда включают и процессы, происходящие в уложенном покрытии в течение первого года эксплуатации. Именно в первый год эксплуатации на дорожном покрытии образуется основная колея. В последующие годы эксплуатации дорожного покрытия вероятность образования колеи уменьшается вследствие увеличения жесткости вяжущего. Во-вторых, выделяют этап старения вяжущих под

действием окружающей среды, т.е. «долговременное старение», когда начинают появляться усталостные трещины [8–10].

В данной работе рассматривается только влияние первого этапа старения на структуру и реологические свойства вяжущих. Моделирование первого этапа старения проводится в соответствии с американским стандартом ASTM D2872-04 в специальной вращающейся тонкопленочной камере RTFO (rolling thin film over). В камере за счет непрерывного образования тонких слоев вяжущего обеспечивается равномерное окисление объема помещенного вяжущего, подвергаемого воздействию тепла и воздуха [11].

Более подробно температурный режим переработки вяжущих во вращающейся камере RTFO описан ниже в разделе «Объекты и методы исследования». Отметим, что стандарт ASTM D2872-04 не содержит сколь-нибудь четких рекомендаций в отношении того температурного режима, в котором надо охлаждать образцы вяжущих после их переработки во вращающейся камере. Это не совсем правильно, поскольку условия охлаждения могут существенно повлиять на структуру и свойства любого композиционного материала. В частности, в работах датских специалистов [12] было установлено, что при горячем смешении битума с блок-сополимером СБС, можно получить вяжущее, которое имеет коллоидную структуру с размером частиц дисперсной фазы менее 2 мкм. Однако температурный режим охлаждения такого вяжущего до 20°C достаточно сильно влияет на его структуру и свойства. В частности, размер частиц дисперсной фазы увеличивается до 100-500 мкм, а в ряде случаев образуется грубогетерогенная смесь, состоящая из двух непрерывных фаз, которые условно называют «фазой, обогащенной полимером» и «фазой, обогащенной асфальтенами» [12]. Поэтому охлаждать образцы, подвергнутые переработке в камере кратковременного старения, нужно в том режиме, в котором происходит охлаждение асфальтобетона во время укладки дорожного покрытия. В настоящей работе это обстоятельство было учтено.

Объекты и методы исследования

В настоящей работе исследовано изменение структуры и реологических свойств нескольких типов битумных вяжущих на стадии кратковременного старения в камере RTFO. Основным объектом исследования было модельное резино-битумное вяжущее (РБВ), изготовленное смешением нефтяного битума БНД 60/90 (изготовитель ОАО «Московский НПЗ») с активным резиновым порошком, получаемым методом высокотемпературного сдвигового

измельчения (ВСИ). Исходное сырье для получения модификатора – отработанные автомобильные покрышки, фракционный состав резинового порошка включал частицы не более 0.5 мм. Данный порошок является основным компонентом резинового модификатора «УНИРЕМ», который уже в течение ряда лет широко применяют в России для модификации асфальтобетонов на стадии приготовления асфальтобетонной смеси. На рис. 1 приведены данные электронной микроскопии, демонстрирующие морфологические особенности частиц активного резинового порошка. Каждая частица такого порошка состоит из множества слабосвязанных резиновых фрагментов размером от 3 до 50 мкм.

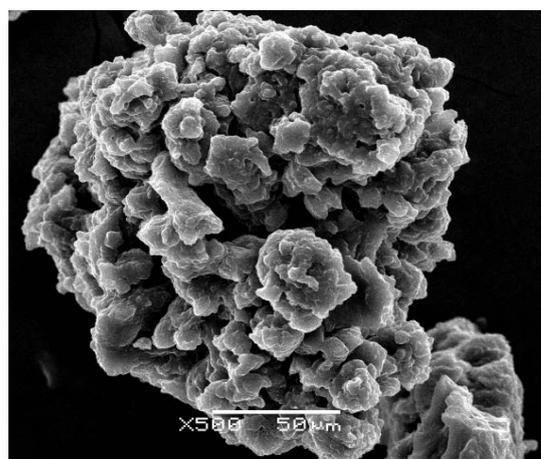


Рис. 1. Микрофотография частицы активного резинового порошка.

В работе исследовали влияние процедуры кратковременного старения на свойства исходного битума и двух полимерно-битумных вяжущих (ПБВ), полученных промышленным способом (вяжущее ПБВ-60) и в лабораторных условиях. Все образцы, представленные в таблице 1, были исследованы до и после прохождения процедуры кратковременного старения в камере RTFO.

Таблица 1. Рецептуры исследованных битумных вяжущих

Шифр смеси	Состав смеси
1	Битум нефтяной дорожный БНД (60/90)
2	Модельное резино-битумное вяжущее на основе битума БНД 60/90, содержащее 7% мас. активной резиновой крошки (АРК), получаемой методом ВСИ
3	Полимерно-битумное вяжущее на основе битума БНД 60/90, содержащее 3% мас. термоэластопласта марки ДСТ 30Р-01 (лабораторный образец)
4	Полимерно-битумное вяжущее ПБВ-60 (промышленный образец)

Модельное резино-битумное вяжущее готовили в лабораторных условиях с помощью верхнеприводной мешалки ИКА НВ10 DIGITAL с винтовыми лопастями. Процедура смешения следующая: в разогретый до температуры 180°C битум марки БНД 60/90 вводили определенное количество активного резинового порошка с размерами частиц до 0.5 мкм. Дальнейшее перемешивание проводили в течение одной минуты при скорости вращения винта мешалки 135 об/мин. Даже столь непродолжительное перемешивание смеси битума и АРК, получаемой методом ВСИ, сопровождалось заметным распадом резиновых частиц на микро- и нанофрагменты, что было подтверждено данными сканирующей электронной и атомно-силовой микроскопии (рис. 2).



Рис. 2. Микрофотография резиновой частицы после перемешивания с горячим битумом.

Полимерно-битумное вяжущее (образец №3) готовили в два этапа. Первая стадия: гранулы ДСТ 30Р-01 (изготовитель ОАО «Воронежсинтезкаучук») размером 2 мм вводили в битум при температуре 150°C и 140 об/мин мешалки, длительность смешения 1 ч. После этого образец не подвергали никаким воздействиям в течение недели при комнатной температуре. В этот период времени преимущественно происходит набухание частиц СБС в битуме. Вторая стадия: образец снова нагревали, но уже до температуры 180°C и смешение продолжали в течение 3 ч при 140 об/мин мешалки.

На рис. 3 приведена схема камеры для моделирования кратковременного старения вяжущих. Процедура кратковременного старения состоит в следующем: 8 стеклянных цилиндров, в

каждом из которых содержится по 35 г. битумного вяжущего, помещаются в барабан камеры при температуре 163°C, продолжительность испытания составляет 85 мин. Подвергнутые старению образцы вяжущих охлаждали до 20°C со скоростью 2–5°C в минуту, что приблизительно соответствует скорости охлаждения асфальтобетона на стадии укладки покрытия. Можно рекомендовать и другой режим охлаждения с дополнительной выдержкой образцов при 120°C в термостате в течение 30–60 мин. Было показано, что после охлаждения в этих режимах образцы вяжущих имели приблизительно одинаковую структуру и одинаковые свойства. Поэтому в работе мы использовали как первый, так и второй режим охлаждения.

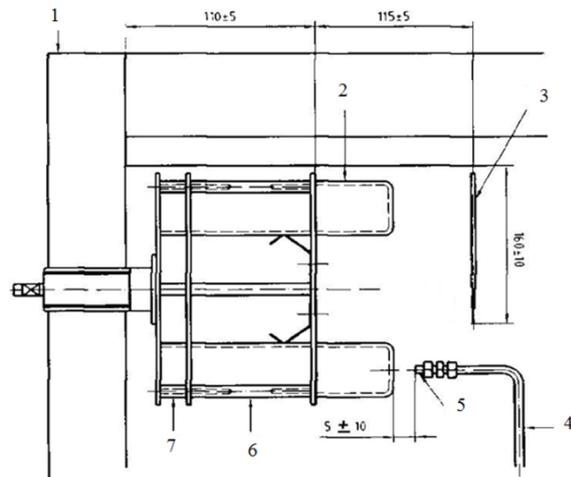


Рис. 3. Схема камеры для моделирования процесса кратковременного старения (вид сбоку):

- 1 – сушильный шкаф; 2 – стеклянный контейнер;
- 3 – термометр; 4 – медная трубка диаметром 8 ± 0.1 мм;
- 5 – инжектор диаметром 1 ± 0.1 мм;
- 6 – распорная часть барабана 55 ± 1 мм;
- 7 – задняя часть барабана 20 ± 1 мм.

Сопоставительный анализ изменения реологических свойств до и после переработки вяжущих во вращающейся камере RTFO осуществлялся с использованием реометра динамического сдвига Smart Pave серии Physica MCR компании Anton Paar (Австрия). В качестве измерительной системы была выбрана система пластина-пластина. Диаметр окружности рабочих поверхностей пластины 25 мм. Устанавливаемый рабочий зазор между пластинами 2 мм. Величина зазора была выбрана исходя из условия указанного в мануале прибора: значение величины зазора между пластинами должно быть, по меньшей мере, в 4 раза больше максимального размера частиц. Прибор оснащен системой термостатирования, которая позволяет поддерживать температуру образца с точностью до 0.1°C.

Все испытания проводились в соответствии с американской системой тестирования «SuperPave». Она включает в себя перечень требований к битумному вяжущему, согласно которому должен осуществляться правильный выбор

вяжущего для каждого конкретного случая на стадии подбора асфальтобетонной смеси [13]. Определяли влияние процесса кратковременного старения на верхний температурный предел эксплуатации битума и битумных вяжущих, стойкость дорожных вяжущих к образованию колеи, а также провели дополнительный MSCR-тест, определяя остаточную деформацию образцов вяжущих.

Измерение для битума или модифицированного битума таких реологических параметров, как комплексный модуль ($|G^*|$) и фазовый угол (δ) в зависимости от температуры позволяет определить верхний температурный предел эксплуатации вяжущего (PG-класс). На первом этапе определяли верхний температурный предел эксплуатации битума и битумных вяжущих до и после переработки вяжущих в камере RTFO (стандарт ASTM D7643-10). Измерения проводили, начиная от стартовой температуры 46°C и далее через каждые +6°C, измеряя параметр колееобразования $G^*/\sin(\delta)$. Для определения верхней предельной температуры эксплуатации несостаренного битумного вяжущего должно выполняться условие $G^*/\sin(\delta) \geq 1.0$ кПа. Для образцов битума и битумных вяжущих, подвергнутых процедуре старения, в соответствии со стандартом параметр колееобразования $G^*/\sin(\delta)$ должен быть больше или равен 2.2 кПа. Другими словами, испытание будет продолжаться до тех пор, пока при одной температуре условие $G^*/\sin(\delta) \geq 1.0$ кПа (для состаренных образцов: $G^*/\sin(\delta) \geq 2.2$ кПа) выполняется, а при следующей – нет. Максимальная температура, при которой образец прошел испытание принимается за верхний температурный предел эксплуатации битума и битумных вяжущих.

Второй этап работы включал исследование влияния процесса старения на стойкость битумного вяжущего к образованию колеи. Согласно американскому стандарту ASTM D7175-08 в качестве количественного показателя сопротивления материала к колееобразованию выступает параметр $|G^*|/\sin(\delta)$ при данной деформации. Чем выше значение этого параметра, тем более стойким к образованию колеи является вяжущее. Зависимость параметра $|G^*|/\sin(\delta)$ от деформации определяли при температуре 70°C, которая соответствует верхнему температурному пределу эксплуатации немодифицированного битума.

Для оценки соотношения обратимой и необратимой составляющих деформации, которую претерпевает вяжущее под воздействием нагрузки на состаренных образцах был проведен тест на ползучесть и восстановление в условиях воздействия многократной нагрузки или MSCR-тест (американский стандарт ASTM

D7405–10a). Особенностью данного метода является то, что образец нагружали при постоянном напряжении в течение 1 с, затем нагрузку снимали, что обеспечивало восстановление образца в течение 9 с (единичный цикл). В соответствии с американским стандартом выполняется 20 циклов напряжение – упругое восстановление, где в первых десяти таких циклах напряжение составляет 100 Па, а в следующих 10 циклах прикладывается напряжение в 3200 Па. После испытания для битума и битумных вяжущих фиксируют величину остаточной деформации.

Результаты и их обсуждение

Верхний температурный предел эксплуатации битума БНД 60/90 и промышленного образца ПБВ-60 до процедуры кратковременного старения равен 70°C. Введение в битум БНД 60/90 активной резиновой крошки приводит к повышению температуры эксплуатации на один класс PG (+6°C). Такое же значение верхней температуры эксплуатации (76°C) характерно и для полимер-битумного вяжущего, приготовленного в лаборатории.

После проведения процедуры кратковременного старения верхний температурный предел эксплуатации модельного резино-битумного вяжущего и промышленного ПБВ-60 повышается на +6°C. У исходного, т.е. немодифицированного, битума и полимерно-битумного вяжущего, полученного в лабораторных условиях, изменение верхней температуры эксплуатации после старения не происходит. Два полимерно-битумных вяжущих ведут себя по-разному, что может быть связано с разными температурными режимами охлаждения лабораторного и промышленного образцов после приготовления. Наибольший температурный предел эксплуатации, равный 82°C, имеет состаренное битумное вяжущее, модифицированное активной резиновой крошкой, получаемой методом ВСИ. Из предварительных данных отметим, что повышение концентрации резиновой крошки приводит к дальнейшему росту верхнего температурного предела эксплуатации.

Влияние процесса старения на стойкость битумного вяжущего к образованию колеи показано на рис. 4. Видно, что наиболее подвержен образованию колеи состаренный немодифицированный битум. Самую высокую стойкость к колееобразованию после старения имеет битум, содержащий 7% мас. активной резиновой крошки. Несколько меньшая устойчивость характерна для состаренного полимер-битумного вяжущего, приготовленного в лабораторных условиях. Промышленное полимер-битумное вяжущее, состаренное во вращающейся камере RTFO, превосходит по этому показателю только исходный состаренный битум.

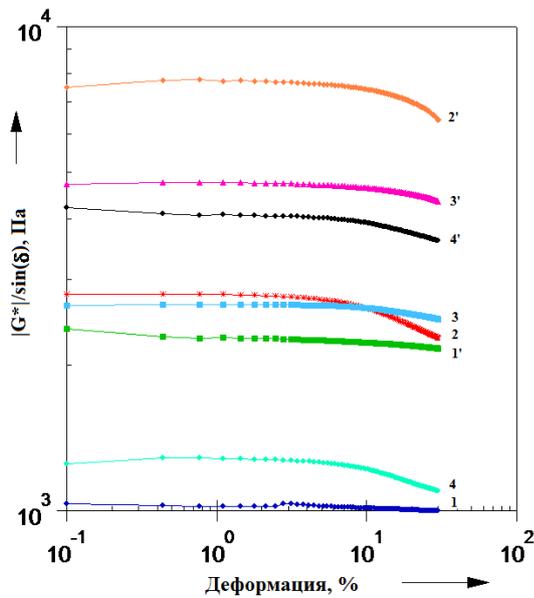


Рис. 4. Зависимость параметра колеобразования битумных вяжущих от деформации в логарифмических координатах при температуре испытания $T=70^{\circ}\text{C}$. 1, 1' – битум БНД 60/90; 2, 2' – резино-битумное вяжущее; 3, 3' – полимер-битумное вяжущее (лабораторный образец); 4, 4' – ПБВ-60 (промышленный образец).

Значения со штрихом относятся к образцам, состаренным во вращающейся камере RTFO.

В табл. 2 приведены значения параметра колеобразования для различных вяжущих, полученные до и после проведения процесса кратковременного старения при деформации 10 % и температуре испытания 70°C .

На основании полученных данных можно сделать вывод, что стойкость всех образцов к образованию колеи после старения возрастает,

Таблица 2. Значение параметра колеобразования $|G^*|/\sin(\delta)$ при деформации 10% и $T=70^{\circ}\text{C}$ до и после переработки вяжущих в камере RTFO

Шифр смеси	$ G^* /\sin(\delta)$, Па	
	До старения	После старения
Битум БНД 60/90	1031	2373
Модельное резино-битумное вяжущее	2803	7482
Полимерно-битумное вяжущее (лабораторный образец)	2660	4729
ПБВ-60 (промышленный образец)	1250	4222

поскольку увеличивается жесткость дорожного вяжущего. Следует обратить внимание, что как до переработки образцов в камере RTFO, так и после моделирования процесса кратковременного старения наибольшим параметром колеобразования (т.е. высокой стойкостью к образованию колеи) обладает модельное резино-битумное вяжущее (2803 Па и 7482 Па).

Кроме представленных выше результатов, процедура моделирования кратковременного старения позволяет дополнительно исследовать способность дорожных вяжущих восстанавливаться после воздействия нагрузки (MSCR-тест). В процессе кратковременного старения улучшаются упругие свойства битумного вяжущего, тем самым повышается стойкость дорожного вяжущего к многократным деформациям (проезду легковых и грузовых автомобилей).

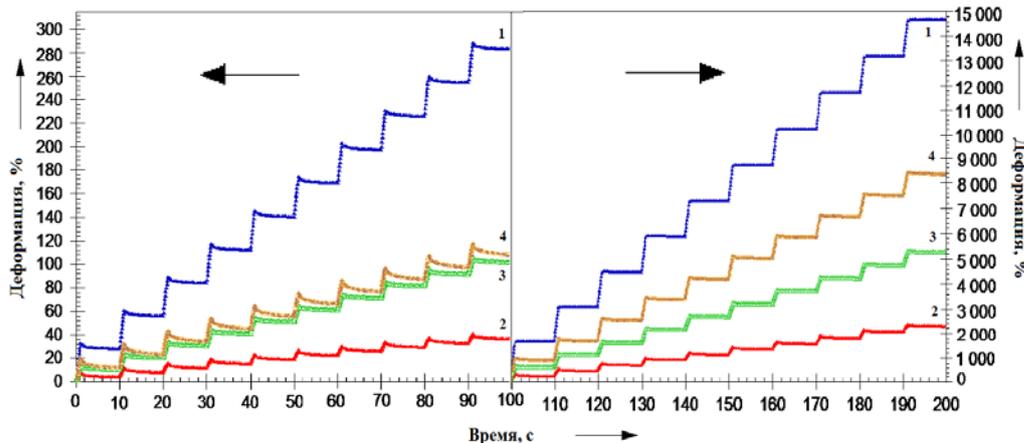


Рис. 5. Зависимость деформации от времени для состаренных образцов в условиях циклических нагрузений при $T=70^{\circ}\text{C}$. Первые 10 циклов нагрузка 100 Па, следующие 10 циклов нагрузка составляет 3200 Па. 1 – битум БНД 60/90; 2 – резино-битумное вяжущее; 3 – полимерно-битумное вяжущее (лабораторный образец); 4 – ПБВ-60 (промышленный образец).

На рис. 5 видно, что битум, содержащий резиновую крошку, получаемую высокотемпературным сдвиговым измельчением, имеет наименьшее значение невосстанавливаемой или остаточной деформации, что указывает на наиболее высокую стойкость данного вяжущего к образованию колеи. Это характеризует стабильность структуры РБВ при воздействии многократных нагрузок. Такое модельное резино-битумное вяжущее может с успехом применяться для строительства дорог в Москве, Московской области, Санкт-Петербурге и на федеральных трассах, т.е. там, где наблюдаются экстремальные условия трафика движения и многокилометровые пробки.

Выводы

В работе установлено, что процесс старения сильно влияет на реологические и физико-механические свойства битума и битумных вяжущих:

1. Показано, что после процесса кратковременного старения возрастает устойчивость к образованию колеи всех исследованных битумных вяжущих. Это связано с тем, что битум и битумные вяжущие в процессе старения становятся более жесткими. При этом из всех исследованных образцов наилучший

результат показал битум, модифицированный активной резиновой крошкой, получаемой методом ВСИ.

2. Проведение MSCR-теста на составленных образцах вяжущих позволило установить, что модельное резино-битумное вяжущее, содержащее активную резиновую крошку, полученную методом ВСИ, после 20 циклов нагрузка-восстановление имеет наименьшее значение остаточной деформации. Это характеризует наиболее высокую стойкость данного вяжущего к многократным деформациям.

3. Полученные результаты показывают, что битум, модифицированный резиновой крошкой, получаемой методом ВСИ, проявил себя наилучшим образом после старения во вращающейся камере RTFO по сравнению с другими типами модификаторов. Это может быть связано с высокой стабильностью структуры резино-битумного вяжущего, а также наличием в активном резиновом порошке противостарителей и других добавок. К недостаткам битумных вяжущих, модифицированных полимерами, в частности, термоэластопластом СБС, по-видимому, следует отнести нестабильность их структуры, которая наиболее сильно проявляется в процессе укладки и последующего охлаждения асфальтобетона [12].

ЛИТЕРАТУРА:

1. Ширкунов А.С., Рябов В.Г., Нечаев А.Н., Дегтянников А.С. Анализ изменения характеристик окисленных и полимерно-модифицированных дорожных битумов в ходе старения вяжущего в тонкой пленке // Вестник Пермского национ. исслед. политехн. университета. Хим. технология и биотехнология. 2011. № 12. С. 80–85.
2. Лихтерова Н.М., Мирошников Ю.П., Лобанкова Е.С., Торховский В.Н., Кириллова О.И. Особенности технологии получения полимербитумных вяжущих // Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний. 2011. № 8. С. 24–28.
3. Заглядова С.В., Люсова Л.Р., Глаголев В.А., Власенко Ф.С., Попов А.А. Каучуко-битумные герметизирующие мастики // Клеи. Герметики. Технологии. 2005. № 10. С. 24–26.
4. Люсова Л.Р., Евтушенко В.А., Дорохова Т.Н., Небратенко Д.Ю. Модификация битума бутадиенстирольными ТЭП и их смесями // Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний. 2012. № 1. С. 11–14.
5. Илиополов С.К., Мардирасова И.В., Леконцев Е.В. Модифицированная резино-битумная мастика с повышенными физико-механическими свойствами для ремонта дорожных покрытий // Дороги и мосты. 2011. № 25. С. 233.
6. Меркулов С.А., Сивохин С.В., Беляев П.С., Маликов О.Г., Полушкин Д.Л. Модификация дорожного битума вторичными полимерными материалами [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://ecology.ostu.ru/index.php/konferentsiya-2010/47-okhrana-okruzhayushchej-sredy-i-bzhd-naseleniya/219-modification-of-bitumen-secondary-polymeric-materials> - свободный.
7. Кравченко И.Б., Корнев А.Е., Наумова Ю.А., Никольский В.Г., Красоткина И.А. Исследование тонкодисперсного эластичного наполнителя, получаемого методом ВСИ // Вестник МИТХТ. 2008. Т. 3. № 5. С. 19–24.
8. Loizos A., Partl M.N., Scarpas T., Al-Qadi I.L. Advanced Testing and Characterization of Bituminous Materials. London: Taylor & Francis Group, 2009. 676 p.
9. Technical Guideline: The Use of Modified Bituminous Binders in Road Construction. Pretoria, South Africa: Asphalt Academy, 2007. TG1 second edition. 100 p.
10. 7th RILEM International Conference on Cracking in Pavements: Mechanisms, Modeling, Testing, Detection and Prevention Case Histories / A. Scarpas, N. Kringos, I. Al-Qadi (Eds.). RILEM Bookseries, 2012. XVIII, 1378 p.
11. McNally T. Polymer Modified Bitumen: Properties and Characterization. U.K.: Woodhead Publishing Limited, 2011. 424 p.

12. Soenen H. The morphology of SBS modified bitumen in binders and in asphalt mix // In: Advanced Testing and Characterization of Bituminous Materials. London: Taylor & Francis Group, 2009. P. 151–160.

13. «Superpave: Performance by Design» FINAL REPORT OF THE TRB SUPERPAVE COMMITTEE [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://onlinepubs.trb.org/onlinepubs/sp/superpave.pdf> - свободный. 2005.

EFFECT OF AGING ON THE PROPERTIES OF ROAD ASPHALT BINDERS CONTAINING THERMOPLASTIC AND RUBBER CRUMB OBTAINED BY HIGH-TEMPERATURE SHEAR-INDUCED GRINDING

I.V. Gordeeva^{1,@}, Yu.A. Naumova¹, V.G. Nikolskiy²,
I.A. Krasotkina², U.G. Zvereva²

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

²*N.N. Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, Moscow, 119991 Russia*

[@]*Corresponding author e-mail: irinavolchenko90@yandex.ru*

The influence of the aging process on the properties of asphalt binders modified with active powder of discretely devulcanized rubber (APDDR) obtained in rotor dispersers by using the technique of high-temperature shear-induced grinding (HTSG), and other types of modifier. Comprehensive study of asphalt binders according to American Standard Super Pave showed that the use of APDDR can significantly improve not only the level of performance characteristics of asphalt concrete pavement, but the aging resistance of the material during manufacture asphalt mix that is caused as a dry way of introducing this type of modifier and its complex physico-chemical properties. Conducted on Dynamic Shear Rheometer test bitumen modified crumb rubber by HTSG showed applicability APDDR particles as an effective modifier asphalt binders and asphalt coatings, designed to work in different climatic zones with the highest loads.

Keywords: *high-temperature shear-induced grinding, rotor disperser, active powder of discretely devulcanized rubber, bitumen, binder, modifier, asphalt concrete.*

ВЛИЯНИЕ СТЕАРИНОВОЙ КИСЛОТЫ НА ПОВЕРХНОСТНЫЕ СВОЙСТВА ЭЛАСТОМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ БУТАДИЕН-СТИРОЛЬНЫХ КАУЧУКОВ

О.А. Дулина^{1,*}, доцент, А.Д. Абрамова¹, студент,
Д.В. Ситникова², аспирант, А.М. Буканов², профессор

¹кафедра Коллоидной химии им. С.С. Воюцкого

²кафедра Химии и технологии переработки эластомеров им. Ф.Ф. Кошелева

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

*Автор для переписки, e-mail: DOA1503991@yandex.ru

Показано специфическое влияние стеариновой кислоты на формирование поверхностных свойств бутадиен-стирольного каучука растворной полимеризации и резин на его основе. При содержании стеариновой кислоты до 1 мас. ч. на 100 мас. ч. каучука поверхностное натяжение образцов снижается, а при увеличении ее содержания может повышаться. Выявленные особенности могут быть полезны при прогнозировании технологического поведения резиновых смесей в процессе их переработки.

Ключевые слова: поверхностные свойства, бутадиен-стирольный каучук, стеариновая кислота, смачиваемость.

