ТОНКИЕ ХИМИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ Геchnologies

Главный редактор: Проф. А.К. Фролкова Заместитель главного редактора: Проф. В.В. Фомичев Редакционная коллегия: Чл.-корр. НАН РК З.С. Абишева (Казахстан) Проф. С.П. Веревкин (Германия) Проф. Д.В. Дробот (Россия) Д.х.н. К.Ю. Жижин (Россия) Проф. К.А. Кардона (Колумбия) Чл.-корр. РАН О.И. Койфман (Россия) Проф. В.Ф. Корнюшко (Россия) Проф. Э.Т. Крутько (Беларусь) Акад. РАН А.И. Мирошников (Россия) Проф. Ю.П. Мирошников (Россия) Акад. РАН А.М. Музафаров (Россия) Акал. РАН И.А. Новаков (Россия) Чл.-корр. РАН А.Н. Озерин (Россия) Проф. Т. Пакканен (Финляндия) Проф. А. Помбейро (Португалия) Проф. Л.А. Серафимов (Россия) Акад. РАН А.С. Сигов (Россия) Проф. В.А. Тверской (Россия) Проф. А.М. Тойкка (Россия) Проф. А. Трохимчук (Польша) Акад. РАН А.Ю. Цивадзе (Россия) Акад. РАН В.И. Швец (Россия) Ответственный секретарь: Доц. О.В. Есипова

Редакция:

Проф. И.М. Агаянц Л.Г. Семерня Г.Д. Середина

Адрес редакции: 119571, г. Москва, пр. Вернадского, 86, оф. Л-119 тел.: +7(495) 246-05-55 (#2-88) е-mail: vestnik@mitht.ru **Учредитель и издатель:** федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский технологический университет» Издается с февраля 2006 года (прежнее название «Вестник МИТХТ»). Выходит один раз в два месяца. finechemtech.mirea.ru Том 11, Номер 3 Май – Июнь 2016

Editor-in-Chief: Prof. A.K. Frolkova **Deputy Editor-in-Chief:** Prof. V.V. Fomichev **Editorial Board:** Corr. Member of NAS RK Z.S. Abisheva (Kazakhstan) Prof. S.P. Verevkin (Germany) Prof. D.V. Drobot (Russia) Dr. K.Yu. Zhizhin (Russia) Prof. C.A. Cardona (Columbia) Corr. Member of RAS O.I. Koifman (Russia) Prof. V.F. Kornvushko (Russia) Prof. E.T. Krut'ko (Belarus) Acad. of RAS A.I. Miroshnikov (Russia) Prof. Yu.P. Miroshnikov (Russia) Acad. of RAS A.M. Muzafarov (Russia) Acad. of RAS I.A. Novakov (Russia) Corr. Member of RAS A.N. Ozerin (Russia) Prof. T. Pakkanen (Finland) Prof. A. Pombeiro (Portugal) Prof. L.A. Serafimov (Russia) Acad. of RAS A.S. Sigov (Russia) Prof. V.A. Tverskoy (Russia) Prof. A.M. Toikka (Russia) Prof. A. Trochimczuk (Poland) Acad. of RAS A.Yu. Tsivadze (Russia) Acad. of RAS V.I. Shvets (Russia) **Executive Editor:** O.V. Esipova

> **Editorial:** Prof. I.M. Agayants L.G. Semernya G.D. Seredina

Address: Vernadskogo pr., 86, Moscow, 119571 Russia phone: +7(495) 246-05-55 (#2-88) e-mail: vestnik@mitht.ru **Founder and Publisher:** Federal State Budget Educational Institution of Higher Education «Moscow Technological University Published from February 2006 (former name is «Vestnik MITHT») six times per year.

ТОНКИЕ ХИМИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ

Научно-технический журнал

СОДЕРЖАНИЕ

Химия и технология органических веществ

Беспалова Г.Н., Ларин А.Н., Агеева Т.А., Койфман О.И., Морохина А.К., Моисеева К.Е. Модификация водных полимерных композиций для электроосаждения металлопорфиринами

Туркельтауб Г.Н., Чернышев Е.А. Выделение некоторых высококипящих элементоорганических соединений методом препаративной газовой хроматографии

Теоретические основы химической технологии

Комова Н.Н.

Роль межфазного слоя в температурновременной зависимости электрического сопротивления системы полиэтилен высокой плотности/технический углерод

Поленов Е.А., Мельников П.В. Динамика заторможенного СГ,-ротора

в анион-радикале 2,5-бис(трифторметил)нитробензола в безводном ДМФА. Вариант температурно-активационной теории обратимых трансформаций СТС-спектра ЭПР

Прохоренко Н.Н., Гончарук К.О. Надежность химико-технологических систем

Фролкова А.В., Аблизин М.А., Маевский М.А., Фролкова А.К.

Поливариантность расчета материальных балансов схем разделения трехкомпонентных смесей различной физико-химической природы

Химия и технология лекарственных препаратов и биологически активных соединений

Костенко М.О., Дейнека В.И., Дейнека Л.А. Инкапсулирование антоцианов плодов бузины черной методом распылительной сушки

CONTENTS

Chemistry and Technology of Organic Substances

Bespalova G.N., Larin A.N., Ageeva T.A., Koifman O.I., Morokhina A.K., Moiseeva K.E. Modification of water polymer compositions for electrodeposition by metalloporphyrins

5

12

Turkeltaub G.N., Chernyshev E.A. Isolation of some high-boiling organometallic compounds by preparative gas chromatography

Theoretical Bases of Chemical Technology

Komova N.N. The role of the interfacial layer in time-temperature dependence of the electrical resistance of high-density polyethylene/

17 carbon black composites

Polenov E.A., Melnikov P.V.
Dynamics of hindered CF₃-rotor
in 2,5-bis(trifluoromethyl)nitrobenzene
radical-anion in anhydrous DMF.
A temperature-activation theory of reversible HFS

transformations of EPR spectrum
 Prokhorenko N.N., Goncharuk K.O. Technological reliability of chemical engineering

39 systems

Frolkova A.V., Ablizin M.A., Mayevskiy M.A., Frolkova A.K. The multivariate calculation of material balances

of flowsheets for separating ternary mixtures

47 of different physical-chemical nature

Chemistry and Technology of Medicinal Compounds and Biologically Active Substances

Kostenko M.O., Deineka V.I., Deineka L.A. Encapsulation of the elderberry fruit anthocyanins by spray drying

58

Микулович Ю.Л., Сорокоумова Г.М., Селищева А.А., Швец В.И. Антибактериальная активность экзогенных анионных фосфолипидов в отношении Mycobacterium tuberculosis и Escherichia coli

Химия и технология неорганических материалов

Леденцова Н.Е., Ли И.П., Петров В.С., Капустин В.И. Перспективные технологии оксидноникелевых катодов СВЧ-приборов сантиметрового диапазона длин волн

Страницы истории

Яковлева Г.Н., Богатиков Б.Ф. МИТХТ в годы Великой Отечественной войны (1941–1945 гг.). Начало войны

Правила для авторов

Mikulovich Yu.L., Sorokoumova G.M., Selishcheva A.A., Shvets V.I. The antimicrobial activity of exogenous anionic phospholipids against Mycobacterium tuberculosis and Escherichia coli

64

74

82

Chemistry and Technology of Inorganic Materials

Ledentsova N.E., Li I.P., Petrov V.S., Kapustin V.I. Perspective nickel-oxide cathodes technologies for centimetric range microwave devices

History Notes

Yakovleva G.N., Bogatikov B.F. MITHT during the Great Patriotic war (1941–1945). The beginning of the war

86 Recommendations for Authors

УДК 541.18.047.6:667.644.99'44.224'21.264

МОДИФИКАЦИЯ ВОДНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ ДЛЯ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ МЕТАЛЛОПОРФИРИНАМИ

Г.Н. Беспалова[®], доцент, А.Н. Ларин, доцент, Т.А. Агеева, доцент, О.И. Койфман, чл.-корр. РАН, профессор, А.К. Морохина, магистрант 2 курса, К.Е. Моисеева, магистрант 1 курса

Ивановский государственный химико-технологический университет, НИИ Макрогетероциклических соединений, кафедра Химии и технологии высокомолекулярных соединений, Иваново, 153000 Россия [®] Автор для переписки, e-mail: kraska@isuct.ru

Электроосаждение – экологически чистый метод получения лакокрасочных покрытий из водоразбавляемых лакокрасочных материалов. Водоразбавляемые олигомерные пленкообразователи на основе лака КЧ-0125 для анодного электроосаждения являются полиэлектролитами. Их водные растворы в диапазоне рабочих значений концентрации и величины pH имеют коллоидную природу. Покрытия, полученные электроосаждением, отверждаются при температурах 180°С и выше. Модификация указанных материалов нерастворимыми в воде металлопорфиринами природного происхождения (кобальтовый (II) комплекс феофитина a и медный (II) комплекс метилфеофорбида a) позволяет проводить структурирование полученных покрытий при пониженных температурах или при меньшей продолжительности. Исследования концентрационных зависимостей изменения величин ζ-потенциала, pH раствора и приведенной вязкости η_{yg} /с модифицированных композиций показали, что они имеют вид, типичный для коллоидных систем. Предложена наиболее вероятная схема строения мицеллы модифицированного пленкообразователя.

Ключевые слова: электроосаждение, модификация, металлопорфирины, коллоидный раствор, коллоидная частица, свойства растворов, свойства покрытий.

MODIFICATION OF WATER POLYMER COMPOSITIONS FOR ELECTRODEPOSITION BY METALLOPORPHYRINS

G.N. Bespalova^a, A.N. Larin, T.A. Ageeva, O.I. Koifman, A.K. Morokhina, K.E. Moiseeva

Ivanovo State University of Chemistry and Technology, SRI of Macroheterocyclic Compounds, Ivanovo, 153000 Russia [@] Corresponding author e-mail: kraska@isuct.ru

It is known that coatings produced by electrodeposition, cured at high temperatures (180°C and above). The aim of this study is reducing the energy intensity of production of polymer coatings, improving physical, mechanical properties of the polymer coatings and expansion of colors of paints for the electrodeposition. As the object of study was chosen lacquer KCh-0125, the main component of which is maleated polybutadiene. A micelle of film-forming neutralized tertiary amine is a colloidal particle size of 40 to 70 nm. One of the most effective and low-cost ways to the above problems is the introduction of the water-based oligomeric compositions hydrophobic modifiers. As modifiers were selected naturally occurring metalloporphyrins – cobalt (II) complex of pheophytin a (CoPh) and copper (II) complex of methylpheophorbide a (CuMPP). The method of introduction of the CoPh and the CuMPP of the water-based compositions were studied. It was presented the most probable structure of the scheme colloidal particles modified by metalloporphyrins. It was conducted viscometric, spectral studies; the method of dynamic light scattering was used to determine the zeta potential and the size of colloidal particles. It was demonstrated high catalytic activity of metal complexes of porphyrins examined in structuring

processes electrodeposited coatings when cured. Introduction of metalloporphyrins in the coating helps to reduce the curing temperature to 160°C. This makes it possible to reduce or duration, or a temperature curing coatings. The introduction of CuMPP make possible to obtain transparent coatings emerald green. Modified electrodeposited coatings also have good water and salt resistance.

Keywords: electrodeposition, modification, metalloporphyrins, colloidal solution, colloidal particle, the properties of the solutions, the properties of the coatings.

Введение

Одной из основных тенденций развития современной лакокрасочной промышленности является стремление уменьшить или полностью исключить применение токсичных, пожароопасных и достаточно дорогих органических растворителей. Это привело к созданию водоразбавляемых материалов, порошковых красок, лакокрасочных систем, полимеризующихся непосредственно на защищаемой поверхности.

Основное назначение полимерных покрытий состоит в защите металлических изделий от коррозии и придании им красивого внешнего вида. Наиболее полно реализовать защитный антикоррозионный потенциал полимерных лакокрасочных покрытий можно при использовании современного способа окрашивания – электроосаждения.

Метод направленного движения заряженных частиц или макроионов был открыт более двух веков назад, но его техническое использование началось только в 60-е годы XX века, когда были синтезированы особые пленкообразующие вещества – олигомерные полиэлектролиты. Однако до настоящего времени ассортимент таких материалов невелик. Одним из серьезных недостатков предлагаемых на рынке материалов является высокая температура формирования покрытий на их основе (180...200°С). Использование таких температур обусловливает повышенную энергоемкость технологий, и, с другой стороны, ограничивает область применения водоразбавляемых материалов светлых тонов, поскольку покрытия на их основе, отвержденные в таких условиях, приобретают желтый оттенок.

В связи с этим снижение энергоемкости получения полимерных покрытий, улучшение их физико-механических показателей, расширение цветовой гаммы лакокрасочных материалов, наносимых способом электроосаждения, являются актуальными задачами современных технологий.

Одним из эффективных и малозатратных путей решения обозначенных проблем является введение в состав олигомерных водоразбавляемых композиций целевых модифицирующих добавок. В качестве таких модификаторов в настоящем исследовании нами были выбраны металлопорфирины природного происхождения [1]. Благодаря набору физических и химических свойств, порфирины и их аналоги привлекают интерес исследователей в области химии, биологии, медицины, оптики и др. Наличие в составе их молекул двойных связей, хромофорных и ауксохромных групп придает им способность окрашивать полимерные покрытия. Одновременно присутствие поливалентных металлов, таких как кобальт, медь и других, дает основание предполагать, что металлопорфирины могут проявлять каталитическую активность в процессе окислительной полимеризации ненасыщенных пленкообразователей при отверждении покрытий.

Одним из важных свойств мицеллярных систем является их способность солюбилизировать гидрофобные вещества. Именно это свойство изначально было положено в основу разработки технологии введения нерастворимых в воде модификаторов – металлопорфиринов – в водоразбавляемые, мицеллярные по своей природе композиции на основе олигомерных пленкообразователей-полиэлектролитов [2].

Упрощенную схему строения мицеллы частично нейтрализованного пленкообразователя, наносимого методом электроосаждения из водоразбавляемых композиций, можно представить следующим образом:

 $[mR(COOH)_{\alpha} \cdot nR(COO^{-})_{\alpha}(n\alpha - x) \cdot R'_{3}N^{+}H]^{x-}xR'_{3}N^{+}H,$

где R(COOH)_а – водоразбавляемый пленкообразователь,

R'₃N – триалкиламин (нейтрализатор).

Модельным пленкообразователем для анодного электроосаждения был выбран лак КЧ-0125, основным компонентом которого является олигомерный малеинизированный полибутадиен. В качестве модификаторов использовались такие металлопорфирины, как кобальтовый (II) комплекс феофитина *a* (CoPh) и медный (II) комплекс метилфеофорбида *a* (CuMPP) (рис. 1).

При введении любых добавок в состав водоразбавляемых композиций, наносимых на окрашиваемую токопроводимую поверхность методом электроосаждения, необходимо соблюдать ряд специфических требований. В частности, введение добавки не должно изменять в строго определенных пределах свойств водных композиций: электропроводности, величины pH, рассеивающей способности, агрегативной и седиментационной устойчивости. Очевид-



Рис. 1. Модификаторы олигомерных водоразбавляемых композиций: a) CoPh; б) CuMPP.

но, наименьшее влияние на перечисленные свойства олигомерных композиций будет наблюдаться в том случае, когда водонерастворимые модификаторы внедряются в гидрофобное ядро мицеллы пленкообразователя $R(COOH)_{\alpha}$, а не находятся в водной фазе композиции. Тогда же достигается пропорциональность их выработки с олигомерным пленкообразователем, что обеспечит постоянство соотношения пленкообразователь : модификатор в течение всего времени использования композиции [3].

Для разработки технологии приготовления водных модифицированных композиций, обладающих хорошей работоспособностью и высокой стабильностью, были опробованы различные способы введения нерастворимых в воде металлопорфиринов в состав рабочих растворов для электроосаждения. Оказалось, что наиболее оптимальным является способ введения модификаторов в виде их растворов в органических растворителях, не совместимых с водой, в концентрации не более 10⁻⁴ г/л.

Экспериментальная часть

Приготовление растворов для исследований осуществлялось следующим образом.

Приготовление модельной композиции (композиции сравнения) из расчета на 100 г рабочего раствора. К 10 г лака КЧ-0125 добавляется нейтрализатор – 1.0 мл аммиачной воды (или 0.7 мл триэтиламина). Смесь тщательно перемешивается в течение 10 мин, затем к ней при постоянном перемешивании небольшими порциями добавляется дистиллированная вода до достижения общей массы 100 г. После добавления всей порции воды композиция перемешивается 10 мин и визуально проверяется ее однородность.

Приготовление модифицированной композиции из расчета на 100 г рабочего раствора. К 10 г лака КЧ-0125 добавляется 1 мл раствора металлопорфирина (кобальтовый (II) комплекс феофитина а или медный (II) комплекс метилфеофорбида *а*). Масса перемешивается 10 мин, затем в смесь вводится нейтрализатор – 1.0 мл аммиачной воды (или 0.7 мл триэтиламина) и после перемешивания в течение 10 мин вводится дистиллированная вода до 100 г.

Для изучения свойств полученных композиций с концентрациями 0.03125...8.00000 г/дл были использованы следующие методы исследования:

- вискозиметрия растворов (вискозиметр Оствальда);

- рН-метрия растворов (рН/ORP Meter HI 2211);

 – спектроскопия диффузного отражения (спектрофотометр SHIMADZU UV-2550 PC);

– фотонная корреляционная спектроскопия (Zetasizer Nano ZS).

Окрашивание проводилось на установке анодного электроосаждения при постоянном напряжении.

Для исследования свойств полученных электроосажденных покрытий были использованы стандартные методики:

– определение удельной массы покрытий (электронные весы ОКБ «ВЕСТА»);

– определение степени отверждения покрытий по содержанию в них гель-золь-фракции (экстрактор Сокслета; метод основан на способности растворимой части покрытия – золь-фракции – вымываться растворителем и заключается в количественном определении содержания золь-фракции, не связанной в полимерную сетку – гель-фракцию);

 – определение износостойкости лакокрасочных покрытий (оценивается массой кварцевого песка, требуемого для разрушения покрытия до подложки при падении на покрытие струи кварцевого песка с определенной высоты);

 – определение эластичности покрытия при изгибе (ГОСТ 6806-73);

 – определение прочности покрытия при ударе (ГОСТ 4765-73);

 – определение водостойкости, солестойкости и щелочестойкости покрытия (методом погружения, соответственно, в воду, в 3%-й раствор хлорида натрия или в 3%-й раствор гидроксида натрия); - определение адгезии покрытия (ГОСТ 15140-78).

Результаты и их обсуждение

Сравнительные спектры отражения водоразбавляемых композиций без модификаторов и с модификаторами, снятые на приборе SHIMADZU UV-2550 (Япония), показывают включение CoPh ($\lambda = 652$ нм) и CuMPP ($\lambda = 672$ нм) в состав пленкообразователя в рабочих композициях, используемых при электроосаждении (рис. 2).



Для изучения пригодности полученных композиций к электроосаждению были изучены зависимости изменения удельной массы покрытий (толщины) от напряжения и времени электроосаждения. Как показали исследования, область доброкачественных покрытий находится в диапазоне напряжений 60...90 В (рис. 3). При снижении напряжения до 30 В получаются тонкие покрытия, не обеспечивающие достаточную антикоррозионную защиту поверхности, а при повышении до 120 В - появляются дефекты переосаждения (наплывы). При увеличении времени электроосаждения (рис. 4) от 30 до 90 с удельная масса покрытий увеличивается в 1.5...1.7 раза. При этом качество покрытий остается хорошим. Изменяя значения напряжения и времени окрашивания в указанном диапазоне величин, можно регулировать толщину покрытий от 7...8 до 20...25 мкм, что позволяет использовать их для защиты изделий различного назначения.



покрытий от напряжения.



Рис. 4. Зависимость удельной массы покрытий от времени осаждения.

Коллоидные системы, обладающие большой удельной поверхностью и большой свободной энергией, являются принципиально неравновесными системами. Очевидно, они всегда будут стремиться к равновесному состоянию, отвечающему разделению системы на 2 фазы с минимальной межфазной поверхностью (хотя это равновесие практически никогда может и не наступить).

Исследуемые нами композиции относятся к таким дисперсным системам, поэтому вопросы, связанные с изучением их стабильности, являются важными при создании материалов, предназначенных для электроосаждения. Изучение агрегативной устойчивости водных композиций по изменению их оптической плотности во времени показало отсутствие увеличения размера коллоидных частиц на протяжении более 6 месяцев, что свидетельствует о высокой агрегативной устойчивости модифицированных пленкообразующих систем.

Другим важным показателем, определяющим устойчивость коллоидных систем, а также их электрофоретическую подвижность, является величина ζ-потенциала. Сравнительные исследования ζ-потенциала модифицированных и немодифицированных композиций проводились на приборе ZetaSizerNano ZS.

Концентрационная зависимость изменения ζ-потенциала практически совпадает для всех исследованных композиций (рис. 5).



Рис. 5. Зависимость изменения ζ-потенциала от концентрации растворов.

При разбавлении растворов до концентраций 0.5...1 г/дл отрицательная величина ζ-потенциала растет до своих максимальных значений – 61 мВ для раствора чистого КЧ-0125 и –68...–71 мВ для модифицированных композиций. Некоторый рост абсолютной величины ζ-потенциала для модифицированных составов, по-видимому, связан с увеличением ядра мицеллы. В этом случае, для стабилизации коллоидной частицы требуется большее количество карбанионов, что и находит свое отражение в росте отрицательного заряда. При дальнейшем разбавлении наблюдается снижение эффективного заряда частицы, связанное, вероятно, с ее дезагрегацией.

Зависимость изменения величины pH растворов при разбавлении pH = f(C) носит также экстремальный характер (рис. 6).

При разбавлении водой происходит перестройка мицеллы, вследствие чего ее диффузный слой расширяется. Это способствует переходу всё большего числа противоионов R'₃N⁺H из адсорбционного слоя в диффузный. Концентрация их в дисперсионной среде увеличивается. Одновременно с этим увеличивается число свободных зарядов карбанионов RCOO⁻ на поверхности мицеллы.

При взаимодействии с водой возможна частичная регенерация карбоксильных групп очень слабых олигомерных поликислот пленкообразователя:

 $RCOO^- + H_2O = RCOOH + OH^-,$

что и обусловливает возрастание величины рН раствора при разбавлении (рис. 6).

Аналогичная зависимость изменения величины pH от концентрации наблюдается в случае использования в качестве модификатора медного комплекса метилфеофорбида *a* (рис. 6).



Рис. 6. Зависимость величины pH водных растворов пленкообразователей от их концентрации.

Это свидетельствует о том, что гидрофобный модификатор, находясь в ядре мицеллы, не влияет на изменения указанных параметров, которые в данном случае полностью определяются свойствами пленкообразователя КЧ-0125, выполняющего функцию зарядчика-стабилизатора коллоидной частицы. Небольшие расхождения в абсолютной величине максимального броска pH при низкой концентрации растворов могут свидетельствовать только о специфике взаимодействия (координации) пленкообразователя и конкретного модификатора внутри ядра мицеллы.

Как известно, при разбавлении растворов неионогенных полимеров зависимость приведенной вязкости ($\eta_{\text{прив}} = \eta_{y_{a}}/c$) от концентрации раствора имеет линейный вид $\eta_{y_{a}}/c = a$ +bc. Растворы полиэлектролитов по своим свойствам значительно отличаются от растворов неионогенных полимеров. Для таких систем, к которым относятся и растворы на основе КЧ-0125, характерно прогрессирующее возрастание приведенной вязкости при разбавлении раствора (рис. 7). Как показали исследования, введение их в состав модифицирующих добавок металлопорфиринов не влияет на аномальный характер поведения растворов.

Подобный вид зависимости обусловлен тем, что при разбавлении раствора увеличивается объем, в котором распределены противоионы мицеллы R'_N+H. Это приводит к уменьшению экранирования ионогенных групп макромолекул R(COO)- и, соответственно, к усилению их взаимного отталкивания и, как следствие, разворачиванию цепей макроанионов, т.е. к увеличению «эффективного» объема мицеллы. В этом состоит так называемый «полиэлектролитный эффект». Максимумы величин приведенных вязкостей на зависимостях $\eta_{v\pi}/c = f(c)$ (рис. 7) соответствуют максимальному эффективному объему, который занимает коллоидная частица в данных условиях измерения. При дальнейшем разбавлении наблюдается линейное падение приведенной вязкости растворов, отвечающее классическому ньютоновскому течению [5].



Рис. 7. Зависимость приведенной вязкости от концентрации растворов.

Исследования концентрационных зависимостей изменения величин ζ-потенциала, pH раствора и приведенной вязкости η_{уд}/с показали, что они имеют вид, типичный для коллоидных систем; их ход определяется свойствами малеинизированного полибутадиена (пленкообразователя), который является зарядчиком-стабилизатором коллоидной частицы.

Всё это позволяет предложить наиболее вероятную схему строения коллоидной частицы водоразбавляемого пленкообразователя, которая включает исследуемые модификаторы именно в гидрофобное ядро (рис. 8).



Рис. 8. Схема строения мицеллы модифицированного пленкообразователя.

Изучение каталитической активности кобальтового(II) комплекса феофитина *a* и медного комплекса(II) метилфеофорбида *a* при отверждении электроосажденных покрытий проводилось с использованием метода определения содержания гель (G)-фракции покрытий в аппарате Сокслета.

Известно, что металлопорфирины обладают уникальной способностью координировать вокруг себя молекулы других веществ. Благодаря этой способности они могут оказывать каталитическое влияние на протекание химических, в частности, окислительно-восстановительных процессов [4].

Как уже отмечалось [3], именно эти процессы в основном ответственны за формирование полимерных покрытий на основе полибутадиенового пленкообразователя.

Сравнительные результаты определения величины гель-фракции покрытий, отвержденных при температурах 180 и 160°С, представлены в табл. 1.

Таблица 1. Влияние металлопорфиринов на процесс отверждения электроосажденных покрытий

Режимы оте	зерждения	Содержание G-фракции (%) в покрытиях на основе:					
Температура, °С	ература, °С Время, мин		КЧ-0125 + CuMPP	KH-0125 + CoPh			
180	30	83.5	87.9	96.1			
160	30	57.5	79.2	93.1			

Исследования показывают возможность использования указанных металлопорфиринов в качестве катализирующих агентов в водных композициях для электроосаждения. При этом установлено, что наибольшую каталитическую активность проявляет CoPh.

Возрастание величины гель-фракции покрытий от 57...84% до 93...96% (табл. 1) указывает на углубление процессов структурирования электроосажденных пленок, полученных из композиций с кобальтовым комплексом феофитина *а* при одинаковых режимах отверждения.

Каталитическая активность исследуемых металлопорфиринов подтверждается и результатами исследований, представленных на рис. 9.

Из полученных данных видно значительное повышение скорости отверждения пленок, содержащих CoPh. При этом за первые 15 мин отверждения содержание G-фракции в этих покрытиях составляет 92% против 42 и 61% для немодифицированных покрытий и покрытий, содержащих феофорбид меди, соответственно (рис. 9).

Испытания отвержденных покрытий проводились в соответствии со стандартными методиками, применяемыми в технологии лакокрасочных покрытий.

Результаты исследования физико-механических и защитных свойств покрытий представлены в табл. 2. При высокотемпературном режиме (180°С) продолжительность отверждения необходимо уменьшить, как минимум, до 15 мин, в противном случае получаются глубоко сшитые покрытия, что отрицательно сказывается на их физико-механических свойствах, в частности, на таких как прочность пленки при изгибе (табл. 2).



Рис. 9. Изменение содержания G-фракции в процессе отверждения электроосажденных пленок (температура отверждения – 180°С).

Заключение

Разработана методика введения кобальтового (II) комплекса феофитина *а* и медного (II) комплекса метилфеофорбида *а* в состав водоразбавляемых

Состав лакокрасоч-	Прочность	Прочность	Износостокость,	Солестойкость,	Водостойкость,	Щелочестойкость,			
ного покрытия	на удар,	на изгиб,	отн. ед.	Ч	сут	Ч			
	СМ	MM							
Режим отверждения: 180°С, 30 мин									
КЧ-0125	50	1	1.0	не более 120	более 30	не более 120			
КЧ-0125 + СиМРР	50	1	1.5	не более 240	более 30	не более 120			
K H -0125 + CoPh	50	3	1.8	более 240	более 30	не менее 168			
Режим отверждения: 160°С, 30 мин									
КЧ-0125	50	1	1.0	не более 24	более 30	не менее 72			
КЧ-0125 + СиМРР	50	1	1.3	не более 120	более 30	не менее 72			
КЧ-0125 + CoPh	50	3	1.6	не менее 48	более 30	не менее 48			

Таблица 2. Влияние металлопорфиринов на физико-механические и защитные свойства электроосажденных покрытий

композиций для электроосаждения. Изучены коллоидно-химические свойства полученных композиций: представлена наиболее вероятная схема строения коллоидной частицы, модифицированной металлопорфиринами. Показана высокая каталитическая активность исследованных металлокомплексов порфиринов в процессах структурирования электроосаж-

Список литературы:

1. Койфман О.И., Агеева Т.А. Порфиринполимеры / Под ред. Ю.Б. Монакова. М.: 2006. 194 с.

2. Беспалова Г.Н., Ларин А.Н. // Известия вузов. Химия и хим. технология. 2008. Т. 51. Вып. 7. С. 50–52.

3. Тагиров А.Р., Беспалова Г.Н., Ларин А.Н., Агеева Т.А., Лебеденко А.О. // Дизайн. Материалы. Технология. 2012. № 5 (25). С. 30–33.

4. Николаева О.И., Курек С.С., Агеева Т.А., Койфман О.И. // Известия вузов. Химия и хим. технология. 2004. Т. 47. № 2. С. 146–149.

5. Тагер А.А. Физико-химия полимеров. М.: Научный мир, 2007. 576 с.

денных покрытий при их отверждении, что дает возможность снизить продолжительность или температуру отверждения покрытий и значительно снизить энергоемкость производства.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, соглашение № 14-23-00204.

References:

1. Koifman O.I., Ageeva T.A. Porfirinpolimery (Porphyrinpolymers). M.: Izd-vo Fiziko-matematicheskoj literatury, 2006. 194 p.

2. Bespalova G.N., Larin A.N. // Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy seriya «Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya». 2008. V. 51. № 7. P. 50–52.

3. Tagirov A.R., Bespalova G.N., Larin A.N., Ageeva T.A., Lebedenko A.O. // Dizain. Materialy. Tekhnologiya (Design. Materials. Technology). 2012. № 5 (25). P. 30–33.

4. Nikolaeva O.I., Kurek S.S., Ageeva T.A., Koifman O.I. // Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy seriya «Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya». 2004. V. 47. № 2. P. 146–149.

5. Tager A.A. Fiziko-khimiya polimerov (Physico-Chemistry of Polymers). M.: Nauchnyj mir, 2007. 576 p.

УДК 543.544

ВЫДЕЛЕНИЕ НЕКОТОРЫХ ВЫСОКОКИПЯЩИХ ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ МЕТОДОМ ПРЕПАРАТИВНОЙ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Г.Н. Туркельтауб^{@,1}, доцент, Е.А. Чернышев², чл-корр. РАН

Московский технологический университет (Институт тонких химических технологий) ¹Кафедра аналитической химии им. И.П. Алимарина ²Кафедра химии и технологии элементоорганических соединений им. К.А. Андрианова Москва, 119571 Россия

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

Метод препаративной газовой хроматографии предложен для выделения некоторых высококипящих элементоорганических соединений. Выделение высококипящих веществ необходимо проводить при температуре, значительно ниже температуры кипения, так как большинство выделяемых соединений термически неустойчивы при таких температурах. Неподвижные фазы для препаративной газовой хроматографии имеют температурный предел 350°C. Рассмотрены особенности выделения высококипящих веществ при снижении температуры колонки относительно температуры кипения вещества. Понижение температуры колонки достигнуто путем одновременного изменения параметров хроматографического опыта (длины колонки, степени пропитки, скорости газа-носителя). Однако при увеличении отношения температуры кипения к температуре колонки наблюдается изменение формы пика, возрастание его ширины. Поэтому возможность препаративного выделения высококипящих веществ зависит от снижения температуры колонки при сохранении эффективности разделения.

Ключевые слова: препаративная газовая хроматография, элементоорганические соединения.

ISOLATION OF SOME HIGH-BOILING ORGANOMETALLIC COMPOUNDS BY PREPARATIVE GAS CHROMATOGRAPHY

G.N. Turkeltaub, E.A. Chernyshev

Moscow Technological University (Institute of Fine Chemical Technologies), Moscow, 119571 Russia @Corresponding author e-mail: turkeltaub_gn@mail.ru

Preparative gas chromatography is proposed to isolate some high-boiling organometallic compounds. Isolation of high-boiling substances should be conducted at a column temperature significantly below the boiling point, because most isolated compounds are thermally unstable at such temperatures. Stationary phases for preparative gas chromatography have a temperature limit of 350 °C. The reduction of the column temperature is based on simultaneous changing the parameters of the chromatographic experiment (column length, impregnation degree, flow rate of the carrier gas). The influence of reducing the column temperature on the shape of the chromatographic peak is shown. The peak has an asymmetric shape, and its width increases. Therefore, the possibility of high-boiling substances preparative isolation depends on temperature decrease as the column separation efficiency is maintained.

Keywords: preparative gas chromatography, organometallic compounds.

Введение

До сегодняшнего дня выделение высококипящих веществ, таких как масла для диффузионных насосов, термически нестойкие соединения, проводится методами вакуумной дистилляции, молекулярной перегонки. Последний используется для выделения термически нестойких веществ и соединений с молекулярной массой до 1400 Да. Казалось бы, эту область должна полностью перекрывать высокоэффективная жидкостная хроматография (ВЭЖХ), однако, как видно на примере некоторых полиорганосилоксанов, селективность жидкостной хроматографии [1, 2] уступает газовой. Возможно, умение предсказывать закономерности хроматографического удерживания для молекул разной структуры и сорбентов разного типа позволит увеличить селективность ВЭЖХ [3].

Максимальная температура газохроматографического разделения зависит от термостойкости неподвижных фаз. В литературе прослеживается широкий разброс данных (370–480°C) по максимально-допустимой рабочей температуре (МДРТ) наиболее термостойких кремнийорганических фаз [4, 5]. Одновременно в монографии [6], посвященной термической деструкции полиорганосилоксанов, показано, что связь Si–C устойчива до температуры 350°C, выше которой наблюдается отрыв органических радикалов.

Вещества, выделяемые методом молекулярной перегонки, успешно разделяются газохроматографическим методом выделения высококипящих веществ при пониженной температуре [7]. При этом парциальное давление этих веществ при температуре анализа составляет менее 1 мм рт. ст. Уменьшение парциального давления сопровождается отклонением изотермы распределения от линейности и значительным увеличением ширины хроматографического пика. Казалось бы, это делает невозможным использование этого метода в препаративной хроматографии, где концентрации разделяемых на колонне веществ значительно выше. Однако выбор оптимальных условий хроматографического разделения позволяет получить достаточно хорошие результаты.

Целью данной работы является выбор оптимальных условий хроматографического выделения некоторых высококипящих элементоорганических веществ (см. таблицу) методом препаративной газовой хроматографии.

Экспериментальная часть

Анализ исходной смеси и определение чистоты выделенных соединений осуществляли на хроматографах ЛХМ-7А и ЦВЕТ-530 с детектором по теплопроводности. Выделение проводили на препаративном газовом хроматографе ПАХВ-07 СКБ ИНХС. Колонку длиной 1 или 2 м, диаметром от 14 до 24 мм заполняли сорбентом с помощью вибратора. Колонки были заполнены готовым сорбентом хроматоном N AW с 5% SE-30. Отдельные порции сорбента готовили в фарфоровой чашке методом испарения порциями по 20 г. На твердый носитель хроматон N AW наносили 15% полиметил-ү-трифторпропилсилоксановой жидкости ФС-303. На кирпич марки ИНЗ-600, обработанный парами диметилдихлорсилана, наносили 14% полиметилфенилсилоксановой жидкости ПФМС-6. Этот сорбент прогревали при 400°С в течение 24 ч. При этом оставшееся количество жидкости ПФМС-6 составляло 6.8%. Полученный сорбент мог длительное время работать при температуре 350°С. Высокая температура кипения некоторых из этих соединений приводит к образованию устойчивого аэрозоля, поэтому при конденсации большая часть чистого вещества уносится из ловушки. Для разрушения аэрозоля было использовано электроосаждение. Стеклянную ловушку обертывали медной фольгой. На ловушку подавали напряжение от высоковольтного индуктора ИВ 100. Величина объемной скорости газа-носителя была ограничена степенью улавливания собираемого соединения. Значение наибольшей объемной скорости устанавливалось отдельно для каждой смеси и менялось от 0.7 до 1.5 л/мин. Этот диапазон скоростей не позволил использовать колонки диаметром более 24 мм.

Результаты и их обсуждение

Используя известную связь объема удерживания с температурой колонки, временем анализа, скоростью газа-носителя и выражая теплоту растворения через температуру кипения по правилу Трутона, получили следующее уравнение [7]:

$$4.6\frac{T_K}{T} = \lg \frac{u}{W} + \lg \tau + C , \qquad (1)$$

где: T – температура колонки; T_{κ} – температура кипения анализируемого вещества; u – линейная скорость газа-носителя; W – количество неподвижной фазы, отнесенное к единице площади сечения (W = $L \cdot \delta \cdot \rho$); L – длина колонки; δ – толщина слоя неподвижной фазы; τ – время удерживания; ρ – плотность жидкой фазы, C – постоянная.

Основным критерием препаративной хроматографии является производительность. Производительность (Π) зависит от объема пробы (V), начальной концентрации компонента в смеси (C_o), времени цикла (τ), то есть отрезка времени, через который проба повторно вводится в хроматограф, коэффициента отбора (K_o) и коэффициента улавливания (K_o).

Оценка качества подобранных условий для каждой смеси может быть проведена на основе значений этих величин, которые приведены в таблице.

№ соеди- нения	Соединение	Объем пробы, <i>V</i> , мл	Производи- тельность, П, мл/ч	Коэффициент отбора, К _о	Коэффициент улавливания, <i>К_у</i>	Время цикла т, мин	Концентрация вещества в смеси, С ₀ , %
1	$CH_{3}(C_{6}H_{5})_{2}Si[O(CH_{3})(C_{6}H_{5})Si]_{2}$ $(C_{6}H_{5})_{2}CH_{3}$	1.0	0.96	0.80	0.70	15	0.43
2	$CH_{3}(C_{6}H_{5})_{2}Si[O(CH_{3})(C_{6}H_{5})Si]_{3}$ $(C_{6}H_{5})_{2}CH_{3}$	1.0	1.15	0.75	0.70	15	0.55
3	$[O(CH_3)(C_4H_3S)Si]_3$	1.0	0.34	0.85	0.80	24	0.20
4	$[O(CH_3)(C_4H_3S)Si]_4$	1.0	0.83	0.80	0.80	24	0.52
5	$[O(CH_3)(C_4H_3S)Si]_5$	1.0	0.49	0.90	0.80	24	0.27
6	$[(C_8H_{17}O)_2CH_3SiC_5H_4]_2Fe$	0.30	0.32	0.70	0.80	24	0.76
7	$P_3N_3Cl_2(OR)_4$ *	0.25	0.06	0.78	0.48	24	0.25
8	$P_3N_3Cl(OR)_5^*$	0.25	0.25	0.76	0.80	24	0.66
9	$P_{3}N_{3}(OR)_{6}^{*}$	0.25	0.02	0.80	0.45	24	0.08
10	Гексил-о-карборан	0.50	1.16	0.64	0.95	15	0.96

Параметры выделения некоторых высококипящих элементоорганических соединений методом препаративной газовой хроматографии

 $\overline{*R - CH_2CF_2CF_2H}$

Жидкость ПФМС-5, выпускаемая отечественной промышленностью [8], используется в качестве неподвижной фазы для газовой хроматографии. Она представляет собой полидисперсную смесь ω,ω'-диметилтетрафенилолигометилфенилсилоксанов. Из этой жидкости методом молекулярной перегонки получен ряд фракций. Препаративное выделение индивидуальных соединений проведено из такой фракции на хроматографе ПАХВ-07 (рис. 1). Формулы этих соединений приведены в таблице под № 1 и 2.



Рис. 1. Хроматограмма препаративного разделения смеси ω,ω'-диметилтетрафенил(метилфенил)тетраи пентасилоксанов. Колонка длиной 1 м, диаметром 24 мм. Сорбент 6.8% ПФМС-6 на ИНЗ-600 ДМДХС. Температура колонки 350°С.

Температуры кипения этих соединений составляют соответственно 543 и 590°С, поэтому температура испарителя была выбрана 600°С. Скорость газа-носителя составляла 1.5 л/мин. Конденсация этих высококипящих веществ происходит с коэффициентом улавливания до 70%. Это значение может быть повышено до 80% при уменьшении скорости газа-носителя до 0.5–0.7 л/мин, но это приводит к уменьшению производительности. Чистота выделенных соединений составляла 99%. Введение тиенильного заместителя у атома кремния в состав олигоорганосилоксана улучшает его смазывающие свойства [8]. Температуры кипения метилтиенилциклотри-, тетра- и пентасилоксанов немного ниже температур кипения соответствующих метилфенилциклосилоксанов. Тем не менее, температура кипения метилтиенилциклопентасилоксана превышает 500°С.

