

Министерство
образования и науки
Российской Федерации

Вестник МИТХТ

5/2012

октябрь

Научно-технический
журнал

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

Учредитель
МИТХТ им. М.В. Ломоносова

Главный редактор:
проф. А.К. Фролкова
Зам. главного редактора:
проф. В.В. Фомичев

Редакционная коллегия:
доц. Р.Р. Биглов
проф. Д.В. Дробот
проф. В.Ф. Корнюшко
акад. РАН Н.Т. Кузнецов
акад. РАН А.И. Мирошников
проф. Ю.П. Мирошников
чл.-корр. РАН А.Н. Озерин
проф. Л.А. Серафимов
проф. С.М. Сухорукова
проф. В.А. Тверской
акад. РАН А.Ю. Цивадзе
акад. РАН В.И. Швец
доц. В.Д. Юловская

Международная
редакционная коллегия:
проф. К.А. Кардона
(Carlos A. Cardona),
Колумбия
проф. Т. Пакканен
(Tapani Pakkanen),
Финляндия
проф. А. Трохимчук
(Andrzej W. Trochimczuk),
Польша

СОДЕРЖАНИЕ

ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ПРЕПАРАТОВ И БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

- Гроза Н.В., Голованов А.Б., Наливайко Е.А., Мягкова Г.И. Терапевтическая роль полиненасыщенных жирных кислот и их производных в патофизиологических процессах 3
- Береговых В.В., Пятигорская Н.В., Прудкевич Ю.А., Кедик С.А. Трансдермальные терапевтические системы доставки лекарственных средств 17
- Голованов А.Б., Гроза Н.В., Мягкова Г.И. Применение ацетиленовой стратегии синтеза для получения природных полиненасыщенных жирных кислот и их аналогов 23
- Зябликова Е.С., Брагина Н.А., Миронов А.Ф. Донорно-акцепторные системы на основе фуллерена C₆₀ и липофильных мезо-арилпорфиринов 28

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

- Писаренко Ю.А., Усольцева О.О., Кардона К.А. Влияние внешнего подвода вещества на состояние равновесной реакционной системы 34
- Самборская М.А., Митянина О.Е., Дёрина К.В. Стационарные состояния в колоннах реакционной ректификации 48
- Семенов И.П., Писаренко Ю.А., Меньщиков В.А. Получение этилацетата дегидрированием этанола. Исследование процесса. Технологические аспекты 52
- Серафимов Л.А., Раева В.М., Фролкова А.К. Понятие идеального в химической термодинамике 57

ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

- Востриков С.В., Нестерова Т.Н., Кошель Г.Н., Румянцев Ю.Б., Шакун В.А., Курганова Е.А. Цимолы. 2. Алкилирование толуола на сульфокатионите Amberlyst 36 dry 65
- Пешиев Б.В., Магомедов Р.Н., Полушина О.В., Николаев А.И., Аслова Н.Ю. Синтез углеводородов C₄₊ из газа электрокрекинга органического сырья 69

ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

- Величкина Н.С., Кузнецов И.В., Юдина Т.Б., Иевлев А.Ю., Сотсков К.В., Кольцов В.Ю. Исследование возможности регенерации иода из газовых потоков при иодидном рафинировании 73
- Кутвицкий В.А., Маслов Л.П., Васильева М.А., Голованова М.С., Толмачев В.А. Синтез и оценка однородности многокомпонентных висмутатных оксидных стекол в системе Bi₂O₃, MoO₃, GeO₂ и B₂O₃ 77
- Шалыгина А.Я., Соловьева А.Ю., Запорожцев М.А., Хохлов Э.М., Плотниченко В.Г., Буслаева Е.Ю., Рустамова Е.Г., Губин С.П. Композиционные материалы на основе графена и наночастиц оксида цинка 80

СИНТЕЗ И ПЕРЕРАБОТКА ПОЛИМЕРОВ И КОМПОЗИТОВ НА ИХ ОСНОВЕ

- Грицкова И.А., Прокопов Н.И., Левачёв С.М., Лобанова Н.А. Влияние объемного соотношения мономер/водная фаза на свойства полимерных суспензий при полимеризации метилметакрилата в присутствии полистирола 85
- Новаков И.А., Пыльнов Д.В., Нистратов А.В., Ваниев М.А., Медведев В.П., Петросян Э.В. Реокинетическое исследование процесса каталитического отверждения олигодиеуретанового форполимера глицерином в условиях избытка изоцианатных групп 89
- Панкратов А.С., Мирошников Ю.П. О применимости метода сокращающейся анизометричной капли для измерения межфазного натяжения в расплавах смесей полимеров 96
- Петров А.В., Симонов-Емельянов И.Д., Филатов Ю.Н. Критериальные параметры оценки растворов полимеров для электроформования волокон 103
- ЭКОЛОГО-ЭКОНОМИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ ХИМИЧЕСКИХ ТЕХНОЛОГИЙ**
- Равикович В.И., Баюкин М.В., Капитонова Л.Л. Системные аспекты автоматизации природо-охранной деятельности на предприятиях нефтегазового комплекса в условиях Крайнего Севера 108
- Степнова С.И. Управление организационным развитием и социо-эколого-экономически устойчивое развитие химических предприятий 113

Редакция:
Агаянц И.М.
Наумова Ю.А.
Семерня Л.Г.
Середина Г.Д.

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

Подписано в печать
22.10.2012г. Формат 60×90/8.
Бумага офсетная.
Гарнитура Times.
Печать офсетная.
Уч.-изд. листов 7,3

Заказ № 521.
Тираж 500 экз.

Отпечатано с оригинал-макета
в «ГЕЛИОПРИНТ»
119602, Москва, ул. акад. Анохина, 38, к. 1

CONTENTS

CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF MEDICINAL COMPOUNDS AND BIOLOGICALLY ACTIVE SUBSTANCES

Groza N.V., Golovanov A.B., Nalivayko E.A., Myagkova G.I. Therapeutic role of polyunsaturated fatty acids and of their derivatives in pathophysiological processes 3

Beregovich V.V., Pyatigorskaya N.V., Prudkevich Yu.A., Kedik S.A. Transdermal therapeutic systems of drug delivery 17

Golovanov A.B., Groza N.V., Miagkova G.I. Application of acetylene synthesis strategies for obtaining natural polyunsaturated fatty acids and their analogues 23

Zyablikova E.S., Bragina N.A., Mironov A.F. Donor-acceptor systems based on fullerene C₆₀ and lipophilic meso-arylporphyrins 28

THEORETICAL BASES OF CHEMICAL TECHNOLOGY

Pisarenko Yu.A., Usoltseva O.O., Cardona C.A. Influence of external substance addition on equilibrium reaction system state 34

Samborskaya M.A., Mityanina O.E., Dyorina K.V. Stationary states in reactive distillation columns 48

Semenov I.P., Pisarenko Yu.A., Menshchikov V. A. Synthesis of ethyl acetate by dehydrogenation of ethanol. Process study. Technological aspects 52

Serafimov L.A., Raeva V.M., Frolkova A.K. Concept of the ideality in thermodynamics 57

CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF ORGANIC SUBSTANCES

Vostrikov S.V., Nesterova T.N., Koshel G.N., Rumyantseva Yu.B., Shakun V.A., Kurganova E.A. Cymenes. 2. Alkylation of toluene on sulfocationite Amberlyst 36 dry 65

Peshnev B.V., Magomedov R.N., Polushina O.V., Nikolaev A.I., Asilova N.Yu. Synthesis of C₄₊ hydrocarbons from organic raw materials electro-cracking gas 69

CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF INORGANIC MATERIALS

Velichkina N.S., Kuznetsov I.V., Ievlev A.Yu., Koltsov V.U., Yudina T.B., Sotskov K.V. Optimization of iodine regeneration process from gas flows during iodide refining of zirconium 73

Kutvitsky V.A., Maslov L.P., Vasilyeva M.A., Golovanova M.S., Tolmachev V.A. Synthesis and estimation of uniformity of multicomponent bismuth oxide glasses in Bi₂O₃/MoO₃/GeO₂/B₂O₃ system 77

Shalyapina A.Ya., Solovyova A.Yu., Zaporozhets M.A., Khokhlov E.M., Plotnichenko V.G., Buslaeva E.Yu., Rustamova E.G., Gubin S.P. Composite materials based on graphene and zinc oxide nanoparticles 80

SYNTHESIS AND PROCESSING OF POLYMERIC COMPOSITES

Gritskova I.A., Prokopov N.I., Levachev S.M., Lobanova N.A. Influence of monomer/water phase volume ratio on the properties of polymer suspensions upon methyl methacrylate polymerization in the presence of polystyrene 85

Novakov I.A., Pyl'nov D.V., Nistratov A.V., Vaniev M.A., Medvedev V.P., Petrosyan E.V. Rheokinetic study on catalytic curing of oligodienurethane prepolymer with glycerol under the conditions of an excess of isocyanate groups 89

Pankratov A.S., Miroshnikov Yu.P. On the applicability of the improved imbedded drop retraction method for estimation of the interfacial tension in polymer melt blends 96

Petrov A.V., Simonov-Emelyanov I.D., Filatov Yu.N. Criterial parametrs for estimation of polymer solutions for electrospinning of fibers 103

ECOLOGICAL AND ECONOMIC PROBLEMS OF CHEMICAL TECHNOLOGIES

Ravikovich, Bayukin M.V., Kapitonova L.L. The systematic aspects of the automation of environmental activities in the oil and gas companies in the Far North 108

Stepnova S.I. Management of organizational development and socio-ecological-economic sustainable development of the chemical enterprises 113

ТЕРАПЕВТИЧЕСКАЯ РОЛЬ ПОЛИНЕНАСЫЩЕННЫХ ЖИРНЫХ КИСЛОТ И ИХ ПРОИЗВОДНЫХ В ПАТОФИЗИОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССАХ

Н.В. Гроза, старший научный сотрудник, А.Б. Голованов, аспирант,

Е.А. Наливайко, студент, Г.И. Мягкова, профессор

кафедра Химии и технологии биологически активных соединений

им. Н.А. Преображенского МИТХТ им. М.В. Ломоносова

e-mail: grozanv@gmail.com

В настоящем обзоре представлены литературные данные, посвященные исследованиям терапевтической роли природных полиненасыщенных жирных кислот и их производных в процессах воспаления, опухолеобразования, иммунных реакциях.

This review presents literature data on studies of the therapeutic role of natural polyunsaturated fatty acids and their derivatives in the processes of inflammation, cancer, and immune response.

Ключевые слова: полиненасыщенные жирные кислоты, эйкозаноиды, цитотоксичность, иммуноподавляющее действие.

Key words: polyunsaturated fatty acids, eicosanoids, cytotoxicity, immunosuppressive action.

Полиненасыщенные жирные кислоты (ПНЖК), которые ранее считались лишь аккумуляторами энергии в организме человека, являются, как уже доказано, высокоактивными функциональными молекулами. Они могут действовать в качестве индукторов факторов транскрипции, регулирующих синтез белка, лигандов в трансдукции сигналов, компонентов мембраны, которые способствуют изменению ее текучести, проницаемости и динамики. ПНЖК играют ключевые роли во многих биологических процессах, таких как иммунный ответ, генная регуляция, старение, воспалительные реакции и [1].