Поверхностные свойства полимерных материалов в значительной степени определяют их поведение при переработке и свойства изделий, которые из них изготовлены. Характеристикой поверхностных свойств материала может быть значение свободной поверхностной энергии или поверхностного натяжения σ , которые могут быть определены измерением смачиваемости поверхности жидкостями с определенным поверхностным натяжением [1, 2].

Свойства полимерных материалов определяются не только природой полимера, но природой и содержанием неполимерных компонентов, присутствующих в них. В технологической практике переработки эластомеров в качестве ингредиента эластомерных композитов широко используется стеариновая кислота, которая, оказывая пластифицирующее, гомогенизирующее, диспергирующее, активирующее вулканизацию действие, является компонентом полифункционального действия [3, 4].

Высокая дифильность молекул стеариновой кислоты (гидрофильно-липофильный баланс (ГЛБ) – 17) позволяет предположить ее поверхностную активность и способность изменять поверхностные свойства эластомеров. Учитывая то, что благодаря высокой сегментальной подвижности молекул эластомеров процессы диффузии и растворения низкомолекулярных веществ в них имеют много общего с жидкими средами [3], исследовано влияние добавок стеариновой кислоты на изменение поверхностного натяжения органических жидкостей с параметром растворимости δ (мДж/м³)^{1/2}, близким к параметру растворимости наиболее распространенного синтетического бутадиен-стирольного каучука ($\delta=17.4$). На рис. 1 представлены изотермы поверхностного натяжения дибутилфталата ($\delta=19.0$), ксилола ($\delta=18.1$) и гептана

($\delta=15.1$) в зависимости от содержания в них стеариновой кислоты, полученные методом «отрыва кольца» с помощью цифрового тензиометра К-9, с ошибкой измерения менее 1%. Характер изменения величины поверхностного натяжения исследованных жидких сред от содержания стеариновой кислоты, свидетельствует о ее поверхностной активности и способности адсорбироваться на границе раздела фаз.

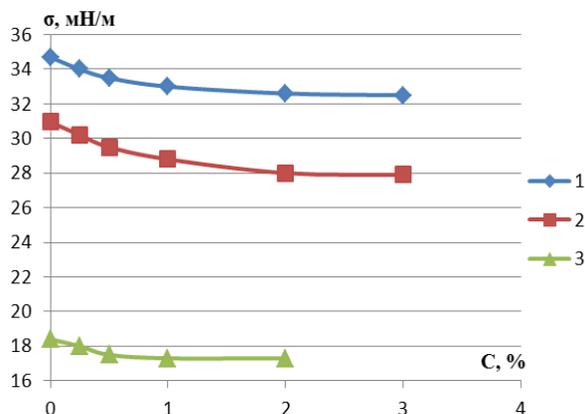


Рис. 1. Изотермы поверхностного натяжения: 1 – дибутилфталат, 2 – ксилол, 3 – гептан с различным содержанием стеариновой кислоты.

Для исследования влияния стеариновой кислоты на поверхностные свойства эластомера выбран бутадиен-стирольный каучук ДССК-2560 с содержанием стирольных звеньев 25%, полученный растворной полимеризацией. По условиям производства он не содержит в своем составе поверхностно-активных веществ в качестве некаучуковых компонентов. Стеариновая кислота добавлялась в полимер смешением на вальцах с последующим получением гладких пленочных образцов прессованием между полированными плитами прессы. Краевой угол смачивания образцов жидкостями

с известным поверхностным натяжением определяли методом лежащей капли с использованием гониометра ЛК-1. Каплю наносили с помощью микрошприца на предварительно очищенную этанолом и высушенную поверхность образца [5]. Зависимость угла смачивания дистиллированной водой образцов каучука, содержащих различное количество стеариновой кислоты, представлена на рис. 2.

Полученные результаты показывают, что при содержании стеариновой кислоты менее 1 мас. ч. на 100 мас. ч. каучука угол смачивания заметно уменьшается, а при увеличении содержания – растет. Такая зависимость может объясняться различной структурой адсорбционных слоев: при малом содержании стеариновой кислоты образуется монослой, а при увеличении содержания формируется полимолекулярный слой стеариновой кислоты на поверхности каучука [2, 3].

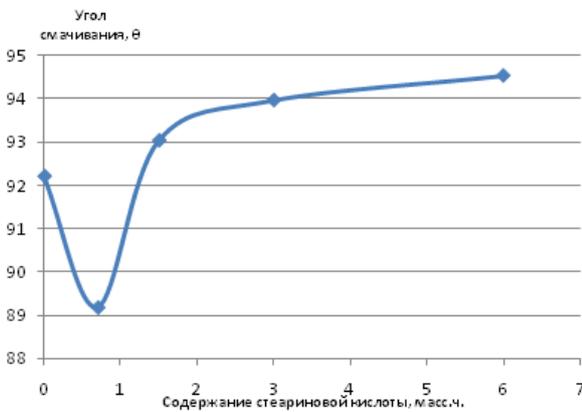


Рис. 2. Зависимость краевых углов смачивания водой образцов каучука ДССК 2560 от содержания стеариновой кислоты.

По методу Зисмана [1, 2], определяя смачиваемость образцов жидкостями с различными значениями поверхностного натяжения и экстраполируя полученные результаты к углу полного смачивания $\theta = 0$ ($\cos\theta = 1$) (рис. 3), рассчитывали значения поверхностного натяжения исследуемых образцов. В качестве смачивающих жидкостей использовали глицерин, этиленгликоль, пропиленгликоль и бутанол. Величина поверхностного натяжения каучука ДССК-2560 оказалась в достаточной степени зависимой от содержания стеариновой кислоты (рис. 4), а по уровню значений близка к значениям поверхностного натяжения алифатических углеводородов.

Таким же образом определяли значения поверхностного натяжения бутадиен-стирольных каучуков эмульсионной полимеризации. По величине σ , для СКМС-30АРК – 14,8 мН/м, для СКС-30АРКПН – 18,0 мН/м, они несколько отличаются от ДССК-2560 (12,7 мН/м), что может быть связано с наличием в их составе значительных количеств эмульгаторов, использованных при синтезе.

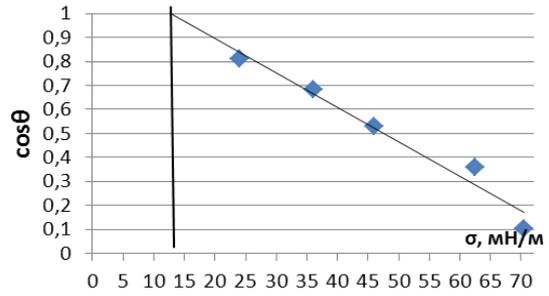


Рис. 3. Определение критического поверхностного натяжения образца каучука ДССК 2560 по методу Зисмана.

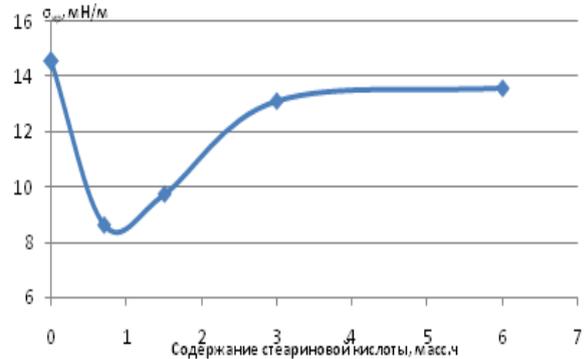


Рис. 4. Зависимость критического поверхностного натяжения образцов каучука ДССК 2560 от содержания стеариновой кислоты.

Специфическая зависимость поверхностных свойств бутадиен-стирольных каучуков растворной полимеризации от содержания стеариновой кислоты (рис.5) сохраняется также для эластомерных композитов – резин [6], наполненных техническим углеродом (N-339), чего не наблюдается для резин на основе эмульсионных каучуков.

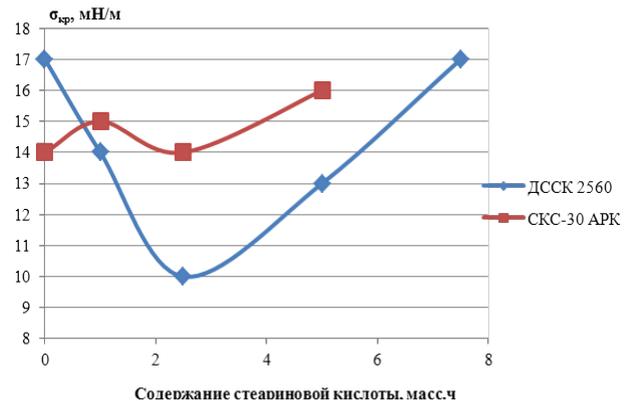


Рис. 5. Зависимость критического поверхностного натяжения образцов резин от содержания стеариновой кислоты.

Таким образом, показано специфическое влияние стеариновой кислоты на формирование поверхностных свойств бутадиен-стирольного каучука растворной полимеризации и резин на его основе. Выявленные особенности могут быть полезны при прогнозировании технологического поведения резиновых смесей в процессе их переработки.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Конструкционные свойства пластмасс: пер. с англ. / под ред. Э. Бэра. М.: Химия, 1967. 464 с.
2. Холмберг К., Йенсон Б., Кронберг Б., Линдман Б. Поверхностно-активные вещества и полимеры в водных растворах. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2007. 528 с.
3. Гришин Б.С. Растворимость и диффузия низкомолекулярных веществ в каучуках и эластомерных композитах: монография. Казань: Изд-во КНИТУ, 2012. 144 с.
4. Корнев А.Е., Буканов А.М., Швердяев О.Н. Технология эластомерных материалов. М.: МППА «Истек», 2009. 504 с.
5. Дулина О.А., Свиридова Е.И., Буканов А.М. Некоторые особенности смачивания резин водой // Вестник МИТХТ. 2009. Т. 4. № 5. С. 85–86.
6. Ситникова Д.В., Буканов А.М., Ковалева А.Н. Влияние технологических добавок на свойства резин на основе растворного и эмульсионного бутадиен-стирольных каучуков в смесях с высокодисперсным кремнекислотным наполнителем // Каучук и резина. 2013. № 2. С. 14–17.

THE EFFECT OF STEARIC ACID ON SURFACE PROPERTIES OF ELASTOMERIC COMPOSITIONS BASED ON BUTADIENE-STYRENE RUBBER

O.A. Dulina[®], A.D. Abramova, D.V. Sitnikova, A.M. Bukanov

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

[®]*Corresponding author e-mail: DOA1503991@yandex.ru*

It has been shown that stearic acid has specific effect on the formation of surface properties of butadiene-styrene rubber produced by polymerization in solution, and of rubbers based on it. When stearic acid content is up to 1 wt. parts per 100 wt. parts of rubber, surface tension of samples is reduced, and at higher content the surface tension is increased. These features can be useful in predicting the technological behavior of rubber compositions during their processing.

Keywords: *surface properties, butadiene-styrene rubber, stearic acid, wettability.*

МЕТАЛЛОПОЛИМЕРНЫЕ НАНОКОМПОЗИТЫ ПЛАТИНЫ ДЛЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ КОНВЕРСИИ ВОДОРОДСОДЕРЖАЩИХ ТОПЛИВ В ХИМИЧЕСКИХ ИСТОЧНИКАХ ТОКА

М.В. Лебедева^{1,*}, аспирант, Н.А. Яштулов², профессор,
Н.Е. Минина¹, доцент, Б.А. Беляев¹, доцент

¹кафедра Физической химии им. Я.К. Сыркина
МИТХТ им. М.В. Ломоносова, Москва, 119571 Россия

²Национальный исследовательский университет «МЭИ», Москва, 111250 Россия

*Автор для переписки, e-mail: lebedevamv221087@mail.ru

Для синтеза полимерных пленок Нафион, содержащих Pt-наноконпозиты, было использовано воздействие гамма-излучения ⁶⁰Со. Созданные металлополимерные нанокатализаторы проявили высокую каталитическую активность в реакциях электровосстановления кислорода и окисления водорода.

Ключевые слова: металлополимерные пленки Нафион, платиновые наноконпозиты, гамма-облучение, конверсия водородсодержащих топлив, оптимальная доза облучения, электрокаталитическая активность.

Введение

Актуальность исследований в области совершенствования низкотемпературных химических источников тока (ХИТ) на базе конверсии топлив в значительной степени обусловлена выяснением взаимосвязи методов синтеза катализаторов, размеров наночастиц катализаторов, особенностями их структуры и электрокаталитической активности платиновых материалов [1]. В качестве электрокатализаторов в таких ХИТ обычно используются наночастицы (НЧ) платины или ее сплавов [1], нанесенные на микрочастицы углеродных материалов с развитой поверхностью. Коммерческое производство низкотемпературных ХИТ предполагает продление срока их службы и снижение содержания драгоценных металлов в каталитическом слое.

Направления, связанные с модификацией твердых полимерных мембран типа Нафион неорганическими добавками в низкотемпературных топливных элементах (ТЭ) в качестве химических источников тока, интенсивно развиваются в последнее время. Такие системы называются гибридными или металлополимерными системами. Введение неорганических компонентов позволяет повысить эксплуатационные характеристики твердых полимерных мембран [2, 3]. Модификация наночастицами металлов катализаторов не только поверхности, но и объема твердых полимерных мембран, стимулирует дополнительное каталитическое окисление водородсодержащего топлива (H₂, CH₃OH, C₂H₅OH, HCOOH и др.) и восстановление окислителя (молекулярный кислород).

В целях снижения стоимости катализаторов и увеличения эффективности топливных элементов и во избежание кроссовер-эффекта этанола, было проведено модифицирование

мембран типа Нафион наночастицами Pt и Pt-Ru [1–3]. Обнаружено, что конверсия этанола в топливном элементе при температуре 90°C на 56% больше по плотности мощности для мембраны Нафион с наночастицами платины, по сравнению с немодифицированными мембранами. Это может быть отнесено на счет синергетического эффекта между дополнительным количеством активных каталитических слоев внутри пористой структуры мембраны в результате реакции электрохимического окисления этанола и высоких миграционных свойств протонов, которые характерны для микроструктуры пор пленок Нафион [1, 3]. Была показана перспективность использования гамма-излучения ⁶⁰Со для формирования тонкопленочных каталитически активных полимерных пленок [3–7]. Важным моментом является определение оптимальных условий процесса гамма-излучения. Для изучения [8] возможности создания биметаллических наночастиц Pt/Ru в качестве электрокатализаторов для топливных элементов, осажженных на углеродные носители, было использовано гамма-облучение растворов вода/изопропанол, содержащих ионы Pt(IV) и Ru(III). При формировании наночастиц Pt-Ru образцы подвергались воздействию гамма-излучения ⁶⁰Со при различных дозах и при мощности дозы 29.4 Гр/мин. Оптимальная доза составляла 30-40 кГр [8].

Целью данной работы является определение оптимальных условий синтеза наночастиц платины под воздействием гамма-облучения ⁶⁰Со с последующим формированием металлополимерных наноконпозитов платины в качестве высоко активных электрокатализаторов для конверсии водородсодержащих топлив.

Методическая часть

Исходные растворы наночастиц платины были синтезированы при помощи радиационно-химического восстановления ионов Pt(IV) в растворах обратных мицелл [6, 7, 9, 10]. Обратные мицеллы представляют собой микрокапли водного раствора соли (пулы), стабилизированные поверхностно-активным веществом (ПАВ) в органическом растворителе (изооктан). Наночастицы металлов формируются в мицеллярных водных пулах под воздействием гамма-облучения ^{60}Co в интервале доз от 5 до 30 кГр. После вскрытия ампул металлические наночастицы, изготовленные в анаэробных условиях, могут храниться в растворе в присутствии атмосферного кислорода в течение длительного периода времени.

Для формирования обратной мицеллы был использован 0.15 М раствор ПАВ – бис(2-этилгексил)сульфосукцинат натрия (АОТ) (99%, «Sigma») в изооктане, в который вводили 0.02 М раствор соли H_2PtCl_6 (ОАО «Аурат», Москва) в соответствии со значением коэффициента сольubilизации $\omega = [\text{H}_2\text{O}]/[\text{АОТ}]$. Степень сольubilизации составляла 1.5, 3 и 5.

Для формирования металлополимерных пленок использовали мембрану Нафион 117 («Aldrich») толщиной 0.127 мм. Сольubilизацию растворов осуществляли на ультразвуковом диспергаторе «Ultrasonis Cleaner UD 150SH-6L» («Eumax», Германия) в течение 15 мин при температуре $25 \pm 1^\circ\text{C}$. Для получения металлополимерных пленок образцы мембран Нафион помещали в кюветы с раствором наночастиц.

Основным показателем каталитической активности металлополимерных электродов является плотность тока ($j = I/S$, A/m^2), пропорциональная скорости электродной реакции [6, 7]. Зная величину удельной активной поверхности катализатора, можно определить размер d наночастиц катализатора [6, 7]. Каталитическую активность (ESA , $\text{m}^2/\text{г}$) и стабильность металлополимерных электродов оценивали методом циклической вольтамперометрии (ЦВА) на приборе IPC PRO M («Техноприбор», Россия). Скорость сканирования изменяли от 5 до 100 мВ/с. Данные ЦВА фиксировали после стабилизации параметров вольтамперограмм в течение первых 5–20 минут циклирования. Погрешность измерения плотности тока не превышала 2–3%. Точность определения размера наночастиц составляла ± 7 –10%. Морфологию поверхности полимерных пленок исследовали методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) на приборе JSM-7401F («Jeol», Япония) с анализатором INCA («Oxford Instruments», Англия).

Результаты и их обсуждение

В наших предыдущих публикациях [6,7,9,10] мы показали принципиальную возможность модификации полимерной пленки Нафион

наночастицами платиновых металлов, полученных в результате радиационно-химического восстановления соответствующих ионов в обратно-мицеллярных растворах. Было продемонстрировано влияние концентрации металлических компонентов, степени сольubilизации и размеров мицеллы на параметры нанокомпозитов. Установлено, что свойства электрокатализатора определяются природой металлической фазы, а также особенностями его взаимодействия с матрицей (подложкой) [7]. По этой причине исследуемые наночастицы платины в составе полимерной пленки Нафион можно рассматривать как единый нанокомпозит платина/Нафион (Pt/Nf).

В данной работе наночастицы платины были синтезированы путем восстановления ионов Pt(IV) в водных пулах обратных мицелл. В качестве восстановительных агентов выступают гидратированные электроны, генерируемые в результате радиолиза воды, под воздействием гамма-излучения ^{60}Co . Синтезированные наночастицы Pt стабилизируются в водных пулах обратных мицелл, что предотвращает процесс их дальнейшей агрегации. При последующем контакте с ионогенными группами твердополимерной пленки Нафион как при воздействии, так и без воздействия ультразвуковой обработки происходит формирование нанокомпозитов Pt/Nf.

На рис. 1 показан пример РЭМ-микрофотографии наночастиц платины с коэффициентом $\omega = 5$ на поверхности мембраны Нафион. На поверхности преобладают наночастицы с размерами менее 10 нм, но присутствуют редкие агрегаты наночастиц, имеющих большие размеры. Эти данные хорошо согласуются с результатами циклической вольтамперометрии и данными оптических спектров поглощения металлополимерных пленок (рис. 2, табл. 1) [7]. Ранее было показано, что наночастицы Pt с размерами менее 8 нм, которые характеризуются длиной волны $\lambda = 210$ –230 нм, могут быть внедрены в объем полимерной пленки [7].

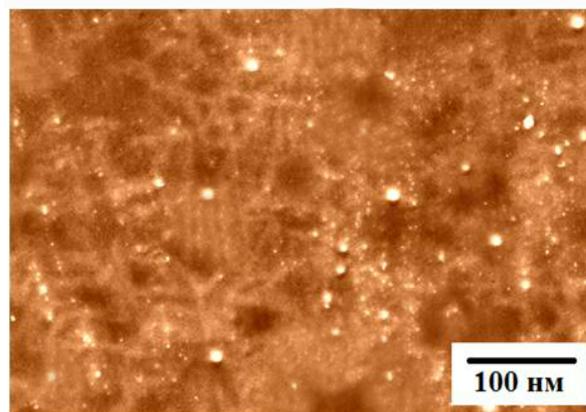


Рис. 1. РЭМ-изображение наночастиц Pt, полученных из растворов при $\omega = 5$, на поверхности мембраны Нафион.

Рис. 2 демонстрирует примеры циклических вольтамперограмм (ЦВА) металлополимерных нанокомпозитов Pt/Nf в 0.5 М растворах H_2SO_4 , используемых при стандартной оценке электрокаталитической активности, при различных дозах облучения с ультразвуковой обработкой и без нее. На циклических вольтамперограммах присутствуют характерные пики, относящиеся к окислению водорода (0–0.3 В) и восстановлению кислорода (0.7–0.8 В).

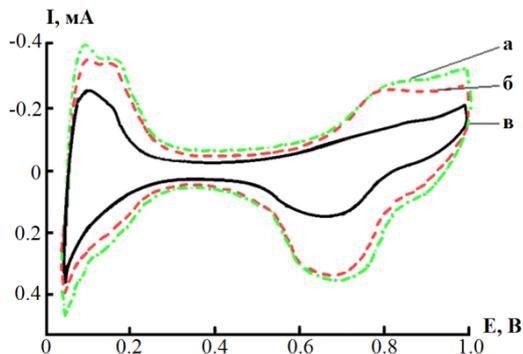


Рис. 2. ЦВА нанокомпозитов Pt/Nf (содержание Pt (m_s) равно 0.3–0.33 мг/см², степень солубилизации $\omega = 1.5$) при различных дозах облучения: 19 кГр (а, в) и 25 кГр (б), с УЗ-обработкой (а, б) и без нее (в).

Из рис. 2 видно, что максимальные значения по току относятся к нанокомпозитам, полученным при дозе облучения 19 кГр (кривая а) при воздействии ультразвуковой обработки. При содержании Pt менее 0.05 мг/см² характерные пики, относящиеся к адсорбции/десорбции водорода (0–0.3 В) и кислорода (> 0.7 В), слабо выражены. Это, скорее всего, связано с относительно низким содержанием платины в исследуемых образцах. При содержании платины более 0.1 мг/см² на кривых ЦВА наблюдаются типичные для Pt пики адсорбции/десорбции водорода и область восстановления молекулярного кислорода.

В табл. 1 показаны результаты и оценка влияния дозы облучения и содержания платины на функциональные характеристики нанокомпозитов: электрокаталитическую площадь поверхности (ESA), плотность тока (j) и средний диаметр (d) наночастиц платины в составе металлополимерного нанокомпозита. Анализ результатов табл. 1 позволяет сделать следующие выводы. Во-первых, повышенная каталитическая активность характерна для наночастиц платины при дозе, равной 19 кГр, содержании металла 0.32 мг/см² и ультразвуковой обработке. Во-вторых, ультразвуковое воздействие стимулирует равномерное распределение наночастиц платины с меньшим диаметром по поверхности пленки, что приводит к увеличению активности. В-третьих, максимальные значения ESA и j достигаются при минимальных размерах наночастиц ($d \leq 3.5$ нм).

Использование дозы облучения менее 10–15 кГр приводит к частичному восстановлению ионов Pt(IV). В этом случае на кривых ЦВА может наблюдаться резкое уменьшение пика ($Pt^{4+} + 4e \rightarrow Pt$). Использование радиационного воздействия при дозах более 20 кГр не приводит к повышению активности нанокомпозитов. Таким образом, оптимальная доза облучения для формирования нанокомпозитов Pt/Nf в растворах обратных мицелл составляет 19 кГр.

Увеличение содержания платины до 0.4 мг/см² не приводит к увеличению функциональных показателей нанокомпозитов. При проведении ресурсных испытаний (многократном циклировании более 50 ч) наблюдается выделение наночастиц платины из состава металлополимера и их последующая агломерация в растворе, в результате чего каталитическая активность нанокомпозитов Pt/Nf снижается.

Таблица 1. Результаты оценки каталитической активности нанокомпозитов Pt/Nf ($\omega = 1.5$)

Доза облучения, кГр	$m_s(Pt)$, мг/см ²	УЗ-обработка	ESA , м ² /г	$j=I/S$, А/м ²	d , нм
19	0.20	–	60.4	14.2	4.7
19	0.19	+	75.6	16.9	3.7
25	0.19	+	75.0	16.7	3.8
19	0.32	–	37.7	12.6	7.5
19	0.32	+	86.9	21.2	3.2
25	0.32	+	83.4	19.8	3.4
19	0.44	+	80.5	18.5	3.5
25	0.43	+	79.1	17.4	3.5

В табл. 2 представлены результаты оценки влияния доз облучения на электрокаталитическую активность нанокомпозитов Pt/Nf, полученных при $\omega = 5$. Отметим, что основные выводы, сформулированные на основе данных табл. 1, полностью подтверждаются данными табл. 2. Основное различие между данными для нанокомпозитов, полученных при $\omega = 1.5$ (табл. 1) и $\omega = 5$ (табл. 2) заключается в меньших значениях активности металлополимеров и больших размерах наночастиц платины при $\omega = 5$. При проведении ресурсных испытаний активность металлополимеров, полученных из растворов при $\omega = 5$, намного меньше, чем для образцов при $\omega = 1.5$. Аналогичные результаты были зафиксированы для нанокомпозитных образцов Pt/Nf, полученных при $\omega = 3$ относительно образцов Pt/Nf, полученных при $\omega = 1.5$. Анализ данных табл. 1 и табл. 2 согласуется с результатами наших предыдущих работ [6, 7]. Было показано, что в объеме мицеллярного раствора доля наночастиц платины с крупными размерами возрастает в диапазоне 2–10 нм при увеличении степени

солюбилизации от 1.5 до 5. Рис. 3а, б демонстрируют тенденцию увеличения показателей каталитической активности (ESA и j) при уменьшении размеров наночастиц платины.

Таблица 2. Результаты оценки каталитической активности наноконпозитов Pt/Nf ($\omega = 5$)

Доза облучения, кГр	$m_s(\text{Pt})$, мг/см ²	УЗ-обработка	ESA , м ² /г	$j = I/S$, А/м ²	d , нм
19	0.20	–	38.8	10.2	7.2
19	0.19	+	43.2	11.9	6.5
25	0.20	+	43.1	11.3	6.6
19	0.33	–	33.1	9.4	8.5
19	0.32	+	51.9	15.6	5.4
25	0.32	+	48.6	15.0	5.8
19	0.41	+	49.2	14.2	5.7
25	0.43	+	41.8	12.5	6.7

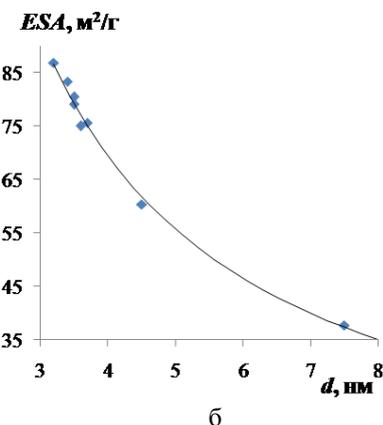
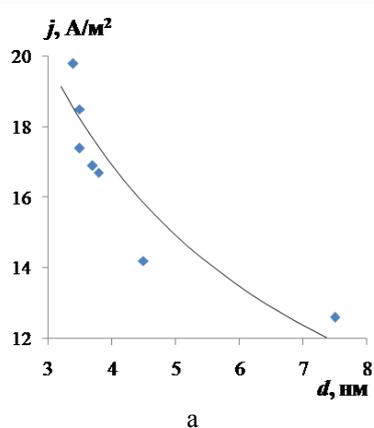


Рис. 3. Зависимость плотности тока (j) (а) и электрокаталитической активности (ESA) (б) от размера наночастиц (d) при $\omega = 1.5$.