При подборе условий выделения этих соединений (№ 3, 4, 5 в таблице) использовали неподвижные фазы ПФМС-6 и ПМС-100 на ИНЗ-600, обработанном диметилдихлорсиланом, и метилсиликоновый каучук SE-30 на хроматоне N AW. Был выбран сорбент с 5% SE-30 на хроматоне N AW (рис. 2), так как при выделении данных соединений на ИНЗ-600 наблюдалась сильная адгезия. Это приводило к тому, что в выделенном веществе содержались по 1-2% примесей других метилтиенилциклосилоксанов.



Рис. 2. Хроматограмма препаративного разделения метилтиенилциклосилоксанов: 1 – [O(CH₃)(C₄H₃S)Si]₃; 2 – [O(CH₃)(C₄H₃S)Si]₄; 3 – [O(CH₃)(C₄H₃S)Si]₅. Колонка длиной 1 м, диаметром 24 мм. Сорбент 5%

SE-30 на хроматоне N AW. Температура колонки 300°С. Скорость газа-носителя 1.0 л/мин. При выделении метилтиенилциклосилоксанов основная часть вещества уносится из ловушки вместе с образовавшимся аэрозолем. Использование электроосаждения позволило повысить коэффициент улавливания до 80%. Чистота выделенных соединений составляла 99%.

Уникальные свойства алкилпроизводных ферроценов открывают широкие возможности для их применения в технике. Данные соединения обладают высокой температурой кипения, но при этом многие из этих соединений термически неустойчивы при таких температурах.

Температура кипения 1,1'-бис(метилдиоктоксисилил)ферроцена (соединение № 6 в таблице) составляет 538°С. Из хроматограммы препаративного разделения 1,1'-бис(метилдиоктоксисилил)ферроцена, представленной на рис. 3, видно, что время выделения при температуре колонки 300°С составляет около 25 мин.



Рис. 3. Хроматограмма препаративного выделения 1,1'-бис(метилдиоктоксисилил)ферроцена: 1 – растворитель; 2, 3, 4, 5, 6, 7, 9 – неизвестные примеси; 8 – целевое соединение. Колонка длиной 1 м, диаметром 14 мм. Сорбент 5% SE-30 на хроматоне N AW. Температура колонки 300°С.

Чтобы уменьшить время выделения, надо было увеличить скорость газа-носителя. Однако при скорости выше 0.8 л/мин резко падал коэффициент улавливания, поэтому диаметр колонки был выбран 14 мм. Температура испарителя была выбрана 450°С. Эта температура низка для вещества с температурой кипения 538°С, но при этой температуре в выделенном веществе отсутствовали продукты деструкции. Тем не менее, твердые продукты накапливались в небольшом количестве в испарителе, что приводило к необходимости механической его очистки. Низкая температура испарителя не позволила увеличить объем пробы более 0.3 мл. Чистота выделенного соединения составляла 99%.

Хлорциклофосфазены, в которых часть атомов хлора замещена фторалкоксигруппами, не удается разделить ректификацией, хотя эти соединения значительно отличаются по температурам кипения. Так, $P_3N_3Cl_2(OCH_2CF_2CF_2H)_4$ (№ 7 в таблице) имеет температуру кипения 355°C, $P_3N_3Cl(OCH_2CF_2CF_2H)_5$ (№ 8) – 374°C, а $P_3N_3(OCH_2CF_2CF_2H)_6$ (№ 9) – 412°C.

Нами было установлено, что смеси данных хлорциклофосфазенов довольно плохо делятся на метилсиликоновых неподвижных фазах (SE-30 и ПМС-100) и на полиметилфенилсилоксановой неподвижной фазе ПФМС-4. Однако соединения эти хорошо разделяются на фторсиликоновой жидкости ФС-303. На рис. 4 представлена хроматограмма смеси, полученная после разделения на препаративной колонке.



Рис. 4. Хроматограмма препаративного разделения фторалкоксихлорциклотрифосфазенов: 1 – реакция ввода; 2, 3 – неизвестные примеси; $4 - P_3N_3Cl_2(OCH_2CF_2CF_2H)_4$; $5 - P_3N_3Cl(OCH_2CF_2CF_2H)_5$; $6 - P_3N_3(OCH_2CF_2CF_2H)_6$. Колонка длиной 1 м, диаметром 24 мм. Сорбент хроматон N AW с 15% ФС-303.

Выделение было проведено при температуре колонки 235°С и скорости газа-носителя 0.8 л/мин. Объем пробы составлял 0.25 мл. При увеличении объема пробы наблюдалась «перегрузка» и резко ухудшалось разделение. Время удерживания последнего компонента составляет 25 мин. Уменьшение времени удерживания может быть достигнуто повышением температуры колонки и скорости газа-носителя. К сожалению, повышение температуры колонки выше 235°С ограничено ее термостойкостью [5], а увеличение скорости газа-носителя приводит к значительному падению коэффициента улавливания и потерям выделенных веществ. Чистота выделенных соединений составляла 99%.

Выделение некоторых алкилпроизводных карборанов проводилось с целью определения их термодинамических характеристик. При этом требовалась концентрация основного компонента не ниже 99.99% (или, иначе, суммарное содержание примесей не выше 0.01%). Выделение гексил-о-карборана проводилось из концентратов, полученных ректификацией. Концентрат содержал 96% выделяемого вещества.

При выделении этого соединения особое значение приобретает адсорбция на поверхности твердого носителя. В качестве сорбента был выбран хроматон N AW, пропитанный 5% SE-30. Этот твердый носитель, как было показано выше, отвечает предъявляемым требованиям.

Препаративное выделение проводилось при температуре 225°С (рис. 5).



Рис. 5. Хроматограмма препаративного выделения гексил-*о*-карборана: 1, 2 – неизвестные примеси; 3 – гексил-*о*-карборан.

Колонка длиной 1 м, диаметром 24 мм. Сорбент 5% SE-30 на хроматоне N AW.

Список литературы:

1. Туркельтауб Г.Н., Чернышев Е.А. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2005. Т. 5. Вып. 3. С. 313–318.

2. Туркельтауб Г.Н., Полякова В.С., Чернышев Е.А. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2012. Т. 12. Вып. 2. С. 185–188.

3. Белякова Л.Д., Буряк А.К., Ларионов О.Г. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2013. Т. 49. № 6. С. 551–574.

4. Яшин Я. И., Яшин Е.Я., Яшин А.Я. Газовая хроматография. М.: ТрансЛит, 2009. 528 с.

5. Туркельтауб Г.Н., Чернышев Е.А. // Вестник МИТХТ. 2008. Т. 3. № 1. С. 46–49.

6. Харитонов Н.П., Островский В.В. Термическая и термоокислительная деструкция. Л.: Наука, 1982. 208 с.

7. Туркельтауб Г.Н., Чернышев Е.А. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2005. Т. 5. № 3. С. 305–312.

8. Соболевский М.В., Скороходов И.И., Гриневич К.П. Олигоорганосилоксаны. М.: Химия, 1985. 264 с. Однако в этих условиях нам удалось добиться чистоты 99.96%. Это объясняется тем, что примеси накапливались в колонке и вытеснялись с поверхности сорбента гексил-*о*-карбораном.

Использование колонки с большим содержанием другой неподвижной фазы (15% ПМС-100 на хроматоне N AW) при одновременном повышении температуры колонки до 280°С не дало положительного результата.

Чтобы уменьшить количество сорбированного вещества, нами использовался прогрев колонки при 300°С в течение 2 ч в конце каждого дня. Кроме того, колонка промывалась растворителем после каждого ввода гексил-*о*-карборана. В качестве растворителя были опробованы ацетон, бензол, толуол. Использование бензола и толуола привело к потере эффективности колонки, поэтому мы остановились на ацетоне. После каждого ввода пробы гексил-*о*-карборана добавлялось 0.5 мл ацетона. Все это позволило получить гексил-*о*-карборан чистотой 99.99%.

При выделении гексил-*о*-карборана образуется аэрозоль, поэтому использовалось электроосаждение. При скорости газа-носителя 0.8 л/мин коэффициент улавливания составлял 90%.

Таким образом, показана возможность выделения высококипящих веществ методом препаративной газовой хроматографии.

References:

1. Turkel'taub G.N., Chernyshev E.A. // Sorbcionnye i khromatograficheskie processy (Sorption and chromatographic processes). 2005. V. 5. № 3. P. 313–318.

2. Turkel'taub G.N., Polyakova V.S., Chernyshev E.A. // Sorbcionnye i khromatograficheskie processy (Sorption and chromatographic processes). 2012. V. 12. № 2. P. 185–188.

3. Belyakova L.D., Buryak A.K., Larionov O.G. // Fizikokhimiya poverkhnosti i zashchita materialov (Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces). 2013. V. 49. № 6. P. 551–574.

4. Yashin YA.I., Yashin E.YA., Yashin A.Ya. Gazovaya khromatografiya (Gas chromatography). M.: TransLit, 2009. 528 p.

5. Turkel'taub G.N., Chernyshev E.A. // Vestnik MITHT. 2008. V. 3. № 1. P. 46–49.

6. Kharitonov N.P., Ostrovskij V.V. Termicheskaya i termookislitel'naya destrukciya (Thermal and thermooxidative destruction). L.: Nauka, 1982. 208 p.

7. Turkel'taub G.N., Chernyshev E.A. // Sorbcionnye i khromatograficheskie processy (Sorption and chromatographic processes). 2005. V. 5. № 3. P. 305–312.

8. Sobolevskij M.V., Skorokhodov I.I., Grinevich K.P. Oligoorganosiloksany (Oligoorganosiloxanes). M.: Khimiya, 1985. 264 p.

УДК 541.64: 537.311.33:678.5.046

РОЛЬ МЕЖФАЗНОГО СЛОЯ В ТЕМПЕРАТУРНО-ВРЕМЕННОЙ ЗАВИСИМОСТИ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО СОПРОТИВЛЕНИЯ СИСТЕМЫ ПОЛИЭТИЛЕН ВЫСОКОЙ ПЛОТНОСТИ/ТЕХНИЧЕСКИЙ УГЛЕРОД

Н.Н. Комова[@], доцент

Московский технологический университет (Институт тонких химических технологий), кафедра прикладной механики и основ конструирования, Москва, 119571 Россия [®]Автор для переписки, e-mail: komova_@mail.ru

Представлена полуколичественная вероятностная модель процессов изменения сопротивления полиэтилена высокой плотности (ПЭВП), наполненного техническим углеродом (ТУ), при изотермическом нагревании, основанная на определяющей роли межфазного слоя. Показано, что изменение структуры макромолекул в межфазном слое можно охарактеризовать в рамках фрактальных представлений. В соответствии с представленной моделью проанализированы полученные экспериментальные данные по изменению сопротивления при выдержке образцов в электростатическом поле. Установлено, что приложение электростатического поля стабилизирует структуру наполненной системы, уменьшая изменение сопротивления системы ПЭВП/ТУ при прогреве.

Ключевые слова: полиэтилен высокой плотности, технический углерод, энергия активации изменения электропроводности, относительное удельное сопротивление, межфазный слой, фрактальная размерность.

THE ROLE OF THE INTERFACIAL LAYER IN TIME-TEMPERATURE DEPENDENCE OF THE ELECTRICAL RESISTANCE OF HIGH-DENSITY POLYETHYLENE/CARBON BLACK COMPOSITES

N.N. Komova[@]

Moscow Technological University (Institute of Fine Chemical Technologies), Moscow, 119571 Russia [@]Corresponding author e-mail: komova_@mail.ru

In order to explain the time-temperature dependence of the electrical resistance of HDPE filled with carbon black, a model is proposed, in which an important role is played by the interfacial layer between the solid-phase filler and the polymer matrix. It is shown that the change in the structure of the macromolecules in the interfacial layer can be characterized using fractal concepts. The fractal dimension increases as the size of the filler particles decreases, and this is accompanied by a decrease in electrical resistance. During isothermal annealing treatment of the samples the fractal dimension of the interfacial layer is changed from 2.3 to 3. Correlations of the observed parameters are presented. The activation energy of increasing resistance in the initial period of the sample treatments is calculated. It is shown that the electrostatic field restrains the increase of the fractal dimension of the interfacial layer and the change in the resistance of the filled systems.

Keywords: high density polyethylene, carbon black, activation energy of electrical conductivity changes, relative resistivity, interfacial layer, fractal dimension.

Введение

Полимеры, как правило, представляют собой изоляционные материалы. Однако их механические свойства являются весьма привлекательными для создания на их основе токопроводящих материалов. Одним из способов увеличения электрической проводимости материалов на основе полимеров является добавление проводящих наполнителей, таких как металлические порошки или волокна, графит, технический углерод (ТУ) и углеродные волокна [1–4]. Электрическое поведение таких составных систем успешно описывается теорией перколяции [5–8].

Для объяснения электропроводности полимерных композитов существуют несколько теорий, с помощью которых удается в той или иной степени описать наблюдаемые закономерности. Одна из них рассматривает ионный механизм проводимости в аморфных полимерах [9]. Согласно второй теории, справедливой для наполненных систем на основе частично кристаллических полимеров с низкой электропроводностью, проводимость определяется процессом эмиссии электронов, скорее всего, туннельным переносом между частицами, расстояние между которыми менее 5 нм [10].

В случае высокой электропроводности считается, что контакты между частицами наполнителя являются омическими. При реализации такой электропроводности происходит образование непрерывных проводящих цепочек. В этой теории основное внимание уделено геометрическому фактору, связывающему величину электропроводности со случайным набором проводящих цепочек. Теория определяет отношение электропроводностей композита σ и проводящего компонента о как произведение отношения доли проводящих и непроводящих элементов, вероятности образования цепочки (р) и геометрического фактора – площади поперечного сечения проводящего элемента (C): $\sigma/\sigma_c = f_p \cdot p \cdot C^2 (f_p - obsember of the constant of the constan$ доля наполнителя) [10]. Такой подход к анализу проводимости композиционных материалов аналогичен описанию систем с позиции фрактальной физики [11].

Особенностью электропроводящих полимерных композитов является изменение их электрических свойств в процессе эксплуатации. В работах [12–17] описаны исследования изменения сопротивления образцов с течением времени в изотермических условиях. В [13] указано, что в течение первых минут выдержки полиэтилена высокой плотности (ПЭВП), наполненного техническим углеродом, при 60°С удельное сопротивления образцов возрастает в 1.5 раза. Факт начального повышения сопротивления объяснен как результат процесса теплопередачи в образце, т.е. результат процесса достижения теплового равновесия в массе всего образца. Дальнейшее пребывание образца в изотермических условиях приводит к уменьшению сопротивления по экспоненциальной зависимости, асимптотически приближаясь к постоянному значению. В работе [17] этот процесс описывается уравнением следующего вида

$$\rho = \rho_0 + \Delta \rho \exp(-t/\tau),$$

где $\rho_0 + \Delta \rho$ представляет собой величину начального максимального сопротивления, ρ_0 – предельное значение удельного сопротивления, τ – характерное время уменьшения сопротивления.

В работах [13, 14] при оценке результатов дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) образцов полиэтилена, наполненных техническим углеродом, заключили, что уменьшение сопротивления в процессе выдержки образцов при повышенных температурах определяется динамической перестройкой проводящей сети наполнителя, причем такие структурные изменения не регулируются линейной вязкоупругостью. В этом случае реализуется механизм проводимости по токопроводящим цепочкам частиц наполнителя. Действие температуры вызывает перестановки в проводящей цепочке частиц наполнителя в полимерной матрице, что приводит к явлению сегрегации частиц сажи в аморфных областях. В работах [13, 18] указывается, что перегруппировки наполнителя становятся все более и более заметными при уменьшении поверхности частиц сажи. Такое поведение объясняется тем соображением, что хорошо структурированные частицы наполнителя сдерживают локальную подвижность полимерной цепи и таким образом уменьшают возможность интенсивных перестановок. Однако в этих работах не рассматривалось и не учитывалось влияние приложенного при измерениях электрического поля и влияние свойств межфазного слоя, который возникает около частиц наполнителя в полимерной матрице.

Важным условием создания композиционных материалов на основе полимеров и дисперсных наполнителей является значительная величина адгезионных сил (сил сцепления) между макромолекулами полимера и твердыми поверхностями частиц наполнителя [19]. Такие силы действуют в областях, где происходит взаимодействие между наполнителем и полимером (на межфазных границах) [20]. При взаимодействии сегментов макромолекул с частицами наполнителя изменяется плотность упаковки [21] и способы расположения участков макромолекул у поверхности частиц. В результате образуется межфазный слой, имеющий характеристики, отличные от свойств полимерной матрицы, удаленной от наполнителя.

Адгезионные силы, вполне очевидно, будут влиять на процесс образования токопроводящих каналов из частиц наполнителя. Поэтому свойства и надмолекулярная структура межфазного слоя в композитных материалах оказывает весьма существенное влияние на электропроводящие свойства материалов.

Работы в области физики твердого тела показали определяющую роль поверхностной энергии, проявляющуюся в адгезионных взаимодействиях, в формировании структуры и свойств композиционных материалов [22]. Важную информацию о структурном состоянии вещества несет фрактальная размерность - основополагающее понятие во фрактальной физике [23]. Топологическая размерность объема считается равной 3, а поверхности - 2. Переход от объемных структур к поверхностным характеризуется изменением фрактальной размерности полимерной цепи, которая, в общем случае, является дробной величиной и значение которой находится между двух и трех единиц [24]. Согласно развитым представлениям в теории адгезии [25], по мере понижения значения фрактальной размерности происходит заполнения веществом трехмерного пространства. При переходе из объемной части материального объекта на его поверхность высвобождается энергия, которая может быть обнаружена как поверхностная энергия конденсированной фазы [26]. Величину поверхностной энергии в работе [24] предложено оценивать с помощью разности фрактальных размерностей в объеме и в межфазном слое. Такой метод позволяет сравнить энергии адгезии и когезии и дать оценку прочности наполненной полимерной системы.

Как показано в работах [11-13], структурные особенности нанокомпозитов в значительной степени влияют на проводимость таких материалов. При содержании наполнителя, превышающего определенное критическое значение, так называемый порог протекания (перколяции), проводящие частицы образуют непрерывную сетку, которая проходит через всю систему [13]. Поэтому в области концентраций, превышающей порог перколяции, сопротивление резко уменьшается на несколько порядков величины. Способность образовывать токопроводящую систему в композитных материалах зависит от многих факторов: физических и геометрических характеристик частиц наполнителя, свойств полимерной матрицы (в частности, степени кристалличности полимера), соотношения наполнителя и полимера и т.п. В случае композитов, содержащих в качестве наполнителя технический углерод, проводимость материала в значительной степени зависит от микроструктуры частиц наполнителя [27-30].

В процессе изотермического нагревания, как было показано в целом ряде работ [12–16, 31, 32], изменение сопротивления системы полиэтилен высокой плотности/технический углерод (ПЭВП/ТУ) имеет сложный экстремальный характер. При этом значительные изменения электрического сопротивления характеризуются как положительными, так и отрицательными температурными коэффициентами [1, 13–16, 33]. В низкотемпературных интервалах (225–275 К) наблюдается экспоненциальное падение электрического сопротивления, характерное для полупроводниковых материалов [34], что вызвано ростом количества токопроводящих каналов за счет увеличения вклада туннельной проводимости [35].

При более высоких температурах обычно наблюдается рост электрического сопротивления, что в основном связывают с тепловым расширением полимерной матрицы и, как следствие, с увеличением расстояния между частицами наполнителя и разрушением проводящих каналов [36–39].

Удельное сопротивление проводящих композиционных материалов на основе кристаллических полимеров возрастает с ростом температуры и определяется положительным температурным коэффициентом [36, 40-43]. Это явление обычно приписывают различию в коэффициенте теплового расширения между полимерной матрицей и частицами наполнителя. При температурах, выше точки плавления полимерной матрицы, сопротивление системы уменьшается по мере повышения температуры. Эта тенденция, как правило, определяется отрицательным температурным коэффициентом [40, 41, 43-49]. В целом, из-за сложного строения таких композиционных материалов вопрос о причинах резкого повышения и падения электрического сопротивления остается открытым [50].

В работе [13] подробно исследовано влияние площади поверхности частиц технического углерода, плотности частиц и их содержания в полимерной матрице на проводимость и величину порога перколяции в системе ПЭВП/ТУ в процессе изотермического нагревания. Отмечено, что перкаляционный барьер уменьшается с увеличением поверхности частиц ТУ, а зависимость сопротивления от времени при изотермическом нагревании образцов имеет экстремальный характер, проходя через максимум. Результат анализа экспериментальных данных в этой работе показал, что в процессе изотермического нагревания происходит перестройка проводящей сетки из частиц углерода в полимерной матрице, что снижает удельное сопротивление. Отмечено также, что на снижение удельного сопротивления влияет площадь поверхности частиц наполнителя. Экспериментальные данные, полученные в работе [13], однозначно свидетельствуют о влиянии структуры частиц и их взаимодействия с полимерной матрицей на электрическое сопротивление композитного материала.

Анализ литературных данных дает основание заключить, что изменение значений электрического сопротивления системы ПЭВП/ТУ в процессе изотермического нагревания определяется не только температурным расширением полимерной матрицы, но и процессами, протекающими на поверхности частиц наполнителя, а также перестройкой структуры межфазного слоя.

В настоящей работе представлена полуколичественная модель процессов изменения сопротивления системы ПЭВП/ТУ, основанная на определяющей роли межфазного слоя, изменение структуры которого можно охарактеризовать в рамках фрактальных представлений. В рамках этой модели проанализированы полученные экспериментальные данные по изменению сопротивления в процессе изотермического нагрева системы ПЭВП/ТУ в электростатическом поле.

Физическое обоснование

В работе [13] на основе проведенных экспериментальных работ по исследованию сопротивления ПЭВП, наполненного ТУ, найдена количественная зависимость величины порога перколяции (Φ_c) от параметров, характеризующих взаимодействие поверхности частиц наполнителя с полимерной матрицей: от плотности частиц ТУ (d_q) и ОАN (количества адсорбированного масла на поверхности частиц) – величины, характеризующей сложность структуры частиц наполнителя и их агрегатов

$$\Phi_{c} = (1 + 4 d_{u} \text{ OAN})^{-1}$$
(1)

Эта зависимость была получена в рамках модели проводимости Киркпатрика [51]:

$$\rho = \rho_0 (\Phi - \Phi_c)^{-t}, \tag{2}$$

где ρ – удельное сопротивление наполненной системы при концентрации ТУ выше порога протекания, ρ_o – удельное сопротивление наполненной системы, зависящее от природы наполнителя, Φ – объемное содержание наполнителя.

Для определения зависимости Φ_c от особенностей расположения сегментов макромолекул на поверхности наполнителя целесообразно переопределить зависимость (1), используя величину усредненной удельной площади поверхности частиц наполнителя – S_u. Зависимость S_u от OAN, определенная по экспериментальным данным для системы ПЭВП/ТУ, приведенным в работе [13], имеет линейный характер (рис. 1).

Эта зависимость описывается соотношением

$$OAN = 0.003 S_{u} + 0.9.$$
 (3)

Согласно работам [52, 53], удельную поверхность частиц наполнителя можно оценить с помощью соотношения





$$S_{u} = 420 (R_{u})^{dn-d},$$
 (4)

где d_n – размерность поверхности частиц, d – размерность евклидова пространства (d = 3).

Размерность поверхности частиц по своей сути представляет фрактальную размерность d_n : $D = d_n$. Поэтому

$$S_{\mu} = 420 \ (R_{\mu})^{D-3} \tag{5}$$

Размер частиц наполнителя в значительной степени влияет на физические свойства наполненного материала посредством влияния на степень кристалличности и структуру межфазного слоя, что определяет влияние размера частиц наполнителя на электрическую проводимость композитного материала и сказывается на изменении перкаляционного барьера при введении в полимер частиц различного диаметра.

Используя представление о частице как о сферическом объекте и феноменологическую связь величины усредненной удельной площади поверхности частиц S_u со средним диаметром этих частиц D_p [54], можно получить соотношение

$$S_{\mu} = 6/d_{\rm q} D_{\rho}, \tag{6}$$

где d_и – плотность материала наполнителя.

Экспериментальные данные, полученные в работе [13], позволяют получить величины эффективных радиусов частиц наполнителя, а также определить зависимость величины порога перколяции системы ПЭВП/ТУ (Фс) от размера частиц ТУ (рис. 2). Зависимость может быть аппроксимирована кривой дробного порядка, из которой следует, что

$$R = 300\Phi_{c}^{1,42},$$
 (7)

где R – средний эффективный радиус частиц наполнителя.



Рис. 2. Зависимость величины порога перколяции при комнатной температуре от размера частиц наполнителя для системы ПЭВП/ТУ.



Рис. 3. Зависимость величины порога перколяции (а) и радиуса частицы (б) от фрактальной размерности для системы ПЭВП/ТУ.

После подстановки соответствующих выражений в формулу (1), получим

$$1/\Phi_{\rm c} = 1 + 4 \, d_{\rm q} [1.26(300 \, \Phi_{\rm c}^{1.42})^{\rm D-3} + 0.9] \tag{8}$$

Соотношение (8) позволяет вычислить фрактальную размерность D, а затем толщину межфазного (адсорбционного) слоя (δ) по соотношению, предложенному в работе [55]:

$$\delta = l_{st} (\mathbf{R}/l_{st})^{2(d-D)/d} , \qquad (9)$$

где d – размерность евклидова пространства, в котором рассматривается фрактальный объект; l_{st} – нижний линейный масштаб фрактального поведения, который для полимеров принимается равным длине статистического сегмента [56].

Для полиэтилена длина статистического сегмента, представляющего длину структурного элемента полимерной цепи, составляет 2.08 нм [57].

Расчеты, проведенные с использованием экспериментальных данных работы [13], показали, что величина фрактальной размерности изученных образцов изменяется в пределах от 2.37 до 3, а толщина межфазного слоя – от 22.53 до 0.6 нм. На рис. 3 представлены зависимости порога перколяции (Φ_c) от фрактальной размерности (рис. 3а) и зависимость радиуса частиц от фрактальной размерности при достижении порога перколяции (рис. 3б). Обе зависимости имеют линейный характер и показывают, что с увеличением фрактальной размерности уменьшается величина порога протекания (перколяции) и размер частиц, при котором реализуется падение сопротивления в рассматриваемой системе.

Из анализа изменения фрактальной размерности при взаимодействии полимерных макромолекул с поверхностью твердого наполнителя [58] следует, что повышение фрактальной размерности частиц наполнителя отражает повышение его шероховатости, при этом увеличивается величина площади поверхности частиц и повышается усиливающий эффект нанонаполнителей в полимере. В работе [25] доказывается, что максимальный уровень адгезии реализуется при одинаковых фрактальных размерностях межфазного слоя и объемной полимерной матрицы. Поэтому энергетически выгодным является образование межфазного слоя с такой же фрактальной размерностью, которая характерна для полимерной матрицы. С другой стороны, если размер частиц равен величине элементарного структурного звена макромолекулы, которым является длина статистического сегмента полимерной цепи, то размещение таких сегментов полностью на твердой поверхности становится затруднительным, и взаимодействие сегментов макромолекул с частицами происходит не по всей поверхности, а только в точках соприкосновения. Поэтому изменяется и фрактальная размерность той части макромолекул, которая входит в межфазный слой.

В работе авторы [59] авторы показали, что измерение фрактальной размерности поверхности d_{sp} адсорбцией «молекул» с конечными размерами приводит к экстремальной зависимости d_{sp}^{a} от реальной размерности d_{sp} , а именно, при $d_{sp} > 2.5$ было получено следующее соотношение в системе трехмерного евклидова пространства:

$$d_{sp}^{a} = 5 - d_{sp}.$$
 (10)

Это означает, что сегменты не могут следовать шероховатости поверхности частиц и по мере роста d_{sp} воспринимают ее как все более и более гладкую (при $d_{sp} = 3$ величина $d_{sp}^a = 2$, согласно уравнению (10)). Следовательно, размерность d_{sp} следует заменить на d_{sp}^a .

В соответствии с этим представлением корректная оценка размера частиц и величины перкаляционного барьера имеет место при фрактальной размерности не выше 3, при других условиях необходимо производить уточнение величины фрактальной размерности. Согласно уравнению (8), D достигает величины 3 при $\Phi = 0.053$ объемных единиц, что соответствует размеру частиц R = 4.63 нм, и толщина межфазного слоя при этих условиях составляет $\delta = l_{sr}$. Таким образом, при реализации наибольшей проводимости в случае размера частиц, сравнимых с размером элементарной структурной единицы полимерной цепи, фрактальная размерность составляет не менее 3, а радиус таких частиц не превышает 4.63 нм.

Из рис. 4 видно, что величина порога перколяции уменьшается с увеличением фрактальной размерности межфазного слоя. Эта зависимость имеет две области. Поскольку, согласно приведенному выше соображению, фрактальная размерность не может превышать 3, то достигнув величины порога протекания размером 53% об. величина фрактальной размерности становится максимально возможной, и при дальнейшем уменьшении величины порога протекания ее следует рассчитывать по уравнению (10). Величина порога протекания уменьшается с уменьшением толщины межфазного слоя (рис. 5), а толщина межфазного слоя увеличивается пропорционально величине частиц наполнителя (рис. 6).





Анализируя полученные результаты, можно заключить, что зависимость сопротивления системы ПЭВП/ТУ от концентрации наполнителя является опосредованной величиной. Сопротивление (или проводимость) такой системы будет в значительной степени зависеть от толщины межфазного слоя и способа его организации (фрактальной размерности). Это положение следует из представления о проводимости, возникающей при образовании непрерывной проводящей сетки из наполнителей или реализации эффекта туннелирования. Оба эти процесса зависят как от расстояния между частицами, так и от способа расположения сегментов макромолекул между этими частицами, что зависит от свойств межфазного слоя. В результате следует ожидать строгую зависимость со-



Рис. 5. Зависимость величины порога протекания от толщины межфазного слоя.



Рис. 6. Зависимость толщины межфазного слоя от радиуса частиц ТУ при достижении перкаляционного барьера.

противления от фрактальной размерности и толщины межфазного слоя. В работе [13] приведены экспериментальные данные, позволяющие оценить такие зависимости для системы ПЭВП/ТУ (рис. 7 и 8).



Рис. 7. Зависимость удельного сопротивления системы ПЭВП/ТУ, достигшей порога перколяции при комнатной температуре, от фрактальной размерности межфазного слоя.



Рис. 8. Зависимость удельного сопротивления системы ПЭВП/ТУ, достигшей порога протекания при комнатной температуре, от толщины межфазного слоя.

Если зависимость сопротивления от фрактальной размерности носит линейный характер (с увеличением размерности межфазового слоя сопротивление уменьшается), то зависимость сопротивления при достижении порога перколяции при комнатной температуре наиболее удовлетворительно аппроксимируется квадратичной зависимостью. Квадратичная зависимость сопротивления от толщины слоя объясняется аналогичного типа зависимостью фрактальной размерности от толщины слоя (рис. 9).





Таким образом, уменьшение толщины межфазного слоя при уменьшении размера частиц приводит к увеличению фрактальной размерности области между полимером и частицами наполнителя, что сказывается на уменьшении порога перколяции наполненной системы и уменьшении сопротивления при достижении этого порога.

Следует отметить, что для рассматриваемой системы ПЭВП/ТУ на процесс реализации проводимости будет оказывать влияние не только структура и величина межфазного слоя, но и степень кристалличности полимерной матрицы [13, 60], и, более того, эти процессы будут определять друг друга при формировании общей структуры наполненной системы. К тому же, согласно приведенным особенностям в расположении молекул относительно частиц наполнителя, более корректной будет характеристика свойств межфазного слоя с использованием величин изменения фрактальных размерностей этого слоя.

В работе [25] приведен метод оценки энергии адгезионного взаимодействия для композиций ароматического полиамида, наполненных углеродными волокнами. Метод основан на том положении, что по мере понижения значения размерности заполнения веществом трехмерного пространства при переходе из объемной части материального объекта на его поверхность высвобождается энергия, которая экспериментально обнаруживается как поверхностная энергия конденсированной фазы. Величина поверхностной энергии оценивается разностью фрактальных размерностей в полимерной матрице и на поверхности наполнителя [61].

В работе также показано, что уменьшение величины фрактальной размерности в межфазном слое или увеличение разности фрактальных размерностей в матрице и в межфазном слое приводит к росту прочности межфазного слоя. Для оценки этого явления использована плотность энергии Wk, заключенной в межфазном слое [62]. Зависимость энергии Wk от разности фрактальных размерностей носит линейный характер. Сделан вывод, что уменьшение размерности распределения вещества межфазного слоя в трехмерном пространстве приводит к высвобождению энергии, которую необходимо компенсировать «закачкой» механической энергии для разрушения межфазного слоя.

Таким образом, чем меньше фрактальная размерность межфазного слоя, тем труднее он разрушается, поскольку сильные взаимодействия между наполнителем и полимерной матрицей на межфазной границе стремятся снизить молекулярную подвижность в окрестности поверхности наполнителя по сравнению с полимерной матрицей.

В рамках рассмотренных представлений можно заключить, что уменьшение сопротивления и величины перкаляционного барьера системы ПЭВП/ТУ с ростом фрактальной размерности связано при прочих равных условиях с уменьшением размера межфазного слоя и с увеличением молекулярной подвижности в объеме этого слоя.

На рис. 10 показана зависимость удельного сопротивления системы ПЭВП/ТУ от разности фрактальных размерностей в полимерной матрице и межфазном слое. Зависимость имеет линейный характер и свидетельствует о том, что уменьшению сопротивления (росту проводимости) соответствует уменьшение энергии, запасенной в межфазном слое. Это означает, что если величины фрактальной размерности в полимерной матрице и межфазном слое совпадают, то на разрушение этого слоя потребуется минимальная энергия, и в соответствии с этим, образование проводящей цепочки из частиц наполнителя потребует наименьших энергетических затрат. Для оценки этого процесса можно использовать зависимость относительного сопротивления системы ПЭВП/ТУ, содержащей наполнитель выше порога протекания, при комнатной температуре от относительной разности фрактальных размерностей, имеющую линейный характер (рис. 11):

$$R/R_{min} = 18(3.14 - D)$$
 или $R/R_{min} = 18(\pi - D)$ (11)



Рис. 10. Зависимость удельного сопротивления системы ПЭВП/ТУ от разности фрактальных размерностей в полимерной матрице и в межфазном слое при комнатной температуре при реализации порога протекания.



Рис. 11. Зависимость относительного удельного сопротивления системы ПЭВП/ТУ, находящейся при комнатной температуре при реализации порога протекания, от относительной разности фрактальной размерности.

Экспериментальная часть

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Объектами исследования являлись композиции на основе термопластичных полимеров: полиэтилена высокой плотности (ПЭВП) Eltex A4009 фирмы BP Solvay (Бельгия) с показателем текучести расплава при 190°С 0.8 г/10 мин, плотностью 0.958 г/см³ и электропроводящий технический углерод (ТУ) марки П 366–Э с удельной внешней поверхностью 110-130 м²/г, удельной адсорбционной поверхностью 170-190 м²/г, удельным объемным электросопротивлением при плотности 0.5 г/см³ – 6·10⁻³Ом·м. Вводимое количество наполнителя рассчитывалось таким образом, чтобы его значение не было меньше «порога протекания» (перколяционного барьера), составляющего для рассматриваемой системы ПЭВП/ТУ 10% мас. [63, 64].

Приготовление композиций производилось в закрытом роторном смесителе «Брабендер» с объемом рабочей камеры 30 мл с жидкостным обогревом в течение 10 мин со скоростью вращения роторов 50 об/мин. Температура смешения для ПЭВП составила 160°С. Процесс изготовления образцов для испытаний осуществляли на гидравлическом прессе при температуре 200°С. Образцы в виде дисков толщиной около 1 мм и диаметром 50 мм помещались между электродами в термостат, где задавалась температура с точностью до 0.1°С. На электроды подавалось постоянное напряжение 100 или 10 В. Измерение сопротивления образцов проводилось тераомметром Е6–13А двумя способами:

 с выключенным электрическим полем в процессе нагревания образца до заданной температуры;

2) с включенным постоянным полем в процессе нагревания.

Результаты и их обсуждение

Кинетические кривые, описывающие процесс изменения сопротивления системы ПЭВП/ТУ в электрическом поле величиной 100 В при разных температурах, обнаруживают различный характер (рис. 12). Прогрев системы в электрическом поле более 2 мин изменяет зависимость сопротивления от температуры кардинальным образом. Если при 30°С сопротивление увеличивается и достигает в течение 5 мин своего максимального значения, которое не изменяется на протяжении всего последующего времени выдержки материала в изотермических условиях (60 мин), то изменение сопротивления при более высоких температурах (40-70°С) имеет экстремальный характер. Скорость падения сопротивления образцов при длительном воздействии электрического поля пропорционально температуре образцов. Этот эффект также наблюдали в работе [32].



Рис. 12. Кинетические кривые изменения сопротивления ПЭВП, наполненного 10% мас. технического углерода (ТУ), полученные при прогреве в постоянном поле (напряжение, подаваемое на электроды, 100 В) и температуре: 1–30°C; 2–40°C; 3–50°C; 4–60°C; 5–70°C.

Наблюдение за изменением сопротивления системы ПЭВП/ТУ при отключении напряжения на пластинах электродов между измерениями дает аналогичную картину хода зависимости сопротивления от времени выдержки образцов при разных температурах (рис. 13).





 $1 - 30^{\circ}$ C; $2 - 40^{\circ}$ C; $3 - 50^{\circ}$ C; $4 - 60^{\circ}$ C; $5 - 70^{\circ}$ C.

Аналогичные зависимости были найдены для более слабого поля, получаемого при приложении к электродам напряжения 10 В [18] (в настоящем изложении соответствующие графики не приводятся).

Исходя из модели о влиянии межфазных слоев на сопротивление композитного материала, приведенной в теоретической части, можно предположить, что изменение сопротивления в течение первых 5 мин исследования образцов связано, в том числе, и с перестройкой структуры в межфазном слое, что должно отразиться на изменении фрактальной размерности этого слоя. Оценка изменения фрактальной размерности при прогреве ПЭВП, содержащем 10% мас. ТУ, в постоянном поле и поле, включаемом только при измерении сопротивления, показала, что изменение фрактальной размерности согласно формуле (11) определяется зависимостью

$$\Delta D = (R/R_0 - 2.5)/18 \tag{12}$$

Соответствующие зависимости приведены на рис. 14. Во всех случаях изменение фрактальной размерности имеет отрицательный знак, что свидетельствует об уменьшении размерности в процессе исследования образцов. Наибольшее изменение фрактальной размерности имеет место при 60 и 70°С. Для этих температур значения изменения размерности не зависят от того, находится ли образец в постоянном поле или это поле включается лишь в процессе проведения измерений сопротивления. Но при более низких температурах наименьшему изменению фрактальной размерности способствует постоянное поле. Электростатическое поле как бы производит стабилизирующее воздействие, поскольку изменение фрактальной размерности отражает перестройку структуры в межфазном слое. Наибольшее стабилизирующее влияние поля на фрактальную размерность, а, следовательно, и на величину межфазного слоя, наблюдается при 30-40°С и большей величине поля (100 В, рис. 14, кривая 1).



Рис. 14. Влияние температуры на изменение фрактальной размерности межфазного слоя в ПЭВП, содержащем 10% об. ТУ, при прогреве в постоянном поле величиной 100 В (1) и 10 В (3). Изменение фрактальной размерности при отключении поля в процессе прогрева: 2 – для 100 В; 4 – для 10 В.

О стабилизирующем действии на структуру наполненной системы постоянного электрического поля говорит и тот факт, что время достижения максимального значения сопротивления в начальной фазе исследования образцов при прочих равных условиях является наибольшим при действии постоянного поля (рис. 15).



Рис. 15. Зависимость времени достижения наибольшего сопротивления образцов ПЭВП, содержащих 10% мас. ТУ, в начальный период изотермических исследований от температуры:

1 – в постоянном поле при напряжении на электродах 100 В; 2 – в поле при напряжении на электродах 100 В, включаемом для измерения сопротивления.

Из рис. 15 видно, что нахождение образцов в постоянном поле увеличивает время достижения максимального сопротивления. Если первоначальный рост сопротивления, как следует из предлагаемой модели, связан со структурной перестройкой системы, то постоянное поле задерживает эту перестройку. Время структурной перестройки до увеличения токопроводящих каналов (уменьшения сопротивления) уменьшается с увеличением температуры, что, в общем, объясняется энергетическим фактором. Прогрев в постоянном поле образцов увеличивает время достижения максимального сопротивления. Возможно, это связано с влиянием электрического поля на термофлуктуационные процессы. Поле сдерживает структурные перегруппировки при нагревании образцов и действует как консерватор токопроводящих каналов (токопроводящей сетки из цепочки частиц наполнителя).

В работе [13] увеличение электрического сопротивления в начальный период измерения связывают с процессом передачи тепла в образце. Однако, в представленных в данной работе результатах измерения проводились после прогрева образца в термостате в изотермических условиях, при которых характер кинетических зависимостей не изменился.

Нагревание систем, содержащих полимерную матрицу, сопровождается релаксационными процессами с последовательным «размораживанием» различных форм молекулярной подвижности. Различают α-переходы, которые связывают с увеличением подвижности крупных участков молекул-сегментов, кооперированное с движением соседних молекул, и β-переходы, определяющие увеличение подвижности отдельных, сравнительно небольших участков макромолекул полимера. Наступление этих процессов связывают с определенным значением температур системы – T_{α} и T_{β} соответственно. T_{α} носит название «температура стеклования», так как при ней происходит переход из стеклообразного в высокоэластическое состояние. Оба перехода, характеризуемые для конкретной системы определенными температурами или температурными интервалами, осуществляются за счет локальных флуктуаций энергии, которые способствуют преодолению энергетических барьеров в элементарных актах переходов. Величиной таких барьеров является эффективная энергия активации релаксационных процессов. Знание величины энергии активации и влияющих на нее параметров позволяет количественно охарактеризовать элементарные акты процесса.