Ненасыщенные жирные кислоты – предшественники обширного ряда различных липидных медиаторов, которые регулируют метаболические пути и воспалительные реакции (рис. 1). Большинство жирных кислот могут быть синтезированы в человеческом организме, но не все. Важнейшие предшественники всех ω -3 жирных кислот – α -линоленовая кислота (ALA) и всех ω -6 жирных кислот – линолевая кислота (LA) должны быть получены из пищи. Таким образом, пищевые привычки и, в особенности, потребление определенных типов «жиров», оказывает большее влияние на организм и здоровье человека в целом [2].

ПНЖК выполняют различные роли в клетках. Они действуют как:

- запасенное топливо для выработки энергии;
- компоненты мембранных фосфолипидов клетки, вносящие вклад в физические и функциональные свойства мембран;
- ковалентные модуляторы белковых структур, влияющие на местоположение и функцию белков в клетке;
- регуляторы экспрессии генов, влияющие либо на рецепторную активность, либо на внутриклеточные сигнальные процессы или на активацию факторов транскрипции [1];

- предшественники для синтеза биологически активных липидных медиаторов, таких как простагландины (PGs), лейкотриены (LTs), липоксины (LX) и резольвины (Rv) (рис. 1).

С другой стороны, в силу своей физиологической значимости и метаболической подвижности, реакции трансформации ненасыщенных жирных кислот и связанные с ними процессы представляют интерес для исследователей и как мишени, и как средства терапии различных патофизиологических состояний, включая процессы образования и развития опухолей. Хорошо известно, что современные химиотерапевтические препараты проявляют значительный цитотоксический эффект как по отношению к опухолевому, так и к здоровым клеткам. Поэтому ведутся поиски новых малотоксичных противоопухолевых агентов из ряда природных соединений и их аналогов, обладающих избирательной цитотоксичностью и тропностью к опухолям и не проявляющих цитотоксического эффекта по отношению к нормальным клеткам [3, 4].

Биосинтез незаменимых жирных кислот

Незаменимые жирные кислоты (ЖК) – кислоты, которые не могут синтезироваться в организме млекопитающих и поэтому должны поступать с пищей. За последние два десятилетия роль незаменимых жирных кислот была всесторонне исследована, и было установлено, что некоторые из них избирательно токсичны к опухолевым клеткам благодаря, в частности, продукции пероксидов (гидропероксидпроизводных жирных кислот). Незаменимые ЖК также оказывают регуляторное действие на подвижность опухолевых клеток, инвазию и метастатический процесс посредством регуляции межклеточной адгезии, молекулярного механизма подавления опухо-

лей и передачи клеточных сигналов. Клинические исследования с применением полиненасыщенных

жирных кислот, открывают перспективу увеличения срока жизни пациентов, болеющих раком [5].

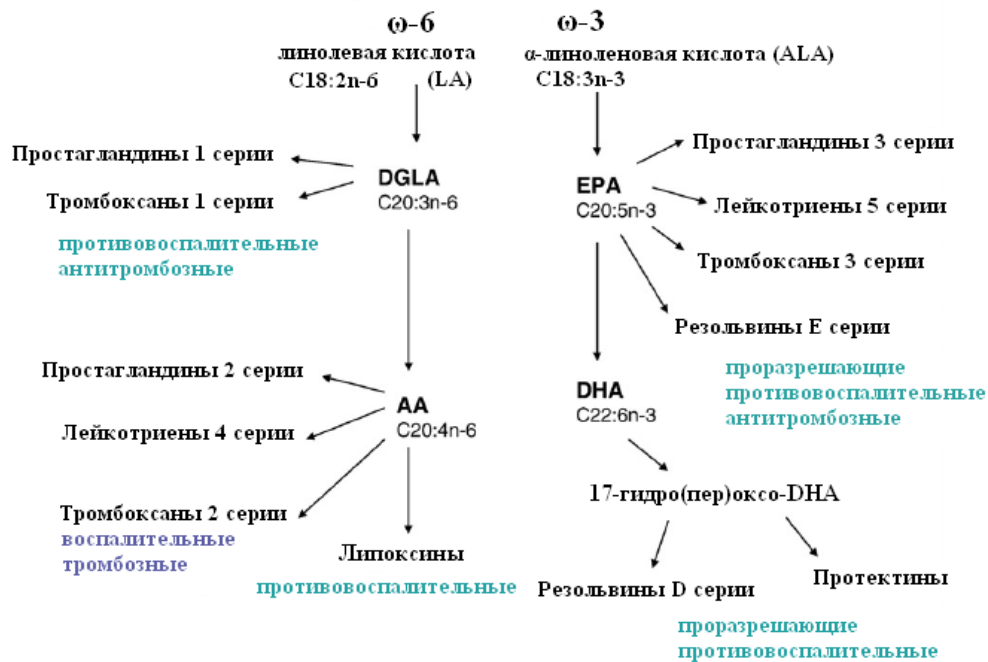


Рис. 1. Основные биологические эффекты метаболитов ω -3 и ω -6 жирных кислот (AA – арахидоновая кислота; EPA – эйкозапентаеновая кислота; DGLA – дигомо- γ -линоленовая кислота; DHA – докозагексаеновая кислота).

Существует четыре ряда ПНЖК (n-9, n-7, n-6 и n-3), названных так по местоположению первой двойной связи, считая от гидрофобного конца молекулы (рис. 2). Линолевая (ряд n-6) и α -линоленовая (ряд n-3) кислоты относятся к группе незаменимых и содержат две и три *цис*-

двойные связи соответственно. Другие полиненасыщенные жирные кислоты в ряду n-6 и n-3 либо преобразуются из исходных линолевой или линоленовой, либо поступают напрямую из пищи [5]. Далее под ПНЖК будем подразумевать полиненасыщенные кислоты ряда n-6 и n-3.

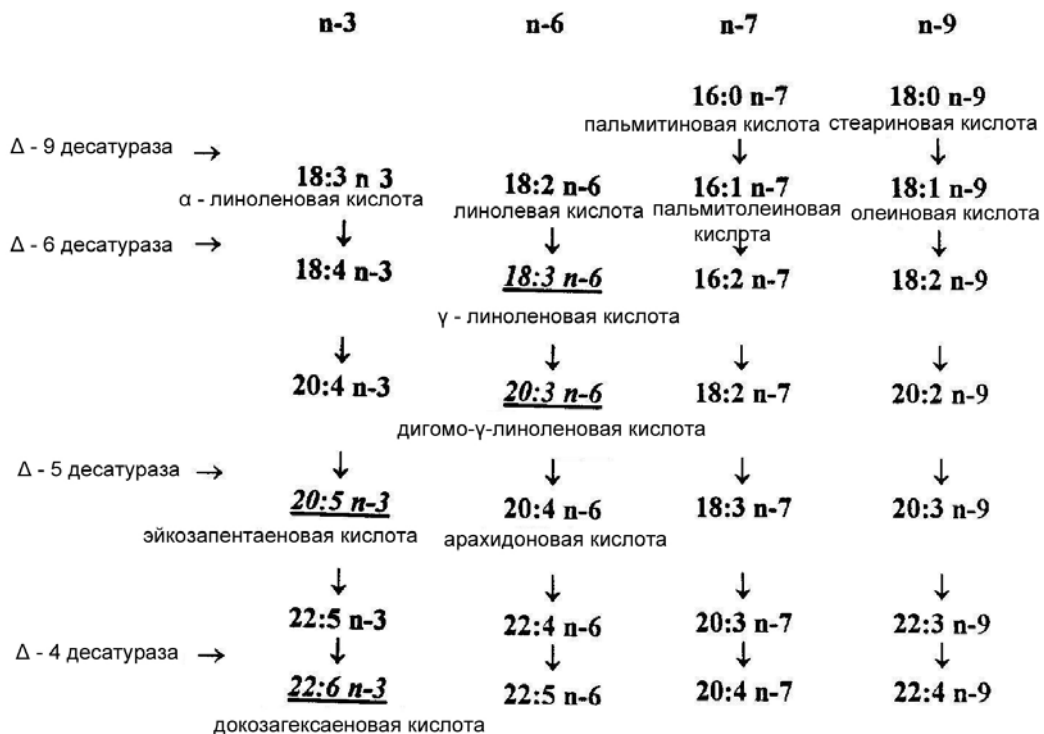


Рис. 2. Четыре ряда ПНЖК (n-3, n-6, n-7, n-9). Подчеркнуты ПНЖК, обладающие противоопухолевой активностью.

Жирные кислоты трансформируются в метаболиты различными путями; детальная схема, резюмирующая метаболизм ЖК n-6, представлена на рис. 3. Совместное действие нескольких ферментативных процессов, включая процессы дегидрирования (десатурации), проявляющиеся в образовании дополнительных двойных связей в молекуле (с помощью ферментов дегидро-

геназ, или десатураз), и процессы элонгации, протекающие с увеличением длины молекулы – добавлением атомов углерода к этой молекуле (с помощью элонгаз), приводит к получению многочисленных метаболитов, таких как эйкозаноиды, простагландины (PGs), лейкотриены (медиаторы воспаления) (LTs) и другие производные (рис. 3).