Эти результаты позволяют сделать вывод о том, что на поверхности мембраны фрагменты внутренних полостей полимерной цепи размером не более 6 нм стимулируют адсорбцию наночастиц с малыми размерами (менее 8 нм), ограничивают их агломерацию, обеспечивают равномерное распределение наночастиц катализаторов в пленке. Ранее было установлено [5,7], что наночастицы платины формируются не

только на поверхности мембраны, но и занимают внутренние полости в металлополимерной пленке. В растворах Pt/Nf средние размеры наночастиц Pt составляли менее 4 нм, в наноконпозитах Pt/Nf с использованием коммерческих пленок Нафион, они составляли 5–6 нм [5, 7, 11–16]. Изменяя дозу облучения и величину ω , мы можем контролировать размер и количество полученных наночастиц как на поверхности, так и в объеме полимерной пленки. Очевидно, что небольшое количество адсорбированных Pt наночастиц, размеры которых превышают размер полости мембраны (6 нм), слабо связано с поверхностью и при циклировании переходит в раствор. По этой причине наноконпозиты Pt/Nf, полученные из растворов с более крупными наночастицами ($\omega = 3, 5$), проявляют меньшую каталитическую активность как в начальный период циклирования, так и, особенно, при многократном циклировании. Согласно данным табл. 1, 2 электрохимически активная площадь поверхности (ESA) и плотность тока (j) уменьшаются для наночастиц со средним диаметром более 5 нм.

Электрохимически активная площадь поверхности наночастиц платины в составе Pt/Nf более чем в 2 раза меньше, чем ESA коммерческих образцов на саже XC-72 [14]. Дальнейшее совершенствование технологии формирования, вероятно, позволит увеличить ESA металлополимеров Pt/Nf. Следует отметить факт получения тонкопленочных металлополимерных пленок для портативных источников питания для медицинской аппаратуры и электронных устройств с достаточно высокой функциональной активностью, малом расходе платины, миниатюрностью, возможностью создания электродных материалов различных размеров и формы.

Выводы

Таким образом, установлены оптимальные условия для синтеза каталитически активных Pt-содержащих полимерных пленок для химических источников тока. Продемонстрировано влияние степени солюбилизации и размеров водных пулов растворов прекурсоров, дозы облучения, УЗ-обработки, поверхностного содержания платины, размеров наночастиц на электрохимические параметры каталитической активности наноконпозитов.

Выражаем благодарность за помощь в экспериментальной части работы д.х.н., профессору Ревиной А.А. (ИФХЭ им. А.Н. Фрумкина РАН).

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 13-08-12407-офи_м2).

ЛИТЕРАТУРА:

1. Ярославцев А.Б., Добровольский Ю.А., Шаглаева Н.С., Фролова Л.А., Герасимова Е.В., Сангинов Е.А. Наноструктурированные материалы для низкотемпературных топливных элементов // Успехи химии. 2012. Т. 81. № 3. С. 191–220.
2. Нечитайлов А.А., Глебова Н.В., Томасов А.А., Зеленина Н.К., Гуревич С.А., Кожевин В.М., Явсин Д.А. Воздушно-водородные топливные элементы с эффективным электрокатализом // Альтернативная энергетика и экология. 2012. № 5-6. С. 17–21.
3. Battirolo L.C., Schneider J.F., Torriani I.C.L., Tremiliosi-Filho G. Improvement on direct ethanol fuel cell performance by using doped-Nafion 117 membranes with Pt and Pt-Ru nanoparticles // Int. J. Hydrogen Energy. 2013. V. 38. P. 12060–12068.
4. Rojas J.V., Castano C.H. Production of palladium nanoparticles supported on multiwalled carbon nanotubes by gamma irradiation // Rad. Phys. & Chem. 2012. V. 81. P. 16–21.
5. Liu Z., Tian Z.Q., Jiang S.P. Synthesis and characterization of Nafion-stabilized Pt nanoparticles for polymer electrolyte fuel cells // Electrochim. Acta. 2006. V. 52. № 3. P. 1213–1220.
6. Яштулов Н.А., Ревина А.А., Лебедева М.В., Флид В.Р. Каталитическая активность металло-полимерных наноконкомпозитов палладия в реакциях восстановления кислорода и окисления водорода // Кинетика и катализ. 2013. Т. 55. № 3. С. 336–339.
7. Яштулов Н.А., Большакова А.Н., Ревина А.А., Флид В.Р. Металлополимерные наноконкомпозиты на основе наночастиц платины для химических источников тока // Изв. РАН. Сер. хим. 2011. Т. 60. № 8. С. 1557–1561.
8. Zhang X., Yea Y., Wang H., Yao S. Deposition of platinum-ruthenium nanoparticles on multi-walled carbon nano-tubes studied by gamma-irradiation // Rad. Phys. & Chem. 2010. V. 79. P. 1058–1062.
9. Яштулов Н.А., Флид В.Р. Особенности окисления муравьиной кислоты в присутствии наноконкомпозитов пористого кремния с палладием // Изв. РАН. Сер. хим. 2013. Т. 60. № 6. С. 1332–1337.
10. Яштулов Н.А., Гаврин С.С., Танасюк Д.А., Ермаков В.И., Ревина А.А. Синтез и контроль размеров наночастиц палладия в жидкой фазе и в адсорбированном состоянии // Журн. неорган. химии. 2010. Т. 55. № 2. С. 180–184.
11. Sahu A.K., Pitchumani S., Sridhar P., Shukla A.K. Nafion and modified-Nafion membranes for polymer electrolyte fuel cells: An overview // Bull. Mater. Sci. 2009. V. 32. № 3. P. 285–294.
12. Chabria S., Kheirmand M. Electrocatalysis of oxygen reduction reaction on Nafion/platinum/gas diffusion layer electrode for PEM fuel cell // Appl. Surface Sci. 2011. V. № 24. P. 10408–10413.
13. Wakizoe M., Velev O.A., Srinivasan S. Analysis of proton exchange membrane fuel cell performance with alternate membranes // Electrochim. Acta. 1995. V. 40. № 3. P. 335–344.
14. Zhou X.C., Xing W., Liu C.P., Lu T.H. Platinum-macrocycle co-catalyst for electro-oxidation of formic acid // Electrochem. Commun. 2007. V. 9. P. 1469–1473.
15. Liu W., Xie Y., Liu J., Jie X., Gu J., Zou Z. Experimental study of proton exchange membrane fuel cells using Nafion 212 and Nafion 211 for portable application at ambient pressure and temperature conditions // Int. J. Hydrogen Energy. 2012. V. 37. P. 4673–4677.
16. Ahmeda M., Attarda G.A., Wright E., Sharman J. Methanol and formic acid electrooxidation on Nafion modified Pd/Pt{1 1 1}: The role of anion specific adsorption in electrocatalytic activity // Catalysis Today. 2013. V. 202. P. 128–134.

METAL-POLYMER PLATINUM NANOCOMPOSITES FOR ELECTROCHEMICAL CONVERSION OF HYDROGEN FUELS IN CHEMICAL POWER SOURCES

M.V. Lebedeva^{1,®}, N.A. Yashtulov², N.E. Minina¹, B.A. Belyaev¹

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

²National Research University «MPEI», Moscow, 111250 Russia

®Corresponding author e-mail: lebedevamv221087@mail.ru

For polymer Nafion films production containing Pt nanocomposites it was used the influence of gamma radiation ⁶⁰Co. The platinum nanoparticles were synthesized by the method of radiation-chemical reduction of ions in reverse micelle solutions for subsequent Nafion films modification. It was demonstrated the effect of synthesis conditions, the degree of solubilization and nanoparticle sizes on the catalytic activity of Pt/Nafion nanocomposites. It was shown that the catalytic activity of metal-polymer nanocomposites increase with platinum nanoparticle size decreasing. Functional characteristics of nanocomposites were investigated by cyclic voltammetry and scanning electron microscopy methods. Created nano-catalysts showed high catalytic activity in the oxygen reduction and hydrogen oxidation reactions.

Keywords: metal polymer Nafion films, platinum nanocomposites, gamma radiation, conversion of hydrogen-containing fuels, optimal dose, electrocatalytic activity.

ВЛИЯНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ДОБАВОК НА ВСПЕНИВАНИЕ ЖЕСТКИХ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДНЫХ КОМПОЗИЦИЙ АЗОДИКАРБОНАМИДОМ

А.В. Марков^{1,*}, профессор, Тахсин А. Саки^{1,2}, аспирант

¹кафедра Химии и технологии переработки пластмасс и полимерных композитов

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

²кафедра Химии, Басра Университет, Басра, Ирак

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

Исследован процесс вспенивания жестких ПВХ-композиций с использованием азодикарбонамида в присутствии различных модифицирующих и технологических добавок, обычно входящих в состав этих композиций. Выявлены добавки, повышающие и снижающие скорость и кратность вспенивания жесткого ПВХ, и рассмотрены причины этого влияния.

Ключевые слова: жесткие ПВХ-композиции, вспенивание, азодикарбонамид, технологические добавки, модификаторы, стабилизаторы, лубриканты, наполнители.

Введение

Несмотря на рост потребления поливинилхлоридных (ПВХ) материалов в технике, строительстве, сельском хозяйстве и быту [1], ПВХ-пенопласты по объемам производства значительно отстают от пенополиуретанов, пенополистиролов, пенополиолефинов [2]. При этом основная доля ПВХ-пеноматериалов изготавливается на основе пластикатов и пластизолов. Экструзионные пеноматериалы на основе жесткого ПВХ с плотностью до 400 кг/м³ сравнительно редкое направление технологии ПВХ-материалов. Но это направление быстро развивается в связи с появлением новых видов отделочных материалов, например, ламинатов на основе вспененных древопластов [3, 4]. Для вспенивания таких ПВХ-композиций целесообразно использовать химические порофоры, наиболее эффективным из которых является азодикарбонамид (АДК). К известным проблемам переработки высоковязких с невысокой термостабильностью жестких ПВХ-композиций при вспенивании добавляются дополнительные проблемы. Установлено, что термодеструкция ПВХ влияет на процесс разложения АДК, а продукты разложения АДК ускоряют процесс структурирования ПВХ. Это сказывается на характере и кинетике вспенивания жестких ПВХ-композиций [5]. Кроме порофора жесткие ПВХ-композиции содержат массу других добавок [6, 7], способных тем или иным образом влиять на процесс вспенивания [8]: различных видов стабилизаторов, активаторов, внешних и внутренних технологических смазок, модификаторов перерабатываемости, текучести и ударной прочности, пигментов и наполнителей и т.д. Указанные добавки также влияют на структуру и свойства пеноматериалов. Механизмы этого влияния различны при различных методах изготовления изделий (способах формирования пористой структуры). Кинетика процесса вспенивания высоковязких

полимерных композиций определяется не только кинетикой разложения порофора, но и вязкостью полимерного расплава [9,10]. Выделение газа создает условия для возникновения и роста пузырьков. Сам рост (вспенивание материала) происходит вследствие деформирования их оболочек, поэтому скорость роста пузырьков зависит от вязкости расплава [11, 12]:

$$R_{\tau} = R_{\infty} (1 - \exp\left(\frac{P\tau}{\eta}\right)) \quad (1)$$

где R_{τ} и R_{∞} – текущее в момент времени τ (с) и конечное равновесное значения радиуса растущего пузырька (м), η – вязкость расплава (Па·с), P – давление газов в пузырьке (Па), которое возрастает до максимального, а затем снижается до атмосферного по мере роста пузырьков.

Наиболее подробно исследовано влияние на кинетику вспенивания активаторов разложения АДК (кикеров): оксидов и солей металлов, например, [13, 14]. Достаточно подробно исследовано влияние на процесс вспенивания наполнителей и пластификаторов. Показано, что введение наполнителей снижает кратность вспенивания [15, 16], а пластификаторы при больших содержаниях 10–40 мас. ч. Увеличивают скорость вспенивания пластикатов ПВХ [16, 17]. Менее подробно исследовано влияние внутренних и внешних смазок, лубрикантов [18–20], отмечено улучшение структуры пеноматериалов. Однако исследовалась не кинетика вспенивания, а непосредственно процесс экструзии, при котором действие этих добавок начинается на конечных стадиях формования в формующей щели экструзионной головки [20]. Замечено отрицательное влияние на вспенивание модификаторов ударной прочности, показано, что акрилатные модификаторы и модификаторы на основе хлорированного полиэтилена отрицательно влияют на структуру вспененного ПВХ [21]. Однако это ухудшение связывается не с изменением кинетики вспе-

нивания, а с изменением диффузионных свойств полимерной матрицы. Для более четкого выделения роли кинетики вспенивания модифицированных жестких ПВХ композиций необходимо проведение в одинаковых статических условиях исследований образцов, содержащих не комплекс, а отдельные технологические добавки.

Целью данного исследования являлось выявление влияния на кинетику вспенивания жестких ПВХ композиций различных технологических и модифицирующих добавок.

Объекты и методы исследования

В работе исследовались вспенивающиеся композиции на основе ПВХ С-6359 (ЗАО «Каустик», Россия). В качестве порофора использовали азодикарбонамид (АДК) Azobul («Arkema», Франция) в количестве 1 мас. ч. на 100 мас. ч. ПВХ. Кроме того, все ПВХ-композиции содержали от 4 мас. ч. основного термостабилизатора ПВХ трехосновного сульфата свинца ТОСС, Akstab PB KLSS («Akdeniz», Турция). Композиция этого состава в работе обозначается как «исходная». Выбор природы и содержания дополнительных добавок осуществляли в соответствии с рекомендациями для производства экструзионных изделий из жестких ПВХ композиций: оконный профиль, панели, сайдинг и т.п. Исследовались ПВХ-композиции, содержащие основные внутренние и внешние технологические смазки: моностеарат глицерина («Fine Organics», Индия), диоктилфталат (ЗАО «Русхимсеть», Россия), амидный Ваerolub L-AK и сложноэфирный Ваerolub L-CD воск («Ваerlocher», Германия), стеарат кальция Akstab CA 3 CA-3 («Akdeniz», Турция), стеариновую кислоту (SA-5518, Малайзия), окисленный полиэтиленовый воск, Luwax OA2, («BASF», Германия), полиэтиленовый воск ПВ-300, ТУ РБ 300041455.024-2002 (ОАО «Полимир», Беларусь). Также исследовали добавки дополнительных стабилизаторов: фенольного стабилизатора Ирганокс-1010 («Ciba», Швейцария), кремнийорганического олигомерного гидрида КОГ [22]. Кроме того, исследовали композиции с акрилатным модификатором перерабатываемости PRO-40 («Akdeniz», Турция) и модификатором ударной прочности DMA-600 («Akdeniz», Турция). Наполненная композиция содержала гидрофобизированный мел М90Т, ТУ 5743-001-22242270.2002 (ЗАО «Руслайм», Россия). В качестве активатора (кикера) использовали оксид цинка марки «ч.», ГОСТ 10262-73 (ООО «Челябинский химический завод «Оксид»), а в качестве белого пигмента – диоксид титана SumTitan R-202, ТУ У 24.1-05766356-054.2005 (ПАО «Сумыхимпром», Украина). Все смеси предварительно пластицировали в пластографе «Брабендер» с размером рабочей камеры 30 мл

и температурой 170–175 °С, а затем гомогенизировали в течение 3 мин.

Показатель текучести расплавов (ПТР) ПВХ композиций определяли в соответствии с ГОСТ 11645-73 на капиллярном приборе ИИРТ-2 с грузом 21.6 кг при температурах 200–220°С с сокращенным временем прогрева (3-4 мин). Параллельно по изменению объемной скорости истечения оценивали термостабильность расплавов ПВХ-композиций. За время термостабильности расплава (τ_T) принимали время прогрева расплава до снижения ПТР на 15% от установившегося значения. Именно с этого момента начинается структурирование ПВХ и нарастание вязкости расплава, препятствующее вспениванию материала. Процесс вспенивания при различных температурах исследовали, фиксируя увеличение объемов предварительно изготовленных таблеток из исследуемых композиций в приборе ИИРТ при 200–220°С. Увеличение высоты (объема) таблетки фиксировалось по величине вертикального смещения штока прибора ИИРТ. Для исключения влияния трения штока и таблетки о стенки канала прибора их смазывали полидиметилсилоксановой смазкой. Утечки газа и расплава предотвращали фторопластовыми прокладками толщиной 3 мм. Для удобства сопоставления результатов экспериментов, полученных при различных температурах (T) и давлениях (P), кратность вспенивания материала ($K_{всп}$) рассчитывали с учетом приведения объема выделившихся газов к нормальным условиям (0.1 МПа и 298 К) [9]:

$$K_{всп} = \frac{V_0 + v_0}{V_0} = 1 + \frac{hT_0M}{HTSP_0}, \quad (2)$$

где V_0 – начальный объем таблетки, v_0 – приращение объема таблетки за счет выделения газа при разложении порофора, приведенное к нормальным условиям, H – исходная высота таблетки, S – поперечное сечение таблетки (сечение рабочей цилиндрической камеры прибора ИИРТ), h – измеренное приращение высоты таблетки за счет выделения газа при разложении порофора при условиях проведения опыта, M – масса таблетки (около 0.001 кг), P_0 – давление 0.1 МПа ($P = P_0 + M/S$), T_0 – температура 298 К. Важной характеристикой процесса вспенивания является время завершения вспенивания ($\tau_{всп}$), которая соответствует моменту перехода от стадии нарастания $K_{всп}$ к ее стабилизации на уровне $K_{макс}$. Кинетика выделения газов разложения порофора АДК (азота (62%), оксида углерода (35%) и других) известна. На рис. 1 представлены кинетические зависимости (от производителей АДК [23]) изменения объемов газов, приведенных к нор-

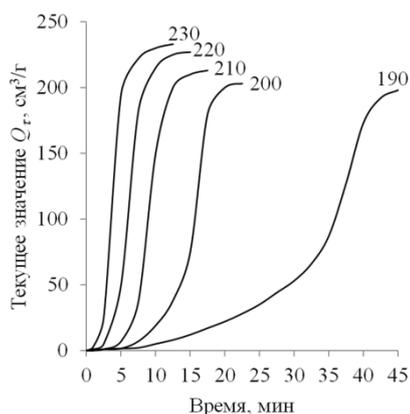


Рис. 1. Изменение объема газов, выделяющихся при постоянной температуре при разложении 1 г АДК, Q_τ от времени наблюдения (τ). Числа у кривых – температуры опыта в °С.

нормальным условиям (Q_τ), выделяющихся при постоянных температурах от 190 до 230°С.

Вспенивающий потенциал порофора может быть охарактеризован предельными величинами кратностей вспенивания $K_{пред}$ композиций при условии отсутствия вязкого сопротивления расплава полимера и потерь газа. Эти предельные значения в каждый момент вспенивания с учетом теплового расширения полимера рассчитывали из данных рис. 1:

$$K_{пред} = \rho_T / \rho + Q_\tau \varphi \rho, \quad (3)$$

где Q_τ – выделяющийся из 1 кг порофора объем газов в м³, приведенный к нормальным условиям (предельное Q_τ – газовое число АДКА равно 0.200–0.220 м³/кг), φ – массовая доля АДКА в композиции, ρ – плотность материала при нормальных условиях (без учета теплового расширения полимера ~1400 кг/м³), ρ_T – плотность полимера (кг/м³) при температуре вспенивания (T). Для учета влияния теплового расширения полимера и штока были проведены dilatометрические исследования для композиций, не содержащих порофор. Было установлено, что в исследованном температурном диапазоне $\rho_T/\rho=0.95-1.05$. Исходя из уравнения (3) при температурах 200–220°С максимальные (при полном разложении 1 мас. ч. АДК на 100 мас. ч. ПВХ) кратности вспенивания не содержащих активаторов жестких ПВХ-композиций $K_{макс}$ (вспенивающий потенциал АДК) не могут превышать 3.9–4.0.

Результаты и их обсуждение

Исследование процесса вспенивания жестких ПВХ-композиций, модифицированных различными технологическими добавками, показало, что эти добавки оказывают существенное влияние на процесс вспенивания ПВХ-композиций. На рис. 2 приведены кинетические кривые вспенивания различных ПВХ-композиций при 210°С. При других температурах характер зависимостей аналогичен.

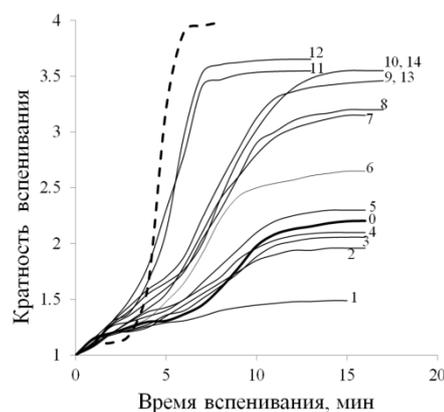


Рис. 2. Кинетические кривые вспенивания жестких ПВХ-композиций, содержащих различные технологические и модифицирующие добавки, при 210°С (обозначения кривых в табл. 1). Штриховая линия соответствует предельно достижимым значениям $K_{всп}$ при содержании АДК 1.0 мас.ч. на 100 мас. ч. ПВХ.

На этом рисунке штриховая линия описывает зависимость, рассчитанную с использованием данных рис. 1 по уравнению (3). Так могла бы вспениваться система с инертной матрицей, вязкость которой стремится к 0. Из представленных на этом рисунке экспериментальных данных можно сделать несколько важных выводов:

- выделение газов при разложении порофора АДК не является лимитирующей стадией процесса вспенивания
- на начальном этапе реальное вспенивание всех ПВХ-композиций происходит более активно, чем оно должно происходить с учетом только разложения АДК;
- на заключительной стадии вспенивания всех ПВХ-композиций происходит менее активно, чем оно должно происходить с учетом разложения АДК.

Ускорение вспенивания ПВХ-композиций азодикарбонамидом за счет выделения при термодеструкции ПВХ HCl отмечалось ранее [9]. Радикальные продукты разложения АДК ускоряют структурирование и повышение вязкости расплавов. Это снижает максимальные величины $K_{макс}$ ПВХ-композиций. Несмотря на это часть модифицированных ПВХ-композиций по величинам $K_{макс}$ приближается к предельным расчетным значениям $K_{пред}$ (к штриховой линии). Остальные кривые, включая кривую 0 исходной композиции, располагаются значительно ниже. Отметим, что, как и ожидалось, активаторы разложения АДК (оксид цинка и стеарат кальция) смещают кривые вспенивания (11 и 12) в область меньших времен, при этом уменьшаются времена вспенивания ($\tau_{всп}$) и увеличивается скорость вспенивания. Наиболее разнообразными по своему влиянию на кинетику вспенивания являются технологические смазки (лубриканты). Сотрудниками фирмы

Ваerlocher предложена классификация технологических смазок с учетом их совместимости с ПВХ [24]. В соответствии с этой классификацией используемые в данной работе неограниченно совместимые с ПВХ диоктилфталат и моностеарат глицерина относятся к внутренним смазкам, предназначенным для снижения вязкости расплавов (кривые 9 и 10). Вспенивание модифицированных ими композиций характеризуется максимальными скоростями и кратностями K_{\max} . Полиэтиленовый воск, практически несовместимый с ПВХ, мало влияют на вязкость расплавов и практически не влияет на кинетику вспенивания (кривая 5). Его назначение заключается в том, чтобы мигрируя на поверхность, обеспечивать проскальзывание расплава по поверхности фильеры, стабилизировать режим течения и снижать давление формования высоковязкого расплава. Это повышает однородность структуры и качество поверхности пеноматериалов [20]. Близкими по механизму действия к внешним смазкам явля-

ются высокомолекулярные акрилатные модификаторы перерабатываемости и текучести. Ограниченно, но хорошо совместимые с ПВХ смазки: стеарат кальция, эфирные и амидные воска (кривые 11, 13, 14), являются универсальными, но близкими к внутренним смазкам. Также универсальными, но менее близкими к внутренним смазкам являются окисленный полиэтиленовый воск и стеариновая кислота (кривые 6 и 8), еще менее совместимые с ПВХ.

Из таблицы видно, что при введении в ПВХ внутренних смазок вязкость расплавов снижается наиболее заметно (ПТР растет с 5 до 10 г/10 мин). Поэтому при их введении в ПВХ-композиции рост пузырьков в меньшей степени ограничивается вязким сопротивлением расплава. Кратности вспенивания K_{\max} этих композиций наибольшие (3.4–3.6) и близки к предельным величинам ($K_{\text{пред}} \approx 4$). Таким образом, низкие вязкости расплавов способствуют более полной реализации вспенивающего потенциала порофора АДК.

Характеристики модифицированных жестких ПВХ-композиций с различными технологическими и модифицирующими добавками при 210°C

Характеристики ПВХ-композиций	Тип и содержание добавки, на 100 мас.ч. ПВХ															
	Исходная композиция с диоксидом титана, 1 мас.ч.	Кремнийорганич. олигомерный гидрид (КОГ), 1 мас.ч.	Мел гидрофобизированный, 5 мас.ч.	Модификатор ударной прочности (МУ), 5 мас.ч.	Модификатор перерабатываемости (МП), 1 мас.ч.	Полиэтиленовый воск (ПВ), 1 мас.ч.	Кислота стеариновая (КС), 1 мас.ч.	Ирганокс 1010, 1 мас.ч.	Окисленный полиэтиленовый воск (ПВО), 1 мас.ч.	Диоктилфталат (ДОФ), 1 мас.ч.	Моностеарат глицерина (МСГ), 1 мас.ч.	Стеарат кальция (СК), 1 мас.ч.	Оксид цинка (ЦО), 1 мас.ч.	Воск полиамидный, (ВПА), 1 мас.ч.	Воск полиэфирный, (ВПА), 1 мас.ч.	Средн. квадратичное отклонение
Номера на рис. 2 и 3	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	-
Кратность вспенивания K_{\max}	2.2	1.5	1.8	2.0	2.1	2.3	2.6	3.1	3.2	3.5	3.6	3.5	3.4	3.5	3.6	0.2
ПТР (210°C, 21.6 кг) г/10мин	5.1	7.5	4.5	4.5	8.5	8.1	7.3	6.8	8.5	10.5	10.2	8.7	6.0	10.0	10.0	0.4
Время вспенивания $\tau_{\text{всп}}$, мин	10.5	8.5	11.0	11.0	10.0	10.5	9.5	10	11.5	11.0	11.0	7.5	7.5	10.0	10.5	1.0
Время термостабильности τ_T , мин	5.5	6.9	5.2	5.6	5.4	5.5	5.4	6.7	5.3	5.6	5.5	5.5	5.4	5.4	5.5	0.5

Наполнение мелом повышает вязкость расплава, что приводит к снижению K_{\max} наполненных ПВХ-композиций [26]. Отметим, что при достижении τ_T процесс вспенивания не прекращается, так как в этот момент рост вязкости расплава ПВХ-композиции только начинается. Поэтому в таблице значения $\tau_{\text{всп}}$ во

всех случаях превышают τ_T , но чем меньше разница между ними, тем в большей степени реализуется вспенивающий потенциал порофора. Это может происходить либо за счет увеличения τ_T при использовании дополнительных стабилизаторов, либо за счет уменьшения $\tau_{\text{всп}}$ при использовании активаторов.