Поскольку перестройка структуры носит релаксационный характер, то ее следует оценивать с использованием некоего характеристического времени, смысл которого аналогичен времени релаксации (т). Используя полученные экспериментальные данные (рис. 15), можно оценить энергию активации структурных преобразований наполненной системы в процессе измерения сопротивления.

Переход системы из одного состояния в другое осуществляется за счет локальных флуктуаций энергии при том условии, что энергия флуктуации $E_f \ge U$, где U - ба-рьер перехода. Среднее время ожидания локальной флуктуации энергии $E_f(\tau)$ зависит от температуры и описывается фундаментальным выражением [65], которое нашло подтверждение методом компьютерного моделирования в твердых телах [66].

Для величины времени локальной флуктуации, равной времени релаксации (времени ожидания перехода в элементарном акте процесса), получена зависимость

$$\tau = \tau_{\rm e} \exp(U/kT), \tag{13}$$

где τ_{o} – период колебания атомов в конденсированных телах (10⁻¹³–10⁻¹² с).

На основании того, что времена локальных флуктуаций структурных единиц макромолекул определяют время перехода системы из одного энергетического состояния в другое [7], можно оценить энергию активации этого процесса, используя параметры уравнения (13).

На рис. 16 представлена зависимость логарифма отношений времен достижения максимального сопротивления для системы ПЭВП, наполненной 10% мас. ТУ, от разницы обратных значений соответствующих температур. Зависимость имеет линейный характер и определяется соотношением

$$Ln(t/t_{v}) = 0.683 + 3036 (1/T - 1/T_{v}),$$
(14)

где t – время достижения максимума при базовой

температуре T; $t_x - время достижения максимума при температуре T_x; Ln(t/t_x) = 0.1699 – соотношение колебаний структурных единиц макромолекул в соответствующих состояниях, а отношение U/R = 3036. Из этих значений можно получить энергию активации процесса изменения сопротивления U<math>\approx$ 25.23 кДж/моль, что совпадает с энергией активации разрушения полимерной сетки (или узлов зацепления – λ -перехода для ПЭВП [67].



Рис. 16. Зависимость относительного времени достижения максимального сопротивления для системы ПЭВП, наполненного 10% мас. ТУ, от разницы обратных значений соответствующих температур: 1 – в постоянном поле 100 В;

2 – в постоянном поле 10 В (t – время достижения максимального сопротивления при базовой температуре T (T = 343 K); T_x – температура прогрева образцов; t_x – время достижения максимального сопротивления при температуре T_x).

Значение энергии активации соответствующего процесса при прогревании образцов в постоянном электрическом поле величиной 10 В (рис. 16, кривая 2) составляет 24.6 кДж/моль.

Расчет энергий активации переходных процессов наполненной системы при периодически включаемых полях показал, что их значения меньше, чем для постоянных полей (таблица).

Из таблицы видно, что для реализации процесса перехода системы из одного состояния с начальным сопротивлением в состояние с максимальным сопротивлением при постоянном действии поля требуется больше энергетических затрат, чем в отсутствие постоянного электрического поля. Более того, чем

Список литературы:

1. Bigg D.M. Electrical properties of metal-filled polymer composites // Metal-Filled Polymers: Properties and Applications / Ed. S.K. Bhattacharya. New York: Marcel Dekker, 1986. P. 165–226.

2. Delmonte J. Metal/Polymer Composites. New York: Van Nostrand Reinhold, 1990. 245 p.

Значение энергий активации
релаксационных процессов ПЭВП,
содержащего 10% мас. ТУ

Величина	U при	U при	ΔU,
напряжения	постоянном	отсутствии	кДж/моль
на электродах, В	поле,	постоянного	
	кДж/моль поля,		
		кДж/моль	
100	25.23	19.8	5.6
10	24.6	22.6	2.0

поле интенсивней (больше напряжение на электродах), тем энергия активации выше. Разность энергий активации в присутствии и в отсутствие электростатического поля показывает эффект действия этого поля на процесс изменения состояния системы. При увеличении поля в 10 раз этот эффект увеличивается более чем в два раза.

Выводы

Таким образом, из анализа имеющихся в литературе данных и из полученных экспериментальных результатов можно заключить, что при реализации состояния электропроводности в наполненной системе на основании ПЭВП и ТУ наряду с уже предложенными в литературе моделями с высокой вероятностью имеет место такая модель, в которой важную роль играют межфазный слой и влияние на него прикладываемого напряжения.

Свойства межфазного слоя можно охарактеризовать с позиций фрактальных представлений. На основе таких представлений показано, что по мере увеличения фрактальной размерности межфазного слоя (уменьшения размера частиц наполнителя) уменьшается величина межфазного слоя, что сопровождается уменьшением сопротивления наполненной системы. Этот факт свидетельствует о различии структур межфазного слоя. Действие постоянного электрического поля стабилизирует структуру межфазного слоя, препятствуя его изменению. Поэтому при действии электрического поля фрактальная размерность изменяется в меньшей степени.

Энергия активации соответствующего перехода, который имеет релаксационный характер, также зависит от действия поля. С увеличением интенсивности поля энергия активации процесса возрастает.

References:

1. Bigg D.M. Electrical properties of metal-filled polymer composites // Metal-Filled Polymers: Properties and Applications / Ed. S.K. Bhattacharya. New York: Marcel Dekker, 1986. P. 165–226.

2. Delmonte J. Metal/Polymer Composites. New York: Van Nostrand Reinhold, 1990. 245 p.

3. Donnet, J.B., Bansaland, R.C., Wang, M.J. Carbon Black: Science and Technology. New York: Marcel Dekker, 1993. 284 p.

4. Wypych G. Handbook of Fillers: 2nd Ed. Chem. New York: Tec., 2000. 693 p.

5. Stauffer D., Aharony A. Introduction to Percolation Theory. New York: Taylor & Francis, 1991. 195 p.

6. Zallen R. The Physics of Amorphous Solids. New York: Wiley, 1983. 307 p.

7. Гросберг А.Ю., Хохлов А.Р. Статистическая физика макромолекул. М.: Наука, 1989. 341 с.

8. De Gennes P. Scaling concepts in polymer physics. Ithaca and London: Cornell University Press, 1979. 331 p.

9. Комова Н.Н., Сыров Ю. В., Григорьев М.А. // Вестник МИТХТ. 2006. Т. 1. № 5. С. 58–62.

10. Sommers D.J. // Polym. Plast. Technol. Eng. 1984. V. 23(1). P. 83–98.

11. Карпов С.В., Герасимов В.С., Исаев И.Л., Обущенко А.В. // Коллоидный журнал. 2006. Т. 68. № 4. С. 484–494.

12. Zhang W., Dehghani-Sanij A.A., Blackburn R.S. // J. Mater. Sci. 2007. V. 42. P. 3408–3418.

13. Traina M., Pegoretti A., Penati A. // J. Appl. Polym. Sc. 2007. V. 106. P. 2065–2074.

14. Komova N.N., Shibryaeva L.S. // Abstr. XX Int. Conf. on Chemical Thermodynamics in Russia (RCCT-2015). Nizhni Novgorod. 22–26 June 2015. Nizhni Novgorod, 2015. P. 256.

15. Марков В.А., Кандырин Л.Б., Марков А.В., Городницкий М.С. // Конструкции из композиционных материалов. 2013. № 3. С. 35–40.

16. Komova N.N., Zaikov G.E. Model Representations of the Effect of Temperature on Resistance Polypropylene Filled with Carbon Black // Physical Chemistry Research for Engineering and Applied Sciences. 2014. V. 3: High Performance Materials and Methods. Apple Academic Press, Inc. 145 p.

17. Zhang J.F., Zheng Q., Yang Y.Q., Yi X. S. // J. Appl. Polym. Sci. 2002. V. 83. P. 3112–3118.

18. Комова Н.Н., Капитонов В.М., Барашкова И.И., Марков В.А. // Материалы X Междунар. научно-практ. конф. «Дни науки 2014». Прага, 2014. С. 51–57.

19. Lipatov Yu.S. Polymer Reinforcement. Toronto: Chem. Tech. Publishers, 1995. 278 p.

20. Ahmed S., Jones F.R. // Composites. 1988. V. 19. № 2. P. 277–282.

21. Барашкова И.И., Комова Н.Н., Мотякин М.В., Потапов Е.Э., Вассерман А.М. // ДАН. 2014. Т. 456. № 4. С. 437–440.

22. Adamson A.W., Gast A.P. Physical Chemistry of Surfaces. New York: Wiley Interscience, 1997. 784 p.

23. Зеленый Л.М., Милованов А.В. // Успехи физ. наук. 2004. Т. 174. № 8. С. 809–852.

24. Кузеев И.Р., Самигуллин Г.Х., Куликов Д.В., Закирничная М.М. Сложные системы в природе и 3. Donnet, J. B., Bansaland, R.C., Wang, M.J. Carbon Black: Science and Technology. New York: Marcel Dekker, 1993. 284 p.

4. Wypych G. Handbook of Fillers: 2nd Edition Chem. New York: Tec., 2000. 693 p.

5. Stauffer D., Aharony A. Introduction to Percolation Theory. New York: Taylor & Francis, 1991. 195 p.

6. Zallen R. The Physics of Amorphous Solids. New York: Wiley, 1983. 307 p.

7. Grosberg A.Yu., Khokhlov A.R. Statisticheskaya fizika makromolekul (Statistical physics of macromolecules). M.: Nauka, 1989. 341 p.

8. De Gennes P. Scaling concepts in polymer physics. Ithaca and London: Cornell University Press, 1979. 331 p.

9. Komova N. N., Syrov Yu. V., Grigor'ev M.A. // Vestnik MITHT (Fine Chem. Tech.). 2006. № 5.V. 1. P. 58–62.

10. Sommers. D. J. // Polym. Plast. Technol. Eng.1984. V. 23(1). P. 83–98.

11. Karpov S.V., Gerasimov V.S., Isaev I.L., Obushchenko A.V. // Colloid Journal. 2006. V. 68. № 4. P. 484–494.

12. Zhang W., Dehghani-Sanij A.A., Blackburn R.S. // J. Mater. Sci. 2007. V. 42. P. 3408–3418.

13. Traina M., Pegoretti A., Penati A. // J. Applied Polymer Science. 2007. V. 106. P. 2065–2074.

14. Komova N.N., Shibryaeva L.S. // Abstr. XX Int. conf. on chemical thermodynamics in Russia (RCCT-2015). Nizhhni Novgorod. 22-26 June 2015. Nizhhni Novgorod, 2015. P. 256.

15. Markov V.A., Kandyrin L.B., Markov A.V., Gorodnickij M.S. // Mekhanika kompozitsionnykh materialov i konstruktsii. 2013. № 3. P. 35–40.

16. Komova N. N., Zaikov G. E. Model Representations of the Effect of Temperature on Resistance Polypropylene Filled with Carbon Black // Physical Chemistry Research for Engineering and Applied Sciences. 2014. V. 3: High Performance Materials and Methods. Apple Academic Press, Inc. 145 p.

17. Zhang J. F., Zheng Q., Yang Y.Q., Yi X. S. // J. Appl. Polym. Sci. 2002. V. 83. P. 3112–3118.

18. Komova N.N., Kapitonov V.M., Barashkova I.I., Markov V.A. // Materialy X Mezhdunar. nauchno-prakt. konf. «Dni nauki 2014» [Materials of X Intern. nauchno-prakt. Conf. "The days of science 2014"]. Praga. 2014. P. 51–57.

19. Lipatov Yu.S. Polymer Reinforcement. Toronto: Chem. Tech. Publishers, 1995. 278 p.

20. Ahmed S., Jones F.R. // Composites. 1988. V. 19. № 2. P. 277–282.

21. Barashkova I.I., Komova N.N., Motyakin M.V., Potapov E.Eh., Vasserman A.M. // Doklady Akademii Nauk. 2014. V. 456. № 4. P. 437–440.

 Adamson A.W., Gast A.P. Physical Chemistry of Surfaces. New York: Wiley Interscience, 1997. 784 p.
 Zelenyj L.M., Milovanov A.B. // Physicsтехнике. Уфа: Изд-во УГНТУ, 1997. 225 с.

25. Козлов Г.В., Буря А.И., Алоев В.З., Яновский Ю.Г. // Физическая мезомеханика. 2005. Т. 8. № 2. С. 35–38.

26. Якубов Т.С. // ДАН СССР. 1988. Т. 303. № 2. С. 425–428.

27. Huang J.C. // Adv. Polym. Technol. 2002. V. 21. P. 299–306.

28. Janzen J. // J. Appl. Phys. 1975. V. 46. P. 966–974.

29. Traina M., Pegoretti A., Penati A. // Book of abstracts. 1st Int. Symposium on Nanostructured and Functional Polymer-Based Materials and Composites. Dresden, Germany, 24–27 April 2005. Dresden, 2005. P. 25–28.

30. Traina M., Pegoretti A., Penati A. // Book of abstracts. 27th National Convention of the Italian Association of the Science and Technology of Macromolecules. Naples, Italy, 2005. P. 101–108.

31. Комова Н.Н. // Сб. трудов Всерос. науч. конф. «Математика, информатика, естествознание в экономике и обществе» (МИЕСЭКО-2015). Москва, 30 января 2015 г. М.: МФЮА, 2015. Т. 1. С. 110–115.

32. Комова Н.Н., Заиков Г.Е. // Вестник Казанского технологического университета. 2015. Т. 18. № 11. С. 8–14.

33. Heaney M. B. // Appl. Phys. Lett. 1996. V. 69. P. 2602–2604.

34. Tawalbeh T.M., Saq'an S., Yasin S.F., Zihlif A.M., Ragosta G. // J. Mater. Sci.: Materials in Electronics. 2005. V. 16. P. 351–354.

35. Mott N.F., Davis E.A. Electronic Process in Non-Crystalline Materials. Oxford: Glarendon Press, 1971. 438 p.

36. Di W., Zhang G. // J. Mater. Sci. 2004. V. 39. P. 695–697.

37. Tang H., Chen X., Tang A., Luo Y. // J. Appl. Polym. Sci. 1996. V. 59. P. 383–387.

38. Dafu W., Tiejun Z., Yi X.-S. // J. Appl. Polym. Sci. 2000. V. 77. P. 53–58.

39. Azulay D., Eylon M., Eshkenazi O., Toker D., Balberg M., Shimoni N., Millo O., Balberg I. // Phys.

Rev. Lett. 2003. V. 90. P. 1–4.

40. Huang J.C. // Adv. Polym. Technol. 2002. V. 21. P. 299–304.

41. Foulger S.H. // J. Appl. Polym. Sci. 1999. V. 72. P. 1573–1579.

42. Hindermann-Bischoff M., Ehrburger-Dolle F. // Carbon. 2001. № 39. P. 375–382.

43. Hou Y.H., Zhang M. Q., Rong M.Z., Yu G., Zeng H.M. // J. Appl. Polym. Sci. 2002. V. 84. P. 2768–2772.

44. Huang S.J., Lee J.K., Ha C.S. // Colloid. Polym. Sci. 2004. V. 282. P. 575–586.

45. Park J.S., Kang P.H., Nho Y.C., Suh D.H. // J. Appl. Polym. Sci. 2003. V. 89. P. 2316–2322.

46. Tang H., Chen X., Luo Y. // Eur. Polym. J. 1996. V. 32. P. 963–971. Uspekhi. 2004. V. 174. № 8. P. 809-852.

24. Kuzeev I.R., Samigullin G.Kh., Kulikov D.V., Zakirnichnaya M.M. Slozhnye sistemy v prirode i tekhnike (Complex systems in nature and technology). Ufa: Izd-vo UGNTU, 1997. 225 p.

25. Kozlov G.V., Burya A.I., Aloev V.Z., Yanovskij Yu.G. // Fizicheskaya mezomekhanika (Physical mesomechanics). 2005. V. 8. № 2. P. 35–38.

26. Yakubov T.S. // Doklady Akademii Nauk SSSR. 1988. V. 303. № 2. P. 425–428.

27. Huang J.C. // Adv. Polym. Technol. 2002. V. 21. P. 299–306.

28. Janzen J. // J. Appl. Phys. 1975. V. 46. P. 966–974.

29. Traina M., Pegoretti A., Penati A. // Book of abstracts. 1st Int. Symposium Nanostructured and Functional Polymer-Based Materials and Composites. Dresden. Germany. 24-27 Aprile 2005. Dresden. P. 25–28.

30. Traina M., Pegoretti A., Penati A.// Book of abstracts. 27th National Convention of the Italian Association of the Science and Technology of Macromolecules. Naples. Italy. 2005. P. 101–108.

31. Komova N.N. // Sbornik trudov Vserossijskoj nauchnoj konferencii «Matematika, informatika, estestvoznanie v ehkonomike i obshchestve» [Proceedings of all-Russian scientific conference "Mathematics, Informatics, natural Sciences in the economy and society"] (MIESEKO–2015). Moscow. January 30, 2015. M.: MFUA, 2015. T. 1. S. 110–115.

32. Komova N.N., Zaikov G.E. // Vestnik Kazanskogo Tekhnologicheskogo Universiteta. 2015. V. 18. № 11. P. 8–14.

33. Heaney M. B. // Appl. Phys. Lett. 1996. V. 69. P. 2602–2604.

34. Tawalbeh T.M., Saq'an S., Yasin S.F., Zihlif A.M., Ragosta G. // J. Mater. Sci.: Materials In Electronics. 2005. V. 16. P. 351–354.

35. Mott N.F., Davis E.A. Electronic Process in Non-Crystalline Materials. Oxford: Glarendon Press, 1971. 438 p.

36. Di W., Zhang G. // J. Mater. Sci. 2004. V. 39. P. 695–697.

37. Tang H., Chen X., Tang A., Luo Y. // J. Appl. Polym. Sci. 1996. V. 59. P. 383–387.

38. Dafu W., Tiejun Z., Yi X.-S. // J. Appl. Polym. Sci. 2000. V. 77. P. 53–58.

39. Azulay D., Eylon M., Eshkenazi O., Toker D., Balberg M., Shimoni N., Millo O., Balberg I. // Phys. Rev.Lett. 2003. V. 90. P. 1–4.

40. Huang J.C. // Adv. Polym. Technol. 2002. V. 21. P. 299–304.

41. Foulger S.H. // J. Appl. Polym. Sci. 1999. V. 72. P. 1573–1579.

42. Hindermann-Bischoff M., Ehrburger-Dolle F. // Carbon. 2001. № 39. P. 375–382.

43. Hou Y.H., Zhang M. Q., Rong M.Z., Yu G., Zeng H.M. // J. Appl. Polym. Sci. 2002. V. 84. P. 2768–2772.

47. Tang H., Chen X., Luo Y. // Eur. Polym. J. 1997. V. 33. P. 1383–1395.

48. Zhang C., Wang P., Ma C.A., Wu G., Sumita M. // Polymer. 2006. V. 47. P. 466–478.

49. Zhang J.F., Zheng Q., Yang Y.Q., Yi X.S. // J. Appl. Polym. Sci. 2002. V. 83. P. 3112–3120.

50. Dai K., Zhang Y.-C., Tang J.-H., Ji X., Li Z.-M. // J. Appl. Polym. Sci. 2012. V. 125. P. 561–570.

51. Kirkpatrick S. // Rev. Mod. Phys. 1973. V. 45. P. 574–578.

52. Маламатов А.Х., Козлов Г.В., Микитаев М.А. Механизмы упрочнения полимерных нанокомпозитов. М.: Изд-во РХТУ им. Менделеева, 2006. 240 с.

53. Pfeifer P., Avnir D.J. // Chem. Phys. 1983. V. 79. P. 3558–3560.

54. Бобрышев А.Н., Козомазов В.Н., Бабин Л.О., Соломатов В.И. Синергетика композиционных материалов. Липецк: НПО ОРИУС, 1994. 154 с.

55. Hentschel H.G.E., Deutch J.M. // Phys. Rev. 1984. V. 29 A. № 12. P. 1609–1611.

56. Kozlov G.V., Zaikov G.E. Structure of the Polymer Amorphous State. Utrecht – Boston: Brill Academic Publishers, 2004. 465 p.

57. Энциклопедия полимеров: в 3-х т. М.: Советская энциклопедия, 1977. Т. 3. 1150 с.

58. Козлов Г.В. // Успехи физ. наук. 2015. Т. 185. № 1. С. 35–64.

59. Van Damme H., Levitz P., Bergaya F., Alcover

J.F., Gatineau L., Fripiat J.J. // J. Chem. Phys. 1986. V. 85. № 1. P. 616–625.

60. Mamonya Ye.P. // J. Micromole. Sci. Phys. 1999. V. 38. P. 615–622.

61. Kozlov G.V., Lipatov Yu.S. // Composite Interfaces. 2002. V. 9. № 6. P. 509–527.

62. Новиков В.У., Козлов Г.В. // Механика композитных материалов. 1999. № 35. С. 269–290.

63. Блайт Э.Р, Блур Д. Электрические свойства полимеров. М.: Физматлит, 2008. 373 с. (Blythe A.R., Bloor D. Electrical Properties of Polymers. Cambridge University Press, 2005. 487 р.)

64. Mai Y.W., Yu Z.Z. Polymer nanocomposites. Cambridge: Wood head Publishing Ltd., 2006. 594 p.

65. Френкель Я.И. Кинетическая теория жидкостей. М.: Наука, 1975. 592 с.

66. Слуцкер А.И., Михайлин А.И., Слуцкер И.А. // Успехи физ. наук. 1994. Т. 164. № 4. С. 357–366.

67. Бартенев Г.М., Бартенева А.Г. Релаксационные свойства полимеров. М.: Химия, 1992. 384 с. 44. Huang S.J., Lee J.K., Ha C.S. // Colloid. Polym. Sci. 2004. V. 282. P. 575–586.

45. Park J.S., Kang P.H., Nho Y.C., Suh D.H. // J. Appl. Polym. Sci. 2003. V. 89. P. 2316–2322.

46. Tang H., Chen X., Luo Y. // Eur. Polym. J. 1996. V. 32. P. 963–971.

47. Tang H., Chen X., Luo Y. // Eur. Polym. J. 1997. V. 33. P. 1383–1395.

48. Zhang C., Wang P., Ma C.A., Wu G., Sumita M. // Polymer. 2006. V. 47. P. 466–478.

49. Zhang J.F., Zheng Q., Yang Y.Q., Yi X.S. // J. Appl. Polym. Sci. 2002. V. 83. P. 3112–3120.

50. Dai K., Zhang Y.-C., Tang J.-H., Ji X., Li Z.-M. // J. Appl. Polym. Sci. 2012. V. 125. P. 561–570.

51. Kirkpatrick S. // Rev. Mod. Phys. 1973. V. 45. P. 574–578.

52. Malamatov A.Kh., Kozlov G.V., Mikitaev M.A. Mekhanizmy uprochneniya polimernykh nanokompozitov (Mechanisms of hardening of polymeric nanocomposites). M.: Izd-vo MUCTR, 2006. 240 p.

53. Pfeifer P., Avnir D.J. // Chem. Phys. 1983. V. 79. P. 3558–3560.

54. Bobryshev A.N., Kozomazov V.N., Babin L.O., Solomatov V.I. Sinergetika kompozicionnykh materialov (Synergy composites). Lipeck: NPO ORIUS, 1994. 154 p.

55. Hentschel H.G.E., Deutch J.M. // Phys. Rev. 1984. V. 29 A. № 12. P. 1609–1611.

56. Kozlov G.V., Zaikov G.E. Structure of the Polymer Amorphous State. Utrecht – Boston: Brill Academic Publishers, 2004. 465 p.

57. Ehnciklopediya polimerov: in 3-d Vol. M.: Sovetskaya ehnciklopediya, 1977. V. 3.1150 p.

58. Kozlov G.V. // Physics-Uspekhi. 2015. V. 185. № 1. P. 35–64.

59. Van Damme H., Levitz P., Bergaya F., Alcover J.F., Gatineau L., Fripiat J.J. // J. Chem. Phys. 1986. V. 85. № 1. P. 616–625.

60. Mamonya Ye.P. // J. Micromole. Sci. Phys. 1999. V. 38. P. 615–622.

61. Kozlov G.V., Lipatov Yu.S. // Composite Interfaces. 2002. V. 9. № 6. P. 509–527.

62. Novikov V.U., Kozlov G.V. // Mekhanika kompozitsionnykh materialov i konstruktsi. 1999. № 35. P. 269–290.

63. Blajt Eh.R, Blur D. Ehlektricheskie svojstva polimerov (Electrical properties of polymers). M.: Fizmatlit, 2008. 373 p. (Blythe A.R., Bloor D. Electrical Properties of Polymers. Cambridge University Press, 2005. 487 p.)

64. Mai Y.W., Yu Z.Z. Polymer nanocomposites. Cambridge: Wood head Publishing Ltd., 2006. 594 p.

65. Frenkel' Ya.I. Kineticheskaya teoriya zhidkostej (Kinetic theory of liquids). M.: Nauka, 1975. 592 p.

66. Slucker A.I., Mikhajlin A.I., Slucker I.A. // Physics-Uspekhi. 1994. V. 164. № 4. P. 357–366.

67. Bartenev G.M., Barteneva A.G. Relaksacionnye svojstva polimerov (Relaxation properties of polymers). M.: Khimiya, 1992. 384 p.

УДК 541.515; 547.413; 544.175

ДИНАМИКА ЗАТОРМОЖЕННОГО СГ₃-РОТОРА В АНИОН-РАДИКАЛЕ 2,5-БИС(ТРИФТОРМЕТИЛ)НИТРОБЕНЗОЛА В БЕЗВОДНОМ ДМФА. ВАРИАНТ ТЕМПЕРАТУРНО-АКТИВАЦИОННОЙ ТЕОРИИ ОБРАТИМЫХ ТРАНСФОРМАЦИЙ СТС-СПЕКТРА ЭПР

Е.А. Поленов, профессор, П.В. Мельников[@], доцент

Московский технологический университет (Институт тонких химических технологий), кафедра физической химии им. Я.К. Сыркина, Москва,119571 Россия [®]Автор для переписки, e-mail: melnikovsoft@mail.ru

Исследована температурная зависимость спектра ЭПР анион-радикала 2,5-бис(трифторметил)нитробензола в безводном ДМФА. Динамическая модуляция СТС-спектра вызвана заторможенным внутренним движением CF₃-группы в орто-положении к NO₂-группе. Для объяснения наблюдаемых температурно-зависимых трансформаций взамен традиционного спектрально-кинетического представления комплексной спектральной плотности предложено оригинальное температурно-активационное. С его помощью создана единая феноменологическая модель, позволяющая реконструировать спектральный контур на всем температурном интервале. Найдены константы ИСТВ и вклады в ширины спектральных линий. Энергия активации заторможенного вращения CF₃-группы экстремальна и составляет 37 кДж/моль.

Ключевые слова: анион-радикал, реконструкция спектров, динамическая модуляция, спектральная плотность.

DYNAMICS OF HINDERED CF₃-ROTOR IN 2,5-BIS(TRIFLUOROMETHYL)-NITROBENZENE RADICAL-ANION IN ANHYDROUS DMF. A TEMPERATURE-ACTIVATION THEORY OF REVERSIBLE HFS TRANSFORMATIONS OF EPR SPECTRUM

E.A. Polenov, P.V. Melnikov^a

Moscow Technological University (Institute of Fine Chemical Technologies), Moscow, 119571 Russia @Corresponding author e-mail: melnikovsoft@mail.ru

The temperature dependence of EPR spectrum of 2,5-bis(trifluoromethyl)nitrobenzene radical anion in anhydrous DMF was investigated. Internal dynamics of hindered rotation of the CF₃-group in ortho-position to NO₂-group causes HFS modulation. The spectrum changes are reversible and temperature-dependent. An original temperature-activation representation of complex spectral density was proposed instead of the traditional spectral-kinetics representation to explain the observed transformation. The change resulted in a new convenient phenomenological reconstruction model, which allowed simulating the spectra in the whole temperature range. Splitting constants and contributions to the spectral widths of the spectral lines were found. The activation energy of the CF₃-group hindered rotation is significant and amounts to 37 kJ/mol.

Keywords: radical-anion, spectra simulation, dynamic modulation, spectral density.

Введение

Температурно-обратимые трансформации спектра ЭПР свободного радикала (СР) представляют практически единственный источник экспериментальной информации о его низкочастотных (~10⁶–10⁸ с⁻¹) внутренних движениях.

Благодаря особенностям стереоспецифических сверхтонких взаимодействий (СТВ) в π -радикалах, содержащих фторалкильные заместители, анион-радикалы (АР) являются оптимальными объектами для исследования температурно-зависимой сверхтонкой структуры (СТС), поскольку наблюдаемые константы СТВ являются наибольшими из возможных в зарядовой триаде [1, 2].

Ранее нами были исследованы спектры анион-радикалов орто-нитробензотрифторида 2-CF₃-С₆Н₄-NO₂ • (АР I) в N,N'-диметилформамиде (ДМФА) и ацетонитриле [3, 4] и 2,5-бис(трифторметил)нитробензола 2,5-(CF₃)₂-C₆H₃-NO₂ • (AP II) в ацетонитриле [5]. У обоих АР наблюдается сильная динамическая модуляция (ДМ) СТС-спектра ЭПР, вызванная связанными заторможенными торсионно-деформационными движениями CF₃- и NO₂групп с экстремальным барьером активации (~34.7 кДж/моль) в апротонных растворителях. Обратимо трансформирующийся спектральный контур сохраняет очень высокую характеристичность при сканировании температуры. От АР I его аналог АР II отличается лишь второй CF₃-группой, свободно вращающейся в мета-положении и представленной в спектре ЭПР биномиальным квартетом с малой константой расщепления.

В жидкой смеси ДМФА–вода у АР I мы наблюдали зависимость спектрально-кинетического режима и барьеров внутреннего заторможенного вращения CF₃-ротора и ротационной диффузии от состава смешанного растворителя. Благодаря СТС, сохраняющей высокую характеристичность в смесях, АР проявил свойства эффективного спинового зонда, позволив обнаружить признаки стехиометрического структурирования у смешанной сольватной клетки [6].

Результаты работ [3, 4, 6] позволили исправить ряд принципиальных ошибок, допущенных ранее исследователями при интерпретации спектров ЭПР АР I [7, 8], причиной которых были несовершенство прежней приборной базы, отсутствие теории СТВ, малый объем полученной первичной информации и отсутствие планового эксперимента с последовательным сканированием температуры. Вид СТС не согласуется с гипотезой об эквивалентности ядер ¹⁹F, и ее параметры, приводимые в работах [7, 8], без выяснения режима динамической модуляции не обоснованы, включая даже саму константу фторного расщепления.

В настоящей работе изучена обратимая транс-

формация спектра ЭПР АР II в ДМФА, а также с участием ранее полученных данных предложен вариант теории обратимых трансформаций СТС, позволяющий построить единую феноменологическую модель для реконструкции спектрального контура во всем экспериментально достижимом диапазоне температурно-обратимой динамической трансформации спектрального контура, моделируемого суперпозицией лоренцевых резонансных линий.

Экспериментальная часть

ДМФА марки «осч» хранился в склянке БПК (с двумя шлифами) над молекулярными ситами с порами 3 Å и перегонялся под вакуумом непосредственно перед измерениями.

2,5-Бис(трифторметил)нитробензол очищался перед измерениями методом вакуумной дистилляции. Его раствор в безводном ДМФА подвергался нескольким циклам процедур дегазации под вакуумом 10⁻³ торр, и ячейка с готовым анаэробным раствором заполнялась спектрально чистым инертным газом.

AP II получали по реакции одноэлектронного переноса от *трет*-бутилата калия С₄H₀OK.

Запись спектров ЭПР выполнялась в диапазоне 207 < T < 290 К на модернизированном оцифрованном радиоспектрометре Х-диапазона ЭПР-В с температурной приставкой. Каждый спектр представляет числовой массив из 4096 точек, обработка проводилась в созданном нами программном комплексе [9]. Процедура подбора модели реконструкции и нахождения ее оптимальных параметров подробно описана ранее в работах [3–5]. Для реконструкции использована феноменологическая модель СТС в виде суперпозиции невырожденных лоренцевых линий отдельных резонансных переходов, построенная на основе низкотемпературной предельной формы (ПФ), в которой предусмотрены сдвиги и уширения невырожденных компонент фторного ферми-контактного мультиплета (ФКМ) СТС в процессе температурного сканирования.

Примеры зарегистрированных спектров ЭПР (слева) и их реконструкции (справа) представлены на рис. 1. В модели СТС учтены дипольное уширение компонент азотного триплета и обменное уширение компонент фторного мультиплета СГ₃-группы в *орто*-положении. Рассчитанные параметры СТС приведены в таблице.

Результаты и их обсуждение

Модельные контуры СТС находятся в очень хорошем соответствии с экспериментальными. Природа минимальных отличий приборная и связана с очень малым запаздыванием регистрации численного массива, образующего контур поглощения, относительно скорости его сканирования.



Рис. 1. Примеры спектров ЭПР АР 2,5-(СГ₃)₂-С₆H₃-NO₂ (слева) и их реконструкции (справа) в безводном ДМФА.

Качественная картина температурно-зависимых трансформаций спектров ЭПР АР II подобна ранее установленной нами для АР I [3], поскольку порождается общим структурным фрагментом. Первый, основной, механизм связан с торсионным движением CF₃-ротора, соседнего с нитрогруппой, и проявляется в сдвигах и уширении шести из восьми компонент фторного ФКМ [4]. Второй механизм температурных изменений СТС, как и в растворах АР всех нитроаренов, вызван ротационной диффузией и проявляется в асимметричной деформации линий азотного триплета ¹⁴N. Для его описания вполне достаточной оказалась простейшая модель сферической ротационной диффузии.

Интерпретация СТС, как правило, связана с круговой частотой ω и временем корреляции т дви-

Константы сверхтонких расщеплений и динамические вклады в ширины линий (мТл)
в спектре ЭПР АР II при различных температурах

Т, К	aF1	a F2	a F3	aN	$a\mathbf{H}_{p}$	$a\mathbf{H}_{_{0}}$	$a\mathbf{H}_{_{\mathbf{M}}}$	aF _M -CF ₃	Γ	$\frac{WN_{(+1)}}{\cdot 10^3}$	$\frac{WN_{(-1)}}{\cdot 10^3}$	jF(mi) ·10 ³
290.0	1.4359	1.4359	0.1831	0.6267	0.4933	0.2723	0.1412	0.0674	0.0345	1.0	1.7	64.7
282.3	1.4528	1.4528	0.1528	0.6294	0.4918	0.2740	0.1405	0.0692	0.0354	-0.1	1.1	44.2
278.2	1.4670	1.4670	0.1212	0.6295	0.4932	0.2756	0.1402	0.0693	0.0301	0.5	1.9	22.3
273.9	1.4713	1.4713	0.1158	0.6333	0.4948	0.2775	0.1394	0.0705	0.0293	0.1	1.9	15.8
273.9*	1.4723	1.4723	0.1092	0.6345	0.4935	0.2781	0.1381	0.0728	0.0317	-1.6	-0.7	11.6
267.5	1.4729	1.4729	0.1110	0.6341	0.4948	0.2780	0.1380	0.0728	0.0298	-1.1	1.3	11.8
263.4	1.4747	1.4747	0.1083	0.6357	0.4936	0.2790	0.1372	0.0735	0.0301	-2.4	0.4	6.7
259.4	1.4766	1.4766	0.1072	0.6364	0.4938	0.2793	0.1365	0.0734	0.0304	-2.2	0.9	3.9
255.6	1.4781	1.4781	0.1065	0.6373	0.4936	0.2803	0.1367	0.0742	0.0309	-2.4	1.0	1.5
251.9	1.4783	1.4783	0.1046	0.6381	0.4935	0.2809	0.1365	0.0763	0.0312	-2.5	1.6	0.8
247.7	1.4778	1.4778	0.1030	0.6387	0.4923	0.2812	0.1364	0.0770	0.0326	-2.9	1.7	0.6
237.7	1.4776	1.4776	0.1015	0.6393	0.4917	0.2816	0.1367	0.0779	0.0309	-2.5	3.1	-0.5
233.5	1.4783	1.4783	0.1009	0.6395	0.4920	0.2821	0.1366	0.0786	0.0319	-2.5	3.8	-0.4
230.2	1.4803	1.4803	0.1002	0.6405	0.4931	0.2829	0.1364	0.0791	0.0343	-3.6	3.5	-0.3
226.5	1.4805	1.4805	0.0983	0.6419	0.4907	0.2831	0.1363	0.0798	0.0330	-2.3	6.2	-0.3
220.7	1.4822	1.4822	0.0973	0.6435	0.4914	0.2836	0.1363	0.0806	0.0335	-1.9	7.9	0.5
216.1	1.4836	1.4836	0.0958	0.6436	0.4915	0.2844	0.1380	0.0816	0.0368	-2.8	8.4	-0.3
211.7	1.4844	1.4844	0.0967	0.6430	0.4917	0.2848	0.1356	0.0823	0.0438	-5.1	7.1	0.0
207.2	1.4828	1.4828	0.0923	0.6442	0.4881	0.2850	0.1390	0.0839	0.0484	-1.8	13.8	0.8

* После резкого подъема из области низких температур (проверка воспроизводимости - обратимости).

жения, играющих роль спектрально-кинетической (СК) пары аргументов в спектральном отображении упрощенной кинетической модели динамики стационарного случайного процесса. Роль температуры в организации физико-химического лабораторного эксперимента центральная, но она вводится через активационное уравнение Аррениуса в составе времени корреляции т и оказывается неявной переменной. В итоге аналитическое представление данных спектральных измерений подменяется температурными корреляциями. Эта ситуация неуместна и подлежит коррекции.

ДМ ферми-контактной СТС проявляется в уширении и сдвигах резонансных линий мультиплета от ядер подвижной группы химически эквивалентных атомов (ГХЭА). Это один из ярких механизмов температурных изменений спектра ЭПР свободного радикала в растворе. На границах идеального (в целом не достижимого) интервала температур мультиплет от ядер ГХЭА, и спектр в целом, принимают одну из ПФ. Равновесная (Е) ПФ отвечает «статической» ориентации ядер и предельно длинному времени корреляции движения ($\omega \tau >>1$). Динамическая ПФ (**R**) возникает при достижении сверхбыстрого движения при $\omega \tau <<1$. Изменения условий возмущают ПФ, и возникает цепь динамических фаз (ДФ). Мысленный эксперимент позволяет выделить основные ДФ, порождаемые встречными тепловыми возмущениями обеих ПФ.

На низкотемпературном фланге цепи представлены ПФ Е и затем ДФ медленного (S – slow) движения. На высокотемпературном фланге ПФ R и ДФ быстрого (F – fast) движения (в ЯМР-«обмене»), так что мультиплет на флангах меняется в виде (E \leftrightarrow S) либо (F \leftrightarrow R), и эти схемы неизменны до переходного (I) диапазона (ω τ~1). В центре интервала сдвигающиеся линии максимально уширены, а весь в целом он разделяется на диапазоны в виде E \leftrightarrow S \leftrightarrow I \leftrightarrow F \leftrightarrow R, и по необходимости его можно описать с любой степенью детализации. К примеру, возникает фрагмент ... \leftrightarrow (S)I \leftrightarrow I \leftrightarrow I(F) \leftrightarrow ... около центра цепи фаз, и детализованная цепь фаз ДМ (ФДМ) примет вид:

$$\mathbf{E} \leftrightarrow \mathbf{S} \leftrightarrow (\mathbf{S}) \mathbf{I} \leftrightarrow \mathbf{I} \leftrightarrow \mathbf{I} (\mathbf{F}) \leftrightarrow \mathbf{F} \leftrightarrow \mathbf{R}, \tag{1}$$

выделяя все характерные трансформы СТС в виде Φ ДМ. В диапазонах **Е** \leftrightarrow **S** и **F** \leftrightarrow **R** эффективны упрощенные схемы реконструкции СТС на основе возмущенных ПФ, но в области I они уже неадекватны. Для большинства углеводородных радикалов предельных схем достаточно, но для фторорганических систем желательно дополнить теорию.