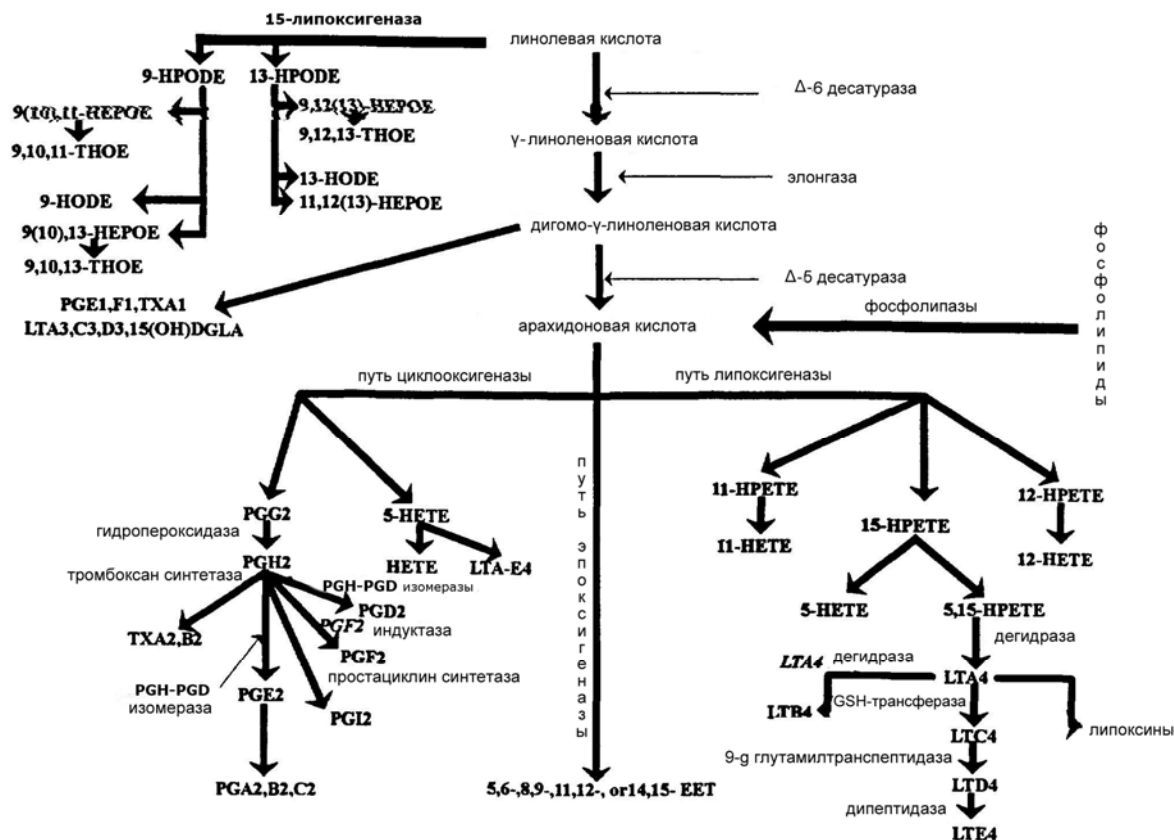


Рис. 3. Метаболизм п-6 жирных кислот (ЕЕТ – эпокси-эйкозатриеновая кислота, НОДЕ – гидрокси-октадекадиеновая кислота, НРОДЕ – гидроперокси-октадекадиеновая кислота, НЕТЕ – гидроксид-эйкозатетраеновая кислота, НРЕТЕ – гидроперокси-эйкозатетраеновая кислота, НЕРОЕ – гидроксид-эпокси-октадекаеновая кислота, ТНОЕ – тригидрокси-октадекаеновая кислота, ТХ – тромбоксан. Обозначение Δ- в номенклатуре десатураз указывает на положение образующейся новой *цис*-двойной связи в молекуле жирной кислоты при ферментативном дегидрировании, например, Δ-6 десатураза).

Как уже упоминалось, ПНЖК являются ключевыми элементами в организме человека, играющими важные физиологические роли. Подобно другим липидам, они служат в качестве метаболического топлива для обеспечения энергии. Это достигается главным образом за счет β -окисления жирных кислот, хотя также встречаются процессы α - и ω -окисления. Во-вторых, жирные кислоты и их метаболиты являются неотъемлемыми частями клеточных мембран и играют главную роль в поддержании их целостности и текучести [5]. Наконец, жирные кислоты служат в качестве строительных блоков для других липидов и являются источником эйкозаноидов, которые выполняют регуляторные функции в физиологических процессах и при патологиях.

Недостаток незаменимых ЖК приводит к воспалению кожи и замедленному заживлению ран; и то, и другое обратимо при восстановлении этих ЖК в питании. Нарушения метаболизма ПНЖК и незаменимых ЖК также связаны с состоянием сердца и сердечно-сосудистыми заболеваниями [5, 6].

В последние два десятилетия особый интерес уделялся роли ПНЖК в процессах опухолеобразования. Жирные кислоты, образующиеся после первой ступени десатурации Δ -6, такие как γ -линоленовая кислота (GLA) и дигомо- γ -линоленовая кислота (DGLA) (ряд n-6), эйкозопентаеновая кислота (EPA) и докозагексаеновая кислота (DCHA) (ряд n-3), воздействуют на клетки, подвергшиеся неопластической трансформации, тогда как в нор-

мальных клетках преимущественно содержится линолевая кислота (LA) [7].

Далее GLA, DGLA, EPA и DCHA будем называть высоконенасыщенными кислотами (ВНЖК) с тем, чтобы отличать их от жирных кислот, имеющих только одну или две двойные связи.

Природные аналоги линоленовой и линолевой кислот с сопряженными двойными связями – источники терапевтической активности природных масел

В настоящее время внимание исследователей привлекают природные липиды и входящие в их состав жирные кислоты, выделенные из биологических объектов (водоросли, редкие растения, бактерии, грибы), ряд из которых обладают ярко выраженной противоопухолевой активностью и не токсичны по отношению к здоровым клеткам [8]. Достаточно изучена цитотоксичность жирных кислот, полученных из растительных масел, содержащих аналоги линоленовой кислоты с сопряженными двойными связями (CLN – Conjugated Linoleic acid); далее будем называть их сопряженными ненасыщенными кислотами [8, 9]. Наиболее распространенной октадекатриеновой жирной кислотой, содержащейся в растениях, является (9Z,12Z,15Z-18:3)- α -линоленовая кислота, которая составляет основу липидов мембран хлоропластов (рис. 4). Сопряженные жирные кислоты, полученные из масла косточек граната, тунги и катальпы, оказались цитотоксичными по отношению к клеткам моноцитарного лейкоза человека при концентрациях, превышающих 5 μ M для граната и тунги и 10 μ M для катальпы. В то же время жирные кислоты, полученные из масла календулы лекарственной, оказались неэффективными при концентрациях в пределах до 163 μ M [9]. Кроме того, триацилглицерины семян иногда включают сопряженные октадекатриеновые жирные кислоты, имеющие стереохимию (Z,E,E) или (Z,E,Z), и обеспечивают легкодоступный источник этих жирных кислот. Сообщали, по крайней мере, о пяти различных из шести теоретически возможных региоизомерах, имеющих в составе масел семян растений с системами двойных связей в следующих положениях: (Z,E,Z)- и (E,E,Z)-8,10,12-18:3 и (Z,E,Z)-(Z,E,E)- и (E,E,Z)-9,11,13-18:3 [9]. Основными жирными кислотами с сопряженными двойными связями, характерными для масел граната, тунги, катальпы и календулы лекарственной, оказались (9Z,11E,13Z)-CLN (71.7%), (9Z,11E,13E)-CLN (70.1%), (9E,11E,13Z)-CLN (31.3%) и, соответственно, (8E,10E,12Z)-CLN (33.4%). Таким образом, предполагали, что цитотоксичность сопряженных жирных кислот, полученных из масел

граната, тунги и катальпы, обуславливалась стереоизомерами по положениям 9, 11, 13 углеводородной цепи. Чтобы объяснить цитотоксичность этих CLN, каждый изомер по указанным положениям был выделен из смесей жирных кислот при помощи ВЭЖХ и проанализирован на цитотоксичность с использованием клеточных моделей. Индексы цитотоксичности, установленные для (9Z,11E,13Z)-CLN, (9Z,11E,13E)-CLN и (9E,11E,13Z)-CLN, оказались намного выше, чем для (8E,10E,12Z)-CLN. Таким образом, более высокая цитотоксичность жирных кислот, полученных из масел граната, тунги и катальпы, по сравнению с сопряженными кислотами календулы лекарственной, вероятно, зависит от разной активности изомеров 9,11,13-CLN и 8,10,12-CLN [10].

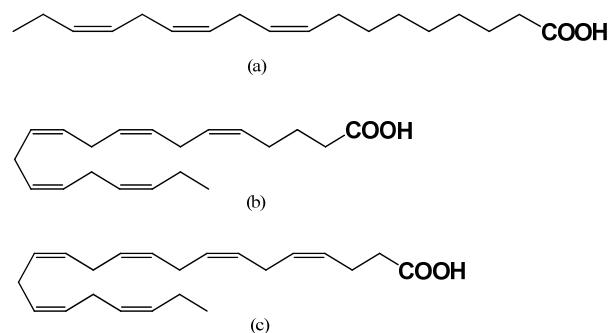


Рис. 4. Природные ВНЖК: α -линоленовая (а), эйкозапентаеновая (б) и докозагексаеновая кислоты (с).

В последние годы проводились научно-исследовательские работы, которые раскрыли потенциально целебные свойства, связанные с особыми изомерами линоленовой кислоты с сопряженными связями (CLA – Conjugated Linoleic Acid). Эти свойства включают антиатерогенное воздействие, усиление иммунитета и уменьшение жировой прослойки [11]. Также показано, что сопряженная линолевая кислота является мощным ингибитором папиллом кожи, рака молочных желез, очагов аберрантной крипты на толстой кишке, опухолей простаты и системного разрастания культуры клеток рака молочной железы на животных моделях [12]. Это противоопухолевое действие CLA приписывалось либо смеси изомеров CLA, содержащих в основном формы (9Z,11E) и (10E,12Z) приблизительно в равных пропорциях (при этом другие изомеры CLA находились в значительно более низких концентрациях), либо чистому изомеру (9Z,11E) [13]. Изомер (9Z,11E)-CLA является преобладающей пищевой формой CLA, получаемой из жиров молока, молочных продуктов и мяса. Исследования выявили наличие в натуральных продуктах других видов сопряженных ПНЖК, и было изучено их биологическое действие [13]. Установлено сильное цитотоксическое действие сопряженной октадекатриеновой кислоты (9Z,11E,13E,15Z-

18:4), полученной из масла бальзамина (*Impatiens balsamma*), на клетки лейкоза человека. Кроме того, известно, что (9Z,11E,13Z-18:3)-изомер ЖК, извлеченный из масла семян китайской горькой тыквы, оказывал антиоксидантное действие в опухолевых тканях крыс [11].

Сопряженные ПНЖК, включая и CLA, обычно составляют менее 1% в природных продуктах, однако, некоторые виды растительных масел имеют гораздо более высокий процент (40–80%) CLN [11]. Действие сопряженной линолевой кислоты 9Z,11E-18:2 ассоциировалось со снижением заболеваемости раком, индуцированным химическими веществами, у мышей и крыс и подавлением атеросклероза у крыс [8]. Поскольку имеющиеся в продаже образцы CLA обычно содержат смесь изомеров, считается, что активным компонентом смеси является (9Z,11E)-изомер октадекадиеновой кислоты. Было показано, что в тканях крыс, получавших *транс*-изомер олеиновой кислоты 11E-18:1, увеличился уровень CLA, и предполагалось, что наличие подобного метаболического пути (11E-18:1 → 9Z,11E-18:2 посредством фермента Δ9-десатуразы) встречается у человека [13]. Кроме того, доказано, что оба изомера линолевой кислоты, (9Z,11E)- и (10E,12Z)-18:2 (рис. 5), продуцировались у обычных, а не стерильных крыс, получавших линолевую кислоту, и описано преобразование (9Z,12Z)-18:2 в (9Z,11E)-18:2. Таким образом, CLA представляет собой смесь позиционных и геометрических изомеров линолевой кислоты – (9Z,12Z)-18:2 [13].

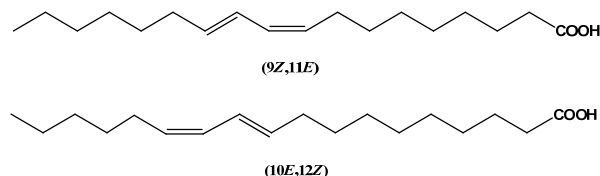


Рис. 5. Изомеры линолевой кислоты: (9Z,11E)-18:2 и (10E,12Z)-18:2 с сопряженными двойными связями.