В обобщенном виде результаты исследований связи K_{\max} с ПТР представлены на рис. 3. На этом рисунке проведены две линии, ограничивающие сверху и снизу область экспериментальных точек. Условно их можно обозначить как линия «внутренних смазок» (верхняя штриховая линия) и линия «внешних смазок» (нижняя штрихпунктирная линия). Пунктирная горизонтальная линия обозначает физический предел вспенивания $K_{\text{пред}}$. Точка «0» соответствует исходной композиции. Содержание белого пигмента диоксида титана в исследованной окрашенной композиции было невелико (в отличие от наполненной мелом, т. 2), и эта добавка практически не повлияла на характеристики исходной ПВХ-композиции.

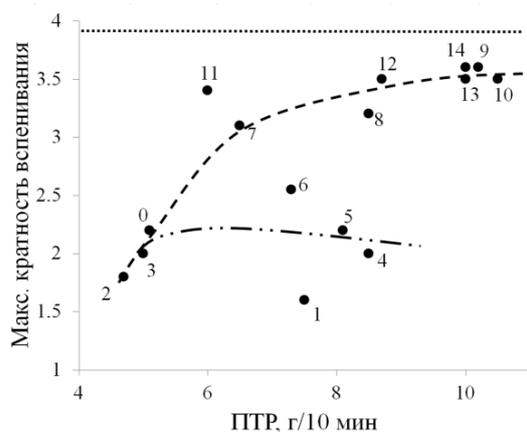


Рис. 3. Зависимости величин максимальных кратностей вспенивания от ПТР расплавов модифицированных жестких ПВХ-композиций при 210°C (обозначения композиций в табл. 1).

Пунктирная линия соответствует предельному значению $K_{\text{пред}}$, рассчитанному с использованием данных рис. 1.

Штриховая линия фактически описывает связь кратностей вспенивания и вязкости расплавов ПВХ-композиций. Вязкости расплавов снижаются от максимальных величин у композиций, наполненных мелом (т. 2) до минимальных значений у композиций с внутренними смазками. Наполнение мелом (т. 2), как известно [26], повышает вязкость расплава жестких ПВХ-композиций. Введение хорошо совместимых с ПВХ добавок (т. 9, 10), наоборот, приводит к снижению вязкости расплава, что в соответствии с уравнением (1) экспоненциально ускоряет рост пузырьков и сокращает время вспенивания. За счет этого до начала структурирования и повышения вязкости расплава ПВХ, кратности вспенивания достигают больших значений K_{\max} . При этом величины K_{\max} монотонно возрастают с уменьшением вязкости, приближаясь к предельным расчетным значениям. К лубрикантам, близким к внутренним смазкам, можно отнести стеарат кальция, амидный и эфирный воска (т. 12–14).

Их влияние на процесс вспенивания также связано со снижением вязкости ПВХ-композиций. Интересно, что используемый в жестких ПВХ-композициях дополнительный стабилизатор-антиоксидант Ирганокс-1010 (т. 7) не является внутренней смазкой, но он увеличивает время начала ускоренного структурирования ПВХ (τ_7) и фактически снижает вязкость расплава ПВХ-композиции на поздних стадиях вспенивания. Это также позволяет более полно реализовать вспенивающий потенциал АДК. В свою очередь активатор разложения АДК – оксид цинка (т. 11), сокращая время вспенивания, снижает вредное влияние повышения вязкости расплава при структурировании ПВХ. Поэтому кратности вспенивания содержащих оксид цинка ПВХ-композиции достигают максимальных значений.

Нижняя граница (штрихпунктирная линия) описывает поведение ПВХ-композиций, содержащих типичные внешние смазки (например, полиэтиленовый воск, т. 5). При осуществлении процесса вспенивания таблетки в приборе ИИРТ «смазывающая» эффективность внешних смазок мало влияла на конечный результат. С изменением совместимости этих смазок с ПВХ становится более заметным их влияние на кинетику вспенивания. Так, введение стеариновой кислоты, ограниченно совместимой с ПВХ, увеличивает K_{\max} до 2.6 (т. 6), а значение K_{\max} при введении окисленного полиэтиленового воска приближается к значениям, достигаемым при использовании внутренних смазок – 3.2 (т. 8). Неожиданными оказались anomalно низкие кратности вспенивания композиций, содержащих кремнийорганический гидрид (т. 1). Эта добавка в ПВХ-композициях считается внешней смазкой, но одновременно она является антиоксидантом и обладает способностью предотвращать дегидрохлорирование ПВХ (связывать *HCl*) [22, 25], что должно было бы способствовать, как и в случае использования антиоксиданта Ирганокс-1010, активизации процесса вспенивания жестких ПВХ-композиций. Однако этого не происходит. Вероятно, способность КОГ активно ингибировать радикальные процессы может снижать выход газообразных продуктов разложения АДК.

Из приведенных выше экспериментальных данных следует, что при оптимальном составе вспенивающейся жесткой ПВХ-композиции, позволяющем наиболее полно использовать вспенивающий потенциал 1 мас.ч. АДК, максимальное содержание газовой фазы в жестком ПВХ может приближаться к 75–80 об.%. Минимальные плотности таких пено-материалов могут достигать 300–350 кг/м³. Однако следует учитывать, что в процессах экструзии или литья под давлением реальные кратности вспенивания и плотности пено-материалов

зависят не только от кинетики вспенивания, но и от возможных потерь газа, особенно при больших содержаниях АДК [9, 10]. Поэтому даже такие мало влияющие на кинетику вспенивания добавки, как внешние смазки, наполнители-инкулеаторы и другие, необходимы для получения качественных пено-материалов.

Заключение

Было установлено, что кинетика разложения порофора АДК не лимитирует скорость процесса вспенивания обычных жестких ПВХ-

композиций. Основным фактором, ограничивающим вспенивание этих композиций, является их высокая вязкость и возможное термоструктурирование при повышенных температурах, активируемое продуктами разложения порофора АДК. Поэтому наиболее эффективными добавками, позволяющими наиболее полно использовать вспенивающий потенциал АДК, являются внутренние смазки, термостабилизаторы-антиоксиданты и, конечно, активаторы.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Чалая Н.М. Производство продукции из ПВХ – реальность и перспективы // Пластические массы. 2006. № 1. С. 4–7.
2. Мировой рынок вспенивающегося полистирола. Обзор В2В-рынков. 2006. <http://b2blogger.com/articles/review/135.html>
3. FFC™ Foaming Granules material. Composite material consisting of thermoplastic resins and natural fibers. 2012. 4 С. http://www.schall-virtuell.de/sixcms/media.php/388/scheda%20tecnica_granules_eng.pdf
4. Jiang H., Kamdem H.D. Development of poly(vinyl chloride)/wood composites. A literature review / J. Vinil & Additiv. Technol. 2004. V. 10. № 2. P. 59–69.
5. Марков А.В., Тахсин А. Саки, Угличева А.Ю. Особенности вспенивания жестких ПВХ-композиций азодикарбонамидом // Вестник МИТХТ. 2013. Т. 8. № 6. С. 103–107.
6. Уилки Ч., Саммерс Дж., Даниэлс Ч. Поливинилхлорид. Получение, добавки и наполнители, сополимеры, свойства, переработка : пер. с англ. / Под ред. Г.Е. Заикова. СПб.: Профессия, 2007. 728 с.
7. Цвайфель Х., Майер Р.Д., Шиллер Ш. Добавки к полимерам. Справочник : пер. с англ. / Под ред. В.Б. Узденского, А.О. Григорова. СПб.: Профессия, 2010. С. 382–566.
8. Панов Ю.Т. Влияние компонентов вспенивающихся композиций на разложение азодикарбонамида // Полимерные материалы. Изделия, оборудование, технологии. 2008. № 3. С. 26–30.
9. Марков А.В., Кулезнев В.Н., Власов С.В., Салман И.А., Завгородний В.В. Исследование процесса вспенивания расплавов полимеров // Пластические массы. 1997. № 9. С. 37–40.
10. Симонов-Емельянов И.Д., Марков А.В. Основы технологии переработки пластмасс : учебник для вузов / Под ред. В.Н. Кулезнева. Гл.10. Вспенивание. М.: Химия, 2004. С. 225–242.
11. Берлин А.А., Шутов Ф.А. Химия и технология газонаполненных высоко-полимеров. М.: Наука, 1980. 504 с.
12. Чухланов В.Ю., Панов Ю.Т., Синявин А.В., Ермолаева Е.В.. Газонаполненные пластмассы : учеб. пособие. Владимир: Изд-во ВГУ, 2008. 152 с.
13. Панов Ю.Т. Научные основы создания пенопластов второго поколения. Владимир: Изд-во ВГУ, 2003. С. 104–128.
14. Navadon Petchwattana, Sirijutauatana Covavisaruch. Influences of particle sizes and contents of chemical blowing agents on foaming wood plastic composites prepared from poly(vinyl chloride) and rice hull // Materials & Design. 2011. № 32. P. 2844–2850.
15. Monte S.J. Titanate and zirconate coupling agents in foamed polymers // The 3-rd Int. Blowing Agents and Foaming Processes Conference-2001. 13-14 March, 2001. Frankfurt, Germany: Rapra Technology Ltd., 2001. Paper 3. P. 13–17.
16. Клемпнер Д., Сендиджаревич В. Полимерные пены и технология вспенивания : пер. с англ. / Под ред. А. Чеботаря. СПб.: Профессия, 2009. 604 с.
17. Таничева Э.И., Гольдберг В.М., Дикерман Д.Н., Паверман Н.Г. Кинетические особенности термического распада порофора АДК в матрице пластифицированного ПВХ // Высокомолекул. соед. А. 1989. Т. 1. № 9. С. 1910–1914.
18. Matuana M., Park C. B., Balatinez J. J. // J. Cellular Plast. 1996. № 32. P. 449–454.
19. Page I.B. // SPE ANTEC Tech. Papers. 1994. № 40. P. 3485–3488.
20. Decker R.W. The role of lubricants in rigid PVC foam processing // J. Vinil & Additiv. Technol. 1996. V. 2. № 2. P. 121–124.
21. Matuana L.M., Mengeloglu F. Microcellular foaming of impact-modified rigid PVC/Wood-flour composites // J. Vinil & Additiv. Technol. 2001. V. 7. № 7. P. 67–69.
22. Прокопов Н.И., Маркузе И.Ю., Симонов-Емельянов И.Д., Персиц В. Г., Марков А.В., Иванов В.В., Ганиев Э.Ш., Марков В.А. Способ получения экструзионной ПВХ-композиции и

композиция, полученная указанным способом : пат. № 2495065 Рос. Федерация. № 2012110911/05; заявл. 22.03.2012; опубл. 10.10.2013, Бюл. № 28. 8 с.

23. Exelby J.H., Puri R.R., Henshaw D.M. 20 Blowing Agent // AZO Presentation ICOD Associates. 1991. P. 26. http://www.icodassociates.com/docs/AZO_Presentation.pdf

24. Baerlocher Additives for PVC Lubricants. 2007. P. 6. http://www.baerlocher.com/fileadmin/media/0.5_Service/0.5.1_brochures/PB_lubricants_2007_Internet.pdf

25. Алексеев А.А., Осипчик В.С., Коробко Е.А., Рыбкина Т.И. Модифицирование ПВХ-пластиката олигоэтилгидридсилоксаном // Пластические массы. 2000. № 9. С. 14–15.

26. Марков А.В., Симонов-Емельянов И.Д., Прокопов Н.И., Ганиев Э.Ш., Аншин В.С., Марков В.А. Исследование технологических свойств жестких ПВХ-композиций с различными наполнителями // Вестник МИТХТ. 2012. Т. 7. № 4. С. 101–106.

27. Марков А.В., Власов С.В. Принципы выбора технологии переработки полимерных материалов в изделия // Полимерные материалы. Изделия, оборудование, технологии. 2005. № 1. С. 10.

THE INFLUENCE OF TECHNOLOGICAL ADDITIVES ON THE FOAMING PROCESS OF RIGID POLYVINYLCHLORIDE COMPOSITIONS WITH AZODICARBONAMIDE

A.V. Markov^{1,@}, Tahseen A. Saki^{1,2}

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

²*The University of Basrah, Basrah, Iraq*

[@] *Corresponding author e-mail: markovan@bk.ru*

Foaming process of rigid PVC compositions with azodikarbonamid in the presence of different modifying and processing additives was studied. Additives which increase or decrease foaming coefficient of rigid PVC were identified and the reasons of observable phenomenon were examined.

Keywords: *polyvinylchloride, rigid compositions, foaming, blowing agent, azodicarbonamide, modifiers, additives, stabilizers, lubricants, fillers.*

ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ РЕОЛОГИЧЕСКИХ ДОБАВОК РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ ПРИ ПЕРЕРАБОТКЕ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ПРИМЕРЕ КОМПОЗИЦИЙ ИЗ ПОЛИЭТИЛЕНА

А.А. Юркин, аспирант, П.В. Суриков*, доцент,

И.Д. Симонов-Емельянов, заведующий кафедрой

кафедра Химии и технологии переработки пластмасс и полимерных композитов

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

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

Исследовано влияние на характер течения расплавов полиэтилена содержания реологических добавок различного природу. Предложен метод комплексной оценки эффективности действия реологических добавок на процесс течения расплавов полимерных материалов в условиях переработки.
Ключевые слова: расплав полимера, реологические добавки, пристенное скольжение, скорость пристенного скольжения.

Для оптимизации процессов переработки, связанных с течением расплавов полимеров, в состав полимерных композиций вводят различные процессинговые и реологические добавки: внутренние и внешние смазки, лубриканты, пластификаторы, стабилизаторы и др. [1]. Введение реологических добавок может приводить к изменению механизма течения расплава полимера, в том числе, за счет появления пристенного скольжения по поверхности оснастки. Это повышает производительность перерабатывающего оборудования; снижает диссипативный разогрев, ориентационные эффекты и остаточные напряжения; увеличивает стойкость к растрескиванию и формоустойчивость изделий.

На современном рынке добавок для переработки полимеров существует множество различных предложений. Как правило, реологические добавки предлагают для конкретного полимера или ряда полимеров. Они могут состоять из одного компонента или представлять собой смесь компонентов, так называемые комплексные добавки [1]. В основном, в промышленности используются комплексы сбалансированных добавок, которые дополняют и усиливают действия друг друга. Для одного и того же полимера существуют десятки различных наименований реологических добавок от разных фирм производителей по существенно различающимся ценам. При выборе реологической добавки перед потребителем всегда возникает вопрос о ее эффективности действия и соотношении цена/эффективность.

В настоящее время способа для быстрого и с малыми затратами определения эффективности действия реологической добавки для конкретного полимера практически не существует. Для экспериментальной оценки реологических свойств полимерной композиции необходим капиллярный вискозиметр с набором капилляров, позволяющим провести

исследования в области как низких, так и высоких напряжений и скоростей сдвига (от 10^{-1} до 10^5 с $^{-1}$) [2]. В заводских же условиях чаще всего проводят серии материалоемких экспериментов, в основном, по определению крутящего момента на шнеке при экструзии и оценке величины коэффициента разбухания и стабильности выхода экструдата из формирующей головки.

Одним из важнейших эффектов, связанных с введением в полимерные материалы реологических добавок, является эффект пристенного скольжения, реализуемый при течении композиций в каналах формирующего инструмента. Основы анализа данного эффекта, его количественная оценка методом капиллярной вискозиметрии была предложена в работе Муни [3]. Описание метода оценки скорости скольжения методом капиллярной вискозиметрии приведено в работе [2].

В современной научно-технической литературе рассмотрены различные вопросы, связанные с эффектом пристенного скольжения. Ю.М. Йоши и др. [4] разработали модель скольжения, основанную на изменении энергии адгезии расплава полимера к поверхности формирующей оснастки. П.А. Томпсон и С.М. Троян [5] представили результаты моделирования поведения неньютоновских жидкостей при сдвиговых напряжениях и указали на нелинейную зависимость между скольжением и скоростью сдвига на стенке канала. Н. Мюнстед и др. [6] исследовали поведение смесей полиэтилена в целевом канале и обнаружили эффект скольжения при достаточно низких скоростях сдвига. С. Граник [7] показал, что условия пристенного скольжения зависят от физических и химических свойств границы раздела твердое тело–жидкость. А. Рипл и др. [8] измеряли сдвиг и скольжение непосредственно в процессе экструзии. В обзоре А.Я. Малкина [9] приведены основные

экспериментальные наблюдения, связанные с появлением и условиями развития различных нестабильностей при течении полимерных материалов в процессах переработки.

В настоящее время на кафедре ХТПП и ПК МИТХТ им. М.В. Ломоносова предложена и широко применяется для оценки эффективности действия реологических добавок усовершенствованная методика, основанная на использовании основных положений капиллярной вискозиметрии и метода Муни. В предлагаемой модифицированной методике для оценки эффекта скольжения введены новые параметры и их зависимости, что позволяет комплексно рассматривать явление пристенного скольжения, проводить более глубокий анализ данного эффекта и надежно оценивать эффективность действия реологической добавки.

Основными параметрами для количественной оценки эффективности действия реологических добавок были выбраны: скорость скольжения ($U_{ск}$), соответствующая заданному напряжению сдвига, минимальное напряжение сдвига ($\tau_{сд,н}$) и пороговая концентрация добавки ($C_{пр}$) при котором проявляется эффект скольжения, а также доля объемного расхода ($\varphi_{ск}$), обеспечиваемая эффектом скольжения в общем объемном расходе при течении материала через капилляр заданного размера.

Такой комплексный подход позволяет:

1) оценить на количественном уровне эффект скольжения при течении полимерных материалов при различных скоростях и напряжениях сдвига;

2) определить основные параметры скольжения полимерных материалов при течении ($U_{ск}$; $\tau_{ск}$; $Q_{ск}$ $\varphi_{ск}$);

3) оценить эффективность влияния реологических добавок различной природы, модификаторов и смазок на параметры скольжения и течения полимерных материалов;

4) оценить долю вклада эффекта скольжения в общее течение расплавов полимерных материалов при переработке;

5) оценить эффективность действия реологических добавок с разной термодинамической совместимостью с полимером (внешние и внутренние смазки, пластификаторы и др.) на их вязкостные характеристики;

6) определить значение $C_{пр}$ и оптимизировать содержание вводимых реологических добавок в полимерный материал для достижения максимального эффекта;

7) определить параметры эффективной переработки расплавов полимерных материалов с реологическими добавками – температура расплава (T_p), давление (P), напряжение (τ) и скорость сдвига (γ), расход ($Q_{общ}$) и производительность процесса;

8) осуществить выбор наиболее эффективной реологической добавки для конкретного полимерного материала и метода переработки, по соотношению эффективность действия/цена.

В данной работе, на примере композиций из полиэтилена низкой плотности (ПЭВД) промышленной марки 10803-020 с ПТР = 2.0 ± 10 г/10 мин и реологических добавок, рассматривается комплексный подход и усовершенствованная методика для оценки эффективности действия реологических добавок. В качестве смазок использовали окисленный полиэтиленовый воск марки Luwax OA 2 (ПЭВ) и стеариновую кислоту марки SA 5518 (СтК).

Содержание реологических добавок в ПЭВД варьировали в интервале от 0 до 1.0 мас. % с шагом – 0.1 мас. %. Композиции готовили на пластографе Брабендер при заданном температурно-временном режиме, исключая термодеструкцию материала. Диапазон концентраций выбран одинаковым для обеих смазок, при этом максимум концентрации обусловлен критической концентрацией, при которой из-за проскальзывания по шнеку прекращается смешение композиции.

Комплекс реологических исследований проводили на капиллярном вискозиметре фирмы Dynisco-LCR 7000 (США), с набором капилляров, различающихся по диаметрам и длинам. Для исследования использовали капилляры с диаметром $d = 1$ и 2 мм и длиной 10 и 20 мм. Кривые течения ПЭВД и ПЭВД с реологическими добавками определяли в широком интервале скоростей и напряжениях сдвига (при $T_p = 190^\circ\text{C}$), по стандартной методике [4]. По кривым течения, полученным при разных диаметрах капилляров, определяли значения скоростей сдвига для каждого выбранного значения напряжения сдвига (τ).

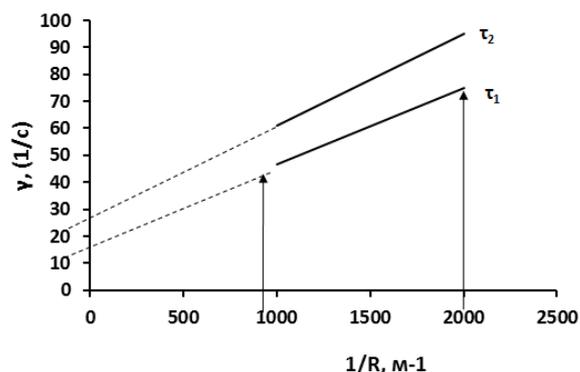


Рис. 1. Зависимость эффективной скорости сдвига от обратного радиуса капилляра при $\tau = \text{const}$.

Согласно Муни [5], используя зависимость скорости сдвига при постоянном напряжении сдвига от обратного радиуса капилляра (рис. 1), определяли скорость скольжения ($U_{ск}$) по формуле:

$$U_{ск} = \frac{\dot{\gamma}_2 - \dot{\gamma}_1}{1/R_2 - 1/R_1} [M / c]$$

где $\dot{\gamma}_2, \dot{\gamma}_1$ – эффективные значения скорости сдвига для двух капилляров, отличающихся диаметрами при заданном значении напряжения сдвига; R_1, R_2 – радиусы капилляров.

Скорости сдвига, реализуемые при течении полимерного материала, определяются графически, путем экстраполяции зависимостей эффективной скорости сдвига от обратного радиуса капилляров к оси ординат.

Скорости скольжения расплава при течении были определены в интервале напряжений сдвига от 10 до 110 кПа для исследованных концентраций реологических добавок.

Зависимости скорости скольжения от напряжения сдвига для ПЭВД, ПЭВД+ПЭВ и ПЭВД+СтК приведены на рис. 2. Зависимости характеризуют поведение исследуемых композиций в широком диапазоне напряжений сдвига, что позволяет подобрать оптимальные условия для переработки конкретной композиции. Видно, что зависимости скорости скольжения относительно напряжения сдвига являются нелинейными и соответствуют степенной закономерности [10].

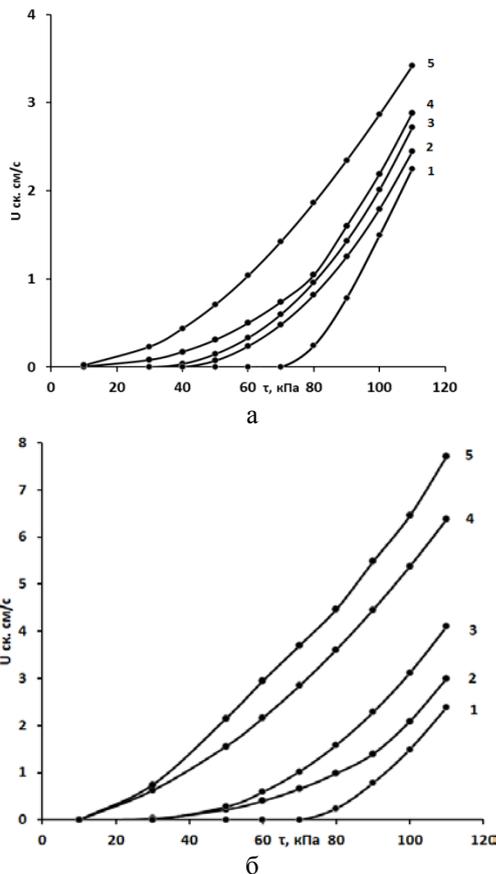


Рис. 2 Зависимость $U_{ск}$ для ПЭВД (1), ПЭВД+ПЭВ (а) и ПЭВД + СтК (б) от напряжения сдвига при разных концентрациях смазок 2 – 0.3 мас. % ; 3 – 0.4 мас. % ; 5 – 1.0 мас. %.

Зависимости на рис. 2 позволяют сделать вывод о существовании порогового значения напряжения сдвига, при котором проявляется эффект скольжения. Причем, с ростом концентрации добавки величина этого напряжения снижается. Необходимо отметить, что эффект скольжения наблюдается и для ПЭВД, не содержащего реологических добавок, при более высоких напряжениях сдвига. Кроме того, введение в композицию стеариновой кислоты по сравнению полиэтиленовым воском приводит к более высоким значениям скоростей скольжения композиций.

На рис. 3 представлены зависимости сдвигового напряжения, необходимого для начала скольжения, от концентрации ПЭВ и СтК. С увеличением концентрации добавки до 1 мас. % $\tau_{ск,н}$ снижается с 70 до 10 и 15 кПа для ПЭВ и СтК соответственно.

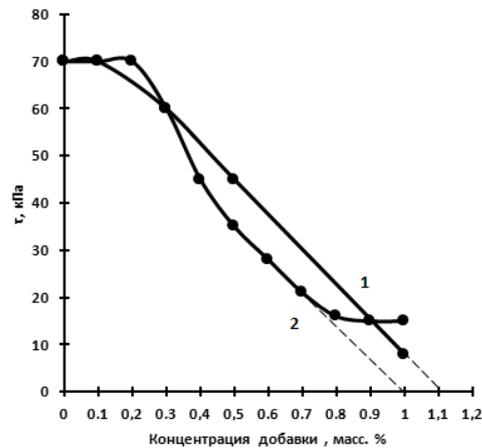


Рис. 3. Зависимости сдвигового напряжения, необходимого для начала скольжения от концентрации ПЭВ (1) и СтК (2), соответственно.