Выполним переход к температурно-активационному (ТА) представлению параметров СТС, используя минимум симметризующих преобразований действительной $j(\omega \tau)$ и мнимой $k(\omega \tau)$ компонент комплексной спектральной плотности (КСП), в которых безразмерное произведение резонансной круговой частоты ω и времени корреляции τ принято в качестве единого спектрально-кинетического аргумента Y:

$$Y = \omega \tau. \tag{2}$$

$$j(Y) = (g_0/\omega) \cdot Y/[1+Y^2],$$
(3)

$$2j_0 = g_0/\omega, \tag{4}$$

$$k(Y) = Y \cdot j(Y). \tag{5}$$

Примем во внимание активационное уравнение Аррениуса для времени корреляции:

$$\tau = \tau_{\alpha} \cdot \exp(E \cdot T^{1}), \tag{6}$$

запишем:

$$Y = (\omega \tau_{\alpha}) \cdot \exp(E \cdot T^{\prime}). \tag{7}$$

Введем безразмерную подстановку:

$$\omega \tau_{\infty} = \exp(-E \cdot T_0^{-1}). \tag{8}$$

Представим обратную температуру суммой:

$$T^{1} = \theta + \theta_{0}, \tag{9}$$

выделяя точку отсчета температурного аргумента $\theta_0 = T_0^{-1}$, и выражение (2) превращается в равенство (10), обеспечивая замену аргументов посредством подстановки:

$$Y = \omega \tau = \exp(E \cdot \theta). \tag{10}$$

Выражения (3) и (5) приобрели компактную форму на основе гиперболических функций:

$$j(Y) = 2j_{\theta} \cdot Y^{t} Y \cdot (Y^{-1} + Y)^{-1} = j_{\theta} \cdot ch(E \cdot \theta)^{-1},$$
(11)

$$k(E \cdot \theta) = j_0 \theta \exp(E \cdot \theta) \cdot \operatorname{ch}(E \cdot \theta)^{-1} = j_0 \cdot [1 + \operatorname{th}(E \cdot \theta)].$$
(12)

Мнимую компоненту комплексной спектральной плотности (12), содержащую два слагаемых, целесообразно представить скалярным произведением пары двухкомпонентных векторов:

$$\mathbf{E} = \{1, 1\},\$$
$$\mathbf{T} = \{1, \text{th}(E \cdot \theta)\},\tag{13}$$

 $k(E \cdot \theta) = j_0 \cdot (\mathbf{E} \cdot \mathbf{T}) = j_0 \cdot (\{1, 1\} \cdot \{1, \text{th}(E \cdot \theta)\}).$

В дальнейшем простая замена единичного вектора Е масштабно-калибровочным вектором А приводит к температурной функции констант расщепления (34), теоретически последовательно выводимой на основе стационарной кинетики активационного обеспечения теплового подержания равновесия.

Логарифм действительной компоненты спектральной плотности (11) образует иллюстрацию температурных изменений спектральной плотности. Асимптоты его флангов – два бесконечно расходящихся луча (рис. 2) (для λ =0), и предельные абсолютные значения их угловых коэффициентов равны энергии активации:

$$\lim_{\theta \to \pm \infty} d(\ln j(E \times \theta)) / d\theta = \pm E .$$
 (14)

Однако, в спектре ЭПР АР II в ДМФА уже при 250 К ярко выражено полное торможение CF_3 -ротора, соседнего с NO_2 -группой, порождающее плато в подножии кривой $\ln j_F$ (T⁻¹) (рис. 3), ранее не наблюдавшееся у АР I. Эффект легко имитировать с помощью малого возмущения λ .

Обозначим возмущенную функцию действительной спектральной плотности *j*₁(θ):

$$j_{1}(\theta) = \operatorname{ch}^{-1}(E \cdot \theta) + \lambda \tag{15}$$

и сравним логарифмы:

$$\ln j_0(\theta) = \ln[\operatorname{ch}^{-1}(E \cdot \theta)], \tag{16}$$

$$\ln j_1(\theta) = \ln[\operatorname{ch}^{-1}(E \cdot \theta) + \lambda].$$
(17)

Отсюда получается асимптотический предел возмущенной спектральной плотности на низкотемпературном фланге, равный:

$$\lim_{\theta \to +\infty} \ln j_1(\theta) = \ln \lambda.$$
(18)

Компенсируя возмущение, вычтем (18) из (17) и получим выражения $\ln j_2(\theta)$ и $j_2(\theta)$, эквивалентные $\ln j_1(\theta)$ и $j_1(\theta)$, но смещенные на графике вдоль оси ординат:

$$\ln j_2(\theta) = \ln[\operatorname{ch}^{-1}(E \cdot \theta) + \lambda] - \ln \lambda; \tag{19}$$

$$j_{2}(\theta) = \lambda^{-1} \mathrm{ch}^{-1}(E \cdot \theta) + 1.$$
(20)

Модельные кривые ln *j* и ln *j*₁ для разных значений $\lambda \cdot 10^4 = 0, 1, 2, ... 8$ приведены на рис. 2. В диапазоне **F** \leftrightarrow **I** \leftrightarrow **S** они не отличимы, но в регионе **S** \leftrightarrow **E** возникают отличия, и кривая ln*j*₁(θ) приобретает вид «хоккейной клюшки», с подножием, чувствительным к параметру λ (рис. 2), что позволяет выделить точку перехода в «статический» регион **E**, природа которого может быть различной. Функции



Рис. 2. Моделирование действительной компоненты комплексной спектральной плотности *j* (уширения) при возмущении малым параметром λ и области динамической модуляции.

(15) и (20) более реалистичны, чем привычная (11), но являясь наглядной иллюстрацией классификации спектрально-кинетических диапазонов (1) температурного интервала, они ограничены условиями эксперимента. При $\theta>0$ (низкие температуры) граница диапазона – точка замерзания раствора, при $\theta<0$ (высокие температуры) возникает кинетический предел, если исследуемая радикальная частица утрачивает стабильность. Более дальний, неизбежный термодинамический предел совпадает с точкой кипения раствора.

В исследованной серии спектров ЭПР АР II наблюдается переход от ПФ Е к ДФ S, но при повышении температуры не удается достичь точки бифуркации ($\omega\tau\sim1$) в центре переходного (I) спектрально-кинетического диапазона (рис. 3). Предсказываемый ход дальнейших трансформаций компонент спектральной плотности показан пунктирной линией.



Рис. 3. Температурные зависимости констант ИСТВ и уширения центральных компонент мультиплета СF,-группы в *орто*-положении.

Приведем теоретический вывод формулы (13) из активационных соображений кинетики. Температурно-обратимым спектральным превращением $E \leftrightarrow R$ отображается тепловой процесс, поддерживающий термодинамическое равновесие. Представим его суперпозицией встречных процессов активации (а) и дезактивации (д), т.е. $(E \rightarrow)_a$ и $(..... \leftarrow R)_{a}$. Такая тепловая схема легко моделируется с помощью стационарной двусторонней кинетики. Символами (E, R) обозначены мольные количества взаимно-превращающихся ПФ $E \leftrightarrow R$. Составим баланс скоростей с учетом констант скоростей активации и дезактивации (\vec{k} , \vec{k}).

Введем переменную времени *t* и представим скорости взаимно обратных процессов активации и дезактивации системой из двух кинетических уравнений:

$$\left(\frac{dE}{dt} = -\vec{k}E + \vec{k}R, \\ \frac{dR}{dt} = -\vec{k}R + \vec{k}E. \right)$$
(21)

Из их линейных комбинаций следуют простые и выразительные результаты:

$$\begin{cases} \frac{d(E+R)}{dt} = -(\vec{k} - \vec{k})(E+R),\\ \frac{d(E-R)}{dt} = -(\vec{k} + \vec{k})(E-R) \end{cases}$$
(22)

Мольные количества связаны материальным балансом, т.е.

$$(E+R) = const, \tag{23}$$

из которого следует первое условие стационарности динамической системы

$$(\dot{E} + \dot{R}) = 0$$
. (24)

Наблюдаемый контур СТС остается неизменным в процессе измерения, а потому возникает второе условие стационарности – уже для разности скоростей, т.е.

$$(\dot{E} - \dot{R}) = 0$$
. (25)

Решение системы (22) сводится к алгебраическому разделению концентрационных и активационных переменных:

$$\begin{cases} +(\vec{k}-\vec{k})(E+R) + (\vec{k}+\vec{k})(E-R) = 0, \\ -(\vec{k}-\vec{k})(E+R) + (\vec{k}+\vec{k})(E-R) = 0. \end{cases}$$
(26)

Из уравнений (26) следует связь текущих мольных долей двух ПФ от констант скоростей:

$$\frac{(E-R)}{(E+R)} = x_E - x_R = \mp \frac{(\vec{k} - \vec{k})}{(\vec{k} + \vec{k})} .$$

$$(27)$$
Дальнейшие преобразования лишь уточняют полученную картину.

Константа скорости есть величина, обратная времени корреляции:

$$\begin{cases} \vec{\tau} = \vec{\tau}_{\infty} \exp(\vec{\epsilon}T^{-1}) = (\vec{k})^{-1}, \\ \vec{\tau} = \vec{\tau}_{\infty} \exp(\vec{\epsilon}T^{-1}) = (\vec{k})^{-1}. \end{cases}$$
(28)

Заменим T^1 , используя (9), а в двух активационных уравнениях (28) положим равными предэкспонентные множители и модули энергий активации, но их знаки различными. Благодаря этому безразмерное отношение разности и суммы констант скоростей в формуле (27) подстановкой (10) преобразуется в анти-симметризованную функцию в виде гиперболического тангенса:

$$-\frac{(\vec{k}-\vec{k})}{(\vec{k}+\vec{k})} = \frac{\exp(+\epsilon\theta) - \exp(-\epsilon\theta)}{\exp(+\epsilon\theta) + \exp(-\epsilon\theta)} = \text{th}(\epsilon\theta).$$
(29)

Мольные доли ПФ связаны с константами скоростей прямой и обратной стадий, и потому также выражаются через гиперболический тангенс:

$$\begin{cases} x_E + x_R = 1, \\ x_E - x_R = \mp \operatorname{th}(\varepsilon \theta). \end{cases}$$
(30)

Далее получаем:

$$\begin{cases} x_E = \frac{1}{2} [1 \pm \text{th}(\epsilon \theta)], \\ x_R = \frac{1}{2} [1 \mp \text{th}(\epsilon \theta)]. \end{cases}$$
(31)

Знак перед дробью в формулах (31) зависит от того, какая из равновесных констант расщепления изменяется до единого равновесного значения (см. рис. 3).

Текущее значение изотермической константы расщепления a(T) формируется как среднее значение, которое выразим, прибегая к двухкомпонентным векторам $\{x_E, x_R\}$ и $\{a_E, a_R\}$, компонентами которых являются мольные доли и константы расщеплений ПФ Е и **R**. Образуем из них скалярное произведение:

$$a(\theta) = (\{x_E, x_R\} \bullet \{a_E, a_R\}) = x_E \bullet a_E + x_R \bullet a_R, \qquad (32)$$

представляющее собою искомую температурную зависимость констант расщеплений. Из них каждая изменяется от своего равновесного значения a_E до общего предела a_R . Окончательно получаем:

$$a(\theta) = \frac{1}{2} \left[(a_E + a_R) \pm (a_E - a_R) \operatorname{th}(\varepsilon \theta) \right].$$
(33)

Легко видеть, что формула (33) представляет собою скалярное произведение пары двухкомпонентных векторов аналогично (13):

$$a(\theta) = (\mathbf{A} \cdot \mathbf{T}),$$

$$\mathbf{A} = \left\{\frac{1}{2}(a_E + a_R), \frac{1}{2}(a_E - a_R)\right\},$$
(34)

 $\mathbf{T} = \{1, \operatorname{th}(\varepsilon \theta)\}.$

А-Вектор составлен из полусуммы и полуразности теоретически предписанных предельных значений константы расщеплений в идеальном температурном диапазоне ее изменения в равновесном тепловом процессе $\mathbf{E} \leftrightarrow \mathbf{R}$. Т-Вектор составлен из слагаемых мнимой компоненты комплексной спектральной плотности.

Таким образом, независимый активационный анализ превращения $E \leftrightarrow R$ подтверждает ключевую подстановку (8), кажущуюся и необычной, и даже экстравагантной.

Заключение

Впервые в явном аналитическом виде выведены температурные функции обеих компонент комплексной спектральной плотности и наблюдаемых констант изотропного сверхтонкого расщепления в динамически модулируемом мультиплете.

В целом, по сравнению с теорией микромеханических моделей релаксации, гиперболическая «тригонометрия» температурно-активационного представления допускает несложный учет реальных факторов и искажений через полуэмпирические модификации [(15) и (20)] идеализированных функций (11).

Показано, что эти функции хорошо согласуются с экспериментальными данными, позволяя из уширения и констант расщеплений вычислить согласованные активационные параметры.

Найденный барьер активации заторможенного внутреннего движения AP II достигает экстремальной величины 37 кДж/моль, превышая значение у AP I [3]. Одной из вероятных причин может быть частичная синхронизация в AP II торсионных движений обоих CF₃-роторов, приводящая к увеличению их общего момента инерции и к повышению энергии активации. Это вызывает при низких температурах полное торможение CF₃-ротора в *орто*-положении, и равновесная ПФ E достигается уже при 250 K, т.е. на 50 K выше, чем у AP I [3]. Энергия активации броуновской ротационной диффузии у AP I и II не отличается, составляя 14.6 и 14.8 кДж/моль, соответственно.

Список литературы:

1. Поленов Е.А., Боженко К.В., Шундрин Л.А., Смекалкин Д.М. // Изв. АН. Сер. физ. 2004. Т. 68. № 7. С. 1066–1069.

2. Смекалкин Д.М., Новосадов Б.К., Поленов Е.А. // Вестник МИТХТ. 2007. Т. 2. № 5. С. 21–27.

3. Поленов Б.А., Шундрин Л.А., Мельников П.В., Боженко К.В. // Изв. АН. Сер. физ. 2006. Т. 70. № 8. С. 1112–1115.

4. Поленов Е.А., Шундрин Л.А., Мельников П.В. // Изв. АН. Сер. хим. 2006. № 6. С. 926–931.

5. Поленов Е.А., Шундрин Л.А., Мельников П.В., Платонов Д.В. // Журн. структ. химии. 2007. Т. 48. № 2. С. 251–258.

6. Шундрин Л.А., Мельников П.В., Поленов Е.А. // Журн. структ. химии. 2009. Т. 50. № 6. С. 1121–1131.

7. Janzen E.G., Gerlock J.L. // J. Am. Chem. Soc. 1967. V. 89. № 19. P. 4902–4910.

8. Rogers J.W., Watson W.H. // J. Phys. Chem. 1968. V. 72. № 1. P. 68–74.

9. Мельников П.В., Поленов Е.А. Анализатор спектров. Реконструкция: Государственная регистрация программы для ЭВМ № 2014610483. Дата 10.01.2014 г.

References:

1. Polenov E.A., Bozhenko K.V., Shundrin L.A., Smekalkin D.M. // Bull. Rus. Acad. Sci.: Physics. 2004. V. 68. № 7. P. 1206.

2. Smekalkin D.M., Novosadov B.K., Polenov E.A. // Vestnik MITKHT. 2007. V. 2. № 5. P. 21–27. (in Russ.)

3. Polenov E.A., Melnikov P.V., Shundrin L.A., Bozhenko K.V. // Bull. Rus. Acad. Sci.: Physics. 2006. V. 70. № 8. P. 1268–1273.

4. Polenov E.A., Shundrin L.A., Melnikov P.V. // Rus. Chem. Bull. 2006. V. 55. № 6. P. 961–967.

5. Polenov E.A., Melnikov P.V., Platonov D.V., Shundrin L.A. // J. Struct. Chem. 2007. V. 48. № 2. P. 245–252.

6. Shundrin L.A., Melnikov P.V., Polenov E.A. // J. Struct. Chem. 2010. V. 50. № 6. P. 1071–1081.

7. Janzen E.G., Gerlock J.L // J. Am. Chem. Soc. 1967. V. 89. № 19. P. 4902–4910.

8. Rogers J.W., Watson W.H. // J. Phys. Chem. 1968. V. 72. № 1. P. 68–74.

9. Melnikov P.V., Polenov E.A. Analizator spektrov. Rekonstrukcija: Gosudarstvennaja registracija programmy dlja JeVM [Spectra analyzer. Reconstruction. State registration of the computer program] № 2014610483. Date 10.01.2014. (in Russ.) ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ –

УДК: 66.011, 658.588.5

НАДЕЖНОСТЬ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ СИСТЕМ

Н.Н. Прохоренко, доцент, К.О. Гончарук[®], аспирант

Московский технологический университет (Институт тонких химических технологий), кафедра процессов и аппаратов химической технологии им. Н.И. Гельперина, Москва, 119571 Россия

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

В промышленности наблюдается неприятное явление, заключающееся в том, что значительная часть ВВП теряется из-за внезапных остановок и последующих долгих простоев производящих промышленных систем. Анализ причин данного явления позволил сформировать концепцию решения проблемы и предложить метод исследования надежности (работоспособности) химико-технологических систем (XTC). В данной статье доказывается необходимость применения инструментария анализа технологической надежности на этапе до проектирования производства для оценки потенциальной работоспособности технологии и исключения значительных расходов ресурсов на запуски и остановки.

Ключевые слова: надежность, работоспособность, ХТС, пуско-наладочные работы, внезапные остановки, вероятность простых и сложных событий.

TECHNOLOGICAL RELIABILITY OF CHEMICAL ENGINEERING SYSTEMS

N.N. Prokhorenko, K.O. Goncharuk^a

Moscow Technological University (Institute of Fine Chemical Technologies), Moscow, 119571 Russia @Corresponding author, e-mail: goncharuk.kirill@gmail.com

A significant part of the gross domestic product is lost because of hitches followed by long downtime periods in industrial systems. This is a common problem in the industry of developed nations. Analysis of causes of this phenomenon allows developing a conception of solving this problem and suggesting a method of studying the reliability (working capacity) of chemical-engineering systems (CES). In this article we prove the need for technological reliability analysis tools in prefeasibility study to estimate the potential working capacity of the technology and to avoid the large costs of starts and stops.

Keywords: dependability, reliability, working capacity, chemical engineering, process engineering, hitch.

Введение

В промышленности наблюдается неприятное явление, заключающееся в потере значительной части ВВП из-за внезапных остановок и последующих долгих простоев производящих промышленных систем. Анализ причин данного явления позволил сформулировать концепцию решения проблемы и предложить метод исследования надежности (работоспособности) химико-технологических систем (XTC).

Предлагаемый метод исследования надежности XTC основан на полностью легитимных определениях понятий:

1. Системой называется совокупность взаимо-

действующих частей. Частями ХТС назовем химическую технологию, процессы и аппараты химической технологии и оборудование химических производств.

2. Надежность – работоспособность во времени [1].

3. Работоспособность – состояние объекта, при котором значения всех параметров, характеризующих способность выполнять заданные функции, соответствуют требованиям нормативно-технической и/или конструкторской документации [1].

Последнее определение требует уточнений. Под заданными функциями в химической промышленности, как правило, понимают *годовую* производительность ХТС по целевому продукту и качество этого продукта.

Соответствие параметров нормативно-технической и/или конструкторской документации означает следующее. Пусть Y_i – один из параметров, характеризующих способность XTC выполнять заданные функции. Пусть Y_{i0} – номинальное, проектное значение этого параметра, а ΔY_i – разрешенный разработчиками диапазон отклонения этого параметра от номинала. Будем считать, что Y_i соответствует требованиям нормативно-технической и/или конструкторской документации, если

$$|\mathbf{Y}_{i} - \mathbf{Y}_{i0}| < \Delta \mathbf{Y}_{i}$$

На практике ограничение на амплитуду отклонения ΔY_i бывают асимметричны: или только справа, или только слева (рис. 1). Эти параметры, т.е. с ограничением на амплитуду отклонения, далее будем называть заданными параметрами



Рис. 1. Варианты разрешенного интервала изменений заданного параметра У

Из этих определений следует, что XTC работоспособна, когда и если ВСЕ заданные параметры (Y_i) принадлежат своим разрешенным интервалам изменения (Δ Y_i). Следовательно, XTC находится в состоянии отказа, когда и если XOTЯ БЫ ОДИН заданный параметр вышел из своего разрешенного интервала изменения.

Например, пусть номинальная температура технологического газового потока на входе в слой катализатора равна 300°С (таким образом, Y_{i0} =T=300°С). Из технических условий эксплуатации катализатора получаем разрешенный интервал изменений $\Delta Y_i = \Delta T = \pm 20$ °С. Физическое обоснование такого интервала состоит в следующем: если температура технологического потока газов в слое катализатора станет больше 320°С, то произойдет разрушение носителя катализатора, производительность XTC станет нулевой, и наступит отказ XTC. Если же температура газов станет меньше 280°С, то скорость катализа существенно уменьшится, и в этом случае также произойдет отказ XTC.

Исторически надежностью раньше всех начали заниматься машиностроители. Они исследуют деструкцию и деградацию материи в условиях эксплуатации ХТС (коррозию, адгезию, абразивный износ, циклические нагрузки и старение, рост неоднородностей в материалах, изменение прочностных свойств). Здесь исследователи обслуживают конструкторов, вооруженных теорией сопротивления материалов и занимающихся только разрушением аппарата. Речь идет лишь о механической надежности.

Отметим характерную особенность этих исследований. Изучение процессов деградации и деструкции материи в условиях эксплуатации XTC дает рекомендации в характерном масштабе времени – годы. Однако практика эксплуатации многих XTC показывает, что отказы происходят чаще, когда процессы деградации и деструкции еще и не начинались. Следовательно, обнаруживается необходимость исследовать надежность в других, более малых масштабах времени.

Для одной промышленной крупнотоннажной установки пришлось создать физико-математическую модель динамики процессов. Обработка этой модели методами обобщенного анализа [2], точнее, методом теории натуральных масштабов [3], показала, что натуральные масштабы времени т# всех процессов в ХТС находятся в интервале от 10⁻³ до 10³ с. Следовательно, при ступенчатом изменении кого-то внешнего воздействия за несколько часов (10³ с) ХТС придет в новое стационарное состояние. Более быстрые процессы за время 10³ с уже завершатся. Следовательно, теория параметрической надежности должна рассматриваться именно в этом масштабе времени – часы.

Предлагаемый метод исследования надежности XTC основан на двух предпосылках. Первая – метод не рассматривает, не учитывает организационно-социальные причины отказов XTC. Вторая предпосылка – физико-химико-процессная математическая модель XTC (далее просто модель) разрабатывается в стационарном приближении (см. рис. 2).

При т<а в XTC было стационарное состояние А. При т
b реализовалось новое стационарное состояние В. Время перестройки состояния XTC b-a = (3-5)т#, где т# – максимальный по величине натуральный масштаб времени XTC. Итак, стационарность рассмотрения процессов в XTC означает рассмотрение состояний A и B и исследование заданных параметров в этих состояниях.

На самом деле, понятие стационарности XTC требует более глубокого и детального осмысления. Действительно, рассмотрим ситуацию, при которой удалось разработать адекватную модель динамики



Рис. 2. Иллюстрация смысла стационарного рассмотрения состояний XTC. В точке а произошло ступенчатое изменение внешнего воздействия; в точке b –наступление нового стационарного состояния

всей XTC с учетом автоматической системы управления (АСУТП). Применим к этой модели процедуру исследования устойчивости [4]. То есть, найдем координаты точек равновесия в фазовом пространстве (в том числе и на бесконечности), затем определим их локальную топологическую структуру. Среди всех точек равновесия могут быть грубые и негрубые состояния. Среди грубых - устойчивые и неустойчивые. Негрубые состояния имеют бифуркационный характер [5]: могут разваливаться на несколько грубых или просто исчезнуть из фазового пространства. Следовательно, получаем множественность состояний равновесия. Причем, часть из них физически не реализуется. Теоретически реализуются только грубые устойчивые состояния равновесия, причем каждое такое состояние характеризуется своим множеством начальных условий и своей траекторией пуска.

Таким образом, гипотеза о стационарном рассмотрении при построении модели ХТС имеет следующий смысл: известны координаты номинальной грубой устойчивой точки равновесия, известны начальные условия и траектория достижимости этой точки равновесия.

Концепция метода исследования работоспособности XTC

1. Система производства сырья, полупродуктов, предметов потребления в сочетании с социально-организационной системой образуют ту макросистему, внутри которой разрабатывается и будет функционировать XTC.

2. Макросистема возмущает ХТС на всех ее жизненных стадиях от разработки до демонтажа. Эти возмущения рассматриваются как поле элементарных, случайных событий.

3. Количественные параметры качества XTC (работоспособность, себестоимость, прибыль, норма прибыли, экологическая безопасность и т.д.) объявляются сложными случайными событиями над полем элементарных.

4. Химико-технологическая установка рассматривается как система. Системные свойства ее, их влияние на поведение частей, характер взаимодействия самих частей установки будем распознавать путем моделирования и численного эксперимента.

Алгоритм метода исследования надежности XTC

І блок – сбор исходной информации. Здесь под исходной минимально необходимой информацией понимаются документы: или «Исходные данные для проектирования», или «Химико-технологический регламент» и пр.

II блок – изучение регламента и установление множества заданных параметров.

Составление таблицы заданных параметров со столбцами: №№, наименование и физический смысл, обозначение в модели, размерность в СИ, номинальное значение, разрешенный интервал отклонений, ссылка на источник информации.

На практике исследования действующих и проектируемых промышленных XTC оказалось, что число заданных параметров ~10¹.

Шблок – разработка модели для каждого технологического передела и аппарата. Начинать следует с записи законов сохранения. Модель должна быть замкнутой, т.е. число уравнений в модели должно равняться числу искомых величин. Принципиальная особенность – все «выходы» из одной части ХТС делаются «входами» в следующий технологический передел или аппарат согласно технологической схеме. Выполнение этих правил делает всё множество моделей частей замкнутой моделью всей ХТС. Этим достигается необходимое условие корректности всей задачи.

IV блок – установление множества внешних воздействий. Рассматривая каждое уравнение, выделяем искомые величины (функции), остальные величины в уравнениях и образуют множество внешних воздействий.

Далее строится таблица внешних воздействий со столбцами: №№, наименование и физический смысл, обозначение в модели, размерность в СИ, номинальная величина, возможный интервал отклонений, источник информации. На практике общее число внешних воздействий имело порядок 10².

Всё множество внешних воздействий на XTC можно условно разбить на три подмножества согласно их происхождению.

Первое. Сырьевые потоки и их параметры. Номинальная величина сырьевого потока в ХТС, конечно, известна из регламента. Однако точность подачи сырья определяется точностью дозатора. Класс точности дозатора устанавливают разработчики КИПиА на основании ТЗ технологов. Для нас важно лишь то, что при пусковых работах и в период эксплуатации ХТС массовый расход сырья случаен, его среднее значение и дисперсия известны.

Одновременно случаен состав сырьевого потока и его параметры: влажность, химический состав, дисперсность, пористость и т.д.

В эту же группу внешних воздействий включаем и энергетические потоки в XTC: расход и состав природного газа, мазута, угля. Практика эксплуатации XTC богата случаями, когда в установку подают вначале тюменский газ, затем газ из Астрахани, или разные их смеси, причем зачастую никто даже не предупреждает операторов XTC об этом, а установки приходят в состояние отказа.

Точно так же изменяются параметры водяного пара, подаваемого для технологических нужд: меняется давление пара, его состояние (перегретый, насыщенный или влажный пар), температура. Аналогично обстоят дела с параметрами оборотной воды завода, где будет установлена XTC.

В эту же группу внешних воздействий включаем параметры электроснабжения XTC: скачки напряжения, частоты тока, отсутствие энергоснабжения.

Второе. Габарит. Линейные размеры, площади и объемы для тепло-массопереноса. При изготовлении оборудования на машиностроительном заводе действительные геометрические параметры отличаются от указанных в рабочей документации, в лучшем случае в пределах, определенных в нормативах и ГОСТах, в худшем значительно больше. И эти отличия являются обычными внешними воздействиями.

Существует еще одно обстоятельство, увеличивающее число внешних воздействий: для снижения капитальных затрат разработчики ХТС стараются как можно чаще использовать стандартные виды оборудования, которые серийно, а потому достаточно дешево, изготавливают машиностроительные заводы. Это стремление особенно широко реализуется для теплообменной аппаратуры. Здесь сначала рассчитывается поверхность теплообмена, удовлетворяющая требованиям химиков-технологов, а затем устанавливается стандартный теплообменник с большей ближайшей поверхностью, в «запас».

В современной XTC не менее 35-40% капита-

ловложений составляют именно теплообменники [6], причем в большинстве устанавливается завышенная поверхность теплообмена. Конечно, это возмущает параметры технологического потока, отклоняет их от номинальных значений.

Третье. Информационный шум. Неточность, неопределенность научно-исследовательской информации.

В эту подгруппу внешних воздействий следует включить, прежде всего, весь комплект маршрутов химических реакций, которые экспертно определил химик-технолог. Ясно, что при другом выборе комплекта маршрутов меняется вся основа XTC, т.е. концентрации компонентов в технологическом потоке, тепло-массовыделение, скорость превращений, теплофизические свойства и т.д. Отметим, что из опыта работы авторов не известно ни одного факта разработки однотипных XTC с разными вариантами комплекта маршрутов химических и фазовых превращений. Этот комплект один раз экспертно назначается, и далее запускается вся огромная машина разработки и создания XTC.

В третью группу внешних воздействий входит экспериментальная погрешность определения величины и зависимости констант равновесия от термодинамических параметров состояния для каждой реакции из общего комплекта маршрутов, предэкспоненты и энергии активации, если пользуются уравнением Аррениуса, а также величин энерговыделений (поглощений) в каждой реакции.

В третью группу также включаем неопределенность научной информации, которую генерируют специалисты по процессам и аппаратам химической технологии. Действительно, точность определения коэффициентов теплоотдачи при конвективном переносе в гомогенных средах оказывается не лучше 20-30%, при фазовых переходах (кипение или конденсация) не лучше 50-100%. Отсюда понятна цена расчетной поверхности теплообмена и стремление перестраховываться при выборе стандартного теплообменника. Проблема фазовых переходов для многокомпонентных систем является одной из самых сложных и мало познанных в химической технологии. При чтении монографий создается впечатление, что всё от всего зависит и всё со всем взаимодействует, однако инженерное использование теорий не приводит к добротным количественным зависимостям. Следовательно, погрешность велика и заставляет включать параметры этих зависимостей в общий список внешних воздействий.

Аналогично обстоит дело в гидравлике: точность определения местных коэффициентов сопротивления и коэффициентов трения не превышает 40%. Точность построения характеристик тяго-дутьевого и насосного оборудования в заводских условиях также невелика, а значит и их аппроксимация в виде полиномов, необходимая для разработки модели гидродинамики XTC, тоже крайне неточна.

V блок – разработка алгоритма и программы расчета на ПК каждого заданного параметра в функции от всех внешних воздействий.

VI блок – проверка адекватности модели, алгоритма расчета заданных параметров и программы на ПК. Для действующих ХТС можно утверждать адекватность в случае количественного совпадения рассчитанных на ПК и измеренных величин с точностью до КИПиА завода. Для проектируемых ХТС можно утверждать адекватность модели, если наблюдается количественное совпадение каких-то рассчитанных величин и тех же величин в регламенте.

VII блок – разработка программы расчета функционалов для комплектов случайных внешних воздействий. Проведение процедуры случайных испытаний типа Монте-Карло.

Благодаря опыту практического применения метода исследования надежности ХТС были выявлены наиболее интересные и актуальные результаты для химиков-технологов и разработчиков химико-технологических регламентов:

1. Применение метода исследования надежности к нескольким действующим или проектируемым промышленным XTC показало, что вероятность работоспособности Р_{хте} всегда была меньше 0.5 [7]. Заметим, что для любой XTC существует такая вероятность работоспособности Р_{хте}, меньше которой создание XTC экономически нецелесообразно.

2. Рассмотренный выше метод исследования надежности XTC позволяет количественно оценить качество разработки только химиков-технологов, т.е. рассчитать оценку Р_{хим}. Делается это просто алгоритмически – считая, что процессы переноса и оборудование не являются причиной отказа XTC.

Если понимать, что химики-технологи первыми приступают к созданию технологии, к разработке технологической схемы, то очевидно P_{xrc} <P_{xнм}. Учет еще заданных параметров процессной природы и специфики применяемого оборудования только уменьшат вероятность работоспособности по сравнению с P_{xим}. Этим обстоятельством показывается доминирующая роль химиков-технологов в создании надежных XTC [8].

3. В старых [9] и современных учебниках по «Общей химической технологии» [10, 11] ни разу не встречается слово надежность. Только в [12] один раз упоминается этот термин во введении. Следовательно, в среде химиков-технологов распространено заблуждение, что химическая технология не имеет никакого отношения к надежности XTC.

В 1992 году научная общественность и инженерный корпус технологов получили возможность познакомиться с книгой [13] ученых и преподавателей МИТХТ им. М.В. Ломоносова. В [13] постулируется: «Задачи создания и совершенствования производства основного органического синтеза должны решаться на основании системного подхода, базирующегося на рассмотрении изучаемого объекта во взаимосвязи с окружающими его объектами.», «...системный подход дает возможность при создании и проектировании любого производства рассматривать его как целое, когда разрабатываются и проектируются его части, а также выбрать способ соединения этих частей». Следовательно, авторы [13] декларируют, ЧТО делать, а предлагаемый нами метод исследования надежности XTC говорит, КАК делать.

В [13] авторы представили целую главу – «Системные закономерности в технологии основного органического синтеза». Последние два параграфа этой главы имеют название: «Надежность работы отдельных аппаратов и химико-технологических систем» и «Оценка работоспособности системы».

В этих параграфах авторы пользуются терминологией и методом элементного подхода [14, 15], т.е. классическим приемом расчета вероятности отказа ХТС через отказы «взаимно-независимых» частей. В монографии [7, с. 35-39] показано, что элементный подход явно не корректен по множеству причин, в числе которых невозможность поиска исходных данных для его корректного применения, а также принимаемая авторами [14-18] взаимная независимость частей отвергается законами сохранения и постулируемым авторами [13] системным подходом. Авторы [13], к сожалению, не заметили публикации в 1981 году первой статьи по данному методу исследования [19] и статьи в журнале «Теоретические основы химической технологии» в 1989 году [20] по тематике надежности ХТС.

4. На интуитивном уровне понимания соотношения экономической эффективности без учета остановок и надежности становится очевидна антагонистичность этих категорий. Более того, применение методики исследования надежности показало, что во всех исследованных случаях чем больше расчетная эффективность, тем меньше показатель надежности.

С одной стороны, создавать ненадежные установки бессмысленно, так как не будет никакой эффективности, кроме затрат ресурсов и времени. С другой стороны, производство не должно быть убыточным. Необходим какой-то компромисс. Достижение компромисса предлагает метод исследования надежности ХТС. Действительно, выше показано, что можно рассчитать оценку любого функционала от параметров ХТС. Выберем в качестве такого функционала себестоимость целевого продукта ХТС. Более того, не очень сложно в этом случае выяснить, какие внешние воздействия и какие заданные параметры более всего увеличивают себестоимость. Это позволяет посредством метода исследования надежности управлять себестоимостью продукта.

Здесь же заметим, что расчет себестоимости в современных проектных организациях не корректен, так как не учитывает затраты на ремонт после отказа ХТС и уменьшение годовой производительности продукта из-за простоев или брака. Исходя из определения [21], запишем формулу себестоимости:

СС = ВСЕ ЗАТРАТЫ / КОЛИЧЕСТВО ПРОДУКТА ЗА ГОД

Следовательно, актуальная себестоимость на этапе проектирования может быть определена только если в затраты включить стоимость аварий и простоев, а из количества продукта вычесть недополученный в результате остановок или брака продукт. Итоговая формула в этом случае:

СС=(ВСЕ ЗАТРАТЫ (расчетные)+СТОИМОСТЬ АВАРИЙ) / (КОЛИЧЕСТВО ПРОДУКТА ЗА ГОД (расчетное) – ПОТЕ-РИ ОТ АВАРИЙ)

Представленный в [3] метод улучшения надежности, основанный на представленном методе исследования, примененный к ХТС, может позволить увеличить надежность, что приведет, с одной стороны, к росту капитальных затрат, с другой стороны, произойдет уменьшение затрат на ликвидацию последствий аварийных ситуаций и уменьшатся потери продукции от аварий. Причем, чем сильнее растет показатель надежности, тем больше увеличиваются суммарные затраты (капитальные в виде амортизации, а также текущие расходы). Это значит, что вначале с увеличением надежности себестоимость будет уменьшаться за счет сокращения потерь и затрат на аварии, но в какой-то момент увеличение показателя надежности начнет приводить лишь к росту себестоимости. То есть существует минимум актуальной себестоимости, и он достижим.

Список литературы:

1. ГОСТ 27.002-93. Надежность в технике. Термины и определения. М.: Стандарт-информ, 2011. 27 с.

2. Гухман А.А., Зайцев А.А. Обобщенный анализ. М.: Факториал, 1998. 304 с.

3. Прохоренко Н.Н. Метод натуральных масштабов. Приложение к научно-исследовательским и инженерным задачам. Калуга: Изд-во Н.Ф. Бочкаревой, 2006. 186 с.

4. Андронов А.А., Леонтович Е.А., Гордон И.И., Майер А.Г. Качественная теория динамических систем второго порядка. М.: Наука, 1966. 568 с.

5. Андронов А.А., Леонтович Е.А., Гордон И.И., Майер А.Г. Теория бифуркации динамических систем на плоскости. М.: Наука, 1967. 487 с.

5. На первый взгляд, описание алгоритма метода исследования надежности ХТС кажется достаточно сложным. Действительно, практика применения метода к промышленным крупнотоннажным ХТС показывает, что процедура метода довольно трудоемка и очень наукоемка. Работники самых разных специальностей должны быть самой высокой квалификации и большой эрудиции, но главное – они должны иметь навык математической формализации своих знаний.

Выводы:

1. Необходимо различать механическую и технологическую надежность XTC. Безусловно, важность обеих колоссальна, но надежность системы в одном из этих смыслов не гарантирует надежность в другом.

2. Не так давно в научной и инженерной среде осознана необходимость расчета надежности ХТС и системного подхода к этому вопросу. К сожалению, конвенциональные методы не позволяют корректно осуществить подобный расчет. В статье приводится методика, позволяющая это сделать.

 Расчет вероятности работоспособности ХТС позволяет на предпроектной стадии заведомо обнаруживать неработоспособные технологии.

 В статье впервые показано, что для каждой XTC существует показатель надежности, ниже которого реализация XTC экономически нецелесообразна.

5. Кроме того, впервые в статье отражено наличие минимума актуальной себестоимости и возможность достичь этого минимума в соответствии с методом увеличения надежности, представленным в [3].

6. Необходимо вводить изучение технологической надежности в учебный процесс подготовки магистров, обучающихся по направлению «Химическая технология», в качестве отдельного курса.

References:

1. GOST (State Standard) 27.002-93 «Nadezhnosť v tekhnike. Terminy i opredeleniya» («Reliability in Technology Field. Terms»). M. Srandartinform, 2011. 27 p.

2. Gukhman A.A., Zaitsev A.A., Obobshchennyj analiz (Generalized Analysis). M.: Faktorial, 1998. 304 p.

3. Prokhorenko N. Metod natural'nykh masshtabov. Prilozhenie k nauchno-issledovatel'skim i inzhenernym zadacham (Natural scales method). Kaluga: N.F. Bochkarevoy Publ., 2006. 186 p.

4. Andronov A., Leontevich E., Gordon I., Mayer A. Kachestvennaya teoriya dinamicheskikh sistem vtorogo poryadka (Quantitative Theory of Second-order Dynamic Systems). M.: Nauka, 1966. 568 p.

5. Andronov A., Leontevich E., Gordon I., Mayer

6. Лесохин Е.И., Рашковский П.В. Теплообменники-конденсаторы в процессах химической технологии: моделирование, расчет, управление. Л.: Химия, 1990. 288 с.

7. Прохоренко Н.Н. Надежность химико-технологических систем. Калуга: Изд-во Н.Ф. Бочкаревой, 2010. 222 с.

8. Prokhorenko N.N. // Chemical and Petroleum Engineering. 2006. V. 42. № 9. P. 592–596.

9. Бесков В.С., Сафонов В.С. Общая химическая технология и основы промышленной экологии. М.: Химия, 1999. 469 с.

10. 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.

11. Process Understanding: For Scale-Up and Manufacture of Active Ingredients / Ed. I. Houson. Wiley-VCH, Verlag GmbH & Co. KGaA, 2011. 351 p.

12. Кутепов А.М., Бондарева Т.И. Беренгарден М.Г. Общая химическая технология. М.: ИКЦ «Академкнига», 2003. 469 с.

13. Тимофеев В.С., Серафимов Л.А. Принципы технологии основного органического и нефтехимического синтеза. М.: Химия, 1992. 452 с.

14. Кафаров В.В., Мешалкин В.П., Грун Г., Нойман В. Обеспечение и методы оптимизации надежности химических и нефтеперерабатывающих производств. М.: Химия, 1987. 272 с.

15. Кафаров В.В., Мешалкин В.П. Надежность оборудования и технологических схем химических и нефтехимических производств // Итоги науки и техники. Сер. Процессы и аппараты химической технологии. Т. 7. М.: ВИНИТИ, 1979. 130 с.

16. Gruhn G., Kafarov V.V., Meschalkin V.P., Neuman W. Zuverlassingkeit vor Chemieak – lagen, Leipzig: Veb Deutscher Verlag fur Grunds toffiudus trie, 1979.

17. Кафаров В.В., Перов В.Л., Мешалкин В.П., Игнатов В.Н. // Теор. основы хим. технологии. 1977. Т. XI. № 1. С. 3–10.

18. Кафаров В.В., Перов В.Л., Мешалкин В.П., Игнатов В.Н. // ДАН СССР. 1974. № 5.

19. Михайлов В.В., Прохоренко Н.Н., Романенко Н.Я., Черняев Ю.И. // Сб. научных трудов (Химическое машиностроение) «Оборудование технологических линий для производства минеральных удобрений и сырья для них». М.: НИИХИММАШ, 1981. С. 32–39.

20. Прохоренко Н.Н., Лекае А.В. // Теор. основы хим. технологии. 1989. Т. XXIII. С. 135–138.

21. Грищенко О.В. Анализ и диагностика финансово-хозяйственной деятельности предприятия: учебное пособие. Таганрог: Изд-во ТРТУ, 2000. 112 с. A. Teoriya bifurkacii dinamicheskikh sistem na ploskosti (Bifurcation Theory of Dynamic Systems on Plane). M: Nauka, 1967. 487 p.