Считают, что количество CLA в жировой ткани человека напрямую связано с потребляемой пищей. Предположили, что для увеличения статуса CLA у человека, она может поступать внутрь с продуктами питания, создаваться кишечной микрофлорой или при помощи экзогенных пробиотиков, которые используют пищевую линолевую кислоту для синтеза CLA [14]. Показано, что бифидобактерии могут служить связующим звеном между синтезом витаминов и увеличением биодоступности минералов, стимулировать положительную динамику при расстройствах желудочно-кишечного тракта, улучшать иммунную активность организма и способствовать подавлению разви-

тия опухолей. Штамм *Bifidobacterium breve* NCFB 2258 оказался самым эффективным при исследовании конверсии свободной линолевой кислоты в CLA [14]. В течение длительного времени при помощи микроскопа контролировали рост *B. breve* 2258 на среде с добавленной линолевой кислотой. Максимальное количество клеток было достигнуто по прошествии 16 ч, а максимальную конверсию линолевой кислоты в (9Z,11E)-CLA наблюдали через 24 ч [14].

Цитотоксическое воздействие ПНЖК на опухолевые клетки

В начале 1980-х было установлено, что ВНЖК, включая GLA, DGLA, EPA и DCHA, могут быть токсичными по отношению к раковым клеткам, не проявляя при этом токсичности к нормальным клеткам. Были проведены разноплановые исследования по токсичности ВНЖК на моделях новообразований, по чувствительности различных типов опухолевых клеток к жирнокислотным молекулам, по поиску механизмов воздействия жирных кислот [5]. Более 100 линий опухолевых клеток животных и человека были протестированы в цитотоксических исследованиях, включающих основные виды опухолей, встречающихся у человека. Большинство этих культур реагировали на GLA, DGLA, ALA и EPA, демонстрируя замедление роста клеток или индукцию некроза клеток [7, 15]. В табл. 1 суммированы результаты некоторых исследований по воздействию ПНЖК на различные виды опухолей.

Так, выявлено, что линолевая кислота (LA) имеет неоднозначный биологический эффект – стимулирует рост ряда опухолевых культур, замедляет рост других типов опухолевых клеток, третьи типы опухолей вообще не подвергаются ее влиянию. По-видимому, это зависит от вида опухоли. Например, почти во всех исследованиях клетки рака молочной железы агрессивно реагировали на LA, демонстрируя усиление пролиферации, процессов злокачественного перерождения, а в случае исследований, проводимых на животных, имел место рост опухоли. В то же время LA ингибировала рост меланомы, раковых клеток печени, ободочной и прямой кишки. Рост опухолевых клеток поджелудочной и предстательной желез при их обработке линолевой кислотой в одном случае ингибировался, в другом ускорялся [7, 16, 17].

В этих исследованиях также обнаружилась некоторая степень противоречивости в реакции разных типов опухолевых клеток и на другие длинноцепные жирные кислоты. Известны нехарактерные реакции отдельных видов опухолей на кислоты ряда n-3 GLA и EPA.

Таблица 1. Воздействие ПНЖК на различные виды опухолей

Жирные кислоты	Разновидность опухоли/рака	Метод исследования	Реакция	Ссылка
GLA	Рак предстательной железы	<i>In vitro</i>	Незначительный эффект	[22]
	Меланома	<i>In vitro</i>	Уменьшение роста клеток	[7]
	Рак молочной железы	<i>In vitro</i>	Уменьшает инвазию	
		Исследование на животных	Уменьшение роста опухоли	[25]
	Рак толстой кишки	<i>In vitro</i>	Уменьшение активных перемещений в мембране клетки	[26]
		Исследование на животных	Уменьшает онкогенез	[26]
		<i>In vitro</i>	Уменьшает рост клеток	[7]
	Рак печени	<i>In vitro</i>	Цитотоксичность к раковым клеткам	[27]
	Рак поджелудочной железы	<i>In vitro</i> , клиническое испытание	Подавление роста клеток, повышенная выживаемость	[16]
	Клетки астроцитомы	<i>In vitro</i>	Цитотоксичность	[28]
	DU-145	<i>In vitro</i>	Снижает пролиферацию	[29]
	Рак легких	Исследование на животных	Снижает рост опухоли	[30]
EPA	Лейкозные клетки (MOLT4)	<i>In vitro</i>	Подавляет пролиферацию и увеличивает продуцирование IL-2	[31]
	Рак предстательной железы	<i>In vitro</i>	Способствует росту при низкой концентрации, но подавляет при высокой концентрации	[22]
	MAC16	Исследование на животных	Ингибирует кахексию	[32]
	Рак молочной железы	<i>In vitro</i>	Подавляет рост клеток	
		Исследование на животных	Подавляет онкогенез и метастаз и увеличивает выживаемость	[25]
	Рак толстой кишки	Исследование на животных	Подавляет рост опухоли	[26]
		<i>In vitro</i>	Уменьшает рост клеток	[26]
	Клеточная линия астроцитомы	<i>In vitro</i>	Цитотоксичность	[28]
	Рак поджелудочной железы PaCa-2	<i>In vitro</i>	Апоптоз	[16]
	Лейкозные клетки	<i>In vitro</i>	Снижает пролиферацию и вызывает апоптоз	[31]

LA	Рак молочной железы	Исследование на животных	Стимулирует метастаз и рост	[25]
		Исследование на животных	Не влияет на частоту возникновения опухоли	[24]
		<i>In vitro</i>	Усиливает инвазию и адгезию клеточного матрикса	[24]
		<i>In vitro</i> и исследование на животных	Усиливает рост клеток и инвазию	[25]
	DU-145	<i>In vitro</i>	Снижает пролиферацию	[29]
	Колоректальный рак	<i>In vitro</i>	Уменьшает адгезию клеточного матрикса	[23]
	Рак простаты	<i>In vitro</i>	Усиливает пролиферацию	[22]
ALA	Меланома	<i>In vitro</i>	Замедляет рост клеток	[7]
	Клетки MAC16	Исследование на животных	Не воздействует на кахексию	[32]
	Рак молочной железы	<i>In vitro</i>	Подавляет рост опухолевых клеток	[25]
	DU-145	<i>In vitro</i>	Снижает пролиферацию	[29]
	HeLa	<i>In vitro</i>	Снижает пролиферацию	[20]
	Гепатома	<i>In vitro</i>	Вызывает цитотоксичность	[27]
	Рак толстой кишки	<i>In vitro</i>	Нарушает липидный обмен	[26]
	Рак поджелудочной железы	<i>In vitro</i>	Усиливает текучесть мембран и вызывает цитотоксичность	[16]
	Лейкозные клетки	<i>In vitro</i>	Замедляет рост клеток	[31]
ДСНА	Рак легких	<i>In vitro</i>	Подавляет пролиферацию	[30]
		Исследование на животных	Снижает рост опухоли	[30]
	Клеточная линия астроцитомы	<i>In vitro</i>	Цитотоксичность	[28]
Олеино- вая к-та	Рак молочной железы	<i>In vivo</i>	Снижает кинетику опухолевых клеток	[33]
	DU-145	<i>In vitro</i>	Увеличивает пролиферацию	[29]

Причины противоречивых данных могут состоять в том, что нет единых стандартных методик экспериментальной оценки противоопухолевой активности соединений природной структуры. Также исследователи используют совершенно различные биологические модели (некоторые из них даже невозможно сравнивать) для разных типов опухолей. В частности, на неоднозначный характер результатов исследования ПНЖК в опухолевых процессах могут влиять следующие факторы:

- Использование разных методик, как стандартных, так и оригинальных, включающих введение радиоактивно меченого тимидина, мечение опухолевых клеток изотопом ^{51}Cr , МТТ-тест (3-[4,5-диметилтиазол-2-ил]-2,5-бромид дифенилтетразолия), колориметрический анализ, а также прямой подсчет клеток [18].
- Различия в периоде культивирования в разных экспериментах: чаще всего максимальная цитотоксичность ПНЖК проявлялась через 3 или более дней после начала культивирования [19].

- Включение антиоксидантов как сопутствующих агентов при обработке культур в некоторых экспериментах.

- Условия роста клеточных культур: включение или исключение сыворотки и альбумина в питательную среду также приводит к качественным и количественным изменениям в анализируемых образцах.

- Различные виды опухолей обнаруживают разную чувствительность к жирным кислотам. Например, в эксперименте сравнивали чувствительность опухолевых культур к GLA и EPA: наиболее чувствительны молочная железа = легкое > меланома > ободочная кишка (толстая кишка) [7].

- Интервал концентраций жирных кислот: в ряде исследований наблюдали дозозависимое влияние ПНЖК на пролиферацию клеток. Поэтому важно, чтобы захватывался более широкий интервал концентраций.

- Степень ненасыщенности ПНЖК играет роль в их токсичности по отношению к раковым клеткам. Например, показано, что чувствительность клеток HeLa к жирным кислотам проявляется в следующей последовательности: DHA>EPA>DGLA>GLA>LA>AA>ALA [20].

EPA в большинстве случаев является высокотоксичной по отношению как к раковым, так и к нормальным клеткам, в то время как GLA является более токсичной по отношению к раковым, чем к нормальным клеткам, при сопоставимых условиях и концентрациях [19–21]. Такое интересное наблюдение показывает, что применение обеих жирных кислот в сочетании может оказать усиленное воздействие на опухолевые клетки без оказания значимого токсического эффекта на нормальные клетки. Это фактически было продемонстрировано в исследованиях с использованием двух химически связанных жирных кислот EPA–GLA [22, 23] как *in vitro*, так и *in vivo*. Было показано, что конъюгат EPA–GLA сохранил цитотоксичность обеих жирных кислот по отношению к раковым клеткам, уменьшив количество эйкозаноидов, активирующих развитие опухоли, инициируемое арахидоновой кислотой, и в то же время уменьшил побочные действия, наблюдаемые при использовании исключительно EPA. Это представляет интересный подход к применению сочетания различных жирных кислот для максимального использования их токсичности к опухолевым клеткам и подавления продуцирования прометаболитов опухоли из ПНЖК ряда n-3 и n-6 [24].

ВЛИЯНИЕ ПНЖК НА ИММУННУЮ СИСТЕМУ

Иммуноподавляющий эффект ПНЖК

Жирные кислоты ряда n-3 и некоторые ряда n-6 проявляют подавляющее действие на многие функции лимфоцитов, включая биосинтез эйкозаноидов, продуцирование цитокинов, фагоцитоз, пролиферацию [34]. Эти эффекты, особенно характерные для n-3 ПНЖК, могут способствовать купированию разнообразных воспалительных реакций, вызывающих такие заболевания как артрит, гранулематозную болезнь (болезнь Крона), атеросклероз, псориаз, системную красную волчанку, рассеянный склероз, астму [35, 36]. Доказательство благоприятного воздействия ПНЖК ряда n-3 на воспаление приведено в описании исследований на пациентах, страдающих ревматоидным артритом [37]. Клинические испытания показали, что употребление в пищу жирных кислот ряда n-3 или рыбьего жира обеспечивает хороший эффект у пациентов, страдающих артритом. Продemonстрировано, что добавление рыбьего жира в рацион может снизить необходимость в нестероидных противовоспалительных лекарствах, уменьшить болезненность суставов и утреннюю скованность. В то же время другие клинические исследования показывают незначительное действие n-3 ПНЖК на течение воспалительной реакции. Одной из причин такого различия результатов может быть недостаточная терапевтическая доза ПНЖК в ряде исследований [38].