Минимальное напряжение, необходимое для начала скольжения ($\tau_{ск, н}$) расплава, вместе с соответствующей зависимостью от концентрации добавки является одним из важных параметров для оценки эффективности действия реологической добавки. Оно позволяет определить область ее эффективной работы при переработке разными методами с использованием конкретного оборудования.

При переработке методами экструзии и литья под давлением смешение и гомогенизация расплава происходит непосредственно в рабочей зоне шнека. В присутствии реологической добавки крутящий момент и расход энергии на шнеке при смешении, приготовлении и переработке композиций снижаются. Однако проявление эффекта скольжения при введении больших количеств реологической добавки может привести, как крайний случай, к образованию вращающейся пробки материала и нарушению процесса.

Наиболее эффективна реализация процесса скольжения непосредственно при течении расплавов по узким каналам формующего инструмента с большой скоростью. В этом случае снижается диссипативный разогрев материала, ориентационный эффект, коэффициент разбухания экструдата, остаточные напряжения, увеличивается стойкость к растрескиванию и повышается формоустойчивость изделий. Однако выход низковязкой реологической добавки на поверхность изделия может привести к изменению свойств поверхности, в том числе снижению адгезии и невозможности нанесения печати, что следует учитывать при выборе типа добавки в соответствии с ее растворимостью в полимере.

Минимальное сдвиговое напряжение необходимое для начала скольжения расплава позволяет выбрать добавку, которая будет работать в заданной области силоскоростных параметров процесса переработки.

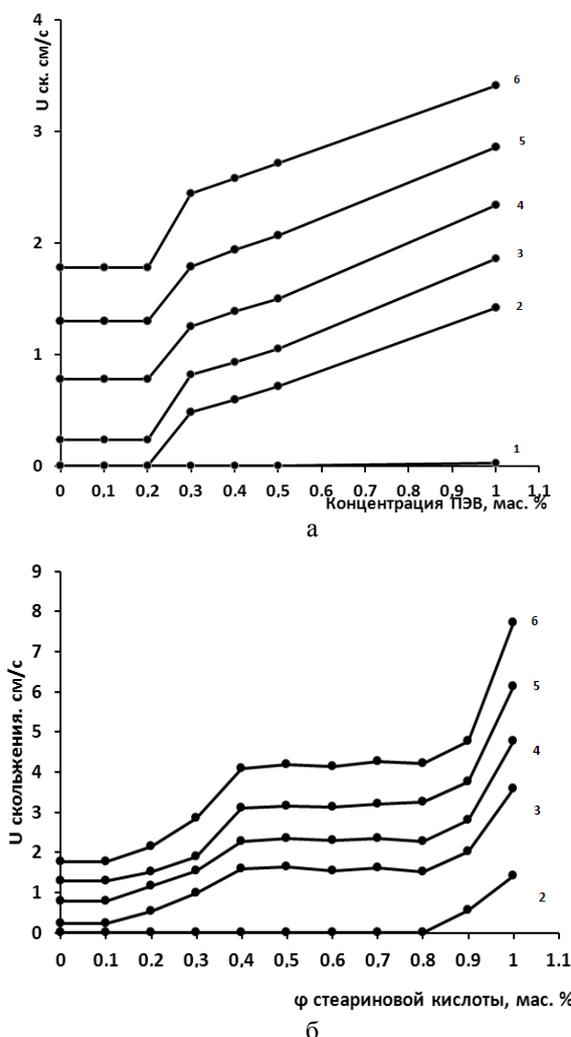


Рис. 4. Зависимость $U_{ск}$ для ПЭВД, ПЭВД+ПЭВ (а) и ПЭВД+СтК (б) при 190°С от концентрации добавок при различных напряжениях сдвига: 1 – 40 кПа (5 с^{-1}); 2 – 70 кПа (60 с^{-1}); 3 – 80 кПа (80 с^{-1}); 4 – 90 кПа (100 с^{-1}); 5 – 100 кПа (125 с^{-1}); 6 – 110 кПа (150 с^{-1}).

На рис. 4. приведены зависимости скорости скольжения исследованных композиций от содержания реологической добавки. Из рис. 4а видно, что на зависимости для ПЭВД+ПЭВ можно выделить три участка: на первом участке (до 0.2 мас. %) – скорость скольжения не зависит от введения добавки и соответствует скорости скольжения чистого полимера; на втором (при пороговой концентрации реологической добавки, равной 0.3 мас. %) появляется эффект скольжения, после чего, на третьем участке (0.4–1 мас. %), наблюдается плавный рост скорости скольжения.

Для композиций ПЭВД+СтК (рис. 4 б) также можно выделить 3 участка: на первом – скорость скольжения соответствует чистому полимеру; на втором (в области концентраций 0.1–0.4 мас. %) – наблюдается рост скорости скольжения с выходом на постоянное значение в области концентраций 0.4–0.9 мас. %. На третьем участке (0.4–0.9 мас. %) при увеличении концентрации добавки не происходит существенного изменения скорости скольжения, далее скорость скольжения резко возрастает. Представленный вид зависимостей может быть связан с ограниченной совместимостью СтК с полимером в противоположность практически несовместимому ПЭВ. При концентрации в 1 мас. % количество стеариновой кислоты становится достаточным для того, чтобы она давала основной вклад в течение композиции в качестве внешней смазки. Несовместимая же добавка ПЭВ работает исключительно как внешняя смазка.

Поскольку в случае ПЭВ скорость скольжения плавно возрастает в области концентраций до 1 мас. %, можно заключить, что в исследуемом диапазоне концентраций добавление ПЭВ позволяет более плавно влиять на эффект скольжения, чем добавление СтК.

Изучение скорости скольжения расплава является основой методики по оценке эффективности действия реологических добавок. Однако только одного этого параметра недостаточно, чтобы оценить расход материала по механизму скольжения и долю его вклада в общий расход при течении. От этого зависят как производительность установок, так и проблемы, возникающие при создании высокоскоростных технологических процессов переработки полимеров.

Представим общий расход ($Q_{общ.}$) расплава полимера при течении через капилляр как состоящий из двух слагаемых – расхода, обеспечиваемого объемным течением расплава ($Q_{об}$) и расхода, обеспечиваемого скольжением ($Q_{ск}$):

$$Q_{общ} = Q_{ск} + Q_{об}$$

Расход, обеспечиваемый эффектом пристенного скольжения расплава ($Q_{ск}$), можно рассчитать по формуле:

$$Q_{ск} = U_{ск} \cdot \pi \cdot R^2 [м^3 / с].$$

Расход расплава, обеспечиваемый сдвиговым течением ($Q_{об}$), можно найти как разность:

$$Q_{об} = Q_{общ} - Q_{ск}$$

На рис. 5 приведены зависимости относительный (в % от расхода при $\tau = 110$ кПа) общего расхода, расхода объемного течения и скольжения расплава ПЭВД + ПЭВ и ПЭВД + СтК при $T_p = 190^\circ C$ от напряжения сдвига.

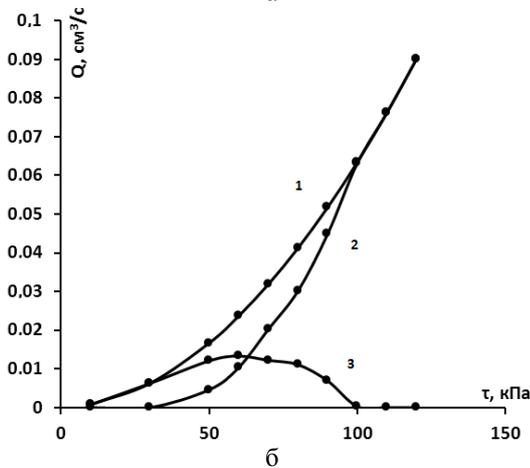
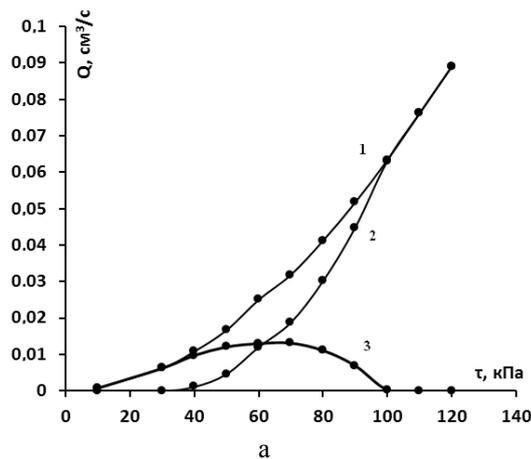


Рис. 5. Зависимость относительного общего объемного расхода (1), объемного расхода скольжения (2) и объемного расхода течения (3) от напряжения сдвига для композиции ПЭВД+ПЭВ (а) и ПЭВД+СтК (б) с 0.5 об. % добавки (за 100% принят общий расход при $\tau = 110$ кПа).

Оценить доли расхода расплава при течении в режиме скольжения ($\varphi_{ск}$) и объемного течения ($\varphi_{об}$) можно как:

$$\varphi_{ск} = \frac{Q_{ск}}{Q_{общ}} \text{ и } \varphi_{об} = \frac{Q_{об}}{Q_{общ}} \text{ соответственно.}$$

Зависимости, представленные на рис. 5, показывают, что при увеличении напряжения сдвига доля расхода скольжения постепенно возрастает и при достижении 100 кПа объемный

расход полимера из капилляра полностью осуществляется за счет скольжения. При напряжении в 60 кПа проявляется точка, в которой доли расхода скольжения и расхода объемного течения примерно равны, при этом доля расхода объемного течения достигает максимума. Зависимости показывают наличие пороговой концентрации для начала скольжения и концентрации, при которых течение расплава полимера из капилляра осуществляется полностью за счет скольжения.

Таким образом, проведенное исследование двух реологических добавок (ПЭВ и СтК) позволило оценить эффективность их действия на течение и переработку ПЭВД. В таблице приведены основные характеристики течения ПЭВД в присутствии указанных добавок.

Характеристика	Параметры для композиций ПЭВД+ПЭВ и ПЭВД+СтК	
	Композиции ПЭВД с добавкой:	
	ПЭВ	СтК
Минимальное напряжение сдвига (порог скольжения, кПа)	70	70
Пороговая концентрация смазки, обеспечивающая скольжение, мас. %	0.1	0.4
Напряжение сдвига, при котором 100% расхода обеспечивает скольжение, кПа	100	100
Концентрация добавки, обеспечивающая 100% расхода за счет скольжения, мас. %	0.3	0.4
Легучесть при $T=190^\circ C$, %	0.2	2.0
Средняя цена добавки за кг, руб.	80	65

В таблице показаны минимальные значения напряжений, при которых появляется эффект пристенного скольжения (наблюдается скачкообразный рост скорости скольжения). Для обеих добавок скольжение проявляется при примерно одном и том же значении сдвигового напряжения (70–80 кПа).

Несмотря на то, что значения скоростей скольжения при одинаковых напряжениях сдвига и концентрациях выше для стеариновой кислоты, чем для ПЭВ, добавление ПЭВ показывает плавное контролируемое изменение скорости скольжения и отсутствие плато, при котором содержание добавки не влияет на

скорость скольжения. Возможность плавно изменять скорость скольжения, после достижения пороговой концентрации, позволит повысить качество поверхности изделия за счет снижения трения расплава о стенки формирующего инструмента и уменьшения внутренних напряжений, что позволит повысить теплоустойчивость, атмосферостойкость и долговечность

материала. На основании полученных данных можно считать, что окисленный полиэтиленовый воск является более эффективной реологической добавкой по сравнению со стеариновой кислотой, даже при средних ценах на ПЭВ более высоких, чем на СтК. Эффективность применения ПЭВ в процессах переработки позволит быстрее окупить затраты.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Цвайфель Х., Маер Р.Д., Шиллер М. Добавки к полимерам: перевод с англ. / под ред. В.Б. Узденского, А.О. Григорова. СПб.: Профессия, 2010. 1144 с.
2. Малкин А.Я., Чалых А.Е. Диффузия и вязкость полимеров. Методы измерения. М.: Химия, 1979. 304 с.
3. Mooney M. Explicit formulas for slip and fluidity // J. Rheology. 1931. V. 2. P. 210–222.
4. Joshi Y.M., Lele A.K., Mashelkar R.A. A unified wall slip model // J. Non-Newton. Fluid Mech. 2000. V. 94. P. 135–149.
5. Thompson P.A. and Troian S.M. A general boundary condition for liquid flow at solid surfaces // Nature. 1997. V. 389. P. 360–362.
6. Munstedt H., Schmidt M., Wassner E. Stick and slip phenomena during extrusion of polyethylene melts as investigated by laser-Doppler velocimetry // J. Rheology. 2000. V. 44. P. 413–427.
7. Granick S., Zhu Y.X., Lee H.J. Slippery questions about complex fluids flowing past solids // Nature Materials. 2003. V. 2. P. 221–227.
8. Rippl A., Pittman J., Polynkin A., Sienz J. Simultaneous determination of shear and extensional viscosities and wall slip by on-line rheometry with parameter fitting: an application to EPDM rubber // Rheologica Acta. 2007. V. 46, 847–860.
9. Малкин А.Я. Современное состояние реологии полимеров: достижения и проблемы // Высокомолекулярное соединение. 2009. № 1. С. 106–136.
10. Микаэли В. Экструзионные головки для пластмасс и резины. Конструкции и технические расчеты. СПб.: Профессия, 2007. 472 с.

PERFORMANCE EVALUATION OF DIFFERENT NATURE RHEOLOGICAL ADDITIVES TO PROCESSING OF POLYMERIC MATERIALS

A.A. Yurkin, P.V. Surikov[®], I.D. Simonov-Emelyanov

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

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

It was investigated influence on the character of the flow of polyethylene melts having rheological additives of different nature. It is proposed method of comprehensive evaluation of the effectiveness of the rheological additives on the flow of melts of polymeric materials in processing conditions.

Keywords: polymer melt, rheological additives, wall slip, wall slip velocity.

ПОСТРОЕНИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ ПРОИЗВОДСТВА ПРЕПАРАТА «МАРЕНЫ КРАСИЛЬНОЙ ЭКСТРАКТ СУХОЙ»

Э.Ю. Булычев¹, доцент, В.В. Бурляев², профессор,Е.В. Бурляева^{2,*}, профессор, П.В. Крутов³, директор по производству¹кафедра Химии и технологии биологически активных соединений им. Н.А. Преображенского,²кафедра Информационных технологий

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

³ЗАО «Фармцентр ВИЛАР», Москва, 117216 Россия

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

Разработана функционально-технологическая модель производства препарата «Марены красильной экстракт сухой», представляющая собой формализованное описание технологических процессов, процедур контроля качества и управления.

Ключевые слова: функциональное моделирование, лекарственные препараты на основе растительного сырья.

Введение

Лекарственные препараты на основе природного растительного сырья включают в себя множество биологически активных веществ, которые оказывают сильное терапевтическое воздействие на организм человека. Подобные препараты имеют гораздо меньше побочных эффектов, чем их синтетические аналоги. В России ведущим производителем лекарственных препаратов на основе растительного сырья является ЗАО «Фармцентр ВИЛАР».

В прошедшие 100 лет тщательно изучались многие растения, ранее использовавшиеся в народной медицине. Устанавливалось строение входящих в их состав химических веществ и их действие на организм человека. Накоплены огромные знания по культивированию и сбору такого растительного сырья, однако его применение в исходном виде оказалось не столь эффективным. Поэтому выделение и концентрирование биологически активных веществ из растительного сырья является очень перспективным на сегодняшний день направлением.

Ключевой стадией в производстве лекарственных препаратов на основе растительного сырья является экстракция действующих веществ. Известно много способов экстрагирования лекарственного сырья [1], но наиболее эффективным является метод «псевдонепрерывной» экстракции, применяемый для производства целой группы препаратов, таких как аллапинин, танацехол, ротокан, алпизарин и др. К достоинствам этого метода экстракции следует отнести его универсальность, возможность быстрой перенастройки оборудования с одного вида сырья на другой, простота запуска и остановки процесса экстракции (что очень важно в условиях переработки сезонного сырья), снижение трудо- и энергозатрат, расхода экстрагента, увеличение съема целевого продукта по сравнению с другими методами. Помимо эк-

тракции, при производстве лекарственных препаратов на основе растительного сырья используются также процессы очистки, концентрирования и формирования готовых лекарственных форм.

В соответствии с современными подходами к управлению производством, для обеспечения надлежащего качества лекарственных препаратов необходимо выполнить формализованное описание всех технологических процессов, включая процедуры контроля качества. Попытки такого описания предпринимались и раньше, однако носили несистемный характер и вызвали сложности при разработке и оптимизации реальных процессов.

В настоящей работе выполнено формализованное описание производства препарата «Марены красильной экстракт сухой». Он применяется в качестве диуретического и спазмолитического средства, а также препятствует образованию и способствует растворению мочевых конкрементов. Его действие обусловлено содержанием в нем антрагликозидов, способствующих выведению фосфорноокислых, щавелевокислых и других солей из организма, а также растворению оксалатов, фосфатов и уреатов [2].

В качестве сырья для этого препарата используются корни и корневища марены красильной (*Rubia tinctorum* L.) и ее разновидности – марены грузинской (*Rubia iberica*) семейства мареновых (*Rubiaceae*). Основная форма выпуска – таблетки, содержащие 0.25 г сухого экстракта (по 10, 20, 30 штук в упаковке, содержание действующих веществ не менее 8%) [3]. Существуют препараты аналогичного фармакологического действия как отечественного, так и импортного производства.

Краткое описание процесса производства

В настоящий момент на ЗАО «Фармцентр «ВИЛАР» используется схема многоступенчатой периодической экстракции. В таком ре-

жиме обеспечивается практически полное извлечение действующих веществ из сырья в требуемом количестве и качестве (в соответствии с фармакопейной статьей [4]), но при этом слишком велики затраты ручного труда, в том числе на операции загрузки/разгрузки сырья.

Для сокращения затрат ручного труда и улучшения технологических показателей на предприятии разработан и внедрен процесс противоточного «псевдонепрерывного» экстрагирования, который обладает целым рядом преимуществ [5, 6]:

- 1) Практически полное извлечение требуемого компонента;
- 2) Непрерывность процесса, снижение времени простоя оборудования;
- 3) Уменьшение количества ручного труда;
- 4) Возможность автоматизации процесса;
- 5) Повышение надежности работы аппаратуры.

Процесс состоит из 4-х стадий экстрагирования растительного сырья, проводимых в одном периодическом аппарате. Экстрактор снабжен мешалкой, рубашкой для нагрева и ложным

дном с перфорацией, закрытым сукном. Измельченное сырье загружается в аппарат, после чего подается экстрагент. После окончания экстракции экстракт вакуумом отсасывается в сборник и может быть либо отправлен на дальнейшую переработку, либо использован в качестве экстрагента для следующих партий твердого сырья. Всего сырье претерпевает 4 последовательные экстракции в одном аппарате и выгружается только после последней из них в виде шрота. На первых 3-х стадиях в качестве экстрагента используется экстракт, полученный при обработке предыдущих партий сырья, и только на последней для уже истощенного сырья применяется свежий раствор 80% спирта. Полученный после 1-й стадии экстракт (1-е извлечение) направляется на дальнейшую переработку, а твердый остаток сырья обрабатывается экстрактом, полученным с последующей стадии предыдущей загрузки. Таким образом, реализуется процесс, имитирующий непрерывное противоточное движение фаз, схематично представленный на рис. 1.

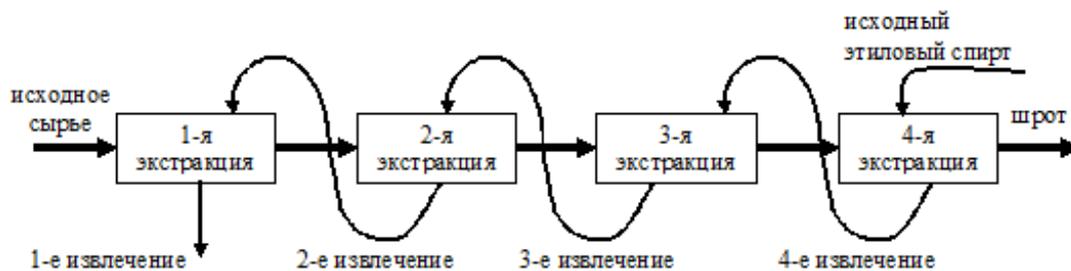


Рис. 1. Схема процесса «псевдонепрерывной» противоточной экстракции.

Методы и результаты функционального моделирования

Для формализованного описания технологических процессов производства препарата «Марена красильная экстракт сухой» нами предложено использование технологии функционального моделирования [7]. Результатом является функционально-технологическая модель производства, описывающая последовательное преобразование ресурсов в продукцию усилиями различных исполнителей на основе различных регламентирующих документов. Модель представляет собой совокупность графических диаграмм, иерархически упорядоченных от обобщенного описания к частному. Каждая отдельная диаграмма описывает технологический процесс, причем каждый структурный элемент диаграммы может быть детализирован на следующем шаге декомпозиции. Таким образом, методология функционального моделирования формализует основные методы системного анализа, применяемые в настоящее время при разработке информационных систем – декомпозицию, иерархическое упорядочение, абстрагирование [8].

Графическая диаграмма является основным элементом модели. Диаграмма состоит из функциональных блоков, описывающих технологические процессы, и соединяющих их стрелок. Различают 4 роли стрелок: интерфейс ввода/вывода, управляющее воздействие и механизм реализации функции. Роль стрелки задается ее расположением относительно функционального блока: стрелка, входящая в блок слева, обозначает входной параметр, стрелка, входящая сверху, – управление, стрелка, входящая снизу, – механизм реализации, стрелка, выходящая справа, – выходные параметры.

Как правило, в процессе построения функционально-технологической модели выделяют следующие основные процессы, каждому из которых на декомпозированной диаграмме будет соответствовать функциональный блок [9]:

1. Подготовка материалов;
2. Собственно производственная операция;
3. Контроль качества;
4. Учет.

На начальном этапе построения функционально-технологической модели производство

препарата «Марены красильной экстракт сухой» рассматривается как единый процесс (соответствующая диаграмма имеет уровень А-0). На входе этого процесса задается сырье – сухие корни марены, результатом его является готовый препарат. Регламентируют этот единый процесс обязательные требования: промышленный регламент [5, 6], фармакопейная статья предприятия (ФСП) [4], государственная фармакопея [10]. Далее, на 1-м шаге декомпозиции выделены основные технологические процессы: измельчение, экстракция и фильтрация, упарка, сушка, измельчение и упаковка. Эти процессы являются последовательными, то есть продукт, произведенный в результате каждого технологического процесса, используется в качестве сырья для реализации следующего процесса. Диаграмма, соответствующая 1-му шагу декомпозиции, имеет уровень А0 и приведена на рис. 2. Из диаграммы видно, что помимо измельченных корней марены, для проведения процесса экстракции необходим этиловый спирт. Входная стрелка, описывающая

этиловый спирт, является туннельной, поскольку не отображена на диаграмме А-0.

С помощью стрелки обратной связи по входу на диаграмме представлен рецикл – повторное использование реагента (этилового спирта), сопровождающийся процессом контроля качества, описанного с помощью отдельного функционального блока. В соответствии с требованиями [7], стрелка располагается под функциональным блоком, из которого выходит.

Для каждого процесса выделены основные технологические параметры, которые определяют условия проведения процесса: так, результаты измельчения контролируются по размеру полученных частиц, при проведении экстракции контролируются температура и время, и т. д. Эти параметры описаны с помощью стрелок с ролью «управление». Стрелки с ролью «механизм» описывают основные аппараты, используемые для осуществления технологических процессов, например, ГЖХ – газо-жидкостная хроматография, применяемая для контроля качества отгона.



Рис. 2. Функциональная диаграмма, описывающая производство препарата «Марены красильной экстракт сухой».

Наиболее существенным является процесс экстракции и фильтрации, поэтому далее соответствующий этому процессу функциональный блок декомпозирован на отдельной диаграмме уровня А2, представленной на рис. 3. Как видно из диаграммы, в процессе экстракции и фильтрации осуществляется постоянный контроль температуры и времени. Итогом 2-х основных технологических процессов экстракции и фильтрации является процедура контроля

концентрации действующих веществ – производных антрацена, осуществляемая в соответствии с требованиями промышленного регламента и государственной фармакопеи. Эти требования показаны на диаграмме с помощью туннельных стрелок с ролью «управление». Контроль осуществляется методом спектрофотометрии, на диаграмме этот метод описывает стрелка с ролью «механизм».

По результатам контроля спиртовой экст-

ракт либо поступает на вход последующих технологических процессов, либо возвращается в экстрактор. На этой же диаграмме показаны 2

технологических процесса, описывающих переработку оставшегося шрота – отгонка этилового спирта и утилизация шрота.

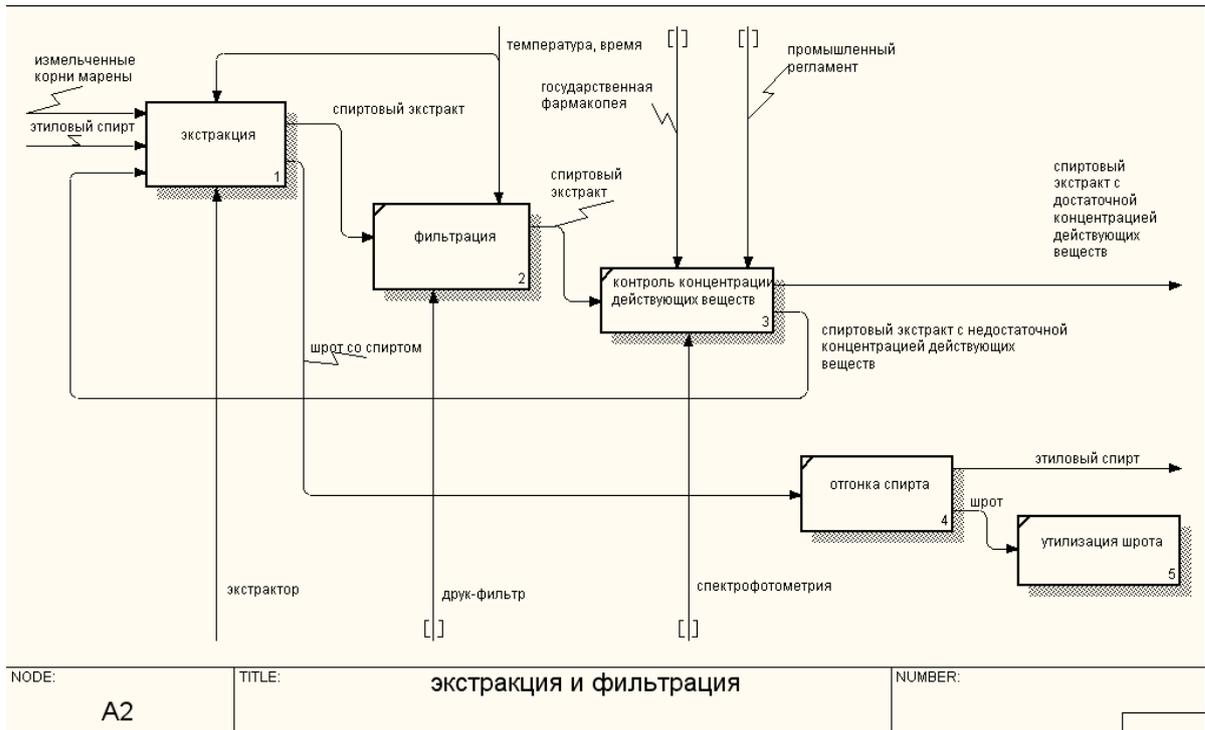


Рис. 3. Функциональная диаграмма, описывающая процессы экстракции и фильтрации.