6. Lesokhin E.I., Rashkovski P.V. Teploobmennikikondensatory v processakh khimicheskoj tekhnologii: modelirovanie, raschet, upravlenie (Condenser Type Heat Exchangers in Chemical Engineering Processes: Modeling, Calculation, Control). Leningrad: Khimiya, 1990. 288 p.

7. Prokhorenko N. Nadezhnost' khimikotekhnologicheskikh system (Reliability of Chemical Engineering Systems). Kaluga: N.F. Bochkarevoy Publ., 2010. 222 p.

8. Prokhorenko N.N. // Chemical and Petroleum Engineering. 2006. V. 42. Iss. 9. P. 592–596.

9. Beskov V.S., Safonov V.S. Obshchaya khimicheskaya tekhnologiya i osnovy promyshlennoj ehkologii (Chemical Technology in Common and Industrial Ecology Basics). M.: Khimiya, 1999. 469 p.

10. Ainshtein V.G., Zakharov M.K., Nosov G.A. [et al.] Obshchij kurs processov i apparatov khimicheskoj tekhnologii (Main Course Book of Process and Apparatus of Chemical Technology): in 2 books / Ed. by V.G. Ainshtein. M.: Universitetskaya kniga, Logos, Fizmatkniga, 2006. Book 1. 912 p.

11. Process Understanding: For Scale-Up and Manufacture of Active Ingredients / Ed. I. Houson. Wiley-VCH, Verlag GmbH & Co. KGaA, 2011. 351 p.

12. Kutepov A.M., Bondareva T.I., Berengarden M.G. Obshchaya khimicheskaya tekhnologiya (Chemical Technology in Common: Course Book). M: Akademkniga, 2003. 469 p.

13. Timofeev V.S., Serafimov L.A. Principy tekhnologii osnovnogo organicheskogo i neftekhimicheskogo sinteza (Principles of Main Organic Synthesis and Petroleum Synthesis Technologies). M.: Visshaya shkola, 2003. 536 p.

14. Kafarov V.V., Meshalkin V.P., Grun G., Noiman V. Obespechenie i metody optimizacii nadezhnosti khimicheskikh i neftepererabatyvayushchikh proizvodstv (Providing and Optimizational Methods of Chemical and Petroleum Plants Reliability). M: Khimiya, 1987. 272 p.

15. Kafarov V.V., Meschalkin V.P. Reliability of Devices and Technological Systems of Chemical and Petroleum Plants // Itogi nauki I tekhniki (Results of Science and Engineering). Series «Process and apparatus of chemical technology". V. 7. M.: VINITI, 1979. 130 p.

16. Gruhn G., Kafarov V.V., Meschalkin V.P., Neuman W. Zuverlassingkeit vor Chemieak – lagen, Leipzig: Veb Deutscher Verlag für Grunds toffiudus trie, 1979.

17. Kafarov V.V., Perov V.L., Meschalkin V.P., Ignatov V.N. // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. 1977 . V. XI. № 1. P. 3–10.

Kafarov V.V., Perov V.L., Meschalkin
 V.P., Ignatov V.N. // Doklady Akademii Nauk SSSR
 (Proceedings of USSR Academy of Sciences). 1974. № 5.
 19. Mikhailov V.V., Prokhorenko N.N., Romanenko

N.Ya., Chernyaev Yu.I.// Scientific proceedings (Mechanical Engineering for Chemical Technology) «Apparatus for Technologies of Mineral Fertilizers and Their Raw Materials». M: NIIKhIMMASh, 1981. P. 32–39.

20. Prokhorenko N.N., Lekae A.V. // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. 1989. V. XXIII, P. 135–138.

21. Grischenko O.V. Analiz i diagnostika finansovokhozyajstvennoj deyatel'nosti predpriyatiya (Analysis and diagnostics of company's financial state: course book). Taganrog: TRTU Publ., 2000. 112 p.

УДК 544.015.34:66.011

ПОЛИВАРИАНТНОСТЬ РАСЧЕТА МАТЕРИАЛЬНЫХ БАЛАНСОВ СХЕМ РАЗДЕЛЕНИЯ ТРЕХКОМПОНЕНТНЫХ СМЕСЕЙ РАЗЛИЧНОЙ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЙ ПРИРОДЫ

А.В. Фролкова[®], доцент, М.А. Аблизин, студент, М.А. Маевский, студент, А.К. Фролкова, заведующий кафедрой

Московский технологический университет (Институт тонких химических технологий), кафедра химии и технологии основного органического синтеза Москва, 119571 Россия @Автор для переписки, e-mail: frolkova_nastya@mail.ru

В работе описан подход к определению свободных переменных, необходимых для расчета материального баланса комплекса разделения трехкомпонентных расслаивающихся смесей. Показана поливариантность решения балансовой задачи. Подход проиллюстрирован на примере реальных трехкомпонентных систем, характеризующихся различными фазовыми портретами.

Ключевые слова: разделительный комплекс, ректификация, расслаивание, материальный баланс.

THE MULTIVARIATE CALCULATION OF MATERIAL BALANCES OF FLOWSHEETS FOR SEPARATING TERNARY MIXTURES OF DIFFERENT PHYSICAL-CHEMICAL NATURE

A.V. Frolkova[®], M.A. Ablizin, M.A. Mayevskiy, A.K. Frolkova

Moscow Technological University (Institute of Fine Chemical Technologies), Moscow, 119571 Russia @Corresponding author e-mail: frolkova_nastya@mail.ru

An approach to the determination of free variables required for calculating the material balance of the flowsheet of ternary mixtures separation is presented. Phase diagrams of the considered ternary systems are characterized by the presence of a two-phase splitting area and by the presence of different amounts of azeotropes (classes 3.1.0, 3.1.1, 3.2.1 and 3.3.1). For all the systems flowsheets containing three rectification columns and a florentine vessel for separation were suggested. The multivariance of the solution of the balance problem was shown. The approach was illustrated by the example of real ternary systems characterized by different phase diagrams (methanol – chloroform – water, butyl alcohol – water – toluene, nitromethane – hexane – water). The parameters of the rectification columns were presented.

Keywords: rectification, separation flowsheet, splitting, material balance.

Введение

Понятие числа степеней свободы широко используется в различных областях знаний: математика, механика, химия, химическая термодинамика, химическая технология и др. В общем случае, оно равно разности между числом переменных и числом независимых уравнений, связывающих их. Одной из форм выражения числа степеней свободы является правило фаз Гиббса [1]. Данное понятие также лежит в основе определения числа независимых переменных, характеризующих отдельный аппарат [2–4] или технологическую схему, включающую несколько аппаратов [5, 6]. Подробно понятие числа степеней свободы рассмотрено в работе [7].

При разработке принципиальных технологических схем разделения, ориентированных на предельные режимы (бесконечная эффективность колонны и бесконечное флегмовое число [8]), расчету процесса ректификации предшествует расчет общего и покомпонентного материальных балансов. Для разделительных комплексов расчет удобно проводить с использованием метода балансовых симплексов [9], который приводит в соответствие структуру диаграммы фазового равновесия, структуру комплекса и заданное разделение и позволяет определять минимально возможные объемы рецикловых потоков. При наличии нескольких (или даже одного) рециклов и термодинамических ограничений, накладываемых фазовыми равновесиями на составы потоков, балансовая задача становится достаточно нетривиальной. Ее решение зависит от числа свободных переменных, которые следует задать определенным образом. Поскольку в общем случае могут быть выбраны различные свободные переменные, расчет материального баланса становится поливариантной задачей.

В работе [10] рассмотрены варианты задания свободных переменных при расчете материального баланса комплекса разделения трехкомпонентной смеси ацетонитрил – изопропиловый спирт – гексан, структура диаграммы парожидкостного равновесия которой относится к классу 3.3.1-2. В настоящей работе данный подход распространен на трехкомпонентные системы с различной структурой диаграммы парожидкостного равновесия и диаграммы расслаивания. Рассматривается разделение смеси с использованием специального метода, основанного на сочетании ректификации и расслаивания. При этом разделительный комплекс должен включать минимальное число ректификационных колонн, равное числу компонентов (дополнительное ограничение).

Теоретическая часть

Возможность разделения трехкомпонентных смесей в комплексах, основанных на сочетании ректификации и расслаивания, определяется особенностями взаимного расположения азеотропов, сепаратрис и бинодальных кривых в фазовой диаграмме. Если расположение неблагоприятно, то использование данного приема становится невозможным и требуется применение других специальных методов [11–13]. Эти случаи в настоящей работе не рассматриваются. Под благоприятным понимается такое расположение указанных выше элементов, когда составы равновесных жидких фаз (наклон нод жидкость-жидкость) принадлежат разным областям непрерывной ректификации.

В статье рассмотрен ряд трехкомпонентных систем, характеризующихся различной структурой диаграммы парожидкостного равновесия (класс 3.1.0-1a, 3.1.0-2, 3.2.0-26, 3.1.1-2, 3.2.1-26, 3.3.1-2) [14] и диаграммы расслаивания (области двухфазного расслаивания открытого и закрытого типа, области трехфазного расслаивания) [15, 16]. Для каждой системы и заданной точки исходного состава F₀ предложена схема разделения, включающая три ректификационные колонны и флорентийский сосуд (рис. 1–3).



Рис. 1. Диаграммы фазового равновесия и разделительные комплексы для систем с одним бинарным азеотропом.





Определение числа свободных переменных, необходимых для расчета материального баланса, проводится следующим образом:

1. Определение числа переменных (М)

Для этого необходимо определить число потоков схемы. Каждый поток характеризуется количеством и составом. Если поток содержит три компонента, то состав определяется двумя концентрациями, если два компонента – одной концентрацией. Число переменных (*M*) равно сумме количеств и концентраций всех потоков.

2. Определение числа независимых уравнений (N)

Число независимых уравнений (*N*) складывается из числа уравнений материального баланса, за-



Рис. 3. Диаграммы фазового равновесия и разделительные комплексы для систем с тройным азеотропом.

писанных для разных пространственно-временных контуров, требований к качеству продуктовых потоков, начальных условий (количество и состав исходной смеси), условий равновесия жидкость-пар и жидкость-жидкость (составы равновесных жидких слоев во флорентийском сосуде). Необходимо отметить, что число уравнений материальных балансов зависит от числа аппаратов (колонны, флорентийский сосуд, смесители) технологической схемы. Для каждого аппарата схемы записывается общий материальный баланс и покомпонентные балансы. Количество последних определяется числом независимых концентраций компонентов во входящих и выходящих потоках.

Все перечисленные уравнения и условия составляют ют единую систему уравнений, описывающую балансовую задачу. Количество ее решений определяется степенью свободы схемы (числом свободных переменных).

3. Определение числа свободных переменных (F)

F равно разности числа переменных *M* и числа независимых уравнений *N*, связывающих данные переменные. Если число свободных переменных равно нулю, то балансовая задача имеет одно единственное решение. Если F равно некоторому числу a>0, то необходимо задать a переменных для определения составов и количеств всех материальных потоков схемы. В качестве таких переменных могут выступать, например, составы, принадлежащие сепаратрисам или азеотропам [10]. Число свободных переменных, равное a, порождает поливариантность решения балансовой задачи [17]. Каждое из таких решений будет характеризоваться своим объемом рециклов, своими значениями флегмовых чисел при расчете процесса ректификации и, в конечном итоге, своими энергетическими затратами.

Для разъяснения сути предлагаемого подхода воспользуемся доказательством от противного. Для этого рассмотрим систему и соответствующий ей разделительный комплекс, представленный на рис. 3в. Допускаем предельные четкие разделения во всех ректификационных колоннах, т.е. составы кубов колонн отвечают чистым компонентам, дистилляты принадлежат: тройному азеотропу, сепаратрисе, порожденной азеотропом 12, и сепаратрисе, порожденной азеотропом 13, для колонн К1, К2 и К3, соответственно.

Общее количество материальных потоков равно 11. Если учесть, что каждый поток характеризуется определенным количеством и составом (две концентрации), то число независимых переменных будет равно 33. Определим число независимых уравнений *N*. Уравнения независимых материальных балансов для рассматриваемого случая приведены в работе [10]. Их число равно 18.

Запишем уравнения функциональной связи и уравнения, вытекающие из начальных условий, условий разделения и термодинамических ограничений:

(1) $x_{1,2}^{R\phi^2}$; $x_{1,2}^{R\phi^3}$ – известны из условия равновесия жидкость-жидкость (4 уравнения);

(2) x₁^{W1}=100; x₂^{W1}=0; x₁^{W2}=0; x₂^{W2}=100; x₁^{W3}=0; x₂^{W3}=0 % мол. – из условия разделения (6 уравнений);
(3) F⁰; x_{1,2}^{F0} известны из начальных условий (3 уравнения);

(4) Дистилляты трех колонн принадлежат границам областей дистилляции (3 уравнения).

Итак, число уравнений равно 34, а, следовательно, F = -1. Если число свободных переменных отрицательно, следовательно, некоторые уравнения должны быть исключены, в данном случае – одно. Уравнения (1)–(3) не могут быть исключены. Следовательно, необходимо исключить одно из трех условий принадлежности составов дистиллятов колонн границам областей дистилляции. Поскольку составы равновесных жидких слоев напрямую зависят от потока $R_{1\phi}$, то необходимо отказаться от условия принадлежности состава дистиллята второй (или третьей) колонны сепаратрисе.

Данный вывод позволяет обосновать результаты, полученные в работе [10], а именно: невозможность реализации предельных четких разделений во всех ректификационных колоннах рассматриваемого комплекса разделения.

В качестве примера подробно рассмотрим случай, представленный на рис. 3б. Разделение трехкомпонентной смеси предполагается в комплексе, в котором в ректификационной колонне K1 реализуется первое заданное разделение, т.е. в дистилляте выделяется тройной азеотроп 123. При этом в кубе образуется зеотропная бинарная смесь 1-3, которая делится в ректификационной колонне K3. Поток, состав которого соответствует тройному азеотропу, принадлежит области двухфазного расслаивания и направляется во флорентийский сосуд. Один из равновесных жидких слоев поступает в колонну K2, в которой происходит выделение в кубе компонента 2. Второй слой из флорентийского сосуда возвращается рециклом в первую колонну.

Определим условия разделения: в колоннах реализуются предельные четкие разделения, т.е. составы дистиллятов и кубов колонн принадлежат границам областей дистилляции. Количество F^0 и состав $x_{1,2}^{F0}$ исходной смеси заданы.

Число материальных потоков рассматриваемой схемы равно 10, из которых потоки D_3 и W_3 являются бинарными смесями, составы которых характеризуются только одной независимой концентрацией. Поток R_{13} также содержит бинарную смесь (условия разделения), однако он покидает колонну K1, в которой происходит разделение тройной смеси, а, следовательно, для данного потока важно указать, что концентрация второго компонента равна нулю. Остальные потоки характеризуются тремя показателями: количество и две концентрации. Таким образом, число переменных равно $2 \cdot 2 + 3 \cdot 8 = 28$.

Определим число независимых уравнений (N).

Запишем уравнения общих и покомпонентных материальных балансов для разных пространственных контуров (в единицу времени), необходимые для определения количеств всех потоков:

Для схемы в целом:

$$F^0 = W_2 + W_3 + D_3; (1a)$$

$$F^{0}x_{l,2}^{F0} = W_{2}x_{l,2}^{W2} + W_{3}x_{l,2}^{W3} + D_{3}x_{l,2}D_{3};$$
(16,B)

Для колонны 1:

$$F^* + R_{\phi I} = R_{I\phi} + R_{I3}; \tag{2a}$$

$$F^* x_{l,2}^{F^*} + R_{\phi l} x_{l,2}^{R\phi l} + = R_{l\phi} x_{l,2}^{Rl\phi} + R_{l3} x_{l,2}^{Rl3};$$
(26,B)

Для флорентийского сосуда:

$$R_{I\phi} = R_{\phi I} + R_{\phi 2}; \tag{3a}$$

$$R_{l\phi} x_{l,2}^{Rl\phi} = R_{\phi l} x_{l,2}^{R\phi l} + R_{\phi 2} x_{l,2}^{R\phi 2}; \qquad (36,B)$$

Для колонны 2:

$$R_{\phi 2} = A + W_2; \tag{4a}$$

$$R_{\phi z} x_{l,2}^{R \phi 2} = A x_{l,2}^{A} + W_{z} x_{l,2}^{W2};$$
(46,B)

Для колонны 3:

$$R_{13} = D_3 + W_3; (5a)$$

$$R_{I_3} x_I^{RI3} = D_3 x_I^{D3} + W_3 x_I^{W3}.$$
 (56)

Общее количество уравнений материальных балансов равно 14.

Составы жидких фаз во флорентийском сосуде $(x_{1,2}^{R\phi l} u x_{1,2}^{R\phi 2})$ известны из фазового равновесия жид-кость—жидкость (расслаивается тройной азеотроп).

Задается качество продуктовых потоков:

 $x_1^{D3}=100; x_1^{W3}=0; x_1^{W2}=0; x_2^{W2}=100\%$ мол., F^0 и $x_{1,2}^{F0}$ заданы. Из условия первого заданного разделения в колонне К1 известно: $x_1^{Rl\phi}=x_1^{Az123}; x_2^{Rl\phi}=x_2^{Az123}$. Общее число уравнений равно: N = 14+4+4+3+2 = 27. Таким образом, число степеней свободы для рассматрива-емого комплекса равно единице. Это говорит о том, что для определения всех материальных потоков необходимо задать одну переменную. В качестве такой переменной может быть задана концентрация первого компонента в дистилляте второй колонны (x_1^A) . Для задания положения точки, отвечающей составу

потока А, достаточно одной концентрации, поскольку положение сепаратрис определено диаграммой парожидкостного равновесия, а, следовательно, эта точка будет находиться на пересечении сепаратрисы и сечения, отвечающего концентрации x_1^A . Данная переменная может быть заменена, например, соотношением потока дистиллята и куба второй колонны.

Аналогичным образом были проанализированы и остальные системы и комплексы. Результаты занесены в табл. 1.

аблица 1. Число свободных переменны	х, задание которых необходимо
ДЛЯ	расчета материального баланса

Случай	Число		Число уравнений						
	переменных (М)	материальных балансов	из условия равновесия жидкость– жидкость	начальные условия (F_0)	из условий разделения (четкие раз- деления)	общее число уравнений (N)	число свободных переменных (F)		
1a	23	14	2	3	4	23	0		
1б	23	14	2	3	4	23	0		
2	28	14	4	3	5	27	1		
3a	33	18	4	3	6	31	2		
36	28	14	4	3	4	27*	1		
3в	33	18	4	3	6	31	2		
3г	36	18	6	3	6	33	3		

Т

* В общее число уравнений входят два дополнительных уравнения ($x_1^{Rl\phi} = x_1^{Azl23}; x_2^{Rl\phi} = x_2^{Azl23}$), вытекающие из заданного разделения первой ректификационной колонны.

Системы, представленные на рис. 1а и 16, различаются типом бинарного азеотропа: случай 1а – седловидный азеотроп, случай 16 – неустойчивый узел. В обоих случаях число свободных переменных для предложенных схем разделения равно числу свободных переменных входящего в них комплекса разделения бинарной смеси 23 и равно нулю.

Для систем, относящихся к одному классу (случаи 3в и 3г), но характеризующихся различной структурой диаграммы расслаивания (наличие области двух- и трехфазного расслаивания), число степеней свободы различно. В случае 3(в) F = 2, 3(г) - F = 3. Увеличение числа свободных переменных связано с появлением дополнительного потока (R_{ϕ_3}), участвующего в рецикле.

Анализируя все случаи, отметим следующее:

- число свободных переменных *F*, необходимых для решения балансовой задачи линейной схемы разделения, всегда равно нулю;

- число свободных переменных F для схемы, содержащей разделительные комплексы, равно числу свободных переменных разделительного комплекса, входящего в схему, или сумме чисел свободных переменных разделительных комплексов, если таковых в схеме несколько;

- последовательность расположения аппаратов не влияет на число свободных переменных.

Ниже рассмотрены примеры реальных трехкомпонентных смесей, относящихся к некоторым из представленных случаев. Показан выбор свободных переменных, рассчитаны материальные балансы для заданных составов исходной смеси, доказана работоспособность разделительных комплексов путем расчета процесса ректификации и определения параметров работы ректификационных колонн, обеспечивающих получение продуктов чистотой, отвечающей ГОСТ.

Расчетная часть

В качестве объектов исследования выбраны системы: метанол – хлороформ – вода (случай 3б), бутиловый спирт – вода – толуол (случай 3в), нитрометан – гексан – вода (случай 3г). Методом исследования является математическое моделирование. Для описания фазовых равновесий использовалось уравнение локальных составов NRTL [18]:

$$\ln \gamma_{i} = \frac{\sum_{j} x_{i} \tau_{ji} G_{ji}}{\sum_{k} x_{k} G_{ki}} + \sum_{j} \frac{x_{j} G_{ij}}{\sum_{k} x_{k} G_{kj}} \left(\tau_{ij} - \frac{\sum_{m} x_{m} \tau_{mj} G_{mj}}{\sum_{k} x_{k} G_{kj}} \right)$$

rge $G_{ij} = \exp(-\alpha_{ij} \tau_{il}); \ \tau_{ij} = \alpha_{ij} + \frac{b_{ij}}{T} + e_{ij} \ln T + f_{ij}T;$
 $\alpha_{ij} = c_{ij} + d_{ij}(T - 273.15K); \ \tau_{ii} = 0; \ G_{ii} = 1.$

Тонкие химические технологии / Fine Chemical Technologies **2016** том 11 № 3

Параметры уравнения были взяты из программного комплекса AspenOne, а также оценены самостоятельно для составляющих бутанол – толуол, метанол – вода (табл. 2).

Таблица 2. Параметры бинарного взаимодействия

Бинарная система	a_{ij}	$a_{_{ji}}$	b_{ij}	b_{ji}	α					
	метанол (1) – хлороформ (2) – вода (3)									
1 - 2	0.0000	0.0000	-71.9029	690.0660	0.3					
1 – 3	-0.6930	2.7322	172.9871	-617.2687	0.3					
2 - 3	-7.3519	8.8436	3240.6875	-1140.1154	0.2					
		бутиловый спирт (1)	– вода (2) – толуол (3)							
1-2	0.0	0.0	211.6319	1319.7672	0.4269					
1 – 3	10.338	-15.9845	-3895.4223	6471.8186	0.1964					
2 - 3	627.0528	-247.879	-27269.355	14759.76	0.2					
		нитрометан (1) – 1	тексан (2) – вода (3)							
1-2	0.0	0.0	900.4934	1459.8023	0.3					
1 – 3	1.0755	-9.5349	638.607	6692.177	0.2					
2 - 3	0.0	0.0	2721.50	5472.00	0.2					

Сравнение расчетных и экспериментальных характеристик азеотропов (табл. 3) указывает на удовлетворительное описание фазового равновесия. В табл. 4 приведены экспериментальные и расчетные данные по растворимости, которые также свидетельствуют об адекватности модели.

Таблица 3. Сравнение экспериментальных и расчетных азеотропных характеристик (Р = 760 мм рт. ст.)

Система	Температ	rypa, °C	Концентра	Концентрация, мол. %		
1-2-3	эксп. [19]	расч.	эксп. [19]	расч.		
Метанол – хлороформ	53.36-53.5	53.74	65.0-65.35	65.75		
Хлороформ – вода	56.2	56.14	85.2	83.6		
Метанол – хлороформ – вода	52.3	52.65	$x_1 = 23.5$ $x_2 = 70.0$	$x_1 = 22.77$ $x_2 = 67.25$		
Вода – толуол	84.1	84.53	55.5	55.97		
Вода – бутиловый спирт	92.7-92.9	93.01	73.7–75.8	76.41		
Толуол – бутиловый спирт	105.5	105.89	66.8 - 67.8	66.30		
Вода – толуол – бутиловый спирт	83.3 [20]	85.53	$x_1 = 53.2;$ $x_2 = 38.8 [20]$	$x_1 = 53.46;$ $x_2 = 38.5$		
Вода – нитрометан	83.75	83.02	51.6	50.2		
Вода – гексан	61.1	61.4	21.1	21.0		
Нитрометан – гексан	62.0	62.0	21.0	24.3		
Вода – нитрометан – гексан		56.4		$x_1 = 17.7;$ x = 18.8		

Диаграммы фазового равновесия исследуемых реальных систем представлены на рис. 4.



Рис. 4. Диаграммы фазового равновесия исследуемых систем при 760 мм рт. ст. F₀ – состав исходной смеси, поступающей на разделение.

		Составы равновесных жидких слоев					
Бинарная составляющая	T, ℃	Расч	етные	Экспериментальные			
		х ₁ ', % мол.	х ₁ ", % мол.	х ₁ ', % мол.	х ₁ ", % мол.		
Вода – хлороформ	19	0.125	99.56	0.13	99.60		
	29	0.12	99.44	0.116	99.41		
Вода – бутанол	25	99.8	0.011	99.9	0.011		
Вода – толуол	40	98.28	56.51	99.2	56.75		
Вода – гексан	20	99.99	0.164	99.99	0.06		
Вода – нитрометан	20	96.8	9.3	98.2	6.4		
Нитрометан – гексан	20	97.7	1.1				

Таблица 4. Сравнение экспериментальных [21-24] и расчетных данных по растворимости при 760 мм рт. ст.

Данные диаграммы фазового равновесия полностью отвечают диаграммам модельных систем, представленным на рис. 3. Поэтому для разделения могут быть использованы комплексы, предложенные в теоретической части статьи (последовательность выделения компонентов сохраняется).

Для расчета материального баланса необходимо задать соответствующие переменные. Для системы метанол – хлороформ – вода (F = 1) будет задана концентрация метанола в дистилляте второй колонны; для

системы бутиловый спирт – вода – толуол (F = 2) – концентрация бутанола в дистилляте первой колонны, соответствующая тройному азеотропу, а также концентрация бутанола в дистилляте третьей колонны; для системы вода – нитрометан – гексан (F = 3) – концентрация воды в дистиллятах трех ректификационных колонн.

В табл. 5 приведены составы равновесных жидких слоев, отвечающие составам тройных азеотропов.

	a						0	
	OCTODII	nonionaciii iv	MULTINIAN	CHOOD	OTDOUDIOUUIA	COCTODON	THOUTIN	ADDOTIONODOD
1 av. 1 n 11 a			MUJINUA	UTUUD.	UIDCHARDING			ascontonton
		P		,				

C	Составы равновесных жидких слоев, мол. %					
Система	x'	x"	x'''			
метанол	46.7	15.0				
хлороформ	16.9	83.5				
вода	36.4	1.50				
бутиловый спирт	0.1	24.3				
вода	99.9	1.3				
толуол	0.0	74.4				
нитрометан	1.10	89.5	3.1			
гексан	98.7	1.80	0.0			
вода	0.20	8.70	96.9			

Количества и составы материальных потоков принципиальных схем разделения представлены в табл. 6. Расчет материального баланса проводится на 1 кмоль/ч исходной смеси.

Работоспособность схем для всех случаев была доказана расчетом процесса ректификации (табл. 7).

При разделении смеси бутиловый спирт – вода – толуол (рис. 3в) видно, что равновесный водный слой (поток R_{ϕ_2}) может быть выделен как самостоятельный продуктовый поток, не требующий дальнейшего разделения. Таким образом, колонна выделения воды может быть исключена. Рецикловый поток будет содержать только дистиллят третьей колонны. Число свободных переменных в этом случае будет равно единице (F = 24 - 23 = 1), т.е. для расчета материального баланса необходимо задать только

одну переменную, а именно концентрацию одного из компонентов в дистилляте третьей колонны.

Для данного случая отдельно расчет процесса ректификации не проводился. Параметры работы ректификационных колонн будут мало отличаться от параметров исходной схемы с тремя колоннами, поскольку количество потока А мало по сравнению с количеством потока В, который в основном и формирует суммарный рецикловый поток ∑R.

Заключение

Термодинамические ограничения парожидкостного равновесия и особенности расположения сепаратрис относительно равновесных нод жидкостьжидкость, реализация четких разделений не только

		Приход		Уход			
Аппарат	Поток	Количество	Состав x ₁ / x ₂	Поток	Количество	Состав x ₁ / x ₂	
		Метанол	(х ₂) — вода		· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·		
	F ₀	1	40.0 / 30.0	R _{1Φ}	0.771	22.8 / 67.3	
К1	$R_{\Phi 1}$	0.188	46.7 / 16.9	D	0.7	571/420	
	А	0.283	31.0 / 66.0	K ₁₃	0.7	57.1742.9	
đ	D	0.771	22.8/(7.2)	$R_{\Phi 1}$	0.188	46.7 / 16.9	
Ψ	$R_{1\Phi}$	0.771	22.8/07.3	$R_{\Phi 2}$			
140	D	0.592	15.0 / 92.5	А	0.283	31.0 / 66.0	
K2	$R_{\Phi 2}$	0.583	15.0/83.5	W ₂	0.3	0.0 / 1.0	
142	D	0.7	571/420	D_3	0.4	1.0 / 0.0	
К3	К ₁₃	0.7	57.1742.9	W ₃	0.3	0.0 / 0.0	
		Бутиловый	спирт (x ₁) – вода	(х ₂) – толуол			
	F ₀	1	78.2 / 15.0	$R_{1\Phi}$	0.637	12.1 / 51.3	
К1	А	0.172	0.3 / 99.7	W	0.782	10/00	
	В	0.247	31.0 / 2.0	vv ₁	0.782	1.0 / 0.0	
Φ	$R_{1\Phi}$ 0.62	0.637	12.1 / 51.3	$R_{\Phi 2}$	0.322	0.1 / 99.9	
Ψ		0.057		$R_{\Phi 3}$	0.315	24.3 / 1.3	
VЭ	D	0 222	0.1/00.0	А	0.172	0.3 / 99.7	
K2	$\mathbf{K}_{\Phi 2}$	0.322	2 0.1799.9	W_2	0.15	0.0 / 1.0	
V^2	D	0.215	2/2/12	В	0.247	31.0 / 2.0	
K3	$\mathbf{K}_{\Phi 3}$	0.515	24.571.5	W ₃	0.068	0.0 / 0.0	
		Нитроме	тан (x ₁) – гексан ((х ₂) — вода			
	F ₀	1	60.0 / 20.0	$R_{\Phi 1}$	0.219	1.1 / 98.7	
Φ	А	0.019	25.0 / 73.0	$R_{\Phi 2}$	0.748	89.5 / 1.8	
Ψ	В	0.148	44.0 / 10.0	D	0.213	31/00	
	С	0.013	49.8 / 0.0	$\mathbf{K}_{\Phi 3}$	0.215	5.17 0.0	
V 1	D	0.210	11/087	А	0.019	25.0 / 73.0	
KI	$\mathbf{K}_{\Phi 1}$	0.219	1.1 / 90.7	W_1	0.2	0.0 / 1.0	
VЭ	D	0 749	20.5/12	В	0.148	44.0 / 10.0	
KΖ	$\mathbf{K}_{\Phi 2}$	0.740	07.3 / 1.0	W_2	0.6	1.0 / 0.0	
V 2	D	0.212	21/00	С	0.013	49.8 / 0.0	
К3	$R_{\Phi 3}$	0.213	3.1/0.0	W	0.2	00/00	

Таблица 6. Материальный баланс схем разделения трехкомпонентных смесей

Примечание: количество потока указано в кмоль/ч, состав – в мольных процентах

определяют саму принципиальную возможность разделения смеси на чистые компоненты или фракции заданного состава, но и влияют на энергозатраты схемы. Как было показано выше, в схемах разделения, содержащих один или более разделительных комплексов, балансовая задача может являться поливариантной, когда число свободных переменных *F* отлично от нуля.

При построении балансовой сети схемы разделения конкретной смеси мы зачастую допускаем предельные четкие режимы разделения в каждой из ректификационных колонн. При этом положение балансовых линий в концентрационном симплексе должно находиться в полном соответствии с ходом сепаратрис и наклоном нод жидкость-жидкость, обеспечивающих реализацию принципа перераспределения полей концентраций. В то же время, в случае закрепления числа переменных, превышающих F, построение балансовой сети, имеющей физический смысл, невозможно. Но и выбор тех или иных переменных также может быть ограничен, что связано с невозможностью реализации предельных четких разделений в одной или нескольких ректификационных колоннах.

Работа выполнена при поддержке гранта Российского фонда фундаментальных исследований № 14-03-00523.

Колонна	ЧТТ	ΤП	R	Состав дистиллята, % мол.	Т _{кип} (D), °С	Состав куба, % мол.	Т _{кип} (W), °С	
Метанол – хлороформ – вода								
1	8	2	0.001	$x_1 = 23.0$ $x_2 = 67.3$	52.16	$x_1 = 56.9$ $x_2 = 0.0$	71.53	
2	10	7	1.7	$x_1 = 31.0$ $x_2 = 66.1$	53.27	$x_1 = 0.5$ $x_2 = 99.5$	60.40	
3	13	9	2.1	$x_1 = 99.5$ $x_2 = 0.0$	64.52	$x_1 = 0.2$ $x_2 = 0.0$	99.65	
			Бутиловь	ий спирт – вода – толуол	I			
1	17	11	1.1	$x_1 = 12.1$ $x_2 = 51.2$	72.4	$x_1 = 99.1$ $x_2 = 0.0$	117.23	
2	3	2	0.01	$x_1 = 0.5$ $x_2 = 99.5$	99.6	$x_1 = 0.01$ $x_2 = 99.99$	100.0	
3	15	4	1.0	$x_1 = 30.8$ $x_2 = 1.7$	94.17	$x_1 = 0.6$ $x_2 = 0.0$	110.43	
			Нитрометан	н (1) – гексан (2) – вода	(3)			
1	10	4	2.0	$x_1 = 14.0$ $x_2 = 83.2$	58.57	$x_1 = 0.3$ $x_2 = 99.7$	686	
2	7	2	0.7	$x_1 = 46.8$ $x_2 = 9.2$	75.81	$x_1 = 99.96$ $x_2 = 0.0$	101.1	
3	8	3	0.9	$x_1 = 49.9$ $x_2 = 0.0$	81.72	$x_1 = 0.04$ $x_2 = 0.0$	100.0	

Таблица 7. Статические параметры работы ректификационных колонн комплекса

Примечание: ЧТТ – число теоретических тарелок, ТП – тарелка питания; давление во всех колоннах 760 мм рт. ст.

Список литературы:

1. Гиббс Д. В. Термодинамика, статистическая механика. М.: Наука, 1982. 384 с.

2. Seader J. D., Henley E. Separation process principles. NY: John Wiley & Sons, 1998. 920 p.

3. Henley E., Seader J.D. Equilibrium Stage Separation operation in Chemical Engineering. NY : John Wiley & Sons, 1956. 768 p.

4. Gilliland S.R., Reed C.F. // Ind. Eng. Chem. (Journal of Industrial & Engineering Chemistry).1942. V. 34. № 5. P. 551–557.

5. Хахин Л.А., Раева В.М., ФролковаА.К. // Учёные записки МИТХТ. 2004. Вып. 11. С. 84–91.

6. Серафимов Л.А., Фролкова А.К., Хахин Л.А. Правило фаз Гиббса: учебно-метод. пособие. М.: МИТХТ, 2008. 48 с.

7. Хахин Л.А. Разработка энтропийной оценки работы ректификационных колонн и функциональных комплексов: дисс. канд. техн. наук. М.: МИТХТ, 2009. 219 с.

8. Serafimov L.A., Timofeev V.S., Balashov M.I. // Acta Chim. Acad. Sci. Hung. 1973. V. 75. № 2. P. 193–211.

9. Фролкова А.К., Серафимов Л.А., Павленко Т.Г. // Теор. основы хим. технологии. 1992. Т. 26. № 2. С. 281–286.

10. Фролкова А.В., Фролкова А.К., Клиндухова А.Г., Витюков С.А. // Тонкие хим. технологии. 2015. Т. 10. № 4. С. 22–28.

References:

1. Gibbs D.V. Termodinamika, statisticheskaya mekhanika (Thermodynamics, statistical mechanics). M.: Nauka, 1982. 384 p.

2. Seader J. D., Henley E. Separation process principles. NY: John Wiley & Sons, 1998. 920 p.

3. Henley E., Seader J.D. Equilibrium Stage Separation operation in Chemical Engineering. NY : John Wiley & Sons, 1956. 768 p.

4. Gilliland S.R., Reed C.F. // Ind. Eng. Chem. (Journal of Industrial & Engineering Chemistry). 1942. V. 34. № 5. P. 551–557.

5. Khakhin L.A., Raeva V.M., Frolkova A.K. // Uchyonye zapiski MITHT. 2004. № 11. P. 84–91.

6. Serafimov L.A., Frolkova A.K., Khakhin L.A. Pravilo faz Gibbsa (The Gibbs phase rule): textbook. M.: MITHT, 2008. 48 p.

7. Khakhin L.A. Razrabotka ehntropijnoj ocenki raboty rektifikacionnykh kolonn i funkcional'nykh kompleksov (The development of the entropy performance evaluation of distillation columns, and functional complexes): abstract of the PhD dissertation. M., 2009. 219 p.

8. Serafimov L.A., Timofeev V.S., Balashov M.I. // Acta Chim. Acad. Sci. Hung. 1973. V. 75. № 2. P. 193–211.

9. Frolkova A.K., Serafimov L.A., Pavlenko T.G. // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. 1992. V. 26. № 2. P. 281–286.

11. Жаров В.Т., Серафимов Л.А. Физико-химические основы дистилляции и ректификации. Л.: Химия, 1975. 238 с.

12. Тимофеев В.С., Серафимов Л.А., Тимошенко А.В. Принципы технологии основного органического и нефтехимического синтеза: учеб. пособие для вузов. М.: Высш. школа, 2010. 408 с.

13. Фролкова А.К. Разделение азеотропных смесей. Физико-химические основы и технологические приемы: монография. М.: Гуманитар. изд. центр ВЛАДОС, 2010. 192 с.

14. Серафимов Л.А. // Журн. физ. химии. 1970. Т. 44. № 4. С. 1021–1027.

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

16. Серафимов Л.А., Фролкова А.В., Илларионов В.В. // Вестник МИТХТ. 2011. Т. 6 № 2. С. 98–103.

17. Frolkova A.V., Vityukov S.A., Frolkova A.K. The separation of ternary system isopropyl alcohol – 1.2-dichloroethane – water in rectification complex with Florentine vessel // XV Int. Sci. Conf. «High-Tech in Chemical Engineering-2014». Zvenigorod, September 2014. M.: MITHT, 2014. P. 37.

18. Уэйлес С. Фазовые равновесия в химической технологии: в 2-х ч. М.: Мир, 1989. 664 с.

19. Огородников С.К., Лестева Т.М., Коган В.Б. Азеотропные смеси: справочник / Под ред. проф. В.Б. Когана. Л.: Химия, 1971. 1407 с.

20. Vicente Gomis, Alicia Font Mar'ıa Dolores Saquete, Jorge Garc'ıa-Cano. // Fluid Phase Equilibria. 2015. V. 385. P. 29–36.

21. Stephenson R.M. // J. Chem. Eng. Data. 1992. V. 37. P. 80–95.

22. Королева Т.А., Тарасова М.Н., Лазуткина Ю.С. Изучение основных физико-химических свойств бутанольно-толуольной смеси в производстве лакокрасочных материалов // Горизонты образования. Научно-образовательный журнал АлтГУ. 2007. Вып. 9. Материалы 4-й Всероссийской научно-технической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Наука и молодежь – 2007». Секция «Химическая техника и инженерная экология». С. 2–3.

23. Rawat B.S., Gupta S.K., Nanoti S.M., Krishna R. // Fluid Phase Equilibria. 1987. V. 38. P. 155–161.

24. Мерцлин Р.В. // Журн. общей химии. 1938. Т. 8 № 17. С. 1742–1755.

25. Фролкова А.В., Клиндухова А.Г., Фролкова А.К. Реализация предельных четких разделений смесей в неоднородных комплексах: теория и расчет // Сб. тезисов VI Всероссийской молодежной научно-технической конференции «Наукоемкие химические технологии - 2015». Москва. 11-12 ноября 2015. С. 30–31.

10. Frolkova A.V., Frolkova A.K., Klindukhova A.G., Vityukov S.A. // Tonkie Khimicheskie Tekhnologii (Fine Chem. Tech.). 2015. V. 10. № 4. P. 22–28.

11. Zharov V.T., Serafimov L.A. Fizikokhimicheskie osnovy distillyacii i rektifikacii (Physicochemical fundamentals of distillation and rectification). L.: Khimiya, 1975. 238 p.

12. Timofeev V.S., Serafimov L.A., Timoshenko A.V. Principy tekhnologii osnovnogo organicheskogo i neftekhimicheskogo sinteza (The principles of technology of basic organic and petrochemical synthesis): textbook for high schools. M.: Vysshaya shkola, 2010. 408 p.

13. Frolkova A.K. Razdelenie azeotropnykh smesej. Fiziko-khimicheskie osnovy i tekhnologicheskie priemy (Physico-chemical principles and technological methods): monograph. M.: Gumanitar. Izd. Centr VLADOS, 2010. 192 p.

14. Serafimov L.A. // Zhurn. fiz. khimii. 1970. T. 44. № 4. P. 1021–1027.

15. Frolkova A.K. Teoreticheskie osnovy razdeleniya mnogokomponentnykh mnogofaznykh sistem s ispol'zovaniem funkcional'nykh kompleksov (Theoretical basis of separation of multicomponent multiphase systems using functional complexes): abstract of the Dr.Sc. dissertation. M.: MITHT, 2000. 364 p.