ПНЖК и восприимчивость к инфекции

Организм человека реагирует на различные инфекции, вызванные бактериями, вирусами, паразитами и грибами. Первая линия защиты против патогенов обусловлена врожденной ветвью иммунной системы. Сочетание химической (например, медиаторы воспаления) и гуморальной реакций (например, активация комплемента) поддерживается множеством клеток (например, дендритные клетки, макрофаги, моноциты, Т-клетки и др.) [38]. С течением времени активируется адаптивная ветвь иммунной системы, в которой антигенспецифическая реакция устанавливается посредством реагирования эффекторных клеток. Это позволяет ликвидировать патоген при помощи выработанных против него антител (гуморальная реакция) или активации других компетентных клеток, которые тесно связаны с врожденной иммунной системой, благодаря продукции цитокинов. Характерной чертой приобретенного иммунитета является установление «памяти» по отношению к данному патогену. При условии, что ПНЖК, в особенности ряда n-3, проявляют иммуноподавляющий эффект, целесообразно предположить, что употребление в пищу этих жирных кислот будет ослаблять реакцию индивидуумов на инфекцию [39].

Хотя многие исследования показывают, что ПНЖК понижают способность организма

хозяина бороться с патогеном, в других работах демонстрируется благотворное действие или отсутствие эффектов ПНЖК по отношению к инфекции. Возможными факторами, которые могут оказывать влияние на противоречивые результаты, являются ограниченное число исследований и непостоянство в диетах, назначаемых между исследованиями. К тому же детали механизма действия ПНЖК не ясны. Крайне важно изучать эти подробности, так как капсулы рыбьего жира, богатые ПНЖК ряда n-3, отпускаются без рецепта, а включение n-3 жирных кислот в приготовленную пищу широко рекламируется [40].

Молекулярные механизмы регулирования иммунной функции посредством ПНЖК

Полагают, что и ПНЖК n-3 и n-6 оказывают иммуномодулирующее действие посредством четырех основных механизмов, которые не являются взаимоисключающими.

1. *Мембранная модуляция* – один из четырех основных механизмов, с помощью которого ПНЖК могут изменять функцию клеток. Употребление в пищу ПНЖК приводит к включению их в мембраны многих типов клеток организма. ПНЖК включаются в липиды, образуя сложную связь в sn-2-положении глицеринового остова фосфолипидов: фосфатидилхолина и фосфатидилэтаноламина [41]. В тканях, обычно лишенных ПНЖК, введение их в мембрану может привести к существенным изменениям профиля ацильных цепей мембранных липидов. Например, встраивание докозагексаеновой кислоты в определенные ткани может восьмикратно увеличивать количество ПНЖК n-3 в составе мембраны. Вероятно, что такие изменения могут нарушать липид-белковые взаимодействия и мембранную поперечную структуру [42].

2. *Метаболизм эйкозаноидов*. Эйкозаноиды – это 20-ти-углеродные липидные медиаторы воспаления. Главным предшественником эйкозаноидов является ПНЖК ряда n-6 – арахидоновая кислота (АА), которая, образуясь при расщеплении фосфолипидов с помощью фосфолипазы A2, служит в качестве субстрата для циклооксигеназы (COX) и липоксигеназы (LOX), катализирующих образование провоспалительных медиаторов. Механизмом, посредством которого ПНЖК ряда n-3 проявляют иммуноподавляющие эффекты, является конкуренция с АА в качестве субстратов для ферментов COX и LOX; метаболизм АА ингибируется, тем самым понижая продуцирование провоспалительных эйкозаноидов. Недавние исследования показали, что ПНЖК n-3 могут быть предшественниками нового класса эйкозаноидов, которые обладают противовоспалительными свойствами. Отмечено, что

ПНЖК ряда n-6 могут также проявлять противовоспалительные эффекты. Например, дигомо-γ-линолевая кислота может действовать как конкурирующий ингибитор метаболизма эйкозаноидов и подавлять образование провоспалительных цитокинов [43].

3. *Экспрессия генов*. Имеется значительное количество информации о способах, посредством которого ПНЖК воздействуют на экспрессию генов: это либо влияние на пути передачи сигнала, либо взаимодействие с ядерными рецепторами и факторами активации транскрипции. ПНЖК могут непосредственно изменять транскрипцию, взаимодействуя со стерол-регуляторным элементом, X-рецептором печени и PPAR-рецептором. В свою очередь, это может влиять на трансдукцию сигналов [44].

4. *Клеточная передача сигнала*. Изменения в клеточной передаче сигнала связаны с тремя другими механизмами. Некоторые из доказательств роли ПНЖК в иммунной клеточной сигнализации исходят из исследований, в которых ПНЖК подавляют передачу сигнала Т-клеток и их пролиферацию посредством изменения структуры мембранных бислоев [45].

Исследования связи эффектов ПНЖК и презентации антигена находятся на их ранней стадии. Многие из того, что известно об иммуносупрессивных эффектах ПНЖК при лечении симптомов воспаления и регулировании восприимчивости к инфекциям, исходит из исследований при изменении характера питания, что приводит к неустойчивым результатам. Комплексные исследования питания, биохимии, мембранной биофизики и клеточной иммунологии могут дать ответы, как наиболее эффективно использовать ПНЖК в клинической практике [39].

Зависимость цитотоксичности ПНЖК от процессов перекисного окисления липидов

Общеизвестно, что в патологических условиях пероксиды и супероксиды, генерированные в процессе перекисного окисления липидов, разрушают ДНК и другие функциональные молекулы клеток. Также известно, что опухолевые клетки весьма устойчивы к перекислению липидов. Возможно, что главной причиной этой устойчивости является недостаток Δ-6-десатуразы в опухолевых клетках, соответственно опухолевые клетки испытывают недостаток в субстрате (ВНЖК) для окисления в перекисное соединение. Эксперименты показали, что снабжение опухолевых клеток недостающими ВНЖК (более двух двойных связей: GLA, DGLA, EPA) приводит к избыточному образованию липидного супероксида и, как результат, лизису опухолевых клеток. Ингибиторы циклооксигеназы и липоксигеназы не смогли блокировать такое действие, а анти-

оксидант и супероксиддисмутаза минимизировали данные воздействия ВНЖК [46, 47].

Как показано на рис. 2, когда наш организм получает ЛА из пищи или клетка получает ЛА из запасных липидов, с помощью десатураз и элонгаз она преобразуется в ВНЖК. Недостаток десатураз может быть вовлечен в патофизиологические процессы, такие как старение. Продукты десатурации Δ -6 усваиваются быстрее, чем их предшественники. Ненасыщенные жирные кислоты как n -3, так и n -6 конкурируют за участие в последующих метаболических превращениях. Показано, что жирные кислоты n -6, производные от GLA, быстрее включаются в фосфолипиды, чем жирные кислоты n -3, производные от ALA. Однако добавление ЛА и EPA в пищу или клеточную культуру подавляло активность десатураз Δ -6 и Δ -5 [48].

В течение долгого времени предполагалось, что эти десатуразы могут играть решающую роль в опухолеобразовании. Из литературных данных известно, что активность этих ферментов ослаблена в раковых клетках и тканях. Было показано, что десатурация Δ -6 является недостаточной в клетках злокачественной меланомы, опухолей простаты и рака молочной железы [25, 29]. Это было также четко продемонстрировано на двух клеточных линиях, одна из которых была получена из самопроизвольно иммортализованной эпителиальной линии клеток молочной железы человека MCF-10A, экспрессирующих либо протоонкоген *c*-Ha-ras (MCF-10AneoN), либо онкоген *c*-Ha-ras (MCF-10AneoT). Другая клеточная линия была получена путем трансфекции эпителиальных клеток молочной железы человека антигеном SV40T. Клетки MCF-10AneoT, содержащие онкоген, утратили способность выполнять десатурацию жирных кислот при помощи ферментов десатураз Δ -6 и Δ -4, тогда как клетки MCF-10AneoN, содержащие протоонкоген, и клеточная линия, преобразованная антигеном SV40T, не потеряли этой спос

Механизм перекисного окисления ПНЖК

Перекисное окисление липидов начинается с отщепления атома водорода от ПНЖК и образования радикала жирной кислоты (рис. 6). Оно может быть инициировано посредством радикалов: гидроксила ($\text{OH}\cdot$), пероксида ($\text{ROO}\cdot$), алкоксила ($\text{RO}\cdot$), супероксида ($\text{O}_2\cdot$) и радикалов пергидроксила ($\text{HO}_2\cdot$). Образованные липидные пероксидные радикалы способны вступать в реакцию с другими молекулами ПНЖК, тем самым инициируя новую реакцию и образуя липидные пероксиды и новый радикал жирной кислоты для дальнейшего цикла перекисного окисления. Получаемые таким образом продукты перекисного окисления повреждают мембрану и ДНК, оказывая цито-

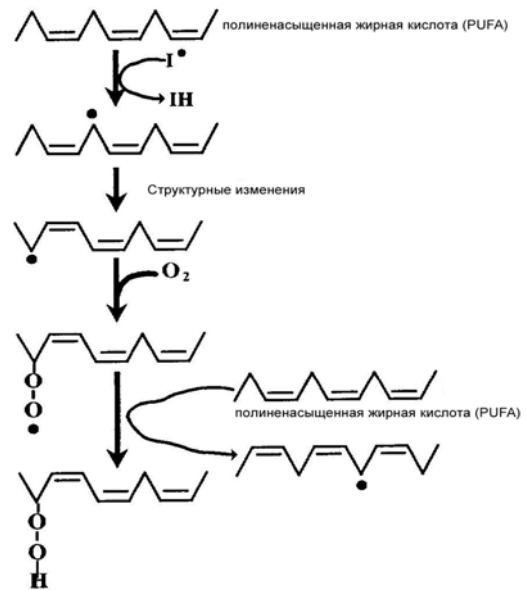


Рис. 6. Перекисное окисление липидов.

На этом рисунке показана инициация перекисного окисления липидов. Сначала от ПНЖК отщепляется атом водорода и образуется радикал жирной кислоты. Этот радикал должен в дальнейшем инициировать перекисное окисление других ненасыщенных жирных кислот, таким образом образуется все больше продуктов перекисления, которые токсичны для опухолевых клеток.

токсические эффекты в раковых клетках [50].

Изменение внутриклеточного соотношения Fe(II)/Fe(III) посредством добавления железа в среду культивирования может усиливать процессы перекисного окисления липидов в раковых клетках. Рыбий жир, богатый EPA, оказывает токсический эффект на клетки рака молочной железы, что связано с накоплением продуктов липидного перекисного окисления в опухолевых клетках. Были проведены исследования, где клетки рака молочной железы ZR-75-1 и клетки нормальных фибробластов человека CCD-41-SK (41Sk) культивировали с добавлением смеси GLA и двухвалентного железа Fe(II) . Выяснилось, что уровень перекисного окисления липидов и цитотоксический эффект были самыми высокими у клеток ZR-75-1, обработанных GLA+Fe(II) , хотя клетки 41SK показали незначительные отклонения уровней как липидного перекисного окисления, так и цитотоксичности. Сообщали, что при добавлении антиоксиданта (витамин E) в течение 6 дней, когда происходил процесс некроза клеток, любое дальнейшее развитие некроза клеток блокировалось [51]. Это означает, что механизм цитотоксичности, обусловленный воздействием жирных кислот, не вызывает постепенного разрушения клетки на протяжении 5-7-дневного периода некроза клеток. Вместе с тем некроз клеток является окислительным событием, происходящим за короткий временной диапазон

минут или часов, а не дней, и полностью блокируется витамином Е. Сочетание ВНЖК и других факторов (например, гипертермии) может увеличить уровень образования свободных радикалов и тем самым усилить эффективность действия жирных кислот [52].