Псевдонерывный процесс противоточной экстракции декомпозирован на диаграмме уровня A21. Эта диаграмма приведена на рис. 4. Особенностью диаграммы является большое количество стрелок, задающих обратные связи по входу. Эти стрелки описывают подачу экстрагента, полученного при обработке предыдущих партий сырья, на вход процессов экстракции. В соответствии с требованиями [7],

стрелки располагаются под функциональными блоками, из которых выходят. Из диаграммы видно, что все 4 экстракции проводятся в одном аппарате, соответствующая экстрактору стрелка имеет роль «механизм». Для каждой экстракции контролируются температура и время, что показано на диаграмме с помощью стрелки с ролью «управление».

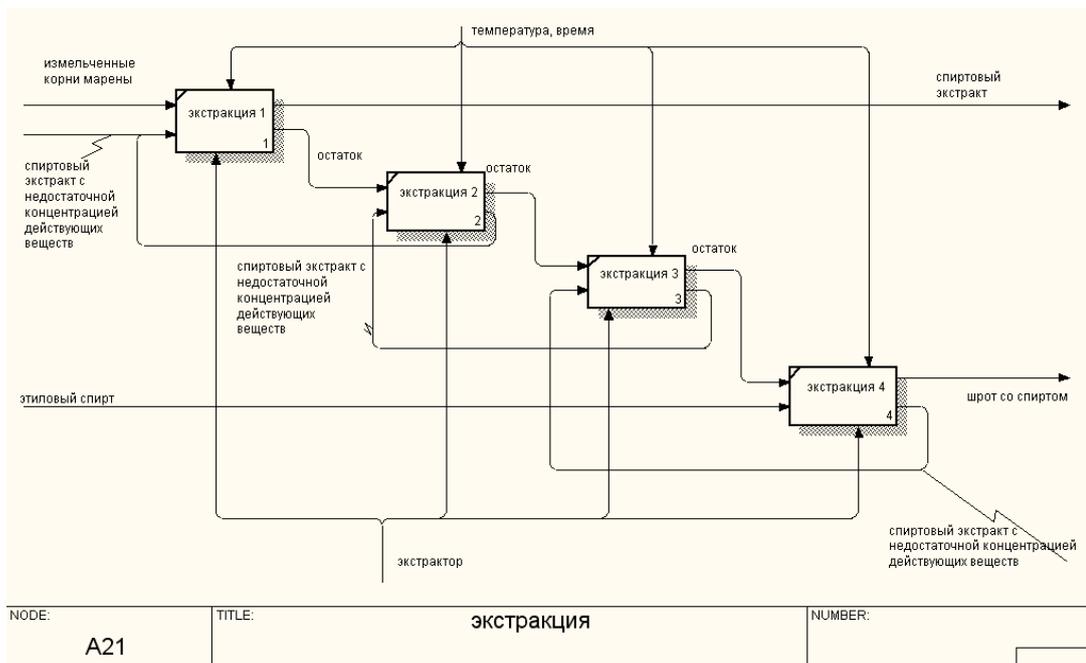


Рис. 4. Функциональная диаграмма, описывающая процесс псевдонерывной противоточной экстракции.

На рис. 5 приведена функциональная диаграмма, описывающая заключительные процессы производства препарата – измельчение, контроль качества, упаковку и маркировку.

Основным процессом контроля качества является контроль суммарного количества производных антрацена (антрагликозидов) по ФСП [4]. Готовая продукция – субстанция «Марены красильной экстракт сухой» упаковывается в двойные полиэтиленовые пакеты по 5 кг. В сопроводительной документации указывается название препарата, тара, вес брутто, вес нетто, дата выпуска и условия хранения.

Выводы

Разработка функционально-технологической модели производства препарата «Марены красильной экстракт сухой» позволяет получить наглядное и при этом формализованное описание технологических процессов, процедур контроля качества и управления. Полученная модель является одним из этапов обеспечения информационной поддержки производства лекарственных фитопрепаратов с целью повышения эффективности этого производства.

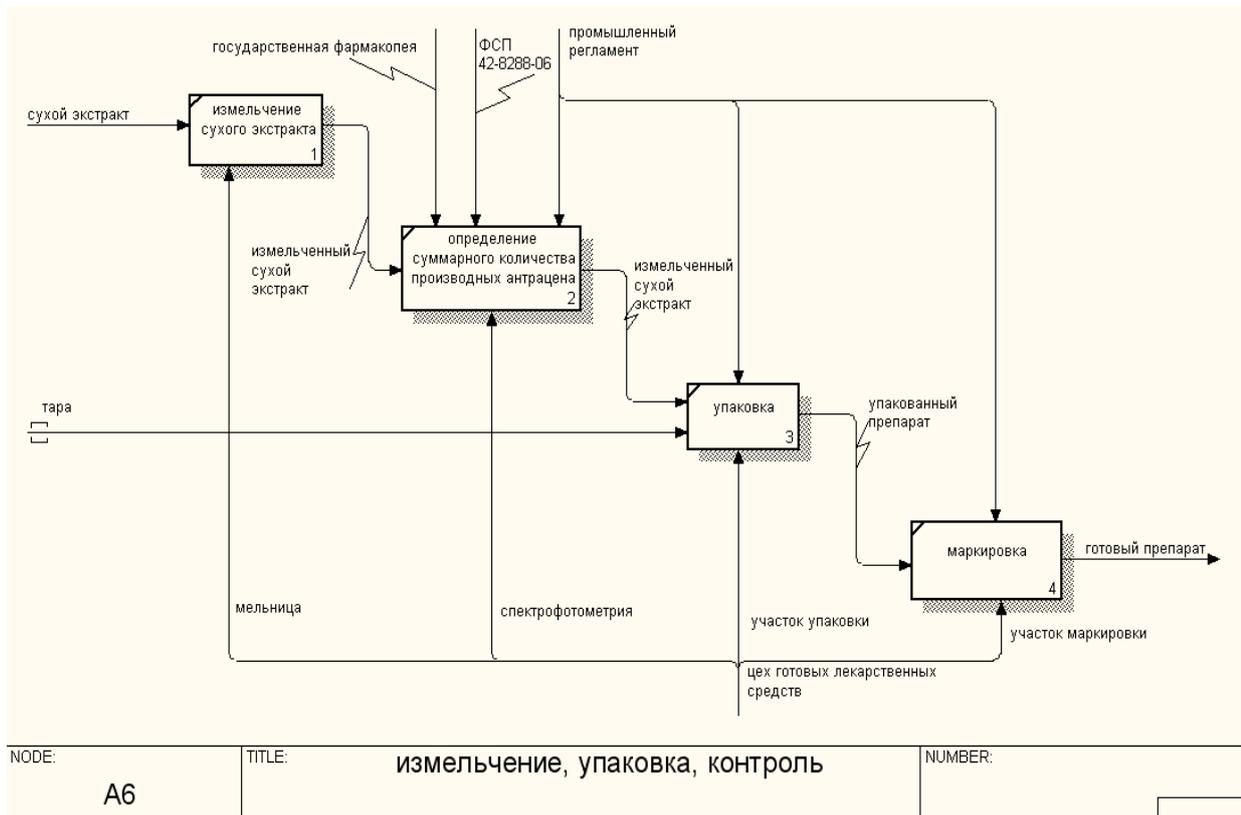


Рис. 5. Функциональная диаграмма, описывающая завершающие стадии производства.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Пономарев В.Д. Экстрагирование лекарственного сырья. М.: Медицина, 1976. 202 с.
2. Мирошников В.М. Лекарственные растения и препараты растительного происхождения в урологии. М.: Медпресс-информ, 2005. 240 с.
3. Кирянов А.А., Стихин В.А., Сокольская Т.А. Количественное определение антрагликозидов марены красильной // Химия, технология, медицина. Труды ВИЛАР. 2000. С. 33–36.
4. ФСП 42-8288-06. Марены красильной экстракт сухой. Введено с 27.09.2006.
5. Промышленный регламент получения марены красильной экстракта сухого. М.: ЗАО «Фармцентр ВИЛАР», 2006. 88 с.
6. Промышленный регламент получения сухого экстракта марены красильной № ПР 58171769-43-2011. М.: ЗАО «Фармцентр ВИЛАР», 2001. 88 с.
7. Рекомендации по стандартизации. Информационные технологии поддержки жизненного цикла продукции. Методология функционального моделирования. М.: Госстандарт России, 2001. 19 с.
8. Миронова Н.А., Бурляева Е.В. Функциональное моделирование производства нового фотосенсибилизатора третьего поколения для фотодинамической терапии рака // Вестник МИТХТ. 2013. Т. 8. № 2. С. 95–100.
9. Бурляева Е.В., Колыбанов К.Ю., Панова С.А. Информационная поддержка систем принятия решений на производственных предприятиях химического профиля. М.: Издательство МИТХТ им. М.В. Ломоносова, 2013. 196 с.
10. Государственная фармакопея РФ. М.: Научный центр экспертизы средств медицинского применения, 2008. 704 с.

THE DEVELOPMENT OF FUNCTIONAL-TECHNOLOGICAL MODEL OF “EXTRACTUM RUBIAE TINCTORUM SICCUM” PRODUCTION

E.Yu. Bulychev¹, V.V. Burlyaev¹, E.V. Burlyaeva^{1,@}, P.V. Krutov²

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

²*Pharm Center «VILAR», Moscow, 117216 Russia*

[@] *Corresponding author e-mail: lenbur@ya.ru*

We provide a formal description of “extractum rubiae tinctorum siccum” production by means of functional modeling. The result of such description is a functional-technological mode that is a graphical representation of technological, decision making and quality test processes. The model is provided by IDEF0 functional modeling notation. We describe inputs, outputs, mechanisms and controls for all the processes focusing on the modeling of feedbacks that describe reagent recycling. The model should assist in system analysis of the herbal medicinal products manufacturing. It is the first step of the informational support of the manufacturing process.

Keywords: *functional modeling, herbal medicinal products.*

ФУНКЦИОНАЛЬНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ УПРАВЛЕНИЯ СИНТЕЗОМ УГЛЕРОДНЫХ НАНОВОЛОКОН

В.В. Бурляев¹, профессор, Е.В. Бурляева^{1,*}, профессор,

А.И. Николаев², доцент, В.Б. Пешнев², профессор,

С.В. Разливинская¹, доцент

¹кафедра Информационных технологий,

²кафедра Технологии нефтехимического синтеза и искусственного жидкого топлива
им. А.Н. Баширова МИТХТ им. М.В. Ломоносова, Москва, 119571 Россия

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

Представлены взаимосвязи между направлениями использования, свойствами углеродных нановолокон и условиями их синтеза. Приведены результаты функционального моделирования технологических процессов и процессов управления синтезом углеродных нановолокон.

Ключевые слова: функциональное моделирование, лекарственные препараты на основе растительного сырья.

Введение

Одним из наиболее перспективных компонентов, используемых при создании новых материалов и энерго- и ресурсосберегающих технологий, являются углеродные нановолокна (УНВ). Их рассматривают как усиливающие и функциональные наполнители композитов, катализаторы и носители катализаторов, сорбенты и аккумуляторы водорода для топливных систем двигателей внутреннего сгорания, компоненты (эмиттеры, источники автоэлектронной эмиссии) электронных приборов нового поколения [1].

В зависимости от направления использования создают УНВ с различными физико-химическими свойствами. Взаимосвязь направлений использования УНВ с их свойствами и характеристиками схематично представлена на рис. 1. Прямые зависимости показаны на рис. 1 сплошными линиями, обратные зависимости – пунктирными линиями.

Так, например, если УНВ предполагается использовать в качестве усиливающего наполнителя композитов, важны их удельная адсорбционная поверхность и прочность, которые, в свою очередь, определяются диаметром УНВ, плотностью их углеродной составляющей, степенью графитации углерода и содержанием катализатора.

Среди способов синтеза УНВ можно выделить две большие группы [2]:

- возгонка углеродных материалов в присутствии катализатора с последующей сублимацией нанотрубок,
- химическое осаждение из газовой фазы на каталитическую поверхность.

Второй вариант считается более предпочтительным. В качестве сырья в этом случае используют оксид углерода, насыщенные и ненасыщенные углеводороды, гетероатомные соединения, их смеси, в том числе с водородом, CO₂,

инертными газами [1]. Синтез УНВ возможен также из технологических газов [3], в том числе, образующихся в процессах электрокрекинга [4]. Использование газа электрокрекинга для синтеза УНВ представляется перспективным направлением, так как этот метод позволяет организовать утилизацию жидких органических отходов химических и нефтеперерабатывающих производств с получением ценных продуктов и полупродуктов [5]. Таким образом, одновременно решаются задачи повышения глубины переработки нефти и квалифицированного использования отходов.

Цель функционального моделирования

Одним из условий эффективного управления получением УНВ с заданными свойствами является формализованное, лаконичное, удобное для восприятия и анализа представление технологических процессов и процессов управления. Одним из современных методов формализованного описания процессов является методология функционального моделирования, стандартизованная в РФ [6]. Нами предложено применение этой же методологии для совместного описания технологических процессов и процессов управления [7]. Проведение функционального моделирования с последовательной декомпозицией отдельных процессов позволяет четко регламентировать выполняемые действия, используемые материалы и требования к ним, технологическое оборудование, а также выбор управляющих параметров [8].

Функциональное моделирование управления синтезом УНВ предполагает последовательное осуществление следующих этапов:

- вербальное описание технологических процессов;
- установление зависимостей между свойствами УНВ и условиями их синтеза, выявление управляющих параметров;

• последовательная декомпозиция «от общего к частному» технологических процессов и процессов управления.

Далее описаны результаты, полученные на каждом из этих этапов.

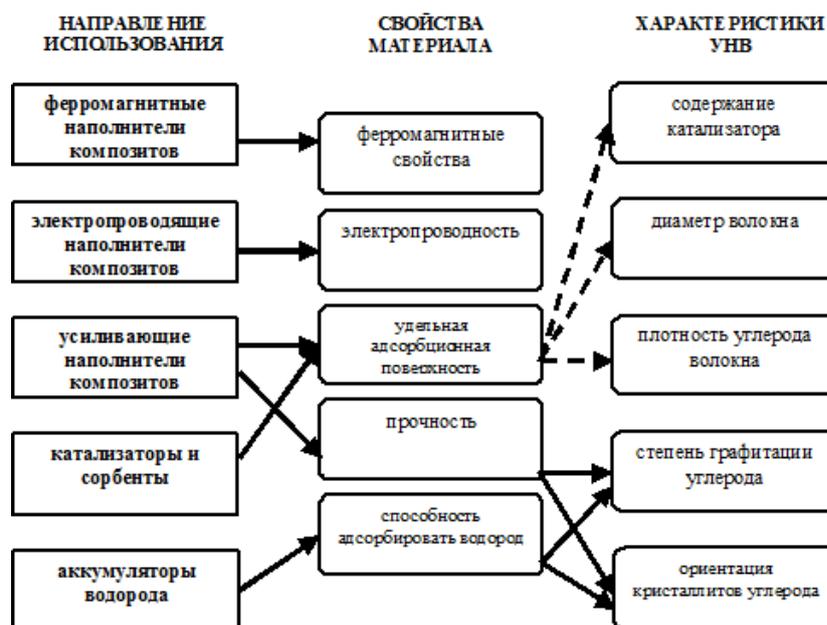


Рис. 1. Взаимосвязь направлений использования, свойств и характеристик УНВ (пунктир – обратная зависимость).

Вербальное описание технологии получения УНВ

Технология синтеза УНВ с заданными характеристиками из газов электрокрекинга включает в себя следующие этапы:

1. Анализ состава жидких органических отходов.

Необходимость определения состава отходов связана, прежде всего, с тем, что концентрация ацетилена в газах электрокрекинга углеводородов разных классов соединений существенно различается. Кроме того, при наличии в составе отходов гетероатомных соединений в газах электрокрекинга могут появиться оксиды углерода, хлористый и цианистый водород, аммиак [9]. При образовании последних возникает необходимость в дополнительной стадии очистки газа электрокрекинга.

2. Электрокрекинг.

Основными продуктами электрокрекинга являются газ и дисперсный углерод (сажа). Сажа с адсорбированными на ее поверхности высокомолекулярными продуктами реакций уплотнения образует в реакционной зоне суспензию. Суспензия дисперсного углерода в среде жидких углеводородов существенно влияет на безопасное протекание процесса, поэтому необходима постоянная циркуляция жидкой фазы с промежуточной фильтрацией. При фильтрации из жидкой фазы выделяется дисперсный углерод с адсорбированными продуктами реакций уплотнения, а более легкие углеводороды компаундируются с исходным сырьем и воз-

вращаются на стадию крекинга. Регулируя кратность циркуляции, можно варьировать состав жидкой фазы, поступающей на разложение, и регулировать состав образующегося газа.

3. Анализ состава газа электрокрекинга.

Этот этап необходим для определения кратности циркуляции жидкой фазы на стадии электрокрекинга. Кроме того, компаундируя газ электрокрекинга с водородом, образующимся при синтезе УНВ из углеводородов, можно варьировать концентрацию ацетилена в сырьевом газе, меняя этим условия протекания процесса и характеристики образующегося продукта.

4. Синтез УНВ.

Технология синтеза УНВ из газа электрокрекинга включает операции нагрева газа до заданной температуры, подачу газа и катализатора в реактор и проведение синтеза, разделение твердых и газообразных продуктов, отделение УНВ от непрореагировавшего катализатора.

Для синтеза УНВ предлагается много различных типов реакционных устройств, но все их можно объединить в три группы:

- реакторы с псевдооживленным слоем катализатора,
- реакторы, в которых реализуется прямая подача газа и катализатора,
- реакторы с фильтрацией газа через объем катализатора или их противоточным движением.

Один из первых способов синтеза УНВ в реакторе кипящего слоя запатентован в работе

[10]. Он предполагал синтез УНВ из монооксида углерода, образующегося при газификации угля, на высокодисперсных (размер частиц $0,01 \div 100$ мкм) катализаторах на основе железа, кобальта и никеля. Недостатками процесса являются большой пылеунос; сложность поддержания гидродинамического режима, т.к. в процессе синтеза изменяются объем, масса и плотность твердой фазы; необходимость отделения продукта от унесенного катализатора. Кроме того, возможности варьирования содержания катализаторной составляющей в волокне крайне ограничены, а при проведении процесса в кипящем слое скорость роста волокон велика, что приводит преимущественной ориентации кристаллитов углерода вдоль оси волокна. Аналогичные недостатки характерны и для реакторов с падающим катализатором или виброоживленным слоем.

Вращающиеся реакторы, реакторы, снабженные шнеком или транспортерной лентой [11], предполагают прямоточную подачу катализатора и реагента. Такие конструкции позволяют варьировать содержание катализаторной составляющей в волокне и ориентацию кристаллитов углерода относительно оси волокна, но в них не решается вопрос полного разделения продукта и катализатора, а также сохраняется возможность уноса части УНВ с газовым потоком.

Всех перечисленных недостатков, в основном, лишен реактор ссыпного типа [12]. Его конструкция предполагает размещение катализатора в реакционной ячейке, через которую проходит газовый поток. Газ фильтруется через слой катализатора, образуя УНВ. Реакция протекает только на первых, по ходу газа, слоях катализатора. На нижележащие слои поступает газовая смесь с низким содержанием активного компонента (ацетилена, монооксида углерода) и образования УНВ не происходит. Проходя через ложное дно реакционной ячейки, газ, не содержащий ни унесенных УНВ, ни катализатора, направляется в систему рекуперации тепла.

УНВ, образующиеся на первых, по ходу газа, слоях катализатора, формируют над слоем катализатора своеобразную «шапку», которая удаляется с поверхности реакционной ячейки скребком. Вместе с УНВ при этом из реакционной ячейки эвакуируется и часть катализатора, вовлеченная в волокно. Для компенсации «уноса» катализатора предусмотрена его «подпитка» из шахты, расположенной под реакционной ячейкой. Таким образом, в реакторе организуется противоточное движение катализатора и газа и образуется псевдостационарная реакционная зона.

Содержание катализаторной составляющей в волокне зависит от расстояния от слоя катализатора до верхнего края реакционной ячейки.

Меняя количество катализатора, подающегося в ячейку для компенсации его «уноса» с волокном, можно варьировать это расстояние, что приводит к изменению содержания катализатора в волокне.

Влияние условий синтеза на характеристики УНВ

Условия синтеза нановолокон определяются требованиями к их характеристикам. Основными технологическими параметрами, которые определяют свойства получаемых УНВ, являются состав газа электрокрекинга (содержание в нем ацетилена и водорода), объемная скорость подачи газа, температура в реакторе и время синтеза. Влияние этих параметров на свойства УНВ представлено на рис. 2. Как и на рис.1, прямые зависимости показаны на рис. 2 сплошными линиями, обратные зависимости – пунктирными линиями. Вид зависимости диаметра волокна от температуры, в свою очередь, зависит от используемого катализатора - при синтезе УНВ на катализаторах, полученных методом пропитки, повышение температуры приводит к возрастанию диаметра волокон, а в случае использования плавящихся катализаторов – диаметр волокон с повышением температуры синтеза снижается (на рис.2 эта зависимость обозначена двойной линией).

Отдельно следует остановиться на таком свойстве УНВ, как ориентация кристаллитов углерода относительно оси волокна. Принципиально возможно три варианта ориентации: кристаллиты перпендикулярны оси волокна (пластинчатая укладка или «карточная колода»); кристаллиты расположены под углом к оси волокна (елочная или «рыбья кость»); кристаллиты параллельны оси волокна («труба»). Как показано в [13], ориентация кристаллитов зависит от скорости роста волокна. При высокой скорости роста, что можно обеспечить высокими объемными скоростями подачи газа и высокими концентрациями в нем активного компонента, кристаллиты ориентируются вдоль оси волокна. Такие нановолокна обладают высокими прочностными характеристиками, но низкой сорбирующей способностью по водороду. В случае образования УНВ из ацетилена при повышении температуры скорость роста волокна замедляется, т.к. начинает преобладать реакция термического разложения ацетилена, не приводящая к формированию нановолокон [4]. При низких скоростях роста волокна формируется ориентация кристаллитов типа «карточная колода», а в промежуточных случаях – «рыбья кость». УНВ с такой ориентацией кристаллитов углерода не обладают высокой механической прочностью, но их способность аккумулировать водород значительно выше.

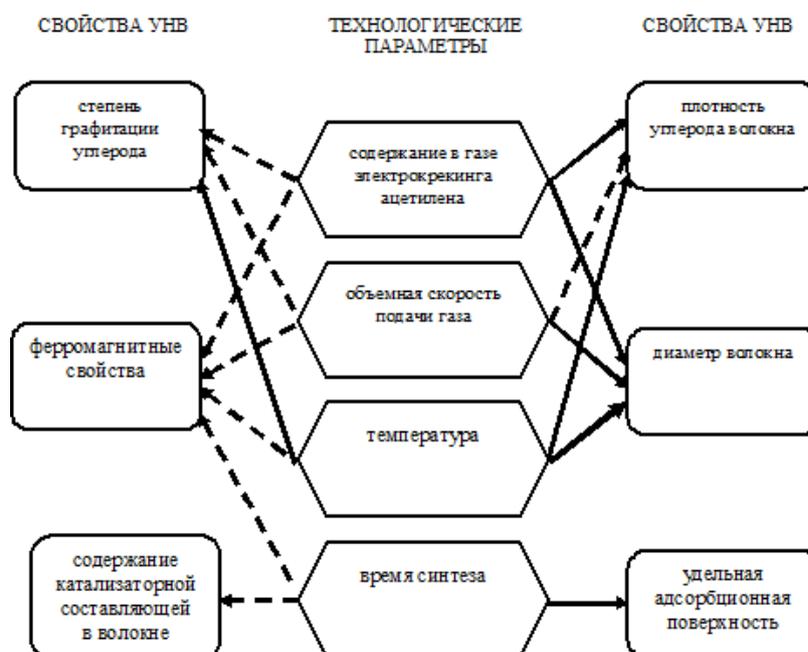


Рис. 2. Влияние технологических параметров на свойства УНВ. (сплошная линия – прямая зависимость, пунктир – обратная зависимость, двойная линия – характер зависимости определяется видом катализатора).

Ферромагнитные характеристики УНВ определяются исходным катализатором, его содержанием в волокне и изменениями, произошедшими с катализатором в процессе синтеза. В промышленном производстве эластичных ферромагнитных материалов используют γ - Fe_2O_3 , поэтому для получения ферромагнитных УНВ предпочтительнее использовать именно его, и в процессе синтеза необходимо максимально сохранить в волокне эту фазу.

Методы функционального моделирования

Функциональная модель представляет собой совокупность взаимосвязанных графических диаграмм. Графическая диаграмма является основным элементом модели. Взаимосвязь диаграмм задает иерархию декомпозиции описываемых процессов. Каждая диаграмма однозначно идентифицируется своим уровнем в иерархии. Так, корневая диаграмма имеет уровень А0, подчиненные ей дочерние диаграммы – уровни А1, А2 и т.п. Каждая графическая диаграмма состоит из функциональных блоков, описывающих технологические процессы или процессы управления, и соединяющих их стрелок. Каждый функциональный блок может быть детализирован на следующем шаге декомпозиции. Функциональные блоки на каждой диаграмме последовательно пронумерованы. Уровень диаграммы показывает, какой именно функциональный блок она детализирует. Например, уровень А32 означает, что диаграмма детализирует 2-й функциональный блок диаграммы А3.