16. Serafimov L.A., Frolkova A.V., Illarionov V.V. // Vestnik MITHT (Fine Chem. Tech.). 2011. V. 6 № 2. P. 98–103.

17. Frolkova A.V., Vityukov S.A., Frolkova A.K. The separation of ternary system isopropyl alcohol – 1.2-dichloroethane – water in rectification complex with Florentine vessel // XV Int. Sci. Conf. «High-Tech in Chemical Engineering-2014». Zvenigorod, September 2014. M.: MITHT, 2014. P. 37.

18. Uehjles S. Fazovye ravnovesiya v khimicheskoj tekhnologii (Phase equilibrium in chemical engineering): in 2 parts. M.: Mir, 1989. 664 p.

19. Ogorodnikov S.K., Lesteva T.M., Kogan V.B. Azeotropnye smesi (Azeotropic mixtures): a handbook / Ed. by prof. V.B. Kogan. L.: Khimiya, 1971. 1407 p.

20. Vicente Gomis, Alicia Font Mar'ıa Dolores Saquete, Jorge Garc'ıa-Cano. // Fluid Phase Equilibria. 2015. V. 385. P. 29–36.

21. Stephenson R.M. // J. Chem. Eng. Data. 1992. V. 37. P. 80–95.

22. Koroleva T.A., Tarasova M.N., Lazutkina Yu.S. Izuchenie osnovnykh fiziko-khimicheskikh svojstv butanol'no-toluol'noj smesi v proizvodstve lakokrasochnykh materialov (The study of the main physico-chemical properties butanone-toluene mixture in the manufacture of paints) // Gorizonty obrazovaniya. Nauchno-obrazovatel'nyj zhurnal AltGU. 2007. Iss. 9. Materials of the 4th all-Russian Scientific-technical Conf. of students, postgraduates and young scientists «Science and young people – 2007». Section «Chemical engineering and environmental engineering». P. 2–3.

23. Rawat B.S., Gupta S.K., Nanoti S.M., Krishna

R. // Fluid Phase Equilibria. 1987. V. 38. P. 155–161.

24. Merclin R.V. // Zhurn. obshchej khimii. 1938. V. 8 № 17. P. 1742–1755.

25. Frolkova A.V., Klindukhova A.G., Frolkova A.K. Realizaciya predel'nykh chetkikh razdelenij smesej v neodnorodnykh kompleksakh: teoriya i raschet (The implementation limit of a clear separation of mixtures in inhomogeneous systems: theory and design) // Abstracts of VI all-Russian youth scientific-technical conference «High Chemical Technologies – 2015». Moscow. November 11-12, 2015. P. 30–31.

ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ПРЕПАРАТОВ И БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 66.08:54.05:54.06

ИНКАПСУЛИРОВАНИЕ АНТОЦИАНОВ ПЛОДОВ БУЗИНЫ ЧЕРНОЙ МЕТОДОМ РАСПЫЛИТЕЛЬНОЙ СУШКИ

М.О. Костенко, магистрант, В.И. Дейнека[®], профессор, Л.А. Дейнека, доцент

Белгородский государственный национальный исследовательский университет, Белгород, 308015 Россия [®] Автор для переписки, e-mail: deineka@bsu.edu.ru

В работе методом распылительной сушки получены сухие формы антоцианов плодов бузины черной с концентрацией до 2 % мас., инкапсулированные в мальтодекстриновую матрицу, в виде сыпучих порошков красного цвета. Предложен вариант экстракции антоцианов из плодов и способ очистки экстрактов методом твердофазной экстракции. В работе обсуждается проблема характеризации исходного материала и полученного продукта по видовому составу антоцианов методами обращенно-фазовой и гидрофильной ВЭЖХ.

Ключевые слова: бузина черная, плоды, антоиианы, распылительная сушка, экстракция, твердофазная экстракция, обращенно-фазовая, гидрофильная ВЭЖХ.

ENCAPSULATION OF THE ELDERBERRY FRUIT ANTHOCYANINS BY SPRAY DRYING

M.O. Kostenko, V.I. Deineka[®], L.A. Deineka

Belgorod National Research University, Belgorod, 308015 Russia @Corresponding author e-mail: deineka@bsu.edu.ru

Spray-dried forms of anthocyanins were prepared in a maltodextrin matrix. The anthocyanins were extracted by maceration of elderberry fruits in 0.1 M HCl followed by extract filtration through a paper filter. The extract was partially purified by solid phase extraction in a column filled with styrene-divinylbenzene copolymer beads (Sepabeads SP859/L) or in syringe cartridges with C18 silica (BioChemMack ST, Moscow, RF) followed by re-extraction with aqueous HCl and alcohol mixtures. The procedure of reversed-phase HPLC determination of the extracted anthocyanin type is discussed in comparison to HILIC method in DIOL silica columns. The latter method was shown to be preferable to avoid systematic errors in the anthocyanin type determination. Solid-phase extraction in syringe cartridges gave samples with very high anthocyanins concentration (up to 70 g of cyanidin-3-glucoside chloride equivalent). When using the copolymer sorbent, the concentration was somewhat lower: up to 27 g/l. After spray drying red powder samples with anthocyanins content more than 2% were prepared, although freeze drying gave only dark resin. The red color of the samples indicates the space separation of flavylium ions in the solid state by radicals of the maltodextrin background.

Keywords: elderberry, fruits, anthocyanins, spray drying, extraction, solid phase extraction, reversed-phase HPLC, HILIC.

Введение

Бузина черная, *Sambucus nigra L.*, не отличается особой популярностью в Российской Федерации, хотя цветки растения признаны в официальной медицине и применяются для приготовления потогонного средства при простудных заболеваниях в виде настоя [1]. При этом во многих странах мира иссиня-черные плоды бузины черной используют как богатые источники антоцианов – в качестве пищевых красителей [2] и как источник лекарственных средств [3]. Черная окраска плодов связана с очень высоким уровнем накопления в них антоцианов, – по этому свойству бузина черная может быть причислена к самым богатым доступным в России источникам антоцианов. По данным работы [4], в плодах бузины черной различных сортов и стадий созревания может содержаться от 600 до 1250 мг антоцианов на 100 г свежих плодов. Боснийские ученые [5] установили, что содержание антоцианов в местной флоре составляет 670 мг на 100 г свежих плодов, а в ряде датских сортов бузины черной для различных стадий созревания обнаружен широкий диапазон изменчивости этого показателя от 190 до 2020 мг на 100 г свежих плодов [6].

Основа антоцианового комплекса плодов оказывается постоянной и представлена четырьмя гликозидами цианидина: 3-самбубиозидом (Cy3Sam), 3-глюкозидом (Cy3Glu), 3-самбубиозид-5-глюкозидом (Cy3Sam5Glu) и 3,5-диглюкозидом (Cy3,5diGlu) [4-6], при этом могут встречаться также в небольших количествах цианидин-3-рутинозид [4] и даже производные пеларгонидина [7]. В исследовании, выполненном в нашей лаборатории несколько лет назад [8], было установлено, что перспективными источниками антоцианов является не только бузина черная, но и бузина канадская, S. canadensis L. – один из интродуцентов Ботанического сада НИУ БелГУ. Причем в этом растении синтезируется иное основное производное цианидина – цианидин-3-(6-пара-кумароил-2-ксилозилглюкозид), а ацилированные антоцианы являются более устойчивыми к различным факторам [9] соединениями, что важно для практического использования антоцианов в качестве красителей в медицинской и пищевой промышленности. Но, к сожалению, неблагоприятные погодные условия последних нескольких лет в Белгороде этот вид бузины не выдержал, поэтому в нашем расположении оказались лишь плоды бузины черной.

Для получения красителей на основе антоцианов бузины черной в мировой литературе используют сок или экстракт выжимок после отделения сока [6, 10], и переработку сока в сухие формы лиофилизацией [11] или распылительной сушкой [12].

Однако, по нашим наблюдениям, использование сока растений как красителя в приготовлении напитков иногда приводит к выпадению нежелательных осадков. Поэтому задача данного исследования – получение очищенных концентратов на основе экстрактов плодов бузины черной.

Экспериментальная часть

В качестве источника антоцианов использовали ягоды бузины Sambucus nigra L., выращенные в Ботаническом саду НИУ БелГУ. Антоцианы из растительного материала экстрагировали 0.1 М раствором соляной кислоты, не размалывая ягоды, – настаиванием в течение 24 ч. Полученный экстракт отделяли от твердого остатка фильтрованием через бумажный фильтр. Экстракцию повторяли еще несколько раз, контролируя концентрацию антоцианов в полученных растворах.

Очистку объединенного экстракта от сопутствующих веществ осуществляли методом твердофазной экстракции на сополимере стирола и дивинилбензола (Sepabeads SP859/L) и на октадецилсиликагеле (Патроны ДИАПАК С18). Для получения сухих форм антоцианы десорбировали смесью этанола с водными растворами соляной кислоты.

Для получения сухих форм концентрат антоцианов смешивали с водным раствором мальтодекстрина (DE 18-20) в заданном соотношении для получения сухих форм двумя методами:

1) методом распылительной сушки: растворы распылялись в токе воздуха при температуре 120°С с использованием распылительной сушилки «EYELA SD-1000»;

2) методом лиофильной сушки: растворы замораживали в морозильной камере (-20°С) и лиофильно высушивали с использованием лиофильной сушилки «LABCONCO FreeZone 2.5» (температура конденсора -40°С).

Обобщенную концентрацию антоцианов (в пересчете на цианидин-3-глюкозид хлорид) в исследуемых образцах определяли методом дифференциальной спектрофотометрии [13] на спектрофотометре «Shimadzu UV-2550».

Для контроля видового состава антоцианового комплекса исходного сырья и полученных сухих форм использовали метод ВЭЖХ в двух вариантах с использованием хроматографа «Agilent 1260» с диодно-матричным (1260 DAD VL) и масс-спектрометрическим (Quadrupole LC/MS 66130) детектированием. В случае обращенно-фазовой хроматографии антоцианы разделяли в изократическом режиме на хроматографической колонке 4.6×250 мм Symmetry®C18, 5 мкм, в элюенте состава CH₂CN-НСООН-Н,О (10:10:80 об. %) (1 мл/мин) при температуре термостата колонки 40°С. Для построения карт разделения изменяли содержание ацетонитрила в подвижных фазах в диапазоне 6÷10 об. %. Изократический режим был использован и в условиях гидрофильной хроматографии с хроматографической колонкой 4.6×250 мм Kromasil 60-5DIOL в элюенте состава CH₂CN-H₂PO₄-H₂O (80:0.5:19.5 об. %) (1 мл/ мин) при температуре термостата колонки 40°С. Во всех случаях хроматограммы записаны при 515 нм.

Результаты и их обсуждение

Аналитические исследования

По результатам определения индивидуальных антоцианов методом обращенно-фазовой ВЭЖХ с масс-спектрометрическим и УФ-детектированием (табл.1), антоциановый комплекс плодов содержал четыре компонента: Cy3Sam5Glu, Cy3,5diGlu Cy3Sam и Cy3Glu, – пики № 1, № 2, № 3 и № 4 на хроматограмме на рис. 1. Надо отметить хорошее разделение пиков двух основных антоцианов, Cy3Sam и Cy3Glu, в выбранных условиях, в то время как по данным ряда публикаций эти вещества могут и не разделяться [4, 14, 15]. Причем этот факт был установлен именно с использованием масс-спектрометрического детектирования [4, 14], а не спектрофотометрического [15].



Рис. 1. Разделение антоцианов плодов бузины черной. Условия А: колонка: 4.6×250 мм Symmetry[®]C18, 5 мкм, в элюенте CH₃CN–HCOOH–H₂O (10:10:80 об. %). Условия Б: колонка: 4.6×250 мм Kromasil 60-5Diol, в элюенте CH₃CN–H₃PO₄–H₂O (80:0.5:19.5 об. %). Скорость подачи подвижной фазы 1 мл/мин; температура термостата колонки 40°C; детекция при 515 нм. Вещества: 1 – Cy3Sam5Glu; 2 – Cy3,5diGlu; 3 – Cy3Sam; 4 – Cy3Glu.



Рис. 2. Карта разделения антоцианов плодов бузины черной.
Колонка: 4.6×250 мм Symmetry®C18, 5 мкм, состав элюента CH₃CN–HCOOH–H₂O
(CH₃CN – 4, 6 и 10 об. %; HCOOH – 10 об. %), 1 мл/мин, 40°С; детекция при 515 нм.
Вещества: 1 – Cy3Sam5Glu; 2 – Cy3,5diGlu; 3 – Cy3Sam; 4 – Cy3Glu.

Для исключения возможных ошибок идентификации видового состава антоцианов была построена карта разделения антоцианов по методу относительного анализа удерживания [16]. Для построения этой карты использовали 3 различных состава подвижной фазы: 4, 6 и 10 об. % СН, СМ при постоянном содержании муравьиной кислоты – 10 об. % (рис. 2). В итоге было установлено, что в подвижной фазе, содержащей 6 об. % ацетонитрила, на хроматограмме обнаруживается только два пика (вместо четырех), так как не разделяются пары соединений Cy3Glu и Cy3Sam, с одной стороны, и Cy3,5diGlu и Cy3Sam5Glu, с другой. На карте удерживания в этом интервале происходит инверсия удерживания веществ из этих пар. Таким образом, при записи хроматограмм антоцианового комплекса плодов бузины черной в условиях обращенно-фазовой ВЭЖХ возможно соэлюирование некоторых компонентов, что может привести к ошибкам в определении даже числа компонентов.

Для исключения подобных ошибок мы предложили использовать гидрофильную хроматографию (рис. 1 Б). Удерживание веществ в этом случае имеет принципиально иной характер – наиболее сильно удерживаются антоцианы с большим числом полярных функциональных групп (остатков углеводов) в их структуре. То есть порядок элюирования должен быть и реально оказывается таким:

Су3Glu (моногликозид) < Су3Sam ≤ Су3,5diGlu (дигликозиды) < Су3Sam5Glu (тригликозид).

Для этого варианта хроматографии нет инверсий на карте разделения, поэтому этот метод является хорошим дополнением к варианту обращенно-фазовой хроматографии для обеспечения надежности в определении видового состава сложных комплексов антоцианов.

Экстракция антоцианов из свежих плодов

Для уменьшения степени экстракции различных сопутствующих веществ антоцианы из растительного материала экстрагировали настаиванием неразмолотых плодов в 0.1 М соляной кислоте. На следующий день экстракт сливали с плодов и заливали остаток новой порцией экстрагента, повторяя мацерацию. В итоге было установлено, что для извлечения основной части антоцианов (более 95%) достаточно двукратной мацерации, а уровень содержания антоцианов в плодах, снятых с различных кустов, серьезно различался: от высокого – более 500 мг на 100 г свежих плодов до очень высокого – порядка 1.5 г на 100 г (табл. 2).

По приведенной методике получали экстракты, содержащие от 0.05 до 0.25 г антоцианов в 1 л.

Частичная очистка методом твердофазной экстракции

Очистку экстракта от сопутствующих веществ проводили методом твердофазной экстракции, пропуская полученный экстракт через слой сорбента

Таблица	1. Характеристики антоцианов экстрактов плодов Sambucus nigra L.
	по данным обращенно-фазовой ВЭЖХ с масс-спектрометрическим
	и УФ-детектированием

				· · · · · ·
	Cy3Sam5Glu	Cy3,5diGlu	Cy3Sam	Cy3Glu
	Х	Сарактеристики антоцианс)B	
t _R , мин (ОФ ВЭЖХ*)	4.91	6.12	10.76	6.08
λ _{max} , нм	515	514	517	516
M/z	743.2 (287.0)	611.2 (287.0)	581.2 (287.0)	449.1 (287.0)
	Состав антоцианового	комплекса, мольн. % (по в	площадям пиков, n = 2)	
Исходный концентрат	12.9±0.2	1.4±0.4	53.0±0.1	32.8±0.2
Сухая форма**	11.3±0.3	2.4±0.3	41.9±0.2	41.4±0.2

* Условия ВЭЖХ: колонка 4.6×250 мм Symmetry®C18, 5 мкм; подвижная фаза CH₃CN–HCOOH–H₂O (10:10:80 об. %) (1 мл/мин); температура термостата колонки 40°C.

** См. опыт № 1 из табл. 3.

Таблица 2. Извлечение антоцианов из неразмолотых плодов бузины черной при мацерации

№ Образцы растений из ботанического сада	0.5		Объем экстракта (мл) и выход (г/100 г) антоцианов					
	Образцы растений из ботанического сала	Масса навески г	1-я экс	тракция	2-я экс	2-я экстракция		
	ooranni ieekoro eaga	nabeekn, i	V_1	c ₁	V ₂	c ₂	$c_1 + c_2$	
1	1 куст старые побеги	2.06	100	0.361	50	0.153	0.514	
2	2 куст старые побеги	2.06	100	0.456	50	0.183	0.639	
3	3 куст молодые побеги	2.10	100	0.650	50	0.089	0.739	
4	3 куст молодые побеги	2.08	102	0.646	50	0.119	0.765	
5	4 куст	2.03	100	1.121	50	0.344	1.465	
6	5 куст	2.04	100	1.353	50	0.176	1.529	

N₂	Состав смеси для распылительной сушки			Температурный режим, °С		Содержание антоцианов в		
	Масса, г		Объем			сухих формах, с, 171001		-Δc, %
	матрицы	антоцианов	смеси, мл	на входе	на выходе	задано	получено	
1	10	0.211		120	80	2.11	2.04	3.6
2	10	0.148		120	80	1.49	1.43	4.1
3	10	0.106	200	120	75	1.07	1.06	0.8
4	10	0.053		120	80	0.54	0.53	0.6
5	15	0.053		120	80	0.72	0.66	7.2
6	10	0.211		135	95	2.11	1.82	14.2
7	10	0.106		135	95	1.07	1.01	5.3

Таблица 3. Результаты анализа образцов, полученных распылительным высушиванием

«Sepabeads SP859/L» (диаметр слоя 24 мм, высота 15 см), которым была заполнена стеклянная колонка «Axioma[®] ПСК-24-270» (БиоХимМак СТ, Москва). Для десорбции антоцианов использовали смесь, состоящую из 99 частей 95%-го этанола и 1 части 35%-го водного раствора НСІ. Полученный раствор смешивали с 0.1 М НСІ и этанол отгоняли на вакуумном ротационном испарителе. Содержание антоцианов в очищенном экстракте в пересчете на цианидин-3-глюкозид хлорид составило 2-5 г/л. Именно этот раствор использовали для приготовления растворов для последующего высушивания.

Методом ВЭЖХ было установлено, что полу-

ченный очищенный экстракт практически не содержал УФ-поглощающих балластных веществ. Именно такой экстракт использовали для получения сухих форм методами распылительной и лиофильной сушки. Доля индивидуальных антоцианов в полученном концентрате приведена в табл. 1.

Отметим, что если для сорбции использовать химически модифицированные (C18, Merck) силикагели, то при реэкстракции антоцианов с такого сорбента смесью этанола и 0.1 М водного раствора соляной кислоты в соотношении 1:1 удается собирать фракции, содержащие до 70 г антоцианов в 1 л реэкстракта. В случае «Sepabeads SP859/L» максимальная концентрация антоцианов в наиболее концентрированных порциях элюата была в несколько раз меньше – до 27 г/л, но полимерный сорбент более устойчив к сильнокислой среде экстракта.

Распылительная сушка

Составы смесей и некоторые технологические параметры сушки готовых форм представлены в табл. 3. Метод позволил получить мелкодисперсные сыпучие порошки, размер частиц которых, оцененный методом оптической микроскопии, составил от 2 до 15 мкм. Полученные порошки легко и быстро растворялись в воде, образуя растворы с интенсивной темно-красной окраской. Содержание антоцианов в них определяли спектрофотометрическим методом после растворения образцов в 0.1 М HCl.

Как следует из представленных данных, потери антоцианов при сушке могут быть относительно небольшими – менее 5%. Но увеличение температуры распыления от 120 до 135°С приводит к заметному росту потерь. При этом удается получить образцы с очень высоким содержанием антоцианов – более 2%. Получаемый в таких условиях продукт имеет приятную яркую красную окраску. Отметим, что растворы антоцианов плодов черной бузины даже с концентрацией, в несколько раз меньшей, имеют почти черную окраску, что может быть обусловлено стэкингом катионов флавилиевого иона в крупные супрамолекулярные структуры в концентрированных растворах. В таком случае полученная для сухих форм красная

Список литературы:

1. Машковский М.Д. Лекарственные средства. М.: Новая волна, 2005. 424 с.

2. Szalóki-DorkóL., Stéger-Mátél M., Anrankó L. // Int. J. Food Sci. Technol. 2015. V. 50. P. 1317–1323.

3. Krawitz C., Abu Mraheil M., Stein M., Imirzalioglu C., Domann E., Pleschka S., Hain T. // BMC Complementary and Alternative Medicine. 2011. V. 11. P. 16–21.

4. Veberic R., Jakopic J., Stampar F., Schmitzer V. // Food Chem. 2009. V. 114. P. 511–515.

5. Rimpapa Z., Toromanovic J., Tahirovic I., Šapčanin A., Sofic E. // Bosnian J. Basic Medical Sci. 2007. V. 7. P. 119–122.

6. Kaack K., Fretté X.C., Christensen L.P., Landbo A.-K., Meyer A.S. // Eur. Food Res. Technol. 2008. V. 226. P. 843–855.

7. Anton A.M., Pintea A.M., Rugină D.O., Sconț a Z.M., Hanganu D., Vlase L., Benedec D. // Digest J. Nanomater. Biostruct. 2013. V. 8. P. 973–980.

8. Deineka V.I., Sorokopudov V.N., Deineka L.A., Shaposhnik E.I., Kol'tsov S.V. // Chem. Nat. Prod. 2005. V. 42. P. 162–164.

9. Bąkowska-Barczak A. // Pol. J. Food Nutr. Sci. 2005. V. 14(55). P. 107–116.

окраска может свидетельствовать о пространственном разделении флавилиевых ионов остатками глюкозы олигомерной матрицы.

Для контроля влияния высокой температуры распыления на антоциановый состав, образец порошка растворяли в 0.1 М соляной кислоте. Антоцианы из раствора концентрировали (избавляясь от полимерной матрицы) на патроне, заполненном сорбентом С18, а затем десорбировали раствором, содержавшим 30 об. % CH₃CN, 30 об. % НСООН и 40 об. % воды. Экстракт разбавили водой в 3 раза перед введением в хроматограф. Анализ полученных хроматограмм показал, что в экстракте имеются изменения, состоящие в основном в частичном гидролизе сложных гликозидов, что привело к некоторому росту содержания цианидин-3-глюкозида в готовом продукте.

Наконец, попытка получения аналогичных образцов методом лиофилизации оказалась неудачной – вместо порошка красного цвета образовался смолоподобный продукт черного цвета.

Заключение

Таким образом, по предложенной методике возможно получение антоцианов плодов бузины черной, инкапсулированной в мальтодекстриновую матрицу, с содержанием антоцианов 2% в виде красного сыпучего порошка с частицами размером 2–15 мкм и минимальными изменениями в антоциановом составе.

References:

1. Mashkovskij M. D. Lekarstvennye sredstva. Moscow: Novaya volna. 2005. 424 p. (in Russian)

2. Szalóki-DorkóL., Stéger-Mátél M., Anrankó L. // Internat. J. Food Sci. Technol. 2015. V. 50. P. 1317–1323.

3. Krawitz C., Abu Mraheil M., Stein M., Imirzalioglu C., Domann E., Pleschka S., Hain T. // BMC Complementary and Alternative Medicine. 2011. V. 11. P. 16–21.

4. Veberic R., Jakopic J., Stampar F., Schmitzer V. // Food Chem. 2009. V. 114. P. 511–515.

5. Rimpapa Z., Toromanovic J., Tahirovic I., Šapčanin A., Sofic E. // Bosnian J. Basic Medical Sci. 2007. V. 7. P. 119–122.

6. Kaack K., Fretté X.C., Christensen L.P., Landbo A.-K., Meyer A.S. // Eur. Food Res. Technol. 2008. V. 226. P. 843–855.

7. Anton A.M., Pintea A.M., Rugină D.O., Sconț a Z.M., Hanganu D., Vlase L., Benedec D. // Digest J. Nanomater. Biostruct. 2013. V. 8. P. 973–980.

8. Deineka V.I., Sorokopudov V.N., Deineka L.A., Shaposhnik E.I., Kol'tsov S.V. // Chem. Nat. Prod. 2005. V. 42. P. 162–164

9. Bąkowska-Barczak A. // Pol. J. Food Nutr. Sci. 2005. V. 14/55. P. 107–116.

10. Bronnum-Hansen K., Jacobsen F., Flink J.M. // J. Food Technol. 1985. V. 20. P. 703–711.

11. Bronnum-Hansen K., Flink J.M. // J. Food Technol. 1985. V. 20. P. 713–723.

12. Murugesan R., Orsat V. // Drying Technol. 2011. V. 29. P. 1729–1740.

13. Mónica Giusti M., Wrolstad R.E. Characterization and Measurement of Anthocyanins by UV-Visible Spectroscopy / In: Current Protocols in Food Analytical Chemistry. John Wiley & Sons, Inc. 2001. F1.2.1–F1.2.13.

14. Jakobek L., Šegura M., Medvidović-Kosanovoć M., Novak I. // Deutsche Lebensmittel-Rundschau. 2007. V. 103. P. 58–64.

15. Татвидзе М., Каландия А. // Химия растит. сырья. 2013. № 4. С. 265–267.

16. Deineka V.I. // Russian Journal of Physical Chemistry. 2006. V. 80. P. 429–434.

10. Bronnum-Hansen K., Jacobsen F., Flink J.M. // J. Food Technol. 1085. V. 20. P. 703–711.

11. Bronnum-Hansen K., Flink J.M. // J. Food Technol. 1985. V. 20. P. 713–723.

12. Murugesan R., Orsat V. // Drying Technol. 2011. V. 29. P. 1729–1740.

13. Mónica Giusti M., Wrolstad R.E. Characterization and Measurement of Anthocyanins by UV-Visible Spectroscopy. In Current Protocols in Food Analytical Chemistry. John Wiley & Sons, Inc. 2001. F1.2.1–F1.2.13.

14. Jakobek L., Šegura M., Medvidović-Kosanovoć M., Novak I. // Deutsche Lebensmittel-Rundschau. 2007. V. 103. P. 58–64.

15. Tatvidze M., Kalandiya A. // Himiya rastititelnogo syrya. 2013. № 4. P. 265–267 (in Russian).

16. Deineka V.I. // Russian Journal of Physical Chemistry. 2006. V. 80. P. 429-434

ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ПРЕПАРАТОВ И БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 577.182.99

АНТИБАКТЕРИАЛЬНАЯ АКТИВНОСТЬ ЭКЗОГЕННЫХ АНИОННЫХ ФОСФОЛИПИДОВ В ОТНОШЕНИИ Mycobacterium tuberculosis И Escherichia coli

Ю.Л. Микулович¹, научный сотрудник, Г.М. Сорокоумова^{1, @}, доцент, А.А. Селищева², ведущий научный сотрудник, В.И. Швец¹, профессор

¹Московский технологический университет (Институт тонких химических технологий), кафедра биотехнологии и промышленной фармации, Москва, 119571 Россия ²МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва, 119234 Россия [®]Автор для переписки, e-mail: galinams@yandex.ru

Исследовано влияние анионных фосфолипидов: кардиолипина, фосфатидилглицерина и фосфатидной кислоты на рост грамотрицательных бактерий Е. coli BL21(DE3), а также на грамположительные бактерии M. tuberculosis H37Rv. Показано, что воздействие всех изученных анионных фосфолипидов на бактерии имеет дозозависимый характер: липиды в концентрациях до 335 мкМ не оказывают никакого действия на бактерии, тогда как в концентрациях выше 335 мкМ ингибируют рост и вызывают гибель клеток обоих микроорганизмов. С помощью тест-системы на основе штамма E. coli CSH50 sfiA::lacZ при культивировании бактерий с указанными фосфолипидами обнаружена индукция ДНК-репарационного SOS-ответа клеток, что является свидетельством повреждения ДНК из-за стабилизации липидами переходных комплексов ДНК-топоизомеразы (I или II типа) с временно расщепленной этим ферментом ДНК. Однако ни фосфатидилглицерин, ни фосфатидная кислота не влияли на активность ДНК-топоизомераз обоих типов из E. coli в экспериментах in vitro. В то же время кардиолипин, несмотря на ингибирование активности этих ферментов, не стабилизировал переходные комплексы. Таким образом, повреждение ДНК в присутствии этих анионных фосфолипидов не связано с их действием на ДНК-топоизомеразы. Полученные данные об их бактерицидной активности в отношении грамположительных M. tuberculosis и грамотрицательных E. coli позволяют предложить анионные фосфолипиды в качестве самостоятельных антибактериальных агентов или же в виде матрицы для создания эффективных липосомальных форм лекарственных препаратов, в частности, противотуберкулезных.

Ключевые слова: анионные фосфолипиды, бактерицидное действие, Mycobacterium tuberculosis, Escherichia coli, ДНК-топоизомеразы.

THE ANTIMICROBIAL ACTIVITY OF EXOGENOUS ANIONIC PHOSPHOLIPIDS AGAINST Mycobacterium tuberculosis AND Escherichia coli Yu.L. Mikulovich¹, G.M. Sorokoumova^{1, @}, A.A. Selishcheva², V.I. Shvets¹

¹Moscow Technological University (Institute of Fine Chemical Technologies), Moscow, 119571 Russia ²Lomonosov Moscow State University, Moscow, 119234Russia [@]Corresponding author e-mail: galinams@yandex.ru

The effect of anionic phospholipids, namely, cardiolipin, phosphatidylglycerol and phosphatidic acid, on the growth of gram-negative bacteria E. coli BL21(DE3), as well as gram-positive bacteria M. tuberculosis H37Rv was investigated in this study. The influence of all anionic phospholipids tested on the bacteria growth was shown to be dose-dependent. Lipids at concentrations below 335 μ M didn't affect, while at 335 μ M and above they repressed bacteria growth and caused cellular death of both type of microorganisms. SOS response induction was observed by using strain E. coli CSH50 sfiA::lacZ during cultivation E. coli with cardiolipin, phosphatidylglycerol and phosphatidic acid. This indicates DNA damage through double-strand breaks. One reason of the DNA damage could be stabilization of transient complexes of DNA topoisomerase (types I and II) with DNA temporary broken by anionic phospholipids. However, neither phosphatidylglycerol nor phosphatidic acid affect the activity of types I and II DNA topoisomerases from E. coli in vitro. In contrast, cardiolipin inhibited DNA topoisomerase I and DNA gyrase (type II topoisomerase), but didn't stabilize transient complexes of the enzyme with DNA. It indicates that DNA damage due to anionic phospholipids exposure didn't result from inhibition of DNA topoisomerase activity through stabilization of the transient complex of the enzyme with DNA. The obtained results of cardiolipin, phosphatidylglycerol and phosphatidic acid bactericidal activity against grampositive M. tuberculosis and gram-negative E. coli make it possible to use anionic phospholipids as individual antimicrobial agents or as a matrix of effective and non-toxic liposomal drugs for tuberculosis treatment.

Keywords: anionic phospholipids, bactericidal activity, Mycobacterium tuberculosis, Escherichia coli, DNA topoisomerases.

Введение

В настоящее время резистентные штаммы *Мусоbacterium tuberculosis* (МБТ, возбудитель туберкулеза) с множественной и широкой лекарственной устойчивостью (соответственно МЛУ и ШЛУ) получили широкое распространение во всем мире, поэтому по-прежнему актуален поиск новых противотуберкулезных препаратов (ПТП). Одним из перспективных направлений является создание липосомальных форм антибиотиков. При этом «пустые» (без антибиотика) липосомы на основе природного анионного липида кардиолипина (КЛ), выделенного из сердца быка, как нами показано ранее, обладают антибактериальной активностью в отношении чувствительного штамма *М. tuberculosis* H37Rv [1] и резистентного штамма *М. tuberculosis* MS-115 с МЛУ [2].

Анионные фосфолипиды (ФЛ): КЛ, фосфатидилглицерин (ФГ) и фосфатидная кислота (ФК) являются структурными компонентами клеточной мембраны большинства про- и эукариотических клеток. В частности, КЛ обнаружен в цитоплазматической мембране грамотрицательных бактерий E. coli [3] и грамположительных M. tuberculosis [4], а также во внутренней мембране митохондрий эукариот [5], ФГ – в цитоплазматической мембране *E. coli*. Кроме того, ФГ является предшественником в биосинтезе КЛ. Анионные ФЛ располагаются в плазматической мембране бактерий в процессе деления клетки неравномерно – в основном, в центральной части клетки и у ее полюсов, - образуя так называемые «домены». Это особенно важно при выборе и узнавании центра деления клетки амфифильными белками клеточного цикла, например, DnaA (инициация репликации ДНК в oriC) [6], MinD (часть MinCDE-системы, предотвращающей позиционирование дивисомы у полюсов E. coli) [7] и FtsA (бактериальный актин, который является белком-линкером для белка FtsZ (бактериальный тубулин), отвечающий за нацеливание Z-кольца на центральный мембранный домен). КЛ и ФГ взаимодействуют с компонентами дыхательной цепи: сукцинатдегидрогеназой, формиатдегидрогеназой N (FdnGHI), нитратредуктазным комплексом (NarGHI) [8]. В последнем случае такое взаимодействие приводит к активации NarGHI за счет правильной фиксации гидрохинонового субстрата [8]. Кроме того, КЛ и ФГ взаимодействуют с белками транслокационного комплекса SecYEG [9], белками-переносчиками, ответственными за множественную лекарственную устойчивость [10]. В процессе клеточного дыхания КЛ, благодаря своим анионным свойствам и связыванию с белками окислительного фосфорилирования, выступает протонной ловушкой, поставляя протоны к АТФ-синтазе [11]. В литературе также имеются данные о том, что наличие анионных ФЛ, в частности ФК, необходимо для нормального функционирования К⁺-канала KcsA в Streptomyces lividans, поскольку в отсутствие этих ФЛ данный канал находится в закрытом состоянии [12]. Не менее интересным является участие КЛ в образовании спор бактериями Bacillus subtilis [13]. Также известно, что КЛ ингибирует in vitro активность ДНК-топоизомеразы I, отвечающей за топологическое состояние ДНК [14], и Lon-протеазы [15] из Е. coli.

ФК не является таким широко распространенным компонентом мембран, как ФГ и КЛ, однако, несмотря на ее малые количества в клетках по сравнению с общим количеством ФЛ, является ключевым интермедиатом в биосинтезе триацилглицеринов, а также важной сигнальной молекулой [16].

Итак, в норме анионные ФЛ присутствуют во всех бактериальных клетках и выполняют важные функции, например, сигнальную (ФК) или строительную и регуляторную (ФГ и КЛ).

Целью нашей работы было изучение действия экзогенных анионных фосфолипидов КЛ, ФГ и ФК (в виде липосом) на рост *E. coli*, а также ФГ и ФК – на рост чувствительного штамма *M. tuberculosis* H37Rv для определения специфичности их действия и установления возможного механизма действия.

Экспериментальная часть

Материалы. В работе использовали динатриевую соль кардиолипина из сердца быка, в состав которого входят остатки линолевой (~87%) и олеиновой (~8%) кислот (Avanti Polar Lipids, США); ФГ и ФК, полученные нами методом ферментативного полусинтеза [17] при действии фосфолипазы D из капусты на фосфатидилхолин (ФХ) из сои Lipoid S-100 (Lipoid GmbH, Германия); плазмиду pUC19 (Invitrogene, США); топоизомеразу I из *E. coli* (New England Biolabs, США); ДНК-гиразу, предоставленную доктором Энтони Максвеллом (John Innes Centre, Великобритания).

В работе использовались растворители: хлороформ, метанол, ацетон марки х.ч. (Химмед, Россия).

В качестве объектов исследования использовались следующие микроорганизмы: стандартизованная культура лабораторного штамма *M. tuberculosis* H37Rv, штаммы *Escherichia coli* BL21 (DE3) и CSH50 λsfiA::lacZ.

Методы. Липосомы (большие одноламеллярные везикулы, БОЛВ) из ФЛ (ФК, ФГ и КЛ) получали экструзией мультиламеллярных везикул (МЛВ) методом, описанным в работах [1, 2].

Влияние анионных ФЛ на рост M. tuberculosis. Культивировали M. tuberculosis H37Rv в течение 2 недель при 37°С и стандартизовали по лекарственной чувствительности и КОЕ. Затем в 96-ти-луночный планшет вносили 150 мкл липосом из ФЛ (50, 100, 200, 335, 500, 669 мкМ) в бульоне Дюбо и 100 мкл M. tuberculosis H37Rv (5×10⁵ КОЕ). В качестве контрольных образцов в лунки планшета вносили: 1) M. tuberculosis H37Rv без препаратов и 2) бульон Дюбо. Планшет помещали в CO₂-инкубатор и культивировали микобактерии при 37°С в течение 20 сут. Через каждые 1-2 сут измеряли оптическую плотность культуры при 600 нм (OD₆₀₀) на планшетном ридере «Sigma» (США).

Влияние анионных ФЛ на рост Е. coli. Ночную культуру клеток E. coli BL21(DE3) пересевали в свежую жидкую среду LB (1:50) и культивировали при 37° С до достижения логарифмической фазы роста (OD₆₀₀ = 0.1). В 96-ти-луночный планшет вносили 50 мкл клеток E. coli и липосомы из ФЛ (конечная концентрация липида 100, 200, 335 и 500 мкМ) и добавляли среду LB до конечного объема 100 мкл. В качестве контрольного образца использовали E. coli без препаратов. Планшет инкубировали при 37°С в течение 5 ч с перемешиванием 200 об/мин. Рост культуры контролировали каждый час, измеряя OD₆₀₀. Через 5 ч проводили посев серии 10-кратных разведений на 1.5% агар LB, чашки Петри термостатировали при 37°С в течение 24 ч, затем проводили подсчет КОЕ.

Изучение ДНК-репарационного SOS-ответа E. coli при инкубации с ΦЛ. Газон клеток E. coli CSH50 λ sfiA::lacZ на поверхности агаризованной среды МакКонки (Difco, США) получали по методике [18]. На него наносили по 5 мкл препаратов: 1 и 1.5 мМ ФЛ в виде БОЛВ, 12 мкМ ципрофлоксацина и 30 мкМ микроцина В (МсВ) в качестве положительных контролей и 20 мкМ микроцина С (МсС) как отрицательный контроль. Чашки Петри инкубировали при 37°С в течение 24 ч.

Получение и выделение суперскрученной ДНК для реакций с топоизомеразой I и ДНК-гиразой. Суперскрученную плазмиду pUC19 получали и выделяли щелочным лизисом по протоколу с помощью QIAGEN Plasmid Maxi Kit.

Получение релаксированной ДНК для реакции с ДНК-гиразой в присутствии АТФ. Для получения релаксированной ДНК суперскрученную pUC19 обрабатывали топоизомеразой I E. coli в течение ночи в буфере, состав которого описан ниже (см. Реакция релаксации суперскрученной ДНК, катализируемая топоизомеразой I). Останавливали реакцию инактивированием фермента, нагревая реакционную смесь при 65°С в течение 20 мин.

Реакции с топоизомеразами проводили в твердотельном термостате «Гном» (ДНК-технология, Россия), рассчитанном на микропробирки типа Eppendorf.

Реакция релаксации ДНК, катализируемая топоизомеразой I. Реакционная смесь общим объемом 15 мкл содержала 2 мкг суперскрученной ДНК pUC19, 5 мкл липосом ФЛ с концентрациями 90, 300 и 600 мкМ и 2.5 ед. акт. топоизомеразы I E.coli в буфере, имеющим следующий состав: 50 мМ ацетат натрия, 20 мМ трис-ацетат (рН 7.9), 10 мМ ацетат магния и 1 мМ дитиотреитол (ДТТ). Реакцию проводили при 37°С в течение 90 мин, после чего останавливали, добавляя к реакционной смеси 15 мкл STEB-буфера (40% сахароза, 100 мМ трис-HCl, pH 7.5, 1 мМ ЭДТА, 2 мг/мл бромфеноловый синий) и 15 мкл хлороформа. Продукты реакции анализировали методом электрофореза в 0.9% (w/v) агарозном геле в ТАЕ-буфере (40 мМ трис-ацетат, 1 мМ ЭДТА), не содержащем бромистого этидия, в течение 2 ч (70 В). По окончании фореза гель окрашивали бромистым этидием (10 мкг/мл), продукты реакции анализировали с помощью трансиллюминатора с использованием программного обеспечения гель-документации (Хеликон, Россия).

Реакция суперскручивания ДНК, катализируемая ДНК-гиразой в присутствии АТФ. Реакционная смесь объемом 15 мкл состояла из 2 мкг релаксированной ДНК pUC19, 5 мкл липосом ФЛ с концентрациями 90, 300, 600 мкМ, 1 и 1.5 мМ и 1.5 ед. акт. ДНК-гиразы *E.coli* в буфере следующего состава: 35 мМ трис-HCl (pH 7.5), 24 мМ KCl, 4 мМ MgCl2, 2 мМ ДТТ, 1.8 мМ спермидин, 1 мМ АТФ, 6.5% (w/v) глицерин и 0.1 мг/мл альбумин. Реакцию проводили при 37°С в течение 30 мин, анализ продуктов реакции осуществляли по методике, описанной для топоизомеразы I. В качестве положительного контроля использовали ципрофлоксацин.