Регуляция роста клеток, обусловленного цитокинами, в присутствии ПНЖК

Был продемонстрирован интересный феномен, что трансформирующий фактор роста (TGF β) оказывал ингибирующее действие на раковые и меланомные клетки лишь при наличии ПНЖК [53]. В дальнейшем такой же эффект был установлен в исследованиях с другими цитокинами, отличными от TGF β , включая интерлейкины (ILs), фактор некроза опухолей (TNF) и другие факторы роста. Это действие было выявлено на других видах рака (например, раковых клетках печени и желудочно-кишечного тракта). Воздействие ПНЖК n-3 и n-6 на опухолевые клетки также увеличило их чувствительность к цитолизу TNF [5].

Воздействие фактора роста фибробластов (BFGF) или фактора роста, вызванного андрогенами, на клетки SC-3 привело к временной остановке роста, однако одновременное добавление линолевой кислоты (LA) в культуральную среду, наряду с этими факторами, подтвердило пролиферацию (быстрое разрастание) клеток, стимулируемых BFGF. Ни ингибитор циклооксигеназы, ни ингибитор 5-липосигеназы не смогли блокировать способность линолевой кислоты активировать рост [54].

Не существует четкого объяснения, чем обусловлены такие эффекты. Можно допустить, что эти незаменимые жирные кислоты были преобразованы в некоторые общие липидные медиаторы, участвующие в сигнальных путях и действующие посредством взаимодействия с цитокинами, которые регулируют рост клеток, и таким образом служат в качестве вторичных посредников для деятельности цитокинов и их рецепторов [5].

Увеличение чувствительности и изменение устойчивости микроорганизмов к цитотоксическому лекарственному средству благодаря ПНЖК

Показано, что ПНЖК производят синергетический или аддитивный эффект с агентами химиотерапии. Клетки, трансформированные онкогеном (рака сигмовидной ободочной кишки (SIC), *myc* или *ras*), стали более чувствительными к химиотерапевтическим агентам в присутствии незаменимых жирных кислот. Было продемонстрировано, что другие ВНЖК, такие как DCHA, могут увеличивать поглощение и, соответственно, внутриклеточную концентрацию химиотерапевтических агентов (например, адриамицина). Более того, DCHA и

другие ВНЖК также оказались способными уменьшать устойчивость опухолевых клеток к химиотерапевтическим лекарственным средствам, таким как адриамицин [55]. Предполагали, что благодаря ПНЖК происходит изменение резистентности микроорганизмов к лекарственному средству и что опухолевые клетки с устойчивостью ко многим лекарственным средствам могут стать снова чувствительными к этим лекарствам при наличии определенных ВНЖК. Также было показано, что опухолевые клетки, обладающие резистентностью к химиотерапевтическим лекарственным средствам, обнаружили большую чувствительность к ПНЖК, чем нерезистентные материнские клетки. Исследования, проведенные с животными, показали, что животные, получавшие ПНЖК (DCHA), лучше реагировали на химиотерапию, чем контрольная группа. Все эти наблюдения указывают на роль ВНЖК как вспомогательного средства при лечении больных раком химическими средствами, воздействующими на опухолевую клетку [56].

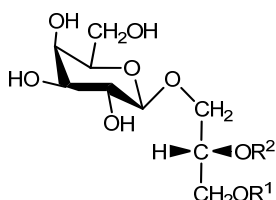
Известно, что GLA, EPA и DCHA, вдобавок к своей токсичности по отношению к клеткам астроцитомы, увеличивали чувствительность этих клеток к облучению. В то же время олеиновая кислота (OA) не усиливала эффект облучения. α -Токоферол ацетат блокировал повышенную чувствительность к облучению клеток, питаемых DCHA и GLA. Добавление этих жирных кислот до, во время и после облучения усилило разрушение клеток астроцитомы крыс, индуцированное облучением. Добавление DCHA и GLA после воздействия излучения также усилило реакцию на облучение клеток 36B10. Из всех тестируемых жирных кислот GLA оказалась самой эффективной [28].

Употребление с пищей ПНЖК в определенных концентрациях повышает эффективность лучевой послеоперационной терапии у раковых больных и в то же время защищает нормальные ткани от радиационного повреждения [5].

Стимулирующая противоопухолевая активность глицерогликолипидов, содержащих остатки диеновых жирных кислот

Глицерогликолипиды являются основными компонентами мембраны хлоропластов и в последние годы привлекают большое внимание благодаря своей биологической активности. О моногалактозилдиацилглицеринах (MGDG), сообщали как о противовоспалительных веществах [4]. В ходе исследования биологически активных соединений, извлеченных из микроводорослей пресных вод, было выделено восемь MGDG, которые исследовали на противоопухолевую активность, а также девять дигалакто-

зидиацилглицеринов (DGDG) [4]; некоторые MGDG и DGDG оказались более сильнодействующими на клеточных моделях, при этом никакой очевидной связи между структурой ацильных пар и биологической активностью не наблюдали. Так как трудно получить некоторые MGDG из природного источника из-за их низкой концентрации, была предпринята попытка синтезировать MGDG с различными ацильными парами, чтобы прояснить данную взаимосвязь (рис.7) [3]. Поскольку насыщенные ацильные группы природных MGDG в основном находятся в положении *sn*-2, а ненасыщенные – в положении *sn*-1, планировалось получить MGDG, содержащие остатки насыщенных ЖК в положении *sn*-1 и ненасыщенных – в положении *sn*-2, а также синтезировать MGDG, содержащие остатки высоконенасыщенных ЖК, таких как докозагексаеновая и эйкозапентаеновая, которые, как считали, препятствуют развитию онкогенеза.



- (1) R¹=эйкозапентаеноильная группа, R²=миристоильная группа
 (2) R¹=докозагексаеноильная группа, R²=миристоильная группа
 (3) R¹=миристоильная группа, R²=ацетильная группа
 (4) R¹=миристоильная группа, R²=миристоильная группа
 (5) R¹=миристоильная группа, R²=олеоильная группа
 (6) R¹=миристоильная группа, R²=линоленоильная группа
 (7) R¹=миристоильная группа, R²= докозагексаеноильная группа
 (8) R¹=докозагексаеноильная группа, R²= олеоильная группа

Рис. 7. Синтетические моногалактозилдиацилглицерины с различными ацильными группами

Стимулирующая противоопухолевая активность глицерогликолипидов, выделенных из *C. vulgaris*, определялась посредством краткосрочного анализа *in vitro* активации раннего антигена вируса Эпштейна–Барр (EBV-EA), индуцированной форболацетатом (TPA), на клетках Raji. Был проверен синтетический MGDG с той же ацильной парой, которая была у MGDG, выделенного из водоросли, и он показал почти такую же активность, что и природный [3, 4]. Были синтезированы моногалактозилдиацилглицерины при использовании *n*-метоксибензильной группы для защиты гидроксильных групп в составе сахара. Ни один из образцов не проявил цитотоксичности ниже концентрации, равной 1000 моль/TPA (трифорболацетат), хотя показали цитостатический эффект [3]. При концентрации 1000 моль/TPA MGDG с миристоильной группой в положении *sn*-1 (соединения 3, 4, 5, 6, 7, рис. 7) оказались более сильными цитостатиками, чем MGDG с

такой группой в положении *sn*-2. MGDG с высоконенасыщенной ацильной группой (соединения 1, 2, рис. 7), которые имели миристоильную группу в положении *sn*-2, также продемонстрировали сильный цитостатический эффект. MGDG с олеоильной группой (соединения 5, 8, рис. 7) полностью ингибировали активацию раннего антигена вируса EBV-EA при концентрации 1000 моль/TPA [3, 4]. Заслуживает внимания то, что галактозилглицерин без жирных хвостов показал противоопухолевую стимулирующую активность, так же как *sn*-2-лизо-производные. Это обстоятельство дает возможность предположить, что галактозилглицерин является основной структурой, необходимой для проявления активности MGDG, а сила активности будет зависеть от определенных ацильных групп. Хотя большинство MGDG оказались менее сильными, чем галактозилглицерин без ацильных остатков, только MGDG с олеоильной группой (соединение 4, рис. 7) обнаружили почти ту же или более сильную активность. В результате оценки противоопухолевой стимулирующей активности MGDG выяснилось, что олеоильная группа больше всех способствовала проявлению активности MGDG среди остальных проверенных ацильных групп, а производное, содержащее два олеоильных остатка, обнаружило самую высокую активность [3].

Заключение

Интерес к терапевтическим эффектам полиненасыщенных жирных кислот основан на результатах исследований, интенсивно проводившихся в течение последних 20-25 лет. Появилась устойчивая тенденция в фармакотерапии, заключающаяся в поиске «физиологических» регуляторов природной структуры, способных комплексно влиять на сложные биохимические процессы в организме, в отличие от скрининга химических соединений, селективно ингибирующих какие-либо ферментативные реакции. В настоящем обзоре мы попытались суммировать данные по биологическому действию ПНЖК и их изомеров в системных ответах животных клеток (или организма в целом) при различных заболеваниях и показали, что эти соединения могут служить инструментами тонкой регуляции одновременно нескольких биологических механизмов.

Работа выполнена при частичной поддержке ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» (госконтракт П1340).