Функциональные блоки могут быть соединены стрелками, причем рассматривают четыре роли стрелок: интерфейс ввода/вывода, управляющее воздействие и механизм реализации функции. Роль стрелки задается ее расположением относительно функционального блока: стрелка, входящая в блок слева, обозначает входной параметр, стрелка, входящая сверху, – управление, стрелка, входящая снизу, – механизм реализации, стрелка, выходящая справа, – выходные параметры. Таким образом, положение стрелки, связывающей два функциональных блока, задает отношение между ними, например, если стрелка выходит из одного блока и входит в другой, эти блоки связаны отношением «вход-выход» [6].

Результаты функционального моделирования

Первоначально получение УНВ рассматривается как единый процесс, входным параметром которого являются жидкие углеводородные отходы химических и нефтеперерабатывающих производств, выходным – УНВ, а управляющим – требования к свойствам УНВ. Далее этот процесс декомпозируется на семь основных процессов:

- компаундирование жидкой фазы,
- анализ состава жидкой фазы,
- электрокрекинг,
- анализ состава газа электрокрекинга,
- синтез УНВ,
- проверка свойств УНВ,
- фильтрация суспензии.

Среди них имеются четыре технологических и три управляющих процесса. Управляющие процессы связаны с анализом состава и свойств жидкой и газообразной фаз. Диаграмма, описывающая результаты декомпозиции, имеет уровень А0 и представлена на рис. 3. Как видно из диаграммы, входным параметром функционального блока, описывающего процесс электрокрекинга, является жидкая фаза, выходными - газ и суспензия. Далее газ поступает на вход функционального блока, описывающего синтез УНВ, а суспензия – на вход блока фильтрации. На диаграмме эти связи показаны

как стрелки, описывающие отношения «вход-выход» между блоками «электрокрекинг» и блоками «синтез УНВ», «фильтрация». Выходными параметрами блока фильтрации являются паста и жидкая фаза. Дальнейшее применение пасты не рассматривается, что показано на диаграмме с помощью туннельной стрелки. Жидкая фаза смешивается с исходным сырьем, таким образом, реализуется обратная связь по входу, показанная с помощью стрелки, идущей от блока фильтрации к блоку компаундирования жидкой фазы.

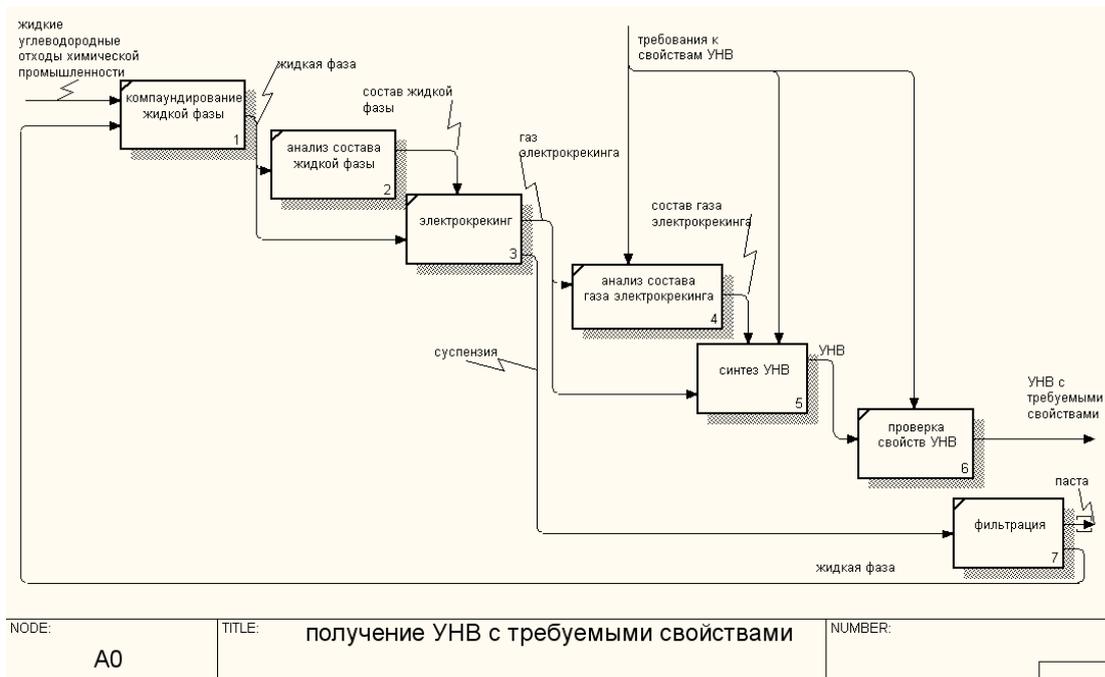


Рис. 3. Диаграмма уровня А0 – получение УНВ с требуемыми свойствами

Функциональные блоки, описывающие процессы управления, связаны с блоками, описывающими технологические процессы, отношением управления: стрелки связывают выходные параметры блока управления с управляющими параметрами технологических блоков. Так, например, состав газа электрокрекинга является выходным параметром блока «анализ состава газа электрокрекинга» и управляющим параметром блока «синтез УНВ».

Более детально выбор технологических параметров при синтезе УНВ рассмотрен при декомпозиции соответствующего функционального блока. Результат декомпозиции – функциональная диаграмма уровня А5 – представлен на рис. 4. Как видно из диаграммы, рассматриваются три процесса управления – выбор способа синтеза УНВ, выбор катализатора и выбор температуры реакции, причем некоторые из этих процессов связаны между собой отношениями управления. Так, стрелка «вид реактора» является как выходным параметром функционального блока «выбор способа синтеза УНВ», так и управляющим параметром

блока «выбор температуры реакции». Управляющими параметрами для этих блоков являются требования к свойствам УНВ, причем на диаграмме уровня А5 эти требования детализируются, что позволяет описать влияние конкретных требований к свойствам УНВ на выбор технологических параметров. Например, для выбора катализатора управляющим параметром являются требования к магнитным свойствам УНВ.

Функциональные блоки, описывающие процессы управления, связаны с функциональными блоками, описывающими технологические процессы, 2-мя видами отношений: отношениями управления и отношениями «вход-выход». Так, например, стрелка «температура» описывает отношение управления, так как является выходным параметром блока «выбор температуры реакции» и управляющим параметром блока «нагрев газа». Стрелка «катализатор» описывает отношение «вход-выход», так как является выходным параметром блока «выбор катализатора» и входным параметром блока «получение УНВ с заданными свойствами».

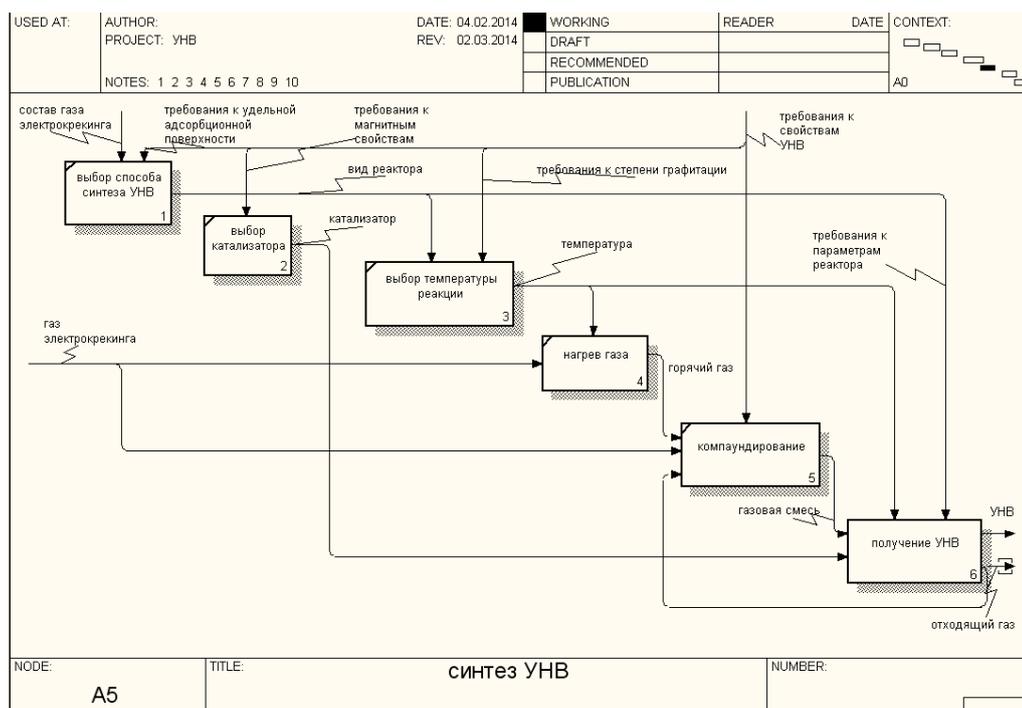


Рис. 4. Диаграмма уровня А5 – синтез УНВ.

На диаграмме описаны два подготовительных технологических процесса – нагрев газа и компаундирование – и основной процесс получения УНВ. Отметим, что состав, объем и температура смешиваемых газов существенно влияют на основной процесс получения УНВ. При этом газ, получаемый после отделения УНВ, может быть частично возвращен и использован для изменения состава газовой смеси. Таким образом, реализуется обратная связь по входу, показанная с помощью стрелки, идущей от блока

«получение УНВ» к блоку компаундирования.

Процесс получения УНВ может быть реализован тремя различными способами. Диаграмма уровня А56 описывает детализацию функционального блока «получение УНВ с заданными свойствами» в виде трех не связанных между собой функциональных блоков. Рассмотрим один из способов синтеза – синтез в реакторе кипящего слоя. Соответствующая диаграмма имеет уровень А561 и приведена на рис.5.

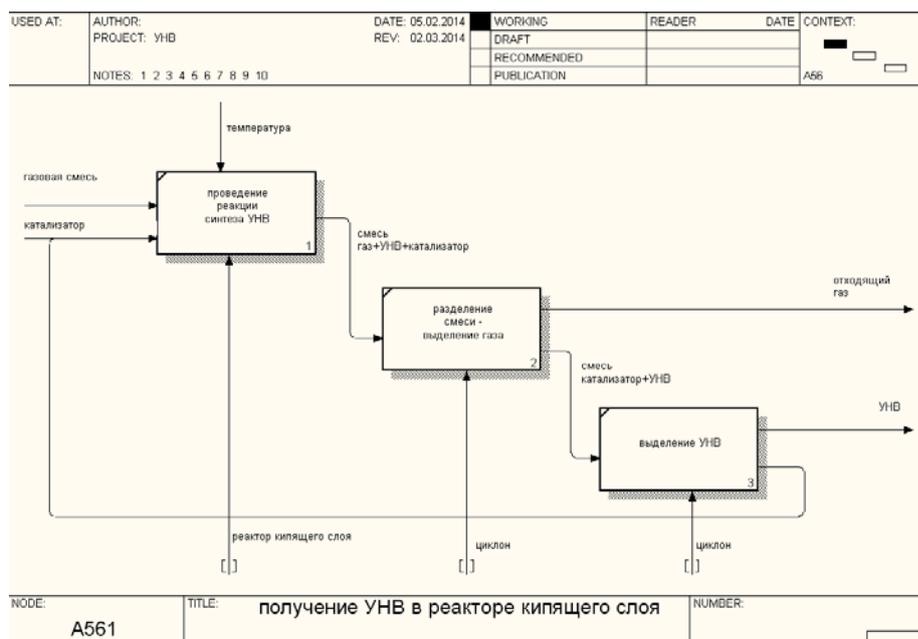


Рис. 5. Диаграмма уровня А561 – получение УНВ в реакторе кипящего слоя.

Диаграмма состоит из трех функциональных блоков, описывающих последовательные технологические процессы. После синтеза УНВ необ-

ходимо выделить из полученной смеси отходящий газ, а затем УНВ. При этом выделенный после синтеза УНВ катализатор может быть

возвращен в реактор. На диаграмме эта возможность представлена с помощью стрелки, реализующей обратную связь по входу между блоками «выделение УНВ» и «проведение реакции синтеза УНВ».

Выводы

Применение методологии функционального моделирования для формализации процессов управления получением УНВ с заданными свойствами позволяет получить иерархически упорядоченное, структурированное, наглядное описание. Необходимым условием такого описания являются представленные в настоящей

статье связи между направлениями использования, свойствами УНВ и условиями их синтеза. Результатом моделирования является совокупность взаимосвязанных графических диаграмм, описывающих исследованные процессы и связи между ними, в том числе обратные связи.

Функциональное моделирование технологических процессов и процессов управления синтезом углеродных нановолокон является одним из этапов обеспечения информационной поддержки производства материалов с заданными свойствами.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Французов В.К., Петрусенко А.П., Пешнев Б.В., Лapidус А.Л. Волокнистый углерод и области его технического применения // Химия твердого топлива. 2000. № 2. С. 52–66.
2. Раков Э.Г. Методы получения углеродных нанотрубок // Успехи химии. 2000. Т. 69. С. 41–48.
3. Пешнев Б.В., Петрусенко А.П., Французов В.К. Утилизация СО-содержащих газовых выбросов // Наука и технология углеводородов. 2000. № 4. С. 48–54.
4. Николаев А.И., Пешнев Б.В., Исмаил А.С. Получение углеродных нановолокон из газа электрокрекинга на железооксидном катализаторе // Химия твердого топлива. 2009. № 1. С. 54–57.
5. Исмаил А.С., Даниэль О., Филимонов А.С., Николаев А.И., Пешнев Б.В. Возможные пути использования продуктов электрокрекинга // Вестник МИТХТ. 2010. Т. 5. № 4. С. 23–27.
6. Рекомендации по стандартизации. Информационные технологии поддержки жизненного цикла продукции. Методология функционального моделирования. М.: Госстандарт России, 2001. 19 с.
7. Бурляева Е.В., Колыбанов К.Ю., Панова С.А. Информационная поддержка систем принятия решений на производственных предприятиях химического профиля. М.: Издательство МИТХТ им. М.В. Ломоносова, 2013. 196 с.
8. Бурляева Е.В., Тарасенко Р.Ю. Функциональное моделирование производства метил-трет-бутилового эфира // Вестник МИТХТ. 2013. Т. 8. № 5. С. 136–140.
9. Петрусенко А.П., Бельченко И.Н., Песин О.Ю. Исследование состава жидких продуктов электрокрекинга органического сырья // Химическая промышленность. 1995. № 10. С. 3–6.
10. Такэути Ц., Ниси М., Такаиси И., Исиду М. Способ получения газовой сажи : заявка 58-29862 Япония. РЖХ. 1984. ЮТ23III.
11. Раков Э.Г., Блинов С.Н., Иванов И.Г., Дигуров Н.Г., Ракова Е.В. Непрерывный процесс получения углеродных нановолокон. // Журн. прикладной химии. 2004. Т. 77. № 2. С. 193–196.
12. Печуро Н.С., Французов В.К., Пешнев Б.В., Синельникова Е.А., Полоцкая М.Л. Способ получения волокнистого углерода и устройство для его осуществления : а. с. 1608207 СССР. № 4470621/31-26 заявл. 29.07.1988; опубл. 23.11.1990. Бюл. № 43.
13. Пешнев Б.В., Николаев А.И., Кузьмичева Г.М., Асилова Н.Ю., Подлесная М.В. Формирование углеродных нановолокон диспропорционированием СО // Химия твердого топлива. 2007. № 4. С. 66–70.

FUNCTIONAL MODELING OF CARBON NANOTUBES SYNTHESIS CONTROL

V.V. Burlyayev, E.V. Burlyayeva[®], A.I. Nikolaev, V.B. Peshnev, S.V. Razlivinskaya

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

[®] Corresponding author e-mail lenbur@ya.ru

We discover and formalize the relations between set properties of the material and its synthesis conditions. We provide a formal description of carbon nanotubes synthesis control by means of functional modeling. The result is the hierarchical structure visual description that is the set of related diagrams. The diagrams describe the technological and control processes of carbon nanotubes synthesis and its relations including feedbacks.

Keywords: carbon nanotubes, functional modeling, the materials with the set properties.

ОБОБЩЕННАЯ МОДЕЛЬ ТЕРМОВЯЗКОУПРУГОСТИ В ТЕОРИИ ТЕПЛООВОГО УДАРА

Э.М. Карташов^{1*}, заведующий кафедрой,

И.А. Нагаева¹, доцент, С.Б. Беневоленский², заведующий кафедрой

¹кафедра Высшей и прикладной математики МИТХТ им. М.В. Ломоносова, Москва, 119571 Россия

²кафедра Электроники и информатики МАТИ, Москва, 121552 Россия

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

Предложена обобщенная теория теплового удара вязкоупругих тел на основе линейных реологических моделей Максвелла и Кельвина одновременно для бесконечной области, ограниченной изнутри поверхностями: либо плоской, либо цилиндрической, либо сферической. Выяснено влияние геометрического фактора и особенности вязкоупругих сред.

Ключевые слова: тепловой удар, вязкоупругие области Максвелла и Кельвина, напряжения, обобщенная модель.

Введение

Исследование процессов теплового разрушения материалов, вызванных взаимодействием интенсивных тепловых потоков с твердыми телами, составляет содержание проблемы термической прочности, актуальность которой возросла в последнее десятилетие в связи с созданием мощных излучателей энергии и их использованием в технологических операциях. Быстрый нагрев вещества происходит при обработке в инфракрасных печах, плазмохимических реакциях, гелиоустановках. Новые технологические приемы в машиностроении и близких областях основаны на интенсивном нагреве материалов плазменными потоками, лазерными или электронными лучами. Мощные радиационные излучатели используются для термической закалки и упрочнения поверхности изделий. Интенсивному тепловому воздействию подвергаются поверхности авиационно-космических аппаратов и пусковых установок.

Накоплено значительное количество публикаций, описывающих эти процессы в ядерной энергетике, в авиационной, ракетостроительной и космической технике, в турбиностроении и эксплуатации турбинных установок и т.д. Систематизация результатов, накопленных в этой области термомеханики, дана в обзорах [1, 2] и книгах [3, 4] одного из авторов.

При повышенных температурах и более высоком уровне напряжений понятие об упругом теле становится недостаточным: почти у всех материалов обнаруживается более или менее отчетливо выраженное явление вязкого течения. В этом случае поведение реального тела принято называть вязкоупругим, так как тело одновременно проявляет упругие и вязкоупругие свойства. Поэтому учет реологических эффектов имеет большое значение при проектировании элементов конструкций, подвергающихся воздействию высоких температур. В [5, 6] проведена серия исследований в этой

области. Настоящая статья продолжает эти исследования. Изучается термическая реакция на тепловой удар вязкоупругой бесконечной области, ограниченной изнутри поверхностями: либо плоской, либо цилиндрической, либо сферической. Выясняется влияние геометрического фактора граничной поверхности области на величину термовязкоупругих напряжений. Исследование проводится в рамках предложенной обобщенной модели, представляющей самостоятельный интерес для термовязкоупругости.

Определяющие соотношения несвязанной термовязкоупругости

В [5] рассмотрены основы теории Хилтона – Ли – Штернберга упруго-вязкой аналогии при изучении термической реакции вязкоупругих тел при тепловом ударе. Определяющие соотношения несвязанной термоупругости относительно компонент тензоров напряжения $\sigma_{ij}(M, t)$ и деформации $\varepsilon_{ij}(M, t)$, вектора перемещения $U_i(M, t)$ в области $M(x, y, z) \in D$, $t > 0$ удовлетворяют соотношениям (в индексных обозначениях [3])

$$\left. \begin{aligned} \sigma_{ij,j}(M, t) &= \rho \dot{U}_i(M, t) \\ \varepsilon_{ij}(M, t) &= (1/2)[U_{i,j}(M, t) + U_{j,i}(M, t)] \\ \sigma_{ij}(M, t) &= 2G[\varepsilon_{ij}(M, t) + \nu/(1-2\nu)e(M, t)\delta_{ij} - \\ &\quad - (1+\nu)/(1-2\nu)\alpha_T(T(M, t) - T_0)\delta_{ij}] \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

где $i, j = x, y, z$, $e(M, t) = \varepsilon_{ii}(M, t)$ – объемная деформация, связанная с суммой нормальных напряжений $\sigma(M, t) = \sigma_{ii}(M, t)$ соотношением

$$e(M, t) = (1-2\nu)/E + 3\alpha_T(T - T_0); \quad (2)$$

$T = T(M, t)$ – температурная функция, T_0 – ее начальное значение, $E = 2G(1+\nu)$ – модуль Юнга; остальные параметры в (1)–(2)

общеизвестны [3, 4]. Если ввести девиатор напряжений $S_{ij}(M, t)$ и девиатор деформаций $e_{ij}(M, t)$

$$S_{ij} = \sigma_{ij} - \sigma \delta_{ij}, \quad e_{ij} = \varepsilon_{ij} - \varepsilon \delta_{ij}, \quad (3)$$

где $\sigma = (1/3)\sigma_{ii}$ и $\varepsilon = (1/3)\varepsilon_{ii}$ – среднее нормальное напряжение и среднее удлинение (δ_{ij} – символ Кронекера [4]), то закон Гука в (1), (2) можно записать в виде:

$$S_{ij} = 2Ge_{ij}, \quad \varepsilon = [(1-2\nu)/E]\sigma + \alpha_T(T - T_0). \quad (4)$$

Простейшая возможная зависимость между напряжениями и деформациями для вязкоупругого тела в обозначениях (3) имеет вид

$$\partial S_{ij} / \partial t + S_{ij} / \mathcal{G} = 2G \partial e_{ij} / \partial t \quad (5)$$

для среды Максвелла и

$$S_{ij} = 2G(e_{ij} + \mathcal{G} \partial e_{ij} / \partial t) \quad (6)$$

для среды Кельвина, где $\mathcal{G} = \eta/G$ – время релаксации в (5) и время запаздывания в (6), η – вязкость материала.

Если ввести безразмерные переменные:

$$\tau = at/R^2; \quad \mathcal{G}^* = a\mathcal{G}/R^2; \quad S_{ij}^* = S_{ij}/[\alpha_T(T_c - T_0)]; \quad \sigma_{ij}^* = \sigma_{ij}/[\alpha_T(T_c - T_0)]; \quad (7)$$

$$\varepsilon_{ij}^* = \varepsilon_{ij}/[\alpha_T(T_c - T_0)]; \quad W = (T - T_0)/(T_c - T_0),$$

где a – температуропроводность материала, R – масштабная единица, T_c – температура границы области D ($T_c > T_0$), то соотношения (4)–(6) принимают вид;

$$\left. \begin{aligned} S_{ij}^* &= 2Ge_{ij}^*; \quad [(1-2\nu)/2G(1+\nu)]\sigma^* = \varepsilon^* - W; \\ \partial S_{ij}^* / \partial \tau + \partial S_{ij}^* / \mathcal{G}^* &= 2G \partial e_{ij}^* / \partial \tau; \quad S_{ij}^* = 2G(e_{ij}^* + \mathcal{G}^* \partial e_{ij}^* / \partial \tau) \end{aligned} \right\} \quad (8)$$

В теории [5] показано, что исходную задачу о температурных напряжениях вязкоупругого тела можно свести к эквивалентной квазистатической задаче термоупругости, если в операционном решении последней задачи модуль сдвига G и коэффициент Пуассона ν заменить на их изображения по Лапласу $\int_0^\infty \dots \exp(-s\tau) d\tau$ следующего вида:

для среды Максвелла

$$\left. \begin{aligned} \bar{\nu}(s) &= \frac{1+\nu+3\nu s \mathcal{G}^*}{2(1+\nu)+3\mathcal{G}^* s} = \nu \frac{s+1/\mathcal{G}_2^*}{s+2\nu/\mathcal{G}_2^*}, \\ \bar{G}(s) &= G \frac{s}{s+1/\mathcal{G}^*}, \quad \frac{1+\bar{\nu}(s)}{1-\bar{\nu}(s)} = \frac{1+\nu}{1-\nu} \cdot \frac{s+1/\mathcal{G}^*}{s+1/\mathcal{G}_1^*}, \\ \mathcal{G}_1^* &= \frac{3(1-\nu)}{1+\nu} \mathcal{G}^*, \quad \mathcal{G}_2^* = \frac{3\nu}{1+\nu} \mathcal{G}^*; \end{aligned} \right\} \quad (9)$$

для среды Кельвина

$$\left. \begin{aligned} \bar{\nu}(s) &= \frac{3\nu - (1-2\nu)\mathcal{G}^* s}{3 + (1-2\nu)\mathcal{G}^* s}, \quad \bar{G}(s) = G(1 + \mathcal{G}^* s), \\ \frac{1+\bar{\nu}(s)}{1-\bar{\nu}(s)} &= \frac{1+\nu}{1-\nu} \cdot \frac{1}{1+s\mathcal{G}_1^*}, \quad \mathcal{G}_1^* = \frac{2(1-2\nu)}{3(1-\nu)} \mathcal{G}^*. \end{aligned} \right\} \quad (10)$$

Обобщенная динамическая и квазистатическая модели термической реакции вязкоупругих тел на тепловой удар

Изучим термическую реакцию на тепловой удар одновременно трех вязкоупругих областей: бесконечная область, ограниченная изнут-

ри либо плоской поверхностью (случай 1), либо цилиндрической поверхностью (случай 2), либо сферической поверхностью (случай 3). Выясним влияние геометрического фактора граничной поверхности области на величину термоупругих напряжений. С целью охватить одновременно все три случая от определяющих соотношений (1)–(3) перейдем к уравнению в перемещениях. После ряда длительных преобразований приходим к соотношению:

$$\begin{aligned} grad[\text{div} \bar{U}(M, t)] - (1/\nu_p^2) \ddot{\bar{U}}(M, t) &= \\ = \frac{1+\nu}{1-\nu} \alpha_T grad[T(M, t) - T_0], \quad M \in D, \quad t > 0; \end{aligned} \quad (11)$$

$$\bar{U}(M, t)|_{t=0} = 0, \quad \frac{\partial \bar{U}(M, t)}{\partial t} \Big|_{t=0} = 0, \quad M \in \bar{D}. \quad (12)$$

Здесь $\nu_p = \sqrt{(\lambda + 2\mu)/\rho}$ – скорость распространения волны расширения в упругой среде, величина, близкая к скорости звука. При чисто тепловом ударе граница S области D считается свободной от напряжений. Соответствующее граничное условие имеет вид

$$\sum_i \sigma_{ij}(M, t) n_i = 0, \quad M \in S, \quad t > 0, \quad (13)$$

где напряжения σ_{ij} связаны с перемещениями соотношениями

$$\begin{aligned} \sigma_{ij}(M, t) &= 2G \left\{ (1/2) [U_{i,j}(M, t) + U_{j,i}(M, t)] + \right. \\ &+ \left. \frac{\nu}{1-2\nu} \text{div} \bar{U}(M, t) - \frac{1+\nu}{1-2\nu} \alpha_T [T(M, t) - T_0] \right\}, \end{aligned} \quad (14)$$

здесь $n=(n_1, n_2, n_3)$ – внешняя нормаль к S – вектор, непрерывный на S . Входящая в (11), (14) температурная функция $T(M, t)$ является решением задачи:

$$\frac{\partial T(M, t)}{\partial t} = a\Delta T(M, t), \quad M \in D, \quad t > 0$$

$$T(M, t)|_{t=0} = T_0, \quad M \in \bar{D}$$

$$T(M, t)|_{M \in S} = T_c, \quad t > 0$$

В качестве области $\Omega = (M \in D, t > 0)$, как указывалось, рассмотрим три случая. В первом случае в декартовых координатах (x, y, z) рассматривается область $r > R, t > 0$, температурное состояние которой описывается функцией $T(z, t)$; при этом $U_x = U_y = 0, U_z = U_z(z, t)$. Во втором случае в цилиндрических координатах (r, φ, z) рассматривается область $r > R, t > 0$ в условиях нагрева радиальным потоком теплоты $T = T(r, t)$, при этом $U_\varphi = U_z = 0, U_r = U_r(r, t)$. В третьем случае в сферических координатах (ρ, φ, θ) рассматривается область $\rho > R, t > 0$ при нагреве в условиях центральной симметрии $T = T(\rho, t)$, так что $U_\varphi = U_\theta = 0, U_\rho = U_\rho(\rho, t)$

Во всех трех случаях тепловой удар создается внезапным нагревом граничной поверхности до температуры $T_c > T_0$ ($T_c = const$), что и приводит к условиям симметрии.