Результаты и их обсуждение

Влияние анионных ФЛ на рост Мусоbacterium tuberculosis H37Rv. Как было показано нами ранее, природный фосфолипид КЛ обладает антибактериальной активностью в отношении микобактерий туберкулеза [1, 2]. В настоящем исследовании изучали действие на микобактерии других анионных ФЛ – ФГ и ФК, – которые являются структурными компонентами КЛ. Эти липиды были получены нами путем ферментативного перефосфатидилирования ФХ соевых бобов с использованием фосфолипазы D из капусты. Выбор соевого ФХ в качестве источника для получения ФК и ФГ обусловлен тем, что его жирнокислотный состав близок к составу КЛ из сердца быка и представлен преимущественно остатками линолевой кислоты C18:2 (70%) (рис. 1).



Рис. 1. Структурные формулы фосфолипидов: кардиолипина (а), фосфатидилглицерина (б) и фосфатидной кислоты (в).

Было изучено влияние указанных выше липидов на рост чувствительного к ПТП штамма M. *tuberculosis* H37Rv. О росте бактерий судили по величине оптической плотности культуры, измеренной при длине волны 600 нм (OD₆₀₀). На рис. 2 представлены кривые роста M. *tuberculosis* H37Rv (исходно 10⁵ КОЕ) в течение 20 сут в присутствии ФЛ в концентрациях 50, 335, 500 и 669 мкМ. Указанные концентрации ФЛ были выбраны с учетом того, что определенная нами минимальная ингибирующая концентрация (МИК) КЛ в отношении МБТ *in vitro* равна 335 мкМ [1].



Рис. 2. Кривые роста *M. tuberculosis* H37Rv (исходно 10⁵ КОЕ) в присутствии 50, 335, 500 и 669 мкМ ΦΓ (a) и ΦК (б) при 37°C в течение 20 сут. Результаты представлены в виде среднего значения трех независимых экспериментов ± стандартное отклонение (CO).

Культура клеток МБТ без препаратов (контроль) активно росла в течение 20 сут, культивирование МБТ с 50 мкМ ФГ приводило к незначительному подавлению роста микобактерий, что выражалось в снижении OD₆₀₀ культуры в среднем на 0.1 ед. по сравнению с контролем. ФГ в концентрациях 335, 500 и 669 мкМ ингибировал рост клеток полностью, при этом OD₆₀₀ культуры на протяжении 20 суток не отличалась от начального значения. Инкубация микобактерий туберкулеза с ФК в концентрации 50 мкМ не влияла на рост клеток, о чем свидетельствует кривая роста клеток, аналогичная кривой роста контрольной культуры МБТ, а ФК в концентрациях 355, 500 и 669 мкМ полностью ингибировала рост клеток.

Таким образом, мы установили, что анионные фосфолипиды ФГ и ФК проявляют ингибирующую активность в отношении МБТ, наряду с КЛ, причем в тех же концентрациях, что и КЛ. Полученные нами данные об антимикобактериальном действии ФК не противоречат литературным, согласно которым экзогенная ФК подавляет размножение МБТ внутри инфицированных макрофагов [19]. Важно, что цвиттерионный ФХ и гликосфинголипиды, как нами было обнаружено ранее [20], не влияли на рост МБТ. Это позволяет предположить, что для бактерицидного действия ФЛ на микобактерии важную роль играет отрицательный заряд липида.

Влияние анионных $\Phi Л$ на рост Escherichia coli BL21(DE3). Нами было изучено действие тех же анионных липидов $\Phi \Gamma$, ΦK и КЛ на рост быстрорастущих грамотрицательных бактерий *E. coli*, который оценивали по оптической плотности культуры при 600 нм. *E. coli* (исходно 3×10^8 KOE) культивировали с липидами в концентрациях 100, 200, 335 и 500 мкМ при 37°C в течение 5 ч (рис. 3).



Рис. 3. Кривые роста *Escherichia coli* BL21(DE3) (исходно 3×10⁸ KOE) в присутствии 100, 200, 335 и 500 мкМ КЛ (а), ΦΓ (б) и ΦК (в) при 37°С в течение 5 ч. Результаты представлены в виде среднего значения трех независимых экспериментов ± CO.

Контрольная культура *E. coli* (в отсутствие препаратов) росла довольно активно, а культивирование клеток с КЛ выявило дозозависимое действие липида: 100 и 200 мкМ КЛ не влиял на рост клеток, а КЛ в концентрации 335 и 500 мкМ ингибировал рост (рис. 3А). Обращает на себя внимание интересный характер кривых роста клеток *E. coli* в присутствии ингибирующих концентраций КЛ. При инкубации с 335 мкМ КЛ рост клеток в течение первых 3 ч происходил с той же скоростью, что и контрольной культуры, однако к 4-ому часу клетки погибали. КЛ в концентрации 500 мкМ не влиял на рост клеток в течение первого часа, однако к 3-ему часу уже происходила гибель клеток, и к 5-ому часу культивирования их лизис, так как OD_{600} культуры снизилась до 0.027±0.019, тогда как в начале эксперимента (в 0 ч) ОD₆₀₀ была равна 0.075 \pm 0.004. Вероятно, что к концу эксперимента клетки погибли и лизировались. В пользу этого утверждения свидетельствует снижение КОЕ через 5 ч культивирования клеток с липидами в 10³-10⁵ раз по сравнению с исходным количеством клеток (рис. 4).



Рис. 4. Изменение количества КОЕ/мл *E. coli*, подсчитанного после пересева клеток на 1.5% агар LB, через 5 ч культивирования бактерий с ФЛ при 37°С и перемешивании 200 об/мин. Результаты представлены в виде среднего значения трех независимых экспериментов ± CO.

Тот факт, что с летальными дозами липида клетки нормально росли в течение первых нескольких часов, по-видимому, можно объяснить, во-первых, большой концентрацией исходно взятых клеток (10⁸ КОЕ), тогда как, если взять 10⁵ КОЕ, рост клеток в присутствии токсичных концентраций липида не наблюдается на протяжении всего времени экспери-

мента (данные не приведены), во-вторых, вероятно, клетки на начальном этапе эксперимента пытаются адаптироваться к стрессовым условиям (к экзогенному КЛ).

Действие других отрицательно заряженных липидов, $\Phi\Gamma$ и Φ K, на рост *E. coli*, как нами установлено, носит также дозозависимый характер (рис. 3б, в). Так, $\Phi\Gamma$ в концентрациях 100 и 200 мкМ не оказывал существенного влияния на рост клеток, а в концентрациях 335 и 500 мкМ ингибировал рост клеток (рис. 3б). При этом форма кривых роста *E. coli* в присутствии $\Phi\Gamma$ напоминала ту форму, которая наблюдалась при культивировании клеток с КЛ: к 5-ому часу происходила гибель клеток, что выражалось в снижении OD_{600} и КОЕ (рис. 4). При этом 500 мкМ $\Phi\Gamma$ вызывал лизис даже тех клеток, которые были взяты исходно для эксперимента, поскольку OD_{600} в 0 ч была равна 0.057±0.005, а к 5-ому часу снизилась до 0.029±0.004.

 ΦK , в отличие от $\Phi \Gamma$, подавляла размножение *E. coli* уже в концентрации 200 мкМ, то есть оказалась более эффективным антибактериальным агентом (рис. 3в). При этом в течение первого часа рост клеток в присутствии ФК по-прежнему не отличался от роста контрольной культуры клеток, а к 5-ому часу происходил полный лизис клеток.

Итак, мы показали, что исследуемые нами анионные $\Phi \Pi - K \Pi$, $\Phi \Gamma$ и ΦK – обладают антибактериальной активностью в отношении как грамположительных *M. tuberculosis*, так и грамотрицательных *E. coli*.

Следующим этапом нашей работы было установление механизма бактерицидного действия анионных фосфолипидов на *E. coli.* Для этого изучали действие ФЛ на ДНК бактерии: ДНК-репарационный SOS-ответ клетки – процесс, включающийся у бактерий, в ответ на повреждения ДНК, произошедшие в клеточном цикле [21].

Индукция ДНК-репарационного SOS-ответа в клетках E. coli под действием ФЛ. Влияние анионных ФЛ на целостность ДНК определяли с помощью тест-системы, в основе которой лежит регистрация уровня экспрессии репортерного гена В-галактозидазы (LacZ). Следствием повреждения ДНК в клетках является индукция ДНК-репарационного SOS-ответа с последующей транскрипцией генов, в норме репрессированных регулятором транскрипции LexA. В работе был использован штамм E. coli CSH50 sfiA::lacZ, содержащий репортерный ген lacZ под контролем LexA-зависимого промотора sfiA, в геноме которого имеется делеция хромосомного lac-оперона [18]. В качестве положительных контролей использовали ципрофлоксацин (CFX) и микроцин В (McB), которые ингибируют рост клеток за счет блокирования ДНК-гиразы и индуцируют SOS-ответ, в качестве отрицательного контроля – микроцин С (МсС), ингибирующий рост клеток за счет инактивации аминоацил-тРНК-синтетаз, но не индуцирующий SOS-ответ. Индукцию SOS-ответа устанавливали по появлению ободков ярко-красного цвета вокруг зон ингибирования роста клеток [18].

КЛ, ФК, ФГ по-разному подавляли рост клеток (рис. 5) и индуцировали ДНК-репарационный SOS-ответ, о чем свидетельствовало наличие зон ингибирования роста клеток разного диаметра и ярко-красного ореола вокруг этих зон. Наиболее эффективным антибактериальным агентом был ФГ, судя по большему диаметру зоны ингибирования роста клеток. При этом самым эффективным антибиотиком, индуцировавшим SOS-ответ, был контрольный препарат CFX.

Влияние анионных ФЛ на активность топоизомеразы I и ДНК-гиразы из E. coli in vitro. Причиной индукции ДНК-репарационного SOS-ответа в клетках является накопление двухцепочечных разрывов ДНК, которые могут образовываться за счет, например, ингибирования ДНК-топоизомераз – ферментов репликативного аппарата, отвечающих



Рис. 5. Влияние ФЛ на индукцию ДНК-репарационного SOS-ответа в клетках *E. coli*. Фотография чашки Петри с нанесенным на нее газоном клеток штамма-репортера *E. coli* CSH50 *sfiA::lacZ*. $\Phi\Gamma^1 - 1.5$ мМ, $\Phi\Gamma^2 - 1$ мМ, $KЛ^1 - 1.5$ мМ, $KЛ^2 - 1$ мМ, $\Phi K^1 - 1.5$ мМ, $\Phi K2 - 1$ мМ. Положительные контроли: CFX – ципрофлоксацин (12 мкМ), McB – микроцин В (30 мкМ); отрицательный контроль: McC – микроцин C (20 мкМ).

за сверхспирализацию ДНК и вносящих в нее временные разрывы [22]; или взаимодействия ДНК с активными формами кислорода, в частности, очень токсичным гидроксил-радикалом [23]. Так, фторхинолоны ингибируют ДНК-гиразу (топоизомераза II типа – АТФ-зависимая и катализирует расщепление двух цепей ДНК), стабилизируя переходные комплексы с расщепленной этим ферментом ДНК. Вследствие этого ДНК-гираза блокируется и не может сшить временно расщепленную ДНК, что, в конечном счете, приводит к накоплению двухцепочечных разрывов. Аналогично действие камптотецина на топоизомеразу I (не зависит от АТФ, вносит разрыв в одну цепь ДНК). В данном случае накопление одноцепочечных разрывов является предпосылкой для возникновения двухцепочечных разрывов ДНК, которые и индуцируют ДНК-репарационный SOS-ответ. Кроме того, из литературы известно, что КЛ ингибирует ДНК-топоизомеразу I E. coli in vitro [16]. Мы ранее показали, что ингибирующее действие КЛ распространяется и на активность ДНК-гиразы [24]. Таким образом, бактерицидное действие анионных ФЛ в отношении E. coli может быть следствием ингибирования липидами ДНК-топоизомераз за счет стабилизации переходных комплексов фермента с временно расщепленной им ДНК, как это происходит в случае фторхинолонов. Для доказательства или опровержения этого предположения нами было изучено влияние ФК и ФГ на реакцию релаксации ДНК, катализируемую ДНК-топоизомеразой I (рис. 6), а также сверхспирализацию ДНК, катализируемую ДНК-гиразой в присутствии АТФ (рис. 7). Вывод об ингибировании липидами активности фермента делали после проведения электрофореза продуктов реакции в 0.9% агарозном геле на основании наличия на электрофореграмме полосы, соответствующей исходной форме ДНК, или полос, соответствующих топоизомерам ДНК, близким по расположению к исходной форме ДНК. В качестве положительного контроля в реакциях с ДНК-гиразой использовали антибиотик СFX. ФГ и ФК не влияли на активность обоих ферментов даже в своих максимальных концентрациях 335 и 500 мкМ (рис. 6 и 7).



Рис. 6. Влияние анионных ФЛ на активность ДНК-топоизомеразы I (топо I) из *E. coli in vitro*. Дорожка № 1 – суперскрученная плазмидная ДНК рUC19 (ссДНК), № 2 – ссДНК + топо I, № 3 – ссДНК + топо I в присутствии ФК 335 мкМ, № 4 – ФК 500 мкМ, № 5 – ФГ 335 мкМ, № 6 – ФГ 500 мкМ (Здесь и далее: релаксДНК – релаксированная форма ДНК, ссДНК – суперскрученная форма ДНК).



Рис. 7. Влияние анионных ФЛ на активность ДНК-гиразы из *E. coli* в присутствии АТФ *in vitro*. Дорожка № 1 – релаксированная плазмидная ДНК рUC19 (релаксДНК), № 2 – релаксДНК + гираза, № 3 – релаксДНК + гираза в присутствии ФК 500 мкМ, № 4 – ФГ 335 мкМ, № 5 – ФГ 500 мкМ, № 6 – CFX 4 мкМ (положительный контроль).

В то же время КЛ, как мы показали ранее, ингибирует активности обеих ДНК-топоизомераз [24]. Для того чтобы проверить, является ли этот факт причиной повреждения ДНК, мы исследовали способность КЛ стабилизировать переходный комплекс фермент – расщепленная ДНК, что сопровождается накоплением ДНК с одно- и двухцепочечными разрывами.

Исследование накопления открытой кольцевой, а также линейной ДНК под действием КЛ. Было изучено накопление открытой кольцевой ДНК (с одноцепочечным разрывом) в реакции с топоизомеразой I и линейной ДНК (с двухцепочечным разрывом) в реакции с ДНК-гиразой в присутствии анионных ФЛ. В качестве положительного контроля в реакциях с гиразой использовали CFX, который вызывает накопление линейной ДНК вследствие стабилизации переходного комплекса с ДНК-гиразой.

Продукты реакций анализировали после проведения электрофореза в 0.9% агарозном геле, содержащем 0.5 мкг/мл бромистого этидия. Последний интеркалирует в ДНК, в результате чего релаксированная форма ДНК, содержащая этидий бромид, приобретает положительную сверхспирализацию, и на электрофореграмме ее положение сливается с

> 1 2 3 4 5 окДНК → ссДНК + _____ релаксДНК

> > А

положением отрицательно суперскрученной ДНК. Открытая кольцевая и линейная формы ДНК, связавшись с бромистым этидием, не могут приобретать положительную сверхспирализацию, поэтому их положение в геле четко различимо. При этом полоса, соответствующая линейной ДНК, располагается ниже той, которая соответствует открытой кольцевой ДНК, но обе находятся значительно выше полос, соответствующих суперскрученной и релаксированной формам ДНК (рис. 8).



Б

Рис. 8. Исследование накопления ДНК с одно- и двухцепочечными разрывами при действии анионных ФЛ на ДНК-топоизомеразу I (А) и ДНК-гиразу (Б).

А. Дорожка № 1 – ссДНК (рUC19), № 2 – ссДНК + топо I, дорожки № 3, 4, 5 – ссДНК + топо I в присутствии 500 мкМ и 1 мМ КЛ, 1 мМ ФХ (отрицательный контроль) соответственно.
Б. Дорожка № 1 – релаксДНК (рUC19), № 2 – релаксДНК + гираза, дорожки № 3 и 4 – релаксДНК + гираза в присутствии 500 мкМ КЛ и 10 мкМ СFX (положительный контроль) соответственно.
Электрофорез проводили в течение 2 ч в 0.9% агарозном геле, содержащем 0.5 мкг/мл бромистого этидия. (окДНК – открытая кольцевая ДНК (с одноцепочечным разрывом), линДНК – линейная ДНК (с двухцепочечным разрывом)).

Во всех реакциях, катализируемых как топоизомеразой I, так и ДНК-гиразой, действие КЛ приводило к образованию соответственно открытой кольцевой и линейной ДНК в количестве, сопоставимом с базовым уровнем, наблюдавшемся в реакции в отсутствие препаратов (рис. 8). А СFX в реакциях с участием ДНК-гиразы исходную ДНК полностью превращал в линейную форму, то есть стабилизиро-

Таким образом, наличие КЛ в реакционной смеси как с топоизомеразой I, так и с гиразой не приводило к явному накоплению открытой кольцевой и линейной ДНК соответственно. Это свидетельствовало о том, что КЛ не стабилизировал комплекс фермент – расщепленная ДНК, и механизм бактерицидного действия КЛ отличается от механизма действия фторхинолонов (на ДНК-гиразу) или камптотецина (на топоизомеразу I).

вал комплекс гиразы с расщепленной ДНК.

Итак, мы показали, что ФГ и ФК не влияют на активность ДНК-топоизомераз, тогда как КЛ, хотя и ингибирует оба фермента [24], не вызывает накопление одно- и двухцепочечных разрывов ДНК. Такое различие в ингибирующей активности ФЛ можно объяснить, по-видимому, их разной структурой. Так, КЛ, в отличие от ФК и ФГ, содержит две фосфатные группы и четыре остатка линолевой кислоты. Исходя из литературных данных [16] и наших экспериментальных результатов, наиболее вероятно, что КЛ взаимодействует с самим ферментом. Благодаря своей структуре, имеющей распределенный отрицательный заряд [25], кардиолипин, возможно, конкурирует с ДНК за места связывания с ДНК-топоизомеразами, активный центр которых богат положительно заряженными аминокислотными остатками, обеспечивающими фиксацию субстрата (ДНК или КЛ) за счет электростатического взаимодействия [26].

Заключение

В данной работе было изучено влияние анионных фосфолипидов $\Phi\Gamma$ и ΦK на рост грамположительных патогенных бактерий *M. tuberculosis*, являющихся возбудителем туберкулеза, а также КЛ, ΦK и $\Phi\Gamma$ на рост грамотрицательных бактерий *E. coli*. Установлено, что перечисленные выше отрицательно заряженные Φ Л обладают антибактериальным действием в отношении обоих микроорганизмов. В случае с *E. coli* такая активность КЛ, $\Phi\Gamma$ и ΦK обусловлена повреждением ДНК клеток (появление разрывов), точная причина которого пока не установлена. Одной из причин повреждения ДНК могло быть ингибирование липидами ферментов репликативного аппарата ДНК-топоизомераз путем стабилизации переходных комплексов фермента с расщепленной

ДНК, как это наблюдается в случае с фторхинолонами. Однако проведенные нами исследования показали, что ФК и ФГ не влияли на активность топоизомераз, а КЛ, ингибирующий оба фермента, не стабилизировал переходные комплексы. Следовательно, механизм бактерицидного действия анионных ФЛ отличается от механизма действия фторхинолонов. Очевидно также и то, что ДНК не является первичной мишенью ФК, ФГ и КЛ, поскольку, обладая отрицательно заряженными фосфатными группа, ФЛ и ДНК вряд ли взаимодействуют между собой. Другой предположительной причиной повреждения ДНК под действием анионных ФЛ является действие активных форм кислорода, именно её исследованию будут посвящены наши дальнейшие исследования.

Проявление бактерицидной активности липосомальных форм данных анионных липидов, добавленных экзогенно к культурам разных бактерий (микобактерии туберкулеза и кишечной палочке),

Список литературы:

1. 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. // Докл. АН. 2010. Т. 434. С. 705–708.

2. Смирнова Т.Г., Микулович Ю.Л., Андреевская С.Н., Сорокоумова Г.М., Черноусова Л.Н., Селищева А.А., Швец В.И. // Биофарм. журн. 2011. Т. 3. № 2. С. 19–27.

3. Silhavy T.J., Kahne D., Walker S. // Cold Spring Harb. Perspect. Biol. 2010. V. 2. № 5. P. a000414.

4. Guenin-Macé L., Siméone R., Demangel C. // Transboundary and Emerging Diseases. 2009. V. 56. № 6-7. P. 255–268.

5. Lewis R.N.A.H., McElhaney R.N. // Bioch. Biophys. Acta. 2009. V. 1788. № 10. P. 2069–2079.

6. Sekimizu K.J. // Chem. and Phys. of Lipids. 1994. V. 73. № 1-2. P. 223–230.

7. Mileykovskaya E., Fishov I., Fu X., Corbin B.D., Margolin W. Dowhan W. // J. Biol. Chem. 2003. V. 278. P. 22193–22198.

8. Arias-Cartin R., Grimaldi S., Pommier J., Lanciano P., Schaefer C., Arnoux P., Giordano G., Guigliarelli B., Magalon A. // Proc. Natl. Acad. Sci. USA. 2011. V. 108. P. 7781–7786.

9. Gold V.A.M., Robson A., Bao H., Romantsov T., Duong F., Collinson I. // Proc. Natl. Acad. Sci. USA. 2010. V. 107. P. 10044–10049.

10. Charalambous K., Miller D., Curnow P., Booth P.J. // BMC Biochem. 2008. V. 25. P. 9–31.

11. Haines T.H., Dencher N.A. // FEBS Letters. 2002. V. 528. № 1. P. 35–39.

12. Alvis S.J., Williamson I.M., East J.M., Lee A.G. // Biophys. J. 2003. V. 85. P. 3828–3838.

13. Kawai F., Hara H., Takamatsu H., Watabe K.,

открывает реальные возможности создания на их основе новых, эффективных и менее токсичных антибактериальных препаратов особенно для лечения туберкулеза. Важно отметить, что липосомальные препараты возможно вводить ингаляционно, таким образом ускоряя процесс попадания препарата в очаг развития патологии – инфицированный *M. tuberculosis* альвеолярный макрофаг.

Авторы выражают благодарность сотрудникам Института биологии гена РАН: д.б.н. К.В. Северинову и к.б.н. Д.А. Гилярову – за предоставленные штаммы *E. coli*, а также сотрудникам ЦНИИ туберкулеза РАМН: д.б.н. Л.Н. Черноусовой, к.м.н. Т.Г. Смирновой и к.м.н. С.Н. Андреевской – за помощь в проведении экспериментов с *Mycobacterium tuberculosis*.

Работа выполнена в рамках гранта Президента РФ для государственной поддержки ведущих научных школ (регистрационный номер НШ-7946.2016.11)

References:

1. Andreevskaya S.N., Smirnova T.G., Zhogina Ya.A., Smirnova D.I., Mikulovich Ya.L., Sorokooumova G.M., Chernousova L.N., Selishcheva A.A., Shvets V.I. // Dokl.Akad. Nauk 2010. V.434. P. 705–708.

2. Smirnova T.G., Mikulovich Ya.L., Andreevskaya S.N., Sorokooumova G.M., Chernousova L.N., Selishcheva A.A., Shvets V.I. // Russian Journal of Biopharmaceuticals. 2011. V. 3. № 2. P. 19–27.

3. Silhavy T.J., Kahne D., Walker S. // Cold Spring Harb. Perspect. Biol. 2010. V. 2. № 5. P. a000414.

4. Guenin-Macé L., Siméone R., Demangel C. // Transboundary and Emerging Diseases. 2009. V. 56. № 6-7. P. 255–268.

5. Lewis R.N.A.H., McElhaney R.N. // Bioch. Biophys. Acta. 2009. V. 1788. № 10. P. 2069–2079.

6. Sekimizu K. J. // Chem. and Phys. of Lipids. 1994. V. 73. № 1-2. P. 223-230.

7. Mileykovskaya E., Fishov I., Fu X., Corbin B.D., Margolin W. and Dowhan W. // J. Biol. Chem. 2003. V. 278. P. 22193–22198.

8. Arias-Cartin R., Grimaldi S., Pommier J., Lanciano P., Schaefer C., Arnoux P., Giordano G., Guigliarelli B., Magalon A. // Proc. Natl. Acad. Sci. USA. 2011. V. 108. P. 7781–7786.

9. Gold V.A.M., Robson A., Bao H., Romantsov T., Duong F., Collinson I. // Proc. Natl. Acad. Sci. USA. 2010. V. 107. P. 10044–10049.

10. Charalambous K., Miller D., Curnow P., Booth P.J. // BMC Biochem. 2008. V. 25. P. 9-31.

11. Haines T.H., Dencher N.A. // FEBS Letters. 2002. V. 528 № 1. P. 35–39.

12. Alvis S.J., Williamson I.M., East J.M., Lee A.G. // Biophys. J. 2003. V. 85. P. 3828–3838.

13. Kawai F., Hara H., Takamatsu H., Watabe K.,
Matsumoto K. // Genes Genet. Syst. 2006. V. 81. № 2. P. 69–76.

14. Minami N., Yasuda T., Ishii Y., Fujimori K.,

Amano F. // J. Biochem. 2011. V. 149. № 5. P. 519–527. 15. Wang X., Devaiah S.P., Zhang W., Welti R. //

Prog. Lipid Res. 2006. V. 45. № 3. P. 250–278. 16. Mizushima T., Natori S., Sekimizu K. //

Biochem. J. 1992. V. 285. P. 503–506.

17. Бергельсон Л.Д., Дятловицкая Э.В., Молотковский Ю.Г., Батраков С.Г., Барсуков Л.И., Проказова Н.В. Препаративная биохимия липидов. М.: Наука, 1981. 256 с.

18. Ghilarov D., Serebryakova M., Shkundina I., Severinov K. J. // Biol. Chem. 2011. V. 286. P. 26308–26318.

19. Garg S.K. Valente E., Greco E., Santucci M.B., De Spirito M., Papi M., Bocchino M., Saltini C., Fraziano M. // Clin. Immunol. 2006. V. 121. № 1. P. 23–28.

20. Сорокоумова Г.М., Андреевская С.Н., Смирнова Т.Г., Петрова Е.Е., Жогина Ю.А., Калашникова Т.Ю., Черноусова Л.Н., Селищева А.А., Швец В.И. // Бюлл. эксперим. биол. и мед. 2009. Т. 147. С. 550–553.

21. Ушаков В.Ю. // Вестник Пермского университета. 2010. № 2. С. 19–30.

22. Chen C.R., Malik M., Snyder M., Drlica K. // J. Mol. Biol. 1996 . V. 258. № 4. P. 627–637.

23. Wiseman H., Halliwell B. // Biochem. J. 1996. V. 313. P. 17–29.

24. Микулович Ю.Л., Сорокоумова Г.М., Селищева А.А., Швец В.И. // Вестник МИТХТ. 2012. Т. 7. № 4. С. 58–63.

25. Schlame M. // J. Lipid Res. 2008. V. 49. P. 1607–1620.

26. Бугреев Д.В., Невинский Г.А. // Успехи биол. химии. 2009. Т. 49. С. 129–158.

Matsumoto K. // Genes Genet. Syst. 2006. V. 81. № 2. P. 69–76.

14. Minami N., Yasuda T., Ishii Y., Fujimori K., Amano F. // J. Biochem. 2011. V. 149. № 5. P. 519–527.

15. Wang X., Devaiah S.P., Zhang W., Welti R. // Prog. Lipid Res. 2006. V. 45. № 3. P. 250–278.

16. Mizushima T., Natori S., Sekimizu K. // Biochem. J. 1992. V. 285. P. 503–506.

17. Bergelson L.D., Daytlovitskaya E.V., Molotkovskiy Ya. G., Batrakov S.G., Barsukov L.I., Prokazova N.V. Preparative biochemistry of lipids (Preparative biochemistry of lipids) M.: Nauka, 1981. 256 p.

18. Ghilarov D., Serebryakova M., Shkundina I., Severinov K. J. // Biol. Chem. 2011. V. 286. P. 26308-26318.

19. Garg S.K. Valente E., Greco E., Santucci M.B., De Spirito M., Papi M., Bocchino M., Saltini C., Fraziano M. // Clin. Immunol. 2006. V. 121. № 1. P. 23–28.

20. Sorokoumova G.M., Andreevskaya S.N., Smirnova T.G., Petrova E.E., Zhogina Yu.A., Kalashnikova T.Yu., Chernousova L.N., Selishcheva A.A., Shvets V.I. // Bull. Exp. Biol. Med., 2009. V. 11, P. 550-553.

21. Ushakov V.Ya. // Vestnik of Perm University 2010. № 2. P. 19-30.

22. Chen C.R., Malik M., Snyder M., Drlica K. // J. Mol. Biol. 1996 . V. 258. № 4. P. 627–637.

23. Wiseman H., Halliwell B. // Biochem. J. 1996. V. 313. P. 17–29.

24. Mikulovich Ya.L., Sorokooumova G.M., Selishcheva A.A., Shvets V.I. // Vestnik MITHT (Fine chem. Tech.). 2012. V. 7. №4. P. 58–63.

25. Schlame M. // J. Lipid Res. 2008. V. 49. P. 1607–1620.

26. Bugreev D.V., Nevinskiy G.A. // Special issue. Biological chemistry reviews. 2009. V. 49. P. 129–158.

УДК 537.533; 621.3.038.624

ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ОКСИДНО-НИКЕЛЕВЫХ КАТОДОВ СВЧ-ПРИБОРОВ САНТИМЕТРОВОГО ДИАПАЗОНА ДЛИН ВОЛН

Н.Е. Леденцова¹, ведущий инженер-технолог, И.П. Ли¹, заместитель директора по технической политике, В.С. Петров¹, инженер-технолог, В.И. Капустин^{2,@}, профессор

¹ОАО «Плутон», Москва, 105120 Россия ²Московский технологический университет (МИРЭА), Москва, 119454 Россия [®]Автор для переписки, e-mail: kapustin@mirea.ru

> Проведен анализ физико-химических процессов, протекающих в оксидно-никелевых катодных материалах, на основе которого разработаны три технологии изготовления таких катодов для электровакуумных СВЧ-приборов сантиметрового диапазона длин волн. Первая технология основана на классических методах порошковой металлургии, вторая предусматривает предварительное формирование агломератов на основе порошка никеля и тройных карбонатов бария-кальция-стронция, третья – формирование агломератов и их отжиг в среде углекислого газа для предотвращения образования гидроксидов бария-кальция-стронция, ухудшающих эмиссионные свойства катода.

> **Ключевые слова:** термоэлектронная эмиссия, оксидные катоды, оксидно-никелевые катоды, технологии катодных материалов, порошковые технологии, катоды СВЧ-приборов.

PERSPECTIVE NICKEL-OXIDE CATHODES TECHNOLOGIES FOR CENTIMETRIC RANGE MICROWAVE DEVICES

N.E. Ledentsova¹, I.P. Li¹, V.S. Petrov¹, V.I. Kapustin^{2,@}

¹JSC "Pluton", Moscow, 105120 Russia

²Moscow Technological University (MIREA), Moscow, 119454 Russia [®]Corresponding author e-mail: kapustin@mirea.ru

Three technologies of nickel-oxide cathodes based on nickel powder and on barium-calciumstrontium triple carbonate powder for microwave ovens of the centimetric wave length range devices are suggested. The optimum fraction of nickel powder for the production of cathodes is 45-71 microns. The optimum content of the triple carbonate is 10%. The optimum pressure of pressing is 7 t/cm². The optimum temperature of agglomeration is 1100° C for 10 min. The quality improvement and yield of suitable cathodes are provided by the use of agglomerates of nickel and triple carbonates. The agglomerates contain nickel particles of the 10-25 microns fraction coated with the triple carbonate containing 50% of the carbonate and baked in dried hydrogen at 1000° C for 10 min. The formation of the cathode is carried out by mixing and agglomerating the 45-63 microns fraction and the nickel 45-71 microns fraction with the carbonates concentration 10%. In order to improve the cathodes quality it is expedient to anneal the agglomerates after their production in carbon dioxide at $200-300^{\circ}$ C with a final purge by nitrogen at 1000° C for 10 minutes. The use of agglomerates based on nickel and the triple carbonate for the production of oxide-nickel cathodes provides more uniform distribution of the emission-active agent in the volume and on the surface of the cathodes.

Keywords: thermionic issue, oxide cathodes, oxide-nickel cathodes, technologies of cathode materials, powder technologies, microwave ovens cathodes of devices.

Введение

Оксидные катоды, наиболее дешевые и экономичные, работающие при относительно низких температурах (600-950°С для разных типов катодов), до сих пор эффективно применяются в клистронах и ЛБВ при импульсном токоотборе до 5 А/см² и долговечности до 10 тыс. ч, а также в ЛБВ для аппаратуры спутниковой связи при токоотборе до 0.15 А/см² и долговечности до 100 тыс. ч [1-3]. Одной из разновидностей оксидных катодов являются оксидно-никелевые катоды, которые получают либо на основе прессованных композиций «никель – смесь карбонатов бария-кальция-стронция», либо путем плазменного напыления указанных композиций на керн катода [4]. Они применяются в приборах магнетронного типа, где имеет место заметная электронная бомбардировка поверхности катода. Оксидно-никелевые катоды нашли также применение в инжекторах волноводных ускорителей при токоотборе в непрерывном режиме до 2 А/см² и импульсном токоотборе до 50 А/см² [5].

Традиционно считается, что диспергированное введение никеля в карбонатную фазу повышает теплопроводность материала катода и снижает его электросопротивление, предотвращая разогрев оксидного слоя и его отслоение, а также искрение катода [4, 5]. Однако исследования, проведенные нами с использованием методов оптической и электронной спектроскопии, показали [6, 7], что диспергирование никеля в объеме оксидной фазы катода сопровождается:

 изменениями в электронной структуре оксида бария, который является основным эмиссионным компонентом оксидно-никелевого катода;

 проявлением каталитического воздействия никеля на фазовые превращения в катодных материалах.

Настоящая работа базируется на ранее полученных результатах [6, 7] и имеет целью разработку новых технологий оксидно-никелевых катодов для электровакуумных СВЧ-приборов сантиметрового диапазона длин волн.

Физико-химические основы технологий

Ранее [8, 9] удалось рассчитать зависимости работы выхода оксида бария от температуры и концентрации кислородных вакансий. Совместный анализ этих, а также приведенных в работах [6, 7] данных позволил сделать вывод, что эмиссионные свойства оксидного катода на никелевом керне, легированном различными дополнительными элементами, определяются двумя факторами:

 значением оптимальной концентрации кислородных вакансий, которая достигается при использовании различных вариантов керна в различные интервалы времени;

 влиянием никеля на электронную структуру оксида бария, прежде всего, на структуру края валентной зоны, которая во многом влияет на величину работы выхода оксида бария.

Изложенные выше обобщения о роли никеля в оксидно-никелевых катодных материалах позволяют сформулировать физические и физико-химические основы разработки технологий оксидно-никелевых катодных материалов. В первую очередь, технологии должны обеспечить равномерное легирование кристаллитов оксида бария атомами никеля во всем объеме оксидной фазы катодного материала, что будет способствовать повышению однородности эмиссионных свойств катодов и воспроизводимости технологий их изготовления. Кроме того, технологии должны обеспечить равномерное по объему оксидной фазы катодного материала каталитическое воздействие никеля на оксидную фазу, обеспечивая равномерность разложения тройного карбоната бария-кальция-стронция до оксидной фазы и предотвращая образование соответствующих гидроксидов.

При выборе технологических схем изготовления прессованных оксидно-никелевых катодов необходимо учесть следующие требования:

 процесс изготовления катодов должен быть высокоэффективным, надежным и экономически выгодным при производстве магнетронов в условиях серийного выпуска;

 процесс изготовления катодов должен быть высокотехнологичным и управляемым;

 разработанные катоды должны обеспечивать высокую стабильность и воспроизводимость эксплуатационных параметров магнетронов сантиметрового диапазона длин волн.

Для исследований нами выбраны следующие варианты технологий изготовления оксидно-никелевых катодов для СВЧ-приборов:

вариант А – механическая смесь карбонильного никеля (фракционных составов 5–7 мкм, 10–25 мкм, 45–71 мкм и 71–100 мкм) и тройного карбоната бария-стронция-кальция марки КТА-1-6 при его содержании, изменяемом в интервале 2.5–15% мас;

вариант Б – механическая смесь карбонильного никеля (основы с фракционным составом 45–71 мкм) и синтезированного агломерата (никель фракции 5–7 мкм или 10–25 мкм + тройной карбонат бария-кальция-стронция марки КТА-1-6 с содержанием карбоната 30 или 50% мас.);

вариант В – механическая смесь карбонильного никеля (основы с фракционным составом 45–71 мкм) и восстановленного в токе CO_2 агломерата (никель фракции 5–7 мкм или 10–25 мкм + тройной карбонат бария-кальция-стронция марки КТА-1-6 с содержанием карбоната 30 или 50% мас.).

Варианты А технологий изготовления катодов

Предварительные исследования микроструктуры катодных материалов показали, что наибольшая однородность смесей достигается при использовании порошка никеля фракций 5–7 мкм и 45–71 мкм. Порошки никеля подвергали промывке, отжигу и просеиванию. Тройной карбонат бария-кальция-стронция прокаливали и просеивали. Далее порошки никеля и тройного карбоната смешивали в установке планетарного типа «Турбула» в течение 3 и более чаосв. После этого брали навески, производили прессование на лабораторном прессе в специальной техно-



логической оснастке. Образцы прессованных катодов спекали в среде осушенного водорода с точкой росы не выше -60°С. Далее заготовки подвергали токарной обработке до заданных конструкционных размеров, химическому обезжириванию и очистительному отжигу в вакууме, сборке в составе катодно-подогревательных узлов. На рис. 1 приведены внешний вид традиционного оксидного катода после финальной операции обжимки в 3-секционной оснастке и прессованного оксидно-никелевого катода. Отметим, что финишная опрессовка традиционного оксидного катода приводит к деформации экранов.



Рис. 1. Внешний вид катодов: а – традиционный губчатый оксидный катод; б – прессованный катод на основе никеля и тройных оксидов (Ba, Ca, Sr).

На этапе оптимизации фракционного состава никелевого порошка были изготовлены пресс-порошки, состоящие из никеля фракции 45–71 мкм и тройного карбоната (Ba, Ca, Sr) марки КТА-1-6 с содержанием последнего 2.5; 5.0; 7.5 и 10% мас., и спрессованы цилиндрические образцы катодов диаметром d = 6.85 мм и высотой h = 2.47.... 2.55 мм при пяти значениях удельного усилия прессования. После спекания заготовок в среде осушенного водорода при температуре 1100°С и расчета пористости по формуле

$$\Pi = \left(1 - \frac{\rho_{3acom}}{\rho_{\kappaomn}}\right) \cdot 100\%, \qquad (1)$$

где $\rho_{\rm комп}$ – плотность никеля, равная 8.9 г/см³;

 $\rho_{_{\rm загот}}$ – плотность заготовки катода, расчитываемая как m/V;

m - масса, V - объем заготовки,

получили зависимости пористости от удельного усилия прессования при различных концентрациях тройного карбоната, представленные на рис. 2. С увеличением содержания тройного карбоната в пресс-порошках пористость катодов возрастает. Однако при токарной обработке таких катодов образцы начинают крошиться.

В отличие от крупнофракционного никеля в эмиттерах с никелевым порошком фракции 5–7 мкм произошло «распухание» геометрических размеров после спекания, что связано с наличием в исходных порошках частиц других размеров, а также с морфологией порошков, обусловленной, например, их комкованием.



Рис. 2. Зависимость пористости оксидно-никелевых заготовок катодов от удельного усилия прессования.

Еще одной причиной уменьшения плотности заготовок после спекания являются замкнутые поры, образующиеся в процессе спекания, поскольку в них создается повышенное давление газа вследствие выделения сорбированных газов. Этот факт может быть связан с высокой сорбционной способностью мелкодисперсного карбонильного никеля, смешанного с тройным карбонатом (Ba, Ca, Sr).

В результате проведенных исследований установлено, что процесс спекания заготовок катодов на основе тройных оксидов следует проводить в атмосфере осушенного водорода при температуре 1100°С в течение 10 мин. Очистительный отжиг целесообразно вести в вакууме, однако при более низких температурах (600–700°С), с предварительной протиркой эмиттеров петролейным эфиром. Очистительный отжиг эмиттеров без обезжиривания категорически нежелателен ввиду сохранения на них механических примесей.

Структура поверхности катодов на основе оксидно-никелевых катодных материалов после токарной обработки несет на себе следы резца. Последующий очистительный отжиг катодов в атмосфере водорода немного сглаживает структуру, однако на поверхности выступает большое количество островков эмиссионно-активного вещества. При очистительном отжиге в вакууме количество образующихся островков существенно уменьшается.

После спекания заготовок катодов их пористость может изменяться. Влияние данного фактора на пористость катодов исследовано для двух составов катодных материалов, содержащих 10% тройного карбоната и никелевый порошок фракций 5-7 мкм и 45-71 мкм. Образцы прессовали при усилиях прессования Р = 60 атм и спекали в атмосфере осушенного водорода при температурах 1000; 1050; 1100; 1150 и 1200°С в течение 10 мин. После этого проводили токарную обработку всех образцов для удобства расчета пористости, так как образцы с никелем фракции 5-7 мкм изменили свою форму в отличие от образцов, выполненных из никеля с фракционным составом 45-71 мкм. Зависимость пористости от температуры спекания образцов с разными фракциями никеля представлена на рис. 3.