ЛИТЕРАТУРА:

1. Calder P.C. The relationship between the fatty acid composition of immune cells and their function // Prostaglandins Leukotrienes Essent. Fatty Acids. 2008. V. 79. P. 101–108.
2. Cleissman H., John Inge Johnsen J.I., Kogner P. Omega-3 fatty acids in cancer, the protectors of good and the killers of evil? // Exp. Cell Res. 2010. V. 316. P. 1365–1373.
3. Nagatsu M., Watanabe K., Ikemoto N., Murakami N. Synthesis and structure – antitumor-promoting activity relationship of monogalactosyl diacylglycerols // Bioorg. Med. Chem. Lett. 1994. V. 4. P. 1619–1622.
4. Morimoto T., Nagatsu A., Murakami N. Antitumor-promoting glyceroglycolipids from the green alga, *Chlorella vulgaris* // Phytochem. 1995. V. 5. P. 1433–1437.
5. Jiang W.G., Bryce R.P., Horrobin D.F. Essential fatty acids: Molecular and cellular basis of their anti-cancer action and clinical implication // Crit. Rev. Oncology/Hematology. 1998. V. 27. P. 179–209.
6. Begin M.E., Das U.N., Ells, G. Cytotoxic effects of essential fatty acids (EFA) in mixed cultures of normal and malignant human-cells // Prog. Lipid. Res. 1986. V. 25. P. 573–576.
7. Gardiner N.S., Duncan J.R. Possible involvement of $\Delta 5$ -6-desaturase in control of melanoma growth by γ -linolenic acid // Prostaglandins Leukotrienes Essent. Fatty Acids. 1991. V. 42. P. 149–153.
8. Dhar, P., Ghosh, S., Bhattacharyya D.K. Dietary effects of conjugated octadecatrienoic fatty acid (9cis, 11trans, 13trans) levels on blood lipids and nonenzymatic *in vitro* lipid peroxidation in rats // Lipids. 1999. V. 34. P. 109–114.
9. Suzuki R., Noguchi R., Ota T., Abe M. Cytotoxic effect of conjugated trienoic fatty acids on mouse tumor and human monocytic leukemia cells // Lipids. 2001. V. 36. P. 477–482.
10. Igarashi M., Miyazawa T. Newly recognized effect of conjugated trienoic fatty acids on cultured human tumor cells // Cancer Lett. 2000. V. 148. P. 173–179.
11. Adlof R.O., Duval S., Emken E.A. Biosynthesis of conjugated linoleic acid in humans // Lipids. 2000. V. 35. P. 131–135.
12. Heys S.D., Murray A.W., Noble B.S. [et al.] Differential responses of human tumor-cells to polyunsaturated fatty acids stimulation of proliferation of a colon-tumor cell-line by docosahexaenoic acid // Oncol. 1995. V. 7. P. 927–933.
13. Sebedio J.L., Juaneda P., Dobson G., Ramilison I., Martin J.C., Chardigny J.M., Christie W.W. Metabolites of conjugated isomers of linoleic acid (CLA) in the rat // Biochim. Biophys. Acta. 1997. V. 1345. P. 5–10.
14. Coakley M., Ross R.P., Nordgren M., Fitzgerald G. Conjugated linoleic acid biosynthesis by human-derived *Bifidobacterium* species // J. Appl. Microbiol. 2003. V. 94. P. 138–145.
15. Horrobin D.F. Nutritional and medical importance of γ -linolenic acid // Prog. Lipid Res. 1992. V. 31. P. 94–163.
16. Falconer J.S., Ross J.A., Fearon K.H. [et al.] Effect of eicosapentaenoic acid and other fatty acids on the growth in-vitro of human pancreatic-cancer cell-lines // Cancer. 1995. V. 69. P. 826–832.
17. Kitano M., Mori S., Chen T.X. [et al.] Lack of promoting effects of α -linolenic, linoleic or palmitic acid on urinary-bladder carcinogenesis in rats // Cancer. 1995. V. 86. P. 530–534.
18. Slavotinek A., Memillan T.J., Steel C.M. Measurement of radiation survival using the MTT assay // Cancer. 1994. V. 30. P. 1376–1382.
19. Horrobin D.F. Essential fatty acids, lipid peroxidation, and cancer / ω -6 Essential fatty acids. – New York: Wiley-Liss, 1990. P. 351–378.
20. Sagar R.P., Das U.N. Cytotoxic action of *cis*-unsaturated fatty acids on human cervical-carcinoma (HeLa) cells in-vitro // Prostaglandins Leukotrienes Essent. Fatty Acids. 1995. V. 53. P. 287–299.
21. Begin M.E., Ells G., Das U.N., Horrobin D.F. Differential killing of human carcinoma cells supplemented with n-3 and n-6 polyunsaturated fatty acids // Cancer. 1986. V. 77. P. 1053–1062.
22. Pandalai P.K., Pilat M.J., Yamazaki K. [et al.] The effects of ω -3 and ω -6 fatty-acids on *in vitro* prostate-cancer growth // Anticancer Res. 1996. V. 16. P. 815–820.
23. Fukui H., Sato T., Sunamoto J. Physicochemical perturbation of α -linolenic acid-related to cell-proliferation // Bull. Chem. Soc. 1994. V. 67. P. 213–218.
24. Hrelia S., Jimenez J.L., Bordonni A. [et al.] Essential fatty acid metabolism in cultured rat cardiomyo-cytes in response to either n-6 or n-3 fatty acid supplementation // Biochem. Biophys. Res. Commun. 1995. V. 216. P. 9–11.
25. Pritchard G.A., Jones D.L., Mansel R.E. Lipids in breast carcinogenesis // Surg. 1989. V. 76. P. 1069–1073.
26. Jiang W.G., Hiscox S., Hallett M.B. [et al.] Inhibition of membrane ruffling and ezrin translocation by γ -linolenic acid // Oncol. 1996. V. 9. P. 279–284.
27. Puntis M.C., Jiang W.G. New approaches to cancer treatment: Unsaturated lipids and photodynamic therapy. – New York: Churchill-Livinstone, 1994. P. 40–67.
28. Vartak S., Robbins M.E., Spector A.A. Polyunsaturated fatty acids increase the sensitivity of 36B10 rat astrocytoma cells to radiation-induced cell kill // Lipids. 1997. V. 32. P. 283–292.

29. Dutoit P.J., Vanaswegen C.H., Duplessis D.J. The effect of essential fatty acids on growth and urokinase-type plasminogen-activator production in human prostate DU-145 cells // *Prostaglandins Leukotrienes Essent. Fatty Acids*. 1996. V. 55. P. 173–177.
30. de Bravo M., Schinella G., Tournier H. [et al.] Effects of dietary γ - and α -linolenic acid on a human lung carcinoma growth in nude mice // *Med. Science Res*. 1994. V. 22. P. 667–668.
31. Devi M.A., Das N.P. Antiproliferative effect of polyunsaturated fatty-acids and interleukin-2 on normal and abnormal human lymphocytes // *Experimentia*. 1994. V. 50. P. 489–492.
32. Tisdale M.J. Inhibition of lipolysis and muscle protein-degradation by EPA in cancer cachexia // *Nutr*. 1996. V. 12. P. 31–33.
33. Ritskeshoitinga J., Meijers M., Timmer W.G. [et al.] Effects of 2 dietary-fat levels and 4 dietary linoleic-acid levels on mammary-tumor development in balb/c-MMTV mice under ad-libitum feeding conditions // *Nutr. Cancer*. 1996. V. 25. P. 72–161.
34. Mills S.C., Windsor A.C., Knight S.C. The potential interactions between polyunsaturated fatty acids and colonic inflammatory processes // *Clin. Exp. Immunol*. 2005. V. 142. P. 216–228.
35. Mayser P., Grimm H., Grimminger F. n-3 Fatty acids in psoriasis // *Nutr*. 2002. V. 87. P. 77–82.
36. Takatsuka H., Takemoto Y., Wakae T., Mori A., Okada M., Iwata N., Okamoto T., Kanamaru A., Kakishita E. Oral eicosapentaenoic acid for acute colonic graft-versus-host disease after bone marrow transplantation // *Drugs Exp. Clin. Res*. 2002. V. 28. P. 121–125.
37. Goldberg R.J., Katz J.A. Meta-analysis of the analgesic effects of omega-3 polyunsaturated fatty acid supplementation for inflammatory joint pain // *Pain*. 2007. V. 129. P. 5–7.
38. Calder P.C. n-3 Polyunsaturated fatty acids, inflammation, and inflammatory diseases // *Am. J. Clin. Nutr*. 2006. V. 83. P. 1505–1519.
39. Shaikh S.R., Edidin M. Polyunsaturated fatty acids and membrane organization: Elucidating mechanisms to balance immunotherapy and susceptibility to infection // *Chem. Phys. Lipids*. 2008. V. 153. P. 24–33.
40. Anderson M., Fritsche K.L. (n-3) Fatty acids and infectious disease resistance // *Nutr*. 2002. V. 132. P. 3566–3576.
41. Stubbs C.D., Smith A.D. The modification of mammalian membrane polyunsaturated fatty acid composition in relation to membrane fluidity and function // *Biochim. Biophys. Acta*. 1984. V. 779. P. 89–137.
42. Stillwell W., Wassall S.R. Docosahexaenoic acid: membrane properties of a unique fatty acid // *Chem. Phys. Lipids*. 2003. V. 126. P. 1–27.
43. Belch J.J.F., Hill A. Evening primrose oil and borage oil in rheumatologic conditions // *Clin. Nutr*. 2000. V. 71. P. 352–356.
44. Nakamura M.T., Cheon Y., Li Y., Nara T.Y. Mechanisms of regulation of gene expression by fatty acids // *Lipids*. 2004. V. 39. P. 1077–1083.
45. Zeyda M., Stulnig T.M. Lipid rafts & Co.: An integrated model of membrane organization in T-cell activation // *Prog. Lipid Res*. 2006. V. 45. P. 187–202.
46. Ingold K.V., Cheeseman K.H., Burton G.W. Lipid peroxidation and lipid antioxidant in normal and tumour cells // *Toxicol. Pathol*. 1984. V. 12. P. 229–235.
47. Begin M.E., Ells G., Das U.N., Horrobin D.F. Polyunsaturated fatty acids induced cytotoxicity against tumor cells and its relationship to lipid peroxidation // *Cancer*. 1988. V. 80. P. 188–194.
48. Horrobin D.F. Fatty-acid metabolism in health and disease – the role of Δ -6-desaturase // *Clin. Nutr*. 1993. V. 5. P. 727–732.
49. Grammatikos S., Harvey M.J., Subbaiah P.V. Loss of fatty-acid Δ 5-6 desaturating ability in human mammary epithelial-cells that express an activated c-Ha-ras oncogene // *Oncol*. 1995. V. 6. P. 1036–1039.
50. Cheeseman K.H. Lipid peroxidation and cancer. – Sussex, UK: Ellis Horwood, 1993. P. 109–144.
51. Ells G.W., Chisholm K.A., Simmons V.A., Horrobin D.F. Vitamin-E blocks the cytotoxic effect of γ -linolenic acid when administered as late as the time of onset of cell-death insight into the mechanism of fatty-acid induced cytotoxicity // *Cancer Lett*. 1996. V. 98. P. 199–207.
52. Kokura S., Yoshikawa T., Kaneko T. Efficacy of hyperthermia and polyunsaturated fatty acids on experimental carcinoma // *Cancer Res*. 1997. V. 57. P. 2192–2200.
53. Newman M.J. Inhibition of carcinoma and melanoma cell growth by type 1 transforming growth factor is dependent on the presence of polyunsaturated fatty acids // *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*. 1990. V. 87. P. 5537–5543.
54. Kasayama S., Koga M., Kouhara H. Unsaturated fatty-acids are required for continuous proliferation of transformed androgen-dependent cells by fibroblast growth-factor family proteins // *Cancer Res*. 1994. V. 54. P. 6435–6441.
55. Zilstra J.G., De Vries E.G., Muskiet F.J. Influence of docosahexaenoic acid *in vitro* on intracellular adriamycin concentration in lymphocytes and human adriamycin-sensitive and resistant small cell lung cancer cell lines, and on cytotoxicity in the tumour cell lines // *Cancer*. 1987. V. 40. P. 846–850.
56. Davies C.L., Duffy P.M., MacRobert A.J. Localization of anthracycline accumulation in sensitive and resistant urothelial tumor-cell lines // *Cancer Detect. Prevent*. 1996. V. 20. P. 623–625.