Для записи обобщенной модели (вначале динамической) во избежание излишней громоздкости введем следующие безразмерные переменные.

В области $z > R, t > 0$:

$$\xi = \frac{z}{R}; \quad \tau = \frac{at}{R^2}; \quad W_1(\xi, \tau) = \frac{T(z, t) - T_0}{T_c - T_0}, \quad \gamma = \frac{\nu_p R}{a},$$

$$\sigma_{\xi\xi}^{(1)}(\xi, \tau) = \frac{\sigma_{zz}(z, t)}{\alpha_T(T_c - T_0)}, \quad U_1(\xi, \tau) = \frac{U_z(z, t)}{R\alpha_T(T_c - T_0)}.$$

В области $r > R, t > 0$:

$$\xi = \frac{r}{R}; \quad \tau = \frac{at}{R^2}; \quad W_2(\xi, \tau) = \frac{T(r, t) - T_0}{T_c - T_0}, \quad \gamma = \frac{\nu_p R}{a},$$

$$\sigma_{\xi\xi}^{(2)}(\xi, \tau) = \frac{\sigma_{rr}(r, t)}{\alpha_T(T_c - T_0)}, \quad U_2(\xi, \tau) = \frac{U_r(r, t)}{R\alpha_T(T_c - T_0)}.$$

В области $\rho > R, t > 0$:

$$\xi = \frac{\rho}{R}; \quad \tau = \frac{at}{R^2}; \quad W_3(\xi, \tau) = \frac{T(\rho, t) - T_0}{T_c - T_0}, \quad \gamma = \frac{\nu_p R}{a},$$

$$\sigma_{\xi\xi}^{(3)}(\xi, \tau) = \frac{\sigma_{\rho\rho}(\rho, t)}{\alpha_T(T_c - T_0)}, \quad U_3(\xi, \tau) = \frac{U_\rho(\rho, t)}{R\alpha_T(T_c - T_0)}.$$

В координатах (ξ, τ) обобщенная модель имеет вид:

$$\frac{\partial^2 U_i}{\partial \xi^2} + \frac{2m+1}{\xi} \left(\frac{\partial U_i}{\partial \xi} - \frac{U_i}{\xi} \right) - \gamma^2 \frac{\partial^2 U_i}{\partial \tau^2} = \frac{1+\nu}{1-\nu} \frac{\partial W_i}{\partial \xi}, \quad \xi > 1, \quad \tau > 0, \quad (15)$$

$$U_i|_{\tau=0} = \frac{\partial U_i}{\partial \tau}|_{\tau=0} = 0, \quad \xi \geq 1, \quad (16)$$

$$\left[\frac{\partial U_i}{\partial \xi} + \frac{(2m+1)\nu}{1-\nu} \cdot \frac{1}{\xi} U_i \right]_{\xi=1} = \frac{1+\nu}{1-\nu} W_i|_{\xi=1}, \quad \tau > 0; \quad (17)$$

$$|U_i(\xi, \tau)| < \infty, \quad \xi \geq 1, \quad \tau \geq 0 \quad (18)$$

$$\frac{\partial W_i}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 W_i}{\partial \xi^2} + \frac{2m+1}{\xi} \frac{\partial W_i}{\partial \xi}, \quad \xi > 1, \quad \tau > 0, \quad (19)$$

$$W_i|_{\tau=0} = \frac{\partial W_i}{\partial \tau}|_{\tau=0} = 0, \quad \xi \geq 1; \quad (20)$$

$$W_i|_{\xi=1} = 1, \quad \tau > 0; \quad |W_i| < \infty, \quad \xi \geq 1, \quad \tau \geq 0. \quad (21)$$

При этом:

$$\sigma_{\xi\xi}^{(i)}(\xi, \tau) = \frac{2G(1-\nu)}{1-2\nu} \left[\frac{\partial U_i}{\partial \xi} + \frac{2m+1}{(1-\nu)} \cdot \frac{1}{\xi} U_i - \frac{1+\nu}{1-\nu} W_i \right]. \quad (22)$$

Здесь: $i=1$ при $m=-1/2$; $i=2$ при $m=0$; $i=3$ при $m=1/2$.

Поскольку соотношения (1)–(4) содержат время, то даже при постоянных краевых

условиях обобщенная задача (15)–(22) является нестационарной и следовательно динамической.

Однако здесь в силу малости параметра γ^2 в (15) для полимерных материалов [7, 8] воз-

можен квазистатический подход (при $\gamma^2 = 0$), который далее исследуется.

Прежде всего, запишем аналитическое

решение тепловой задачи (19)–(21) для всех трех случаев, используя подходы, развитые в работах [9, 10].

Находим:

$$\left. \begin{aligned} W_1(\xi, \tau) &= \Phi^* \left(\frac{\xi - 1}{2\sqrt{\tau}} \right); \quad W_3(\xi, \tau) = \frac{1}{\xi} \Phi^* \left(\frac{\xi - 1}{2\sqrt{\tau}} \right); \\ W_2(\xi, \tau) &= 1 + \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{\exp(-\lambda^2 \tau) [J_0(\lambda \xi) Y_0(\lambda) - Y_0(\lambda \xi) J_0(\lambda)] d\lambda}{\lambda [J_0^2(\lambda) + Y_0^2(\lambda)]} \end{aligned} \right\} \quad (23)$$

Здесь: $\Phi^*(z) = 1 - \Phi(z)$, $\Phi(z) = 2/\sqrt{\pi} \int_0^\infty \exp(-y^2) dy$ – функция Лапласа.

В пространстве изображений по Лапласу $\int_0^\infty \dots \exp(-s\tau) ds$ решение обобщенной квазистатической термоупругой задачи имеет вид:

$$\bar{U}_i(\xi, s) = \frac{1+\nu}{1-\nu} \frac{1}{\xi^{2m+1}} \int_1^\xi y^{2m+1} \bar{W}_i(y, s) dy;$$

$$\bar{\sigma}_{\xi\xi}^{(i)}(\xi, s) = -\frac{2G(1+\nu)(2m+1)}{1-\nu} \frac{1}{\xi^{2m+2}} \int_1^\xi y^{2m+1} \bar{W}_i(y, s) dy.$$

Переходя к вязкоупругой области, необходимо в изображениях (24)–(25) заменить ν и G на их изображения $\bar{\nu}(s)$ и $\bar{G}(s)$, то есть записать:

$$\bar{U}_i(\xi, s) = \frac{1+\bar{\nu}(s)}{1-\bar{\nu}(s)} \frac{1}{\xi^{2m+1}} \bar{F}_i(\xi, s), \quad (26)$$

$$\bar{\sigma}_{\xi\xi}^{(i)}(\xi, s) = -\frac{2\bar{G}(s)[1+\bar{\nu}(s)]}{1-\bar{\nu}(s)} \frac{2m+1}{\xi^{2m+2}} \bar{F}_i(\xi, s), \quad (27)$$

где $\bar{F}_i(\xi, s) = \int_1^\xi y^{2m+1} \bar{W}_i(y, s) dy.$ (28)

Опуская длительные выкладки, окончательно находим:

среда Максвелла

$$\bar{U}_i(\xi, s) = \frac{1}{\xi^{2m+1}} \left[\bar{F}_i(\xi, s) + \frac{1/\mathcal{G}_3^*}{s+1/\mathcal{G}_1^*} \bar{F}_i(\xi, s) \right], \quad (29)$$

$$\bar{\sigma}_{\xi\xi}^{(i)}(\xi, s) = -\frac{2m+1}{\xi^{2m+2}} \frac{s}{s+1/\mathcal{G}_1^*} \bar{F}_i(\xi, s), \quad (30)$$

где введены новые безразмерные величины

$$\left. \begin{aligned} \bar{\sigma}_{\xi\xi}^{(i)}(\xi, \tau) &= \frac{(1-\nu)\sigma_{\xi\xi}^{(i)}(\xi, \tau)}{2G(1+\nu)}, \\ \bar{U}_i(\xi, \tau) &= \frac{(1-\nu)U_i(\xi, \tau)}{(1+\nu)}; \end{aligned} \right\} \quad (31)$$

при этом

$$1/\mathcal{G}_3^* = \frac{2(1-2\nu)}{3(1-\nu)\mathcal{G}^*}, \quad 1/\mathcal{G}_1^* = \frac{1+\nu}{3(1-\nu)\mathcal{G}^*}. \quad (32)$$

Переходя в (29)–(30) к оригиналам, находим:

$$\tilde{U}_i(\xi, \tau) = \frac{1}{\xi^{2m+1}} \left[F_i(\xi, \tau) + (1/\mathcal{G}_3^*) \int_0^\tau \exp\left[-\frac{(\tau-\tau')}{\mathcal{G}_1^*}\right] F_i(\xi, \tau') d\tau' \right], \quad (33)$$

$$\tilde{\sigma}_{\xi\xi}^{(i)}(\xi, \tau) = -\frac{2m+1}{\xi^{2m+2}} \left[F_i(\xi, \tau) - (1/\mathcal{G}_1^*) \int_0^\tau \exp\left[-\frac{(\tau-\tau')}{\mathcal{G}_1^*}\right] F_i(\xi, \tau') d\tau' \right]; \quad (34)$$

среда Кельвина

$$\bar{U}_i(\xi, s) = \frac{1/\mathcal{G}_1^*}{\xi^{2m+1}} \frac{1}{s+1/\mathcal{G}_1^*} \bar{F}_i(\xi, s), \quad (35)$$

$$\bar{\sigma}_{\xi\xi}^{(i)}(\xi, s) = -\frac{3(1-\nu)}{2(1-2\nu)} \frac{2m+1}{\xi^{2m+2}} \left[\bar{F}_i(\xi, s) - \frac{1/\mathcal{G}_4^*}{s+1/\mathcal{G}_1^*} \bar{F}_i(\xi, s) \right]. \quad (36)$$

где

$$1/\mathcal{G}_4^* = \frac{1+\nu}{2(1-2\nu)\mathcal{G}^*}, \quad 1/\mathcal{G}_1^* = \frac{3(1-\nu)}{2(1-2\nu)\mathcal{G}^*}. \quad (37)$$

Переходя в (35)–(36) к оригиналам получаем:

$$\tilde{U}_i(\xi, \tau) = \frac{1/\mathcal{G}_1^*}{\xi^{2m+1}} \int_0^\tau \exp\left[-\frac{(\tau-\tau')}{\mathcal{G}_1^*}\right] F_i(\xi, \tau') d\tau', \quad (38)$$

$$\tilde{\sigma}_{\xi\xi}^{(i)}(\xi, \tau) = -\frac{3(1-\nu)}{2(1-2\nu)} \frac{2m+1}{\xi^{2m+2}} \left[F_i(\xi, \tau) - (1/\mathcal{G}_4^*) \int_0^\tau \exp\left[-\frac{(\tau-\tau')}{\mathcal{G}_1^*}\right] F_i(\xi, \tau') d\tau' \right]; \quad (39)$$

Для упругой среды (среда Гука) $(1/\mathcal{G}_1^*) = 0$ и из (34) находим:

$$\tilde{\sigma}_{\xi\xi}^{(i)}(\xi, \tau) = -\frac{2m+1}{\xi^{2m+2}} F_i(\xi, \tau). \quad (40)$$

Функция $F_i(\xi, \tau)$ в (33)–(34), (38)–(39) имеет вид:

$$F_i(\xi, \tau) = \int_1^\xi y^{2m+1} W_i(y, \tau) dy, \quad (41)$$

где $W_i(\xi, \tau)$ представлена соотношениями (23) соответственно для $i = 1, 2, 3$.

Случай $i = 1$ (нагреваемое полупространство) требует отдельного рассмотрения. При $m = (-1/2)$ квазистатическое решение задачи для этого случая имеет вид

$$\tilde{\sigma}_{\xi\xi}^{(1)}(\xi, \tau) = 0 \quad (\sigma_{zz}(z, t) = 0), \quad \tilde{\sigma}_{xx}(\xi, \tau) = \tilde{\sigma}_{yy}(\xi, \tau) = -\frac{1}{\sqrt{\pi\tau}} \int_0^\infty \exp\left[-\frac{(x+\xi-1)^2}{4\tau}\right] \cos \frac{x}{\sqrt{\mathcal{G}_1^*}} dx \quad (42)$$

для среды Максвелла и

$$\tilde{\sigma}_{\xi\xi}^{(1)}(\xi, \tau) = 0 \quad (\sigma_{zz}(z, t) = 0), \quad \tilde{\sigma}_{xx}(\xi, \tau) = \tilde{\sigma}_{yy}(\xi, \tau) = -\Phi\left(\frac{\xi-1}{2\sqrt{\tau}}\right) - \frac{1+\nu}{2(1-2\nu)} \frac{1}{\sqrt{\pi\tau}} \int_0^\infty \exp\left[-\frac{(x+\xi-1)^2}{4\tau}\right] \cos \frac{x}{\sqrt{\mathcal{G}_1^*}} dx \quad (43)$$

для среды Кельвина.

Анализ этих соотношений приводит к поучительным выводам. Прежде всего, из (42)–(43) следует, что на поверхности $\xi = 1$ по всем направлениям действуют равные между собой сжимающие напряжения $\tilde{\sigma} = -\exp(-\tau/\mathcal{G}_1^*)$ для среды Максвелла и $\tilde{\sigma} = -1 - (1+\nu)/[2(1-2\nu)] \exp(-\tau/\mathcal{G}_1^*)$ для среды Кельвина, затухающие со временем в первом случае и стремящиеся к упругим значениям во втором. Что касается положения внутри области $\xi > 1$, занятой телом, то графики на рис. 1 для полупространства и для бесконечной среды со сферической полостью

наглядно показывают термическую реакцию исследуемых вязкоупругих сред. Рассматривая зависимость напряжений $(-\tilde{\sigma}_{xx})$ и $(-\sigma_{\xi\xi}^{(3)})$ от времени, замечаем, что в среде Максвелла при мгновенном тепловом ударе эти напряжения возрастают, достигают положительного максимума и далее начинается вязкое течение, вследствие которого напряжения непрерывно убывают, асимптотически приближаясь к нулевому значению. При этом вязкоупругая деформация приводит к уменьшению напряжений по сравнению с упругими.

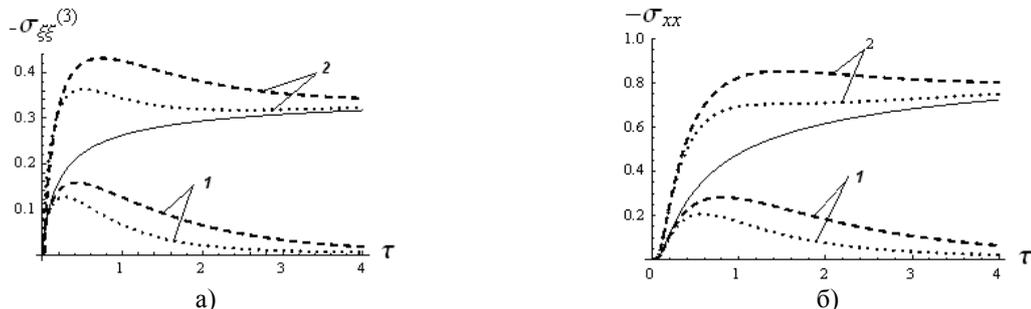


Рис. 1. Среда Максвелла (1) и Кельвина (2) для $\xi = 2$ при $\nu = 0,25$; $\omega = (1/\mathcal{G}_1^*) = 1; 2$; сплошная кривая – упругая среда, пунктирная кривая – $\omega = 1$, точечная кривая – $\omega = 2$; а – сферическая с.к.; б – декартова с.к.

В среде Кельвина, напротив, подъем напряжений при резком тепловом воздействии превышает соответствующее упругое значение, к которому эти напряжения после достижения максимума в последующем асимптотически

приближаются. Таким образом, в среде Максвелла тело реагирует на быстрое тепловое воздействие как вполне упругое и затем разгружается с течением времени, тогда как в случае среды Кельвина имеет место явление

запаздывания по сравнению с упругим случаем, вызванное внутренним сопротивлением. Существенно, что максимум напряжений в среде Кельвина значительно превышает максимум напряжений в среде Максвелла.

На рис. 2–4 приведены зависимости напряжений $(-\sigma_{\xi\xi}^{(i)})$ $i=2,3$ и $(-\tilde{\sigma}_{xx})$ по текущей толщине ξ от границы области $\xi=1$ в разные моменты времени. Здесь снова можно видеть характерные особенности обоих вязкоупругих материалов, как и на графиках рис.1. Видно, что в областях с полостью напряжения качественно они ведут себя одинаково, в том числе и по отношению к напряжениям к упругой области, но наличие цилиндрической полости приводит к

максимуму напряжения, более чем в два раза превышающему соответствующее значение для области со сферической полостью. При этом в среде Кельвина напряжения также превышают соответствующие значение для среды Максвелла. Что касается полупространства $\xi > 1$ (без полостей), то в обеих средах тепловой удар приводит к возрастанию напряжений на границе области и их дальнейшему убыванию по мере удаления от границы и здесь также среда Кельвина преобладает над средой Максвелла. Можно предположить в этом случае (для $i=1$), что приповерхностные слои области являются наиболее чувствительными с точки зрения термической прочности.

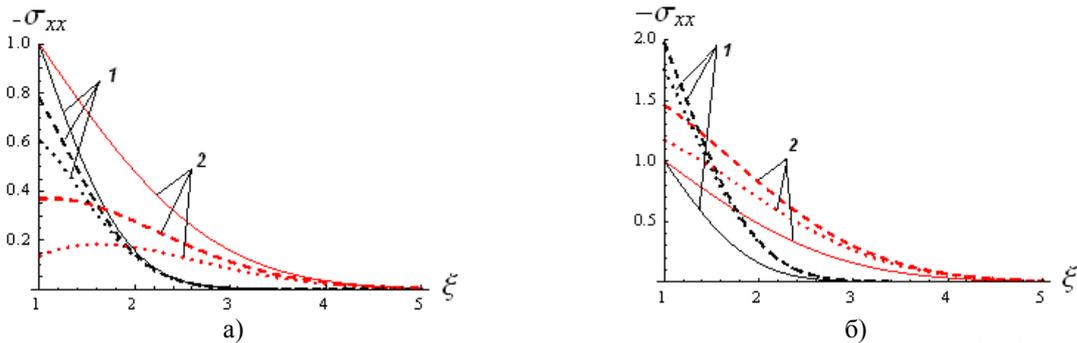


Рис. 2. Среда Максвелла (а) и Кельвина (б) для $i=1$ (декартова с.к.) при $\nu=0,25$; $\omega=1; 2$; сплошная кривая – упругая среда, пунктирная кривая – $\omega=1$, точечная кривая – $\omega=2$; 1 – $\tau=0,25$, 2 – $\tau=1$.

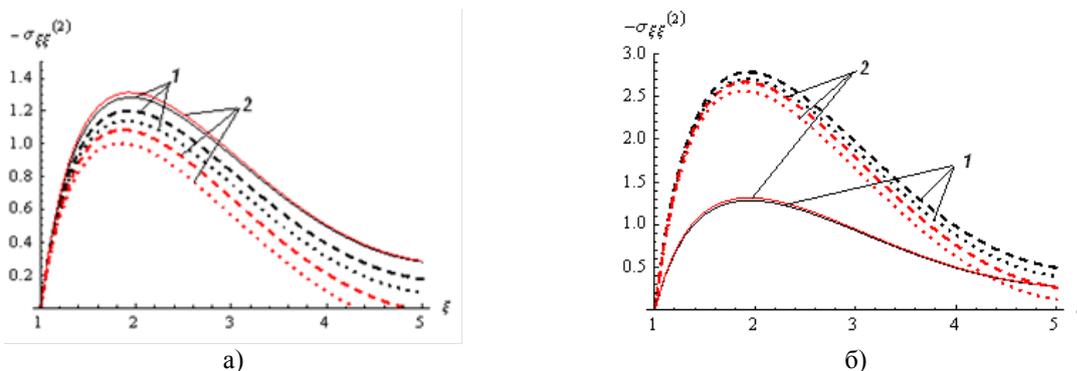


Рис. 3. Среда Максвелла (а) и Кельвина (б) для $i=2$ (цилиндрическая с.к.) при $\nu=0,25$; $\omega=1; 2$; сплошная кривая – упругая среда, пунктирная кривая – $\omega=1$, точечная кривая – $\omega=2$; 1 – $\tau=0,25$, 2 – $\tau=1$.

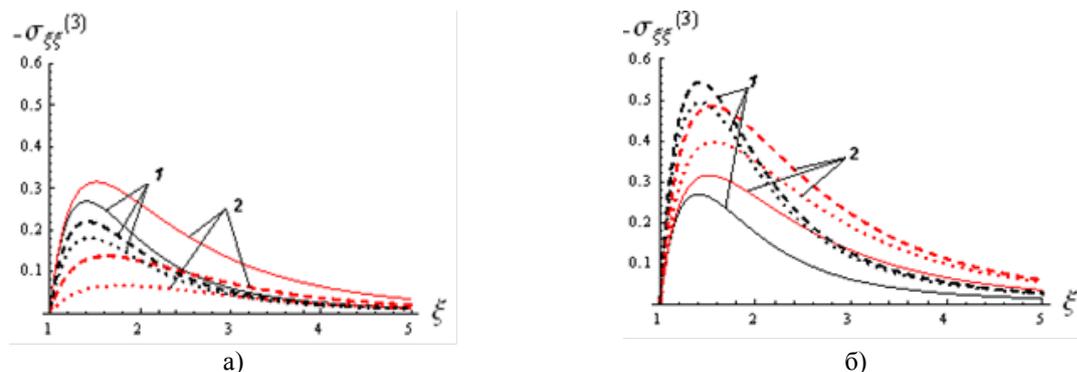


Рис. 4. Среда Максвелла (а) и Кельвина (б) для $i=3$ (сферическая с.к.) при $\nu=0,25$; $\omega=1; 2$; сплошная кривая – упругая среда, пунктирная кривая – $\omega=1$, точечная кривая – $\omega=2$; 1 – $\tau=0,25$, 2 – $\tau=1$.

Выводы

Предложена обобщенная модель теории теплового удара вязкоупругих тел в рамках реологических моделей Максвелла и Кельвина. Рассмотрены одновременно бесконечная вязкоупругая область, ограниченная поверхностями:

либо плоской, либо цилиндрической, либо сферической. Выяснено влияние геометрического фактора граничной поверхности области на величину термовязкоупругих напряжений, а также особенности вязкоупругих сред Максвелла и Кельвина.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Карташов Э.М., Бартнев Г.М. Динамические эффекты в твердых телах в условиях взаимодействия с интенсивными потоками энергии (обзор) // Итоги науки и техники. Сер. Химия и технология ВМС. 1988. Т. 25. С. 3–88.
2. Карташов Э.М., Партон В.З. Динамическая термоупругость и проблемы термического удара (обзор) // Итоги науки и техники. Сер. Механика деформируемого твердого тела. 1991. Т. 22. С. 55–127.
3. Карташов Э.М., Кудинов В.А. Аналитическая теория теплопроводности и прикладной термоупругости. М.: Изд-во URSS, 2012. 970 с.
4. Карташов Э.М., Кудинов В.А. Математические модели теплопроводности и прикладной термоупругости. Самара: Книжный дом «Либроком», 2013. 1200 с.
5. Карташов Э.М. Тепловой удар вязкоупругих тел // Вестник МИТХТ. 2012. Т. 7. № 3. С. 63–70.
6. Карташов Э.М., Нагаева И.А. Термовязкоупругость в динамических моделях теории теплового удара // Вестник МИТХТ. 2013. Т. 8. № 2. С. 90–94.
7. Боли Б., Уэйнер Дж. Теория температурных напряжений. М.: Мир, 1964. 517 с.
8. Паркус Г. Неустановившиеся температурные напряжения. М.: Физмат, 1963. 252 с.
9. Карташов Э.М. Аналитические методы в теории теплопроводности твердых тел. М.: Высшая школа, 2001. 540 с.
10. Карташов Э.М. Об одном классе интегральных преобразований для обобщенного уравнения нестационарной теплопроводности // Инж.-физ. журн. 2008. Т. 81. № 1. С. 123–130.

THE GENERALIZED MODEL OF THERMOVISCOELASTICITY IN THE THEORY OF HEAT SHOCK

E.M. Kartashov^{1,*}, I.A. Nagaeva¹, S.B. Benevolenskiy²

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

²*MATI – K.E. Tsiolkovsky Russian State Technological University, Moscow, 121552 Russia*

@Corresponding author email: kartashov@mitht.ru

The theory of heat stress for viscoelastic bodies based on linear rheological models of Maxwell and Kelvin for infinite domain bounded from inside by surfaces of either flat or cylindrical, or spherical shape together was examined. The influence of the geometrical factor and features of viscoelastic substances were found.

Keywords: *heat shock, viscoelastic domain of Maxwell and Kelvin, stress, general model.*

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.

• 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

• 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 25.06.2014 Формат 60×84/8
Уч.-изд. листов 14 Тираж 500 экз.

Печать цифровая
Заказ 194

Отпечатано с оригинал-макета в типографии ООО «Генезис».
119571, Москва, пр. Вернадского, 86. Тел.: +7(495)434-83-55. www.corpuscentr.ru