Аналогичные эксперименты выполняли с образцами, содержащими другие количества эмиссионно-активного вещества. Установлено оптимальное усилие прессования заготовок, составляющее величину ~ 7 т/см², и определено количественное соотношение компонентов никель:тройной карбонат. Содержание последнего в смеси может варьироваться от 7.5 до 10% мас. в зависимости от условий работы



Рис. 3. Зависимость пористости заготовок оксидно-никелевых катодных материалов от температуры спекания в атмосфере осушенного водорода.

катода. Пористость при найденных экспериментальных условиях составляла 25...28% для никеля фракции 45–71 мкм и 15...19% для никеля фракции 5–7 мкм. Приборы с такими катодами характеризуются устойчивой и бесперебойной работой во время динамических испытаний.

При концентрации карбоната от 10% мас. и выше отмечено значительное снижение механической прочности, которое может приводить к возникновению искрений, ухудшению спектра и уменьшению мощности генерируемых колебаний в процессе тренировки прибора.

Варианты Б технологий изготовления катоdos. В данных вариантах технологий для исследований выбран материал на основе механической смеси никеля (фракция 45–71 мкм) и агломерата (Ni фракции 10–25 мкм + 30 или 50% мас. карбоната марки КТА-1-6). Порошки для изготовления агломератов смешивали в установке планетарного типа и спекали насыпью в атмосфере осушенного водорода. После этого спёки растирали в агатовой ступке до фракции 45–63 мкм и смешивали с никелем (фракции 45–71 мкм) до концентрации эмиссионно-активного вещества в пресс-порошке, равной 10% мас. Режимы спекания агломератов приведены в табл. 1.

№ образца	Состав	Температура, °С	Время, мин
1	Ni фракции 5–7 мкм + 30% мас. карбонатов КТА-1-6	1100	10
2	Ni фракции 5–7 мкм + 30% мас. карбонатов КТА-1-6	900	10
3	Ni фракции 5–7 мкм + 30% мас. карбонатов КТА-1-6	1100	30

Таблица 1. Режимы спекания компонентов в атмосфере водорода для получения агломератов

Полученные спёки размалывали в агатовых ступках и исследовали в растровом электронном микроскопе EVO40 фирмы Zeiss, оснащенным SDD кремниевым дрейфовым детектором X Feash 1106. Спёки, полученные при температуре 1100°С, при растирке образовывали частицы пластинчатой формы, причем данный эффект сильнее всего проявился в образцах, спекаемых в течение 30 мин при температуре 1100°С. Для образцов, полученных при 900°С, наблюдали наличие свободных частиц оксидной фазы. Результаты исследования микроструктуры образцов **1**, **2** и **3** приведены на рис. 4.





Рис. 4. Микроструктура агломератов 1, 2 и 3 при различных режимах спекания.

В результате проведенных исследований установлено, что оптимальной технологической схемой изготовления агломератов является:

→ фракционный состав никелевого порошка 10-25 мкм;

→ содержание эмиссионно-активного вещества в исходном порошке 50% мас.;

→ синтез агломератов в атмосфере осушенного



Рис. 5. Микроструктура агломератов до (слева) и после (справа) спекания.

На рис. 5 видно, что частицы свободного карбоната после спекания отсутствуют, а частицы никеля полностью «окутаны» эмиссионно-активным веществом.

Следующей стадией изготовления катодов является получение пресс-порошка. Для этого синтезированный агломерат растирали в агатовой ступке и просеивали через сита до фракции 45-63 мкм, а затем смешивали с карбонильным никелем фракции 45-71 мкм до содержания эмиссионно-активного вещества в пресс-порошке 10% мас. Перемешивание осуществляли в смесителе планетарного типа «Турбула» в течение 3 ч. Из полученного порошка прессовали эмиттеры, цилиндрическую поверхность которых исследовали в растровом электронном микроскопе. Результат показан на рис. 6.

Благодаря наличию агломератов в составе катодов на основе оксидно-никелевых катодных материалов, получено равномерное распределение эмиссионно-активного вещества в никелевой матрице катода. Магнитные свойства никеля при этом полностью сняты.

Варианты В технологий изготовления катодов

Здесь для исследований выбран материал на основе механической смеси никеля (фракции 45-71 мкм) и агломерата (Ni фракции 10-25 мкм + 50% мас. карбоната марки КТА-1-6), восстановленного в среде СО₂.

водорода при температуре 1000°С;

→ время выдержки при максимальной температуре 10 мин;

→ растирка спёков в агатовой ступке до фракции 45-63 мкм.

Изображения, полученные в растровом электронном микроскопе, для исходных агломератов и агломератов после спекания, приведены на рис. 5.





Рис. 6. Картирование цилиндрической поверхности оксидно-никелевого эмиттера, изготовленного с использованием агломератов.

Методом рентгенофазового анализа установлено, что после извлечения из водородной печи агломератов, изготовленных в соответствии с вариантом Б, а также в процессе размола агломератов и прессования катодов оксидные соединения, полученные во время спекания, переходят в гидроксиды и пероксиды, которые не восстанавливаются до оксида бария при активировании катодов. Поэтому мы исследовали влияние условий хранения порошков катодных материалов после их спекания на воздухе, в обезвоженной среде (эксикаторе), в углекислой атмосфере на их свойства.

Смеси карбонатов для получения агломератов на основе никеля, покрытого карбонатом, спекали насыпью в среде водорода с заключительной продувкой азотом при температуре 1000° С в течение 10 мин. Далее полученный агломерат делили на три части, которые сразу же помещали в воздушную, обезвоженную и углекислую среды. В табл. 2 даны значения массы образцов материалов *m* и изменения массы Δm в результате их хранения в различных средах в течение различного времени. Ниже на рис. 7 и 8 для сравнения представлены результаты исследования структуры агломератов в растровом электронном микроскопе.

На рис. 9 приведен состав поверхности катода, изготовленного с использованием порошка никеля фракции 10–25 мкм и агломератов никель/карбонаты, восстановленных в атмосфере СО₂.

Таблица 2. Массы образцов материалов (г) и изменение массы при хранении в различных средах

Воздух	Обезвоженная среда (эксикатор с силикагелем)	CO ₂			
Исходная масса т					
11.0963	11.1189	11.1217			
Через сутки					
11.1218 (Δ <i>m</i> = 0.23%)	11.1239 ($\Delta m = 0.04\%$)	11.1488 ($\Delta m = 0.24\%$)			
Через 3 суток					
11.1271 (Δ <i>m</i> = 0.05%)	11.1246 ($\Delta m = 0.006\%$)	11.1691 ($\Delta m = 0.18\%$)			
Суммарное ∆ <i>т</i> за 5 суток					
$\Delta m = 0.28\%$	$\Delta m = 0.05\%$	$\Delta m = 0.42\%$			



Рис. 7. Исходные карбонаты бария-кальция-стронция до спекания.

В результате анализа установлено, что тройной карбонат, разложившийся при спекании до тройных оксидов, вновь переходит в тройной карбонат при прокаливании его в течение 1-2 ч в токе нагретого до 180–200°С углекислого газа. При этом компактная форма полученных агломератов сохраняется.

Испытание катодов, изготовленных по разработанным технологиям

Конструкция катодно-подогревательных узлов (КПУ) с прессованными эмиттерами на основе оксидно-никелевых катодных материалов включает в себя керн, пористую губку с распределенным в ней эмиссионно-активным веществом той или иной пористости и состава. Для примера на рис. 10 приведен внешний вид катодно-подогревательных узлов различных малогабаритных магнетронов, в которых применяются оксидно-никелевые катодные материалы.

Технологический процесс изготовления прессованных оксидно-никелевых катодов является высокотехнологичным и управляемым, а его внедрение в серийное производство позволит, с одной стороны,



Рис. 8. Агломераты после спекания в водороде при 1000°С в течение 10 мин (с заключительной продувкой азотом) при хранении в обезвоженной среде.



Рис. 9. Элементный состав агломератов никеля и тройного карбоната (Ba, Ca, Sr), восстановленных в токе CO₂, установленный с помощью растрового электронного микроскопа.

существенно повысить эффективность производства электровакуумных приборов (магнетронов, ЛБВ, клистронов и др.) и, с другой стороны, значительно повысить их надежность и срок службы. Операции изготовления прессованных катодов на основе оксидно-никелевых катодных материалов включают:



Рис. 10. Катодно-подогревательные узлы с эмиттерами на основе оксидно-никелевых катодных материалов: 1 – изделие типа M1; 2 – изделие типа M2; 3 – изделие типа M3.

- отжиг и просеивание тройного карбоната марки КТА-1-6;

- промывку, отжиг и просеивание порошков никеля карбонильного;

 изготовление пресс-порошка, состоящего из смеси порошков никеля и тройного карбоната;

- прессование и спекание заготовок катодов;

- токарную обработку заготовок катодов;

- обезжиривание и очистительный отжиг эмиттеров.

Результаты испытаний прессованных оксидно-никелевых катодов, изготовленных по варианту **A**, в приборах показали, что катоды, содержащие карбонильный никель фракции 45–71 мкм, обладают лучшими эмиссионными характеристиками и большей стабильностью по сравнению с катодами, содержащими никель фракции 5–7 мкм.

Испытания оксидно-никелевых катодов, изготовленных по варианту **Б** технологий, в приборах показали, что в некоторых приборах наблюдается двоение спектра и снижение мощностных характеристик приборов по сравнению с катодами, выполненными по обычной технологической схеме. Вероятно, это происходит по причине преобразования эмиссионно-активного вещества в гидроксиды и кристаллогидраты при выносе на воздух агломератов после их синтеза в атмосфере водорода. Проведена апробация магнетронов с прессованными оксидно-никелевыми эмиттерами, изготовленными по варианту **В** с использованием агломератов, восстановленных в атмосфере CO₂ (табл. 3).

Таблица 3. Результаты испытаний катодов, изготовленных с использованием агломератов, в магнетронах изделия типа M1

Номер магнетрона	Ток термоэмиссии в диодном режи- ме (mA)	Результаты динамических испытаний
1	189	Годная
2	205	Годная
3	171	Годная

Заключение

 Свойства оксидно-никелевого катодного материала, изготовленного по традиционной технологии путем смешивания, прессования и спекания порошков никеля и тройного карбоната бария-кальция-стронция, существенным образом зависят от фракционного состава исходного порошка карбонильного никеля, содержания в нем тройного карбоната, усилия прессования, температуры, газовой среды и времени спекания, а также от газовой среды хранения катодов.

2. Оптимальным фракционным составом никелевого порошка при изготовлении оксидно-никелевых катодов по традиционной технологии является порошок фракции 45–71 мкм, оптимальное содержание тройного карбоната марки КТА-1-6 составляет 10% мас. Оптимальным удельным усилием является 7 т/см², оптимальная температура спекания – 1100°C в течение 10 мин, оптимальная среда спекания – осушенный водород. Очистительный отжиг следует проводить в вакууме при температуре 600–700°C с предварительной протиркой эмиттеров петролейным эфиром. Оптимальной средой хранения катодов после их изготовления по традиционной технологической схеме является осушенная среда.

3. Повышение качества и процента выхода годных оксидно-никелевых катодов возможно с использованием агломератов никеля и тройных карбонатов бария-кальция-стронция. Агломераты представляют собой частицы никеля фракции 10–25 мкм, покрытые тройным карбонатом с содержанием карбоната 50% мас. и спеченные в атмосфере осушенного водорода при температуре 1000°C в течение 10 мин. Формирование катодного материала целесообразно осуществлять путем смешивания и последующего спекания агломератов фракции 45–63 мкм и никеля фракции 45–71 мкм с концентрацией карбонатов 10% мас. Для повышения качества катодов агломераты после их изготовления целесообразно отжигать в среде углекислого газа при температуре 200–300°C.

4. Оксидно-никелевые катоды, изготовленные по оптимизированной традиционной технологической

схеме, позволяют успешно заменить традиционные оксидные катоды и обеспечивают при этом повышение коэффициента использования дорогостоящих материалов, повышение процента выхода годных приборов и их долговечности. Процесс изготовления оксидно-никелевых катодов характеризуется высокой технологичностью и снижением доли ручного труда.

Список литературы:

1. Дюбуа Б.Ч., Поливникова О.В. // Электронная техника. Сер. 1. СВЧ-техника. 2013. Вып. 4 (519). С. 187–190.

2. Дюбуа Б.Ч., Култашев О.К., Поливникова О.В. // Электронная техника. Сер. 1. СВЧ-электроника. 2008. Вып. 4 (497). С. 3–22.

3. Дюбуа Б.Ч., Королев А.Н. // Электронная техника. Сер. 1. СВЧ-техника. 2011. Вып. 1 (509). С. 5–25.

4. Соколов А.М., Каргин А.Н., Морозов О.А. // Электронная техника. Сер. 1: СВЧ-техника. 2011. Вып. 1 (508). С. 64–69.

5. Алексеев Ю.В., Каничева И.Р., Кораблев В.В., Павлов В.К., Попов А.Н., Прудников И.А. // Препринт. М.: ЦНИИатоминформ. 1987. 16 с.

6. Ли И.П., Петров В.С., Прокофьева Т.В., Леденцова Н.Е., Шуманов А.В., Силаев А.Д., Поляков В.С., Капустин В.И., Свитов В.И. // Электронная техника. Сер. 1: СВЧ-техника. 2015. Вып. 2 (525). С. 45–58.

7. Капустин В.И., Ли И.П., Петров В.С., Леденцова Н.Е., Турбина А.В. // Электронная техника. Сер. 1: СВЧ-техника. 2016. Вып. 1 (528). С. 8–18.

8. Капустин В.И. // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1991. Т. 55. № 12. С. 2455–2458.

9. Капустин В.И. // Перспективные материалы. 2000. № 2. С. 5–17.

5. Применение агломератов на основе никеля и тройного карбоната при изготовлении оксидно-никелевых катодов обеспечивает более равномерное распределение эмиссионно-активного вещества в объеме и на поверхности катодов, однако данная технология требует проведения восстановительного отжига катодных материалов в среде углекислого газа.

References:

1. Dyubua B.Ch., Polivnikova O.V. // Elektronnaya tekhnika. Ser. 1. SVCH-tekhnika. 2013. Iss. 4(519). P. 187–190.

2. Dyubua B.Ch., Kultashev O.K., Polivnikova O.V. // Elektronnaya tekhnika. Ser. 1. SVCH-elektronika. 2008. Iss. 4 (497). P. 3–22.

3. Dyubua B.Ch., Korolev A.N. // Elektronnaya tekhnika. Ser. 1. SVCH-tekhnika. 2011. Iss. 1(509). P. 5–25.

4. Sokolov A.M., Kargin A.N., Morozov O.A. // Elektronnaya tekhnika. Seriya 1: SVCH-tekhnika. 2011. Iss. 1 (508). P. 64–69.

5. Alekseev YU.V., Kanicheva I.R., Korablev V.V., Pavlov V.K., Popov A.N., Prudnikov I.A. // Preprint. M.: CNIIatominform. 1987. 16 p.

6. Li I.P., Petrov V.S., Prokof'eva T.V., Ledencova N.E., Shumanov A.V., Silaev A.D., Polyakov V.S., Kapustin V.I., Svitov V.I. // Elektronnaya tekhnika. Seriya 1: SVCH-tekhnika. 2015. Iss. 2(525). P. 45–58.

7. Kapustin V.I., Li I.P., Petrov V.S., Ledencova N.E., Turbina A.V. // Ehlektronnaya tekhnika. Seriya 1: SVCH-tekhnika. 2016. Iss. 1(528). P. 8–18.

8. Kapustin V.I. // Bulletin of the Russian Academy of Sciences. Physics. 1991. V. 55, № 12. P. 2455–2458.

9. Kapustin V.I. // Perspektivnye materialy. 2000. No 2. P. 5–17.

УДК 930.2+355.018+378

МИТХТ В ГОДЫ ВЕЛИКОЙ ОТЕЧЕСТВЕННОЙ ВОЙНЫ (1941–1945 гг.). НАЧАЛО ВОЙНЫ

Г.Н. Яковлева[®], заместитель заведующего Музеем истории МИТХТ, Б.Ф. Богатиков, заведующий Музеем истории МИТХТ

Московский технологический университет (Институт тонких химических технологий), Москва, 119571 Россия @Автор для переписки, e-mail: muzey@mitht.ru

Статья посвящена памятной трагической дате – 75-летию начала Великой Отечественной войны 1941–1945 гг. и деятельности Московского института тонкой химической технологии имени М.В. Ломоносова (МИТХТ) в 1941-1942 гг.: мобилизация, эвакуация, возобновление образовательной и научной деятельности в условиях военного положения.

Ключевые слова: МИТХТ имени М.В. Ломоносова, Великая Отечественная война, народное ополчение, мобилизация, эвакуация.

MITHT DURING THE GREAT PATRIOTIC WAR (1941–1945). THE BEGINNING OF THE WAR

G.N. Yakovleva^a, B.F. Bogatikov

Moscow Technological University (Institute of Fine Chemical Technologies), Museum of the MITHT history, Moscow, 119571 Russia @Corresponding author e-mail: muzey@mitht.ru

The article is dedicated to the memorable tragic date – to the 75th anniversary of the beginning of the Great Patriotic War of 1941–1945 and to the activity of the Lomonosov Moscow Institute of Fine Chemical Technology in 1941-1942: mobilization, evacuation, renewal of the educational and scientific activity in the conditions of the martial law.

Keywords: Moscow Institute of Fine Chemical Technology, Great Patriotic war of 1941–1945, citizens-in-arms, mobilization, evacuation.

В связи с вероломным нападением фашистской Германии на Советский Союз 22 июня 1941 года страна была поставлена на грань физического выживания. При этом залогом грядущей победы стали: преодоление дезорганизации государственного управления страной в начальный период войны, способность руководства страны мобилизовать все силы и ресурсы, обеспечить единство фронта и тыла, консолидировать общество и государство на противостояние врагу. 23 июня 1941 г. был создан чрезвычайный орган высшего военного управления - Ставка Главного Командования (позже СВГК), которая обеспечивала единство военного и политического руководства. 1 июля был образован Государственный Комитет Обороны (ГКО), сосредоточивший всю полноту власти.

22 июня в 12 часов дня В.М. Молотов выступил по радио с официальным обращением к гражданам,

сообщив о нападении Германии на СССР и объявив о начале Отечественной войны. И сразу же 23 июня была объявлена мобилизация военнообязанных 14 возрастов (1905–1918 гг. рождения) в 14 военных округах из 17. По инициативе партийных организаций Ленинграда началось формирование дивизий народного ополчения. 4 июля ГКО принял постановление «О добровольной мобилизации трудящихся Москвы и Московской области». Народное ополчение Москвы составило 160 тыс. чел. (всего в РСФСР – около 1 миллиона чел.). Мобилизация в стране проходила в обстановке высочайшего патриотического подъема. Так, к 1 июля было мобилизовано 5.3 млн. чел., к концу же 1941 года – свыше 14 млн. чел.^[1]

23 июня 1941 года в Московском институте тонкой химической технологии имени М.В. Ломоносо-

^[1] Материалы выставки «1941. В штабах победы». Москва, Новый Манеж, 6 мая – 26 июня 2016 г.



Здание МИТХТ им. М.В. Ломоносова на М. Пироговской улице, 1940-е гг.

ва (МИТХТ) было назначено заседание Государственной экзаменационной комиссии по защите дипломных проектов. Сразу после защиты многие выпускники отправились в военкоматы записываться добровольцами. Кроме того, на фронт стали проситься и студенты младших курсов. Позже военное командование стало отзывать студентов-химиков из действующей армии. Руководство Красной армии опасалось начала химической войны, которую могли спровоцировать фашисты. Как раз в это время вышел Приказ Верховного главнокомандующего И.В. Сталина, весьма озабоченного возможным использованием фашистской Германией химического оружия, «О реорганизации химических войск Красной Армии». Поэтому большинство студентов 2-3 курсов, ушедших в ополчение, были отозваны с фронтов и направлены в военно-химические училища [1].



Преподаватели и сотрудники МИТХТ – ветераны войны и лауреаты Сталинской премии

27 июня 1941 г. ЦК ВКП(б) и СНК СССР приняли постановление «О порядке вывоза и размещения людских контингентов и ценного имущества» [3]. Из числа вузов, оказавшихся в зоне вражеской оккупации или в районах, близких к фронту, на восток было перебазировано 147 учебных заведений. Эвакуировались студенты, профессора, преподаватели, вывозиВ июле 1941 года из института на фронт добровольцами ушло по имеющимся неполным данным 129 человек – студентов, аспирантов, преподавателей, рабочих и служащих. Среди ушедших на фронт были студенты: Евдокимов В.И., Смирнов В.С., Плющев В.Е., Простаков Н.С., Зеленский С.С., Цветков Н.А., Вдовин Н.П., Прокофьев Д.И. Ушли в ополчение преподаватели: Сандомирский Д.М., Дымшиц И.И., Похвалин И.С., Сахарук П.С., Хидекель, научный сотрудник Будниченко А.И., электромонтер Трофимов З.И., слесарь Фирсов И.Т., лаборант Хохлов А.В., заместитель директора института Букреев Д.И., зав. складом Громановский, Шор М.О., Похвалин С.А. Институт сформировал отряд ополченцев, который влился в 5-ю Дивизию народного ополчения Фрунзенского района [1].



Студенты-химики на курсах средних командиров, Самарканд, 1942 год

Вся страна перестраивала свою работу на военный лад. Задача такой перестройки была поставлена и перед вузами. МИТХТ готовил инженеров для отраслей оборонного значения. Основной акцент в научных исследованиях в то время делался на разработку новых видов вооружения. Тематика научно-исследовательских работ в МИТХТ была переориентирована на решение задач оборонной промышленности. Кирилл Андреевич Большаков (в дальнейшем чл.-корр. АН СССР и ректор МИТХТ) первую Сталинскую премию получил в 1941 году за разработку технологии и организацию производства из уральских руд феррованадия для металлургической промышленности. Профессор Борис Аристархович Догадкин получил в 1941 году Сталинскую премию за разработку метода получения латекса из синтетического каучука [2].

лись учебное оборудование, наиболее ценные фонды вузовских библиотек. В результате эвакуации удалось в основном сохранить коллективы профессорско-преподавательских кадров и студентов, частично материальную базу университетов и институтов.

Осенью 1941 года бо́льшая часть МИТХТ – 23 кафедры из 31 – в сжатые сроки (с 24 по 29 октября)

была эвакуирована на Урал в город Березняки Пермской области. Контингент студентов резко уменьшился, так как кроме ушедших в Красную Армию значительная часть студентов разъехалась по разным городам. По указанию Всесоюзного комитета по делам высшей школы (ВКВШ) был сокращен штат профессорско-преподавательского состава. Зима 1941-42 гг. протекала в очень тяжелых условиях: студенты жили в здании института (так как корпус № 3 Дорогомиловского студгородка был поврежден при бомбежке), помещения не отапливались, студенты совмещали учебу с работой на строительстве оборонительных сооружений, а после разгрома фашистов под Москвой - с работой на столичных предприятиях (главным образом, на заводе «Каучук») [4]. В пе-



Москва прифронтовая, 1941 г.

С декабря 1941 г. вводился строгий порядок ухода с территории. За опоздание на работу на 10-30 минут – выговор; за прогул – суд военного трибунала и уголовная ответственность. По распоряжения ВКВШ в целях усиления дисциплины вводились специальные пропуска и 7-часовой рабочий день. И в то же время усиливался контроль за преподаванием отдельных дисциплин (особенно военного дела и марксизма-ленинизма). Большое внимание уделялось кадрам. В июле 1942 г. были повышены должностные оклады работникам вузов, в частности, профессорско-преподавательскому составу, на 300-700 руб. А при введении продуктовых карточек преподаватели вузов были приравнены к рабочим. По указанию ВКВШ в МИТХТ и ряде других институтов были открыты студенческие столовые закрытого типа^[3].

Не вернулось с фронтов Великой Отечественной войны 37 митхатян. К сожалению, очень мало известно о них. Значительная часть архивных материалов утрачена осенью 1941 и в последующие годы. Мы знаем только, что среди ушедших на фронт митхатян было 20 студентов и 3 аспиранта. Их имена были высечены на памятной стеле на площадке перед входом в корпус, где располагалась Военная кафедра МИТХТ. Мы должны, мы обязаны помнить о том, как начиналась война, какой ценой досталась Победа, о героях, отдавших жизнь за Родину. риод с февраля по август 1942 года институт вернулся из эвакуации. В июне 1942 г. был объявлен набор на 1-й курс. Причем школьники, окончившие школу на «хорошо» и «отлично», зачислялись в институт без приемных испытаний. Было набрано 70 человек. Сократился общий срок обучения, но уже в 1942/43 учебном году были возвращены довоенные программы и сроки обучения. Претерпели изменения учебные планы: введен курс «Технология военно-химических продуктов», усилена военно-физкультурная подготовка. Организована военная работа с сотрудниками института: обучение военному делу – 50 человек, обучение санитарному делу – 18 человек, МПВО группа самозащиты – 115 человек (привлечено к дежурствам 140 студентов)^[2].



Объявление о приеме на 1 курс МИТХТ, 1942 г.

Авторы благодарят доцента кафедры Истории России и права Климочкину А.Ю. и доцента кафедры Философии Солодухина Д.В. за помощь в проведении архивного поиска.



Возложение цветов к памятнику митхатянам, не вернувшимся с фронтов Великой Отечественной войны (корпус на ул. Усачёва)

^[2]О задачах 1941/42 учебного года / Тезисы доклада зам. директора МИТХТ им. М.В. Ломоносова проф. Меерсона Г.А. на Ученом Совете института 17-IX-41 г.

^[3] Материалы архива Музея истории МИТХТ.

Список литературы:

1. Большаков К.А. Доклад на пленарном заседании конференции, посвященной 70-летию МИТХТ // Химия и химическая технология: сб. трудов юбилейной конференции. 26–28 ноября 1970 г. М.: МИТХТ, 1970.

2. Яковлева Г.Н., Богатиков Б.Ф. МИТХТ в годы Великой Отечественной войны (1941–1945 гг.) // Вестник МИТХТ. Серия: Социально-гуманитарные науки и экология. 2015. Т. 2. № 2. С. 3–10.

3. История Великой Отечественной войны Советского Союза 1941–1945: в 6 т. М.: Воениздат, 1960–1965. Т. 2. 1961. С. 143.

4. Коровин С.С. МИТХТ в годы Великой Отечественной войны / Очерки истории МИТХТ: сб. статей / сост. Р.Р. Биглов. М.: МИТХТ им. М.В. Ломоносова, 2010. С. 57–72.

References:

1. Bolshakov K.A. Main speech at plenary session of the conference devoted to the 70 anniversary of MITHT // Chemistry and chemical technology: Digest of articles of the anniversary conference. November 26–28, 1970. M.: MITHT, 1970.

2. Yakovleva G.N., Bogatikov B.F. MITHT during the Great Patriotic War (1941-1945) // Vestnik MITHT. Series: Humanities, Social Sciences and Ecology. 2015. V. 2. № 2. P. 3–10.

3. The History of the Great Patriotic War (1941– 1945). V. 2. M.: Voenizdat, 1961. P. 143.

4. Korovin S.S. MITHT in days of the Great Patriotic War. History MITHT sketches: Digest of articles. - M.: MITHT, 2010. P. 57–72.

Правила для авторов – 2016

Научно-технический журнал «Тонкие химические технологии» выходит 6 раз в год и публикует оригинальные экспериментальные и теоретические работы в виде полных статей, кратких сообщений, а также авторские обзоры и прогнозно-аналитические статьи по актуальным вопросам химической технологии и смежных наук, в том числе по следующим разделам:

- Теоретические основы химической технологии
- Химия и технология неорганических материалов
- Химия и технология органических веществ
- Химия и технология лекарственных препаратов и биологически активных соединений
- Синтез и переработка полимеров и композитов на их основе
- Математические методы и информационные системы в химической технологии

Журнал входит в перечень рецензируемых научных изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук

Кроме того, журнал «Тонкие химические технологии» включен в базу данных российских научных журналов Russian Science Citation Index (RSCI), размещенную на платформе Web of Science, реферируется в международной базе данных Chemical Abstracts, входит в систему Российского индекса научного цитирования (РИНЦ), включен в международный каталог периодических изданий Ulrich.

Материалы могут представляться на русском или английском языках и издаются на языке оригинала. Все рукописи принимаются к печати на основании результатов их рецензирования. Статьи, не соответствующие профилю журнала или не соответствующие его требованиям, отклоняются редколлегией без рецензирования.

Рукопись следует прислать в редакцию в электронном виде: текст в формате Word 2003 for Windows вместе с рисунками и таблицами, а также рисунки в формате tiff отдельными файлами с разрешением не менее 300 dpi. Подписи к рисункам размещаются в рукописи и не дублируются в файле рисунка.

К статье на русском языке следует приложить отдельные файлы с рисунками в англоязычном варианте (формат tiff), а также файл с подрисуночными подписями и таблицами (если имеются) на английском языке - для размещения в переводной online-версии журнала Fine Chemical Technologies.

Рекомендуемый объем экспериментальной статьи – 10-15 страниц формата A4, обзора – 30-35 страниц формата A4, напечатанных шрифтом 12 Times New Roman через 1.5 интервала (вместе с таблицами и списком литературы). Статьи большего объема принимаются только после предварительного согласования с редакцией.

В редакцию необходимо также представить:

• рукопись статьи, напечатанную на бумажном носителе, в 2-х экземплярах, один из которых должен быть подписан всеми авторами статьи;

• экспертное заключение;

• сопроводительное письмо от организации, в которой выполнена работа;

• авторы публикаций из Московского технологического университета должны представить выписку из протокола заседания кафедры с рекомендацией к опубликованию;

• заполненный договор о передаче права на использование произведения (два оригинальных экземпляра).

Текст необходимо печатать на бумаге формата A4 с одной стороны, с полуторным межстрочным интервалом. Для основного текста шрифт 12 Times New Roman, поля по 2 см со всех сторон. Документ должен быть подготовлен в программе Microsoft Word (не выше Word 2003) и сохранен в формате doc или rtf. Нумерация страниц и приложений текста сквозная. Первая страница статьи должна содержать (выравнивание по левому краю, шрифт Times New Roman)

• **УДК** (шрифт 11);

• название статьи (шрифт 14, полужирный, прописными буквами);

• инициалы, фамилии авторов (шрифт 14, полужирный); с указанием должности каждого автора (шрифт 12, полужирный);

• полное наименование организации (для МИТХТ указать также кафедру), где работают авторы (шрифт 11, курсив), с указанием адреса, города, почтового индекса и страны. Если организаций (кафедр МИТХТ) две и более, необходимо цифровыми надстрочными индексами связать название учреждения и фамилии авторов, в нем работающих;

• е-таіl автора, ведущего переписку (шрифт 10, курсив) (@Автор для переписки, е-mail);

• аннотацию (шрифт 9, курсив), которая должна адекватно представлять содержание и результаты статьи;

• ключевые слова (от 5 до 8 слов или сочетаний), которые характеризуют содержание статьи; ключевые слова приводятся в именительном падеже и печатаются строчными буквами, через запятые (шрифт 9, курсив).

Затем необходимо поместить **на английском языке** одним блоком (форматирование то же, что и в русском варианте):

- название статьи;
- инициалы и фамилии авторов;
- название организаций с указанием города, почтового индекса и страны;
- е-mail автора для переписки (@Corresponding author e-mail).

• расширенную аннотацию (объемом от 100 до 250 слов), (шрифт 9, Arial, курсив), которая должна выполнять функцию не зависящего от основного текста публикации источника информации (будет размещена на англоязычном сайте журнала) и поэтому должна исчерпывающе отражать содержание работы и не дублировать аннотацию на русском языке;

• ключевые слова (Keywords).

Далее следуют разделы:

• Введение (заголовок не обязателен);

• Экспериментальная часть;

Результаты и их обсуждение (при необходимости Экспериментальная часть может быть размещена после раздела Результаты и их обсуждение);

Заключение или Выводы (в конце этого раздела указываются источники финансирования данной работы, в скобках – номера грантов).

Список литературы помещается в конце статьи (с новой страницы) и оформляется в соответствии с нижеприведенными требованиями. Цитируемая литература нумеруется в порядке упоминания в тексте, порядковый номер ссылки заключается в квадратные скобки. Список литературы должен быть сформирован вручную, без использования функции «Список».

В ссылках на цитируемую литературу следует указывать для журнала: фамилии авторов, инициалы, название журнала, год, том, номер, страницы от и до; для книги: фамилии авторов, инициалы, название, место издания (город), название издательства, год, общее число страниц; не рекомендуется ссылаться на авторефераты и диссертации.

Пример оформления ссылок:

Foley T.J., Harrison B.S., Knefely A.S., Abboud K.A., Reynolds J.R., Schanze K.S., Boncella J.M. // Inorg. Chem. 2003. V. 42. P. 5023–5032.

Bonnet R. Chemical Aspects of Photodynamic Therapy. Amsterdam: Gordon and Breach Science Publishers, 2000. 305 p.

Евстигнеева Р.П., Желтухина Г.А., Зарубина Т.В., Небольсин В.Е., Носик Д.Н., Носик Н.Н. Производные гемина и их фармацевтически приемлемые соли, способ получения, применение и фармацевтическая композиция: пат. 2238950 Рос. Федерация. № 2002111028/04; заявл. 25.04.2002; опубл. 27.10.2004, Бюл. № 35. 23 с.

По решению Редколлегии, с 2015 года для вхождения в международные индексы цитирования журнал вводит дополнительные требования к литературным ссылкам. В журнале будут размещены два блока информации о литературных источниках статьи под названиями «Список литературы» и «References». Требования к «Списку литературы» остаются прежними, для раздела «References» необходимо продублировать ту же информацию с той же нумераций, что и в разделе «Список литературы», но ссылки на русскоязычные источники информации нужно представить в следующем виде: фамилии авторов латинским шрифтом, транслитерация названия российского журнала и его перевод на английский язык.

Пример ссылки на статью:

Список литературы:

Соловьев К.Н., Цвирко М.П., Качура Т.Ф. // Оптика и спектроскопия. 1976. Т. 40. № 4. С. 684–690.

References:

Solov'ev K.N., Tsvirko M.P., Kachura T.F. // Optika i Spektroskopiya (Optics and Spectroscopy). 1976. V. 40. № 4. P. 684–690 (in Russ.).

Пример ссылки на книгу:

Список литературы:

1. Третьяков Ю.Д., Мартыненко Л.И., Григорьев А.Н., Цивадзе А.Ю. Неорганическая химия. М.: Химия, 2001. Т. 1. 472 с.

2. Популярная библиотека химических элементов. Кн. 2. Серебро – Нильсборий. М.: Наука, 1983. 157 с.

References:

1. Tret'yakov Yu.D., Martynenko L.I., Grigor'ev A.N., Tcivadze A.Yu. Neorganicheskaya Khimiya [Inorganic Chemistry]. Moscow: Khimiya, 2001. V. 1. 472 p. (in Russ.).

2. Populyarnaya Biblioteka Khimicheskikh Elementov. Kniga 2. Serebro – Nil'sboriy [Popular Library of Chemical Elements. The 2nd book. Silver – Nielsbohrium]. Moscow: Nauka, 1983. 157 p. (in Russ.).

Кроме того, при цитировании публикаций, вышедших после 1995 г. в российских журналах, имеющих переводную версию, следует ссылаться исключительно на нее. Такие ссылки оформляются на английском языке. Содержание выпусков переводных версий журналов МАИК «Наука/Interperiodica» доступно на сайте www.maik.ru. Наряду с этим, следует свести к минимуму цитирование источников, недоступных англоязычному читателю.

На отдельной странице необходимо указать фамилию, имя, отчество, контактный телефон автора, с которым следует вести переговоры по вопросу публикации.

Допускается архивировать текстовые документы и рисунки (rar, zip).

При оформлении рукописи рекомендуется соблюдать следующие требования:

- автоматической расстановкой переносов не пользоваться;

- в качестве кавычек использовать следующие «...»;

- знак «--» (тире) отбивается пробелами, знаки «минус», «интервал» или «химическая связь» пробелами не отбиваются;

- в качестве знака умножения использовать только «×»;

- в десятичных дробях по тексту, в рисунках использовать точку для отделения целой части от дробной (0.25 вместо 0,25);

- в формулах использовать буквы латинского и греческого алфавитов;

- сокращения единиц измерения пишутся только русскими буквами (мкМ, но не μМ; нм, но не nm);

- при выборе единиц измерения рекомендуется придерживаться Международной системы единиц СИ;

- используемые в статье сокращения следует расшифровывать при первом упоминании в тексте (за исключением общепринятых сокращений);

- не допускается дублирование данных в тексте, таблицах и рисунках.

Иллюстрации (рисунки, графики) размещаются в тексте рукописи, а также приводятся отдельными файлами в формате tiff, с разрешением не менее 300 dpi, при необходимости – в заархивированном виде. Имя файла должно содержать фамилию первого автора латиницей и номер рисунка, который должен совпадать с номером рисунка по тексту (например, Author_ Ris_2.tif). Каждый файл должен содержать один рисунок.

Допускаются цветные изображения, которые будут доступны для просмотра в электронных версиях статей, размещаемых на сайтах журнала и e-library.ru. При необходимости использования векторных рисунков, они должны предоставляться в формате программы, в которой сделаны: CorelDraw, Adobe Illustrator или в формате EPS. Допускается также создание и представление графиков при помощи табличных процессоров «Excel». Настоятельно не рекомендуется пользоваться программами Microsoft Graph, Microsoft Draw (поставляется с Microsoft Word), PaintBrush из Windows или Paint из Windows 95.

Рисунки и фотографии должны иметь контрастное изображение. Размер рисунка по ширине должен быть не более 75 мм (при размещении в одной колонке), либо не более 150 мм (при размещении по ширине страницы); он должен быть представлен в виде, пригодном для непосредственного воспроизведения. Рисунки могут включать краткие цифровые или буквенные обозначения (нумеруются слева направо или по часовой стрелке), набранные соответствующим остальному тексту шрифтом (размер не менее 9 и не более 11). При необходимости расшифровки деталей на самом рисунке дается их нумерация, все пояснения, относящиеся к деталям, помещаются под рисунком, в подрисуночной подписи. Все рисунки должны быть пронумерованы, в тексте обязательно должна быть ссылка на рисунок.

Формулы набираются в стандартном редакторе для Word, в редакторе формул Microsoft Equation 3.0. Использование других программ должно быть предварительно согласовано с редакцией. Размеры в математическом редакторе: обычный символ 10 пт, крупный индекс 8 пт, мелкий индекс 6 пт, крупный символ 12 пт, мелкий 8 пт. При этом нужно учитывать, чтобы ширина формулы не превышала 7 см. Если в тексте используется несколько формул, то они должны быть последовательно пронумерованы.

Структурные химические формулы и схемы реакций должны быть расположены в тексте статьи и выполнены в программе ChemWindow. Рекомендуется соблюдать следующие параметры: длина связи 14.4 пт (0.508 см), толщина линий 0.6 пт (0.021 см), в формулах использовать шрифт Arial или Helvetica, 9 пт. Химические соединения в схемах нумеруются полужирными арабскими цифрами без скобок (Arial Bold 9 пт); в тексте при полном названии соединения его номер дается в скобках, в остальных случаях – без них, но с обязательным сопровождением поясняющим словом (например, «выделяли кислоту 5в»). Размеры схемы или формулы по ширине должны быть не более 75 мм (при размещении в одной колонке), либо не более 150 мм (при размещении по ширине страницы); формулы и схемы реакций должны быть представлены в виде, пригодном для непосредственного воспроизведения. Номер схемы и, если требуется, поясняющую надпись следует располагать под схемой (не на поле схемы!) по центру и отделять от последующего текста одной пустой строкой.

Таблицы должны иметь заголовки и порядковые номера, на которые даются ссылки в тексте.

В таблицы включаются только необходимые цифровые данные. Не допускается использование в таблицах не обсуждаемых в тексте данных. Ширина таблицы должна быть не более 75 мм (при размещении в одной колонке), либо не более 160 мм (при размещении по ширине страницы). Необходимо строго следить за выравниванием горизонтальных строк и вертикальных столбцов в таблице.

Все статьи, поступившие в редакцию, проходят экспертизу членов редколлегии и направляются на рецензирование. Выбор рецензента является прерогативой редакции (фамилии рецензентов авторам не сообщаются). Статьи, принятые к публикации, тщательно редактируются. Небольшие исправления стилистического, номенклатурного или формального характера вносятся в статью без согласования с авторами. Если в результате рецензирования или редактирования необходимы более серьезные исправления, статья отсылается авторам на доработку. Авторам следует внести в текст все необ-ходимые с их точки зрения исправления, а также прокомментировать все замечания в ответном письме в редакцию. Доработанная рукопись должна быть возвращена в редакцию в максимально короткий срок (не более 10 рабочих дней) вместе с предыдущим вариантом статьи и электронной версией окончательного варианта.

Представление статьи для публикации подразумевает согласие авторов с настоящими правилами.

Адрес редакции: 119571, Москва, пр. Вернадского, д. 86, оф. Л-119 Тел.: +7(495)246-05-55 (#2-88) E-mail: vestnik@mitht.ru Зав. редакцией: Середина Галина Дмитриевна

Сайт журнала: http://finechemtech.mirea.ru

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 № ФС77-61296 от 07 апреля 2015 г.

Подписано в печать 27.06.2016	Формат 60×90/8	Печать цифровая
Учизд. листов 11,25	Тираж 100 экз.	Заказ

Московский технологический университет 119454, Москва, пр. Вернадского, 78.