ТРАНСДЕРМАЛЬНЫЕ ТЕРАПЕВТИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ ДОСТАВКИ ЛЕКАРСТВЕННЫХ СРЕДСТВ

* В.В. Береговых, заведующий кафедрой, ** Н.В. Пятигорская, заместитель
директора по научной работе, Ю.А. Прудкевич, аспирант,

С.А. Кедик, заведующий кафедрой

кафедра Биомедицинских и фармацевтических технологий МИТХТ им. М.В. Ломоносова

*кафедра Организации производства и реализации лекарственных средств

Первого МГМУ им. И.М. Сеченова

**НИИ Фармации Первого МГМУ им. И.М. Сеченова

e-mail: grig-july@yandex.ru

Представлен обзор существующих трансдермальных терапевтических систем доставки лекарственных веществ, отмечены их достоинства и недостатки, освещены преимущественные пути развития и создания наиболее перспективных форм лекарственных средств.

A review of existing transdermal therapeutic systems of drug delivery is presented. The advantages and disadvantages of these systems and the dominating ways of development and creation of most advanced forms of medicines are shown.

Ключевые слова: мягкие лекарственные формы, трансдермальные терапевтические системы, доставка лекарственных средств, пластыри, гели.

Key words: soft medicinal forms, transdermal therapeutic systems, drug delivery, patches, gels.

Среди различных систем доставки лекарственных веществ (ЛВ) – пероральных (осмотические миниасосы), парентеральных (наночастицы и нанокapsулы), субкутальных (имплантаты), внутримышечных (внутриартериальные инсерты и свечи), буккальных и т.д. – наибольшее распространение и коммерческий успех получили трансдермальные терапевтические системы (ТТС) [1]. Они предназначены для непрерывной подачи содержащихся в них ЛВ через неповрежденную кожу в системное кровообращение в течение длительного (ограниченного только медицинскими показаниями) времени с заранее заданной скоростью [1–3].

ТТС принадлежит к новому поколению лекарственных форм, в которых используется технология контролируемого высвобождения ЛВ. Она основана на том, что ЛВ непрерывно подается в организм со скоростью, создающей в кровотоке постоянный уровень концентрации ЛВ, близкий к минимальному терапевтическому уровню. В отличие от этого уровень концентрации ЛВ при использовании традиционных лекарственных форм имеет пики, которые могут достигать токсического уровня, когда проявляются побочные эффекты [1].

Хотя физиологическая роль кожи состоит в первую очередь в изоляции внутренней среды организма от внешних воздействий, в частности от проникновения ксенобиотиков, подача ЛВ через кожу в виде мазей известна давно. Однако контролировать скорость подачи ЛВ или осуществлять длительную подачу ЛВ посредством мазей практически невозможно. Пластыри, содержащие ЛВ, предназначены для оказания местного действия (например, перцовый пластырь), а не для подачи ЛВ в системный кровоток.

Кожа представляет собой основной барьер, который преодолевает ЛВ на пути из ТТС в системное кровообращение. Движущей силой является разность концентраций ЛВ в ТТС и в кровотоке, где ее можно считать ничтожно малой по сравнению с концентрацией в ТТС, а сам транспорт ЛВ хорошо описывается в терминах процесса простой диффузии [1].

К основным преимуществам данной лекарственной формы можно отнести длительную (от суток до недель) и непрерывную подачу лекарства через неповрежденную кожу в организм, а также обеспечение максимального терапевтического эффекта действующего лекарственного вещества при его минимальной концентрации, что делает лечение доступным и удобным.

ТТС оказываются весьма перспективным методом лечения и профилактики различных заболеваний, в некоторых случаях являясь даже аналогом высокоэффективного внутривенного капельного способа введения лекарственных веществ. ТТС обеспечивают более быстрое воздействие лекарственных веществ по сравнению с пероральным применением за счет их попадания непосредственно в кровоток.

ТТС создают возможность снизить терапевтическую дозу лекарственных веществ относительно пероральных доз за счет отсутствия инактивации или снижения активности лекарства в результате «эффекта первого прохождения», желудочного, кишечного и печеночного метаболизма [4, 5].

ТТС обеспечивают длительное сохранение нужной концентрации препарата в крови, без колебаний концентрации и связанных с этим неблагоприятных реакций [2, 5].

Количество поступившего в организм ЛВ регулируется площадью наклеиваемой ТТС и основой – носителем ТТС. В настоящее время ни один другой путь введения не обеспечивает такого простого регулирования дозы ЛВ как ТТС [6].

Следует также отметить, что еще одним значительным преимуществом применения ТТС является повышение желания пациентов получать лечение и улучшение их качества жизни за счет более безопасного, более легкого и удобного пути введения лекарственных средств [6].

Вместе с тем, существуют и ограничения в применении ТТС:

1. Возможно раздражение или контактная сенсibilизация кожи, причиной которых является неблагоприятное взаимодействие активных или неактивных компонентов системы с кожей.

2. Необходимо больше времени для начала действия лекарственного препарата по сравнению с инъекционными формами.

3. Трансдермальная система доставки лекарственных препаратов может быть использована только для достаточно сильнодействующих лекарств, требующих небольших доз, и для веществ, обладающих определенными физико-химическими свойствами, для проникновения в кожу в терапевтически эффективном виде.

Однако, несмотря на все эти ограничения, использование трансдермальных систем считается чрезвычайно перспективным.

Принцип действия трансдермальной терапевтической системы

Механизм проникновения экзогенных веществ через кожу является сложным многообразным процессом, который связан со сложным морфологическим строением кожи. Кожа является полифункциональным мембранным образованием. И в настоящее время уже нет сомнений, что она весьма доступна к действию лекарственных средств и позволяет использовать комбинированное воздействие на различные участки тела больного [7]. Лекарственные вещества проникают в организм через кератиновый (роговой) слой кожи путем абсорбции, частично через волосные фолликулы и сальные железы, растворяясь в воде и жирах, подвергаясь при этом сложным физико-химическим изменениям. Неповрежденный кератиновый слой выступает в роли депо, из которого лекарственные препараты проникают глубже в кожу.

Основным путем проникновения в кожу экзогенных продуктов является роговой слой. Через волосные фолликулы, протоки сальных и потовых желез, что составляет менее 1% поверхности кожи, проходит от 0.01 до 0.1% от

веществ, проходящих через роговой слой [7, 8].

Существует множество факторов, изменяющих физико-химическое состояние кожного покрова и влияющих на его проницаемость для различных веществ:

- состояние водно-липидной пленки кожи;
- генетические и гормональные отличия;
- характер контактирующих веществ;
- использование пенетраторов (ускорителей всасывания);
- клеточная поверхность и реакция клетки;
- внешние факторы (УФ-облучение, климатические условия и др.);
- механическое повреждение кожи.

С учетом указанных факторов, в настоящее время введение лекарственных веществ через кожу и слизистую используется для оказания, как местного, так и резорбтивного воздействия в различных отраслях медицины: дерматологии, стоматологии, офтальмологии, гинекологии, кардиологии и др.

В состав ТТС могут быть введены вещества, которые отвечают следующим требованиям [8]:

- хорошая проницаемость через кожу (т.е. молекула вещества должна иметь сродство и к гидрофобному роговому слою, и к гидрофильной дерме);
- нейтральность молекулы (так как заряд может препятствовать ее продвижению через гидрофобную среду);
- достаточная растворимость в гидрофобной и гидрофильной среде;
- молекулярная масса не должна превышать 500 Да;
- высокая эффективность в небольших дозах;
- хорошая совместимость с кожей;
- пригодность для профилактического, длительного терапевтического применения или заместительной терапии.

Таким образом, все ТТС работают по принципу пассивной диффузии. Биологически активные соединения проникают через кожу или слизистую оболочку благодаря градиенту концентрации по обе стороны полупроницаемой мембраны, в качестве которой, в данном случае, выступает кожа (или слизистая).

Технология и способы приготовления трансдермальных терапевтических систем

Технология получения ТТС различных типов осуществляется с учетом оценки органолептических, структурно-механических показателей систем, а также параметров высвобождения действующих веществ из полученных при различных технологических условиях ТТС [1].

В качестве подложки, на которой крепится вся система, используются ткани, бумага, полимерные пленки, металлизированные покрытия, то есть вещества, непроницаемые для лекарственных веществ и воды. Резервуар – слой, в

котором находится действующее вещество, состоит из носителя, в качестве которого используют различные полимерные материалы. В качестве веществ, способствующих растворению ЛВ, применяют этанол, воду очищенную, диметилсульфоксид, метиловый эфир этиленгликоля, глицеринмоноолеат или церинтриолеат [7].

В качестве мембран применяют различные полимерные пленки, способствующие дозированному выходу ЛВ вещества из резервуара и ткани, полученные из полипропилена, сополимера этиленвинилацетата, блок-сополимеров, силиконовые смолы и др., например, диализная мембрана из синтетически модифицированной целлюлозы. Они применяются с ЛВ, проникающими через кожу в общий кровоток. ЛВ диффундирует через оболочку, эпидерму и, естественно, через кожу в кровяное русло. Таким образом, ЛВ поступает постепенно, уменьшается его побочное действие.

В качестве промоторов пенетрации, способствующих проникновению активных лекарственных средств или других биологически активных веществ через кожу, используется высокодисперсный диоксид кремния, предпочтительно в форме Aerosil®200 и/или Aerosil®972. Такой пластырь может быть выполнен в виде матричной системы или мембранной системы с резервуаром. Содержание высокодисперсного диоксида кремния в адгезивном слое пластыря может составлять 0.1–10% мас., предпочтительно 2–5%. Дополнительно используют этанол (преимущественно) или олеиновую кислоту (5–10%); также могут быть использованы и другие известные ускорители пенетрации: 1,2-пропандиол, полиэтиленгликоль, ненасыщенные и насыщенные жирные кислоты, их эфиры и соли, сульфоксиды и прочие соединения [9].

Трансдермальные системы доставки могут применяться в препаратах топикального применения в форме мази, лосьона, геля, пасты, аэрозоля, крема, а также в виде трансдермальных пластырей: адгезивных матричных пластырей или жидких резервуарных систем.

В указанных формах согласно патенту США реализуется способ трансдермальной терапии оксibuтинином синдрома активного мочевого пузыря и недержания мочи. Патентуемый метод снижает побочное действие оксibuтина на пищеварительный тракт, нервную и сердечно-сосудистую систему и т.д. В качестве усилителей пенетрации вводят жирные кислоты, эфиры жирных кислот, жирные спирты, эфиры молочной и гликолевой кислоты, глицериды, мочевины, триацетин. Гель содержит в составе водной фазы 30–90% воды, 0–5% стеариоиллактата натрия, 0–50% 20%-го плуроник-270, 0–1% диоксида кремния; в составе масляной

фазы: 0–0.5% метилпарабена, 0.1–5% карбопола, 0–10% олеиновой кислоты, 0–10% цетилового спирта, 0–10% глицерилмоноолеата, 0–10% лаурилатацетата [10].

Трансдермальные пластыри являются альтернативой пероральным формам ЛВ. Пластыри уменьшают проблемы, связанные с применением пероральных препаратов, снижается частота применения ЛВ, отмечается удобство использования, особенно для пожилых людей и детей. Структура пластыря включает подложку и адгезивный слой, содержащий адгезионный агент, перголид или его соль. В состав адгезионного агента входит акриловый полимер со свойствами самоадгезии, эластичный полимер, например блок-сополимер стирол-изопрен-стирол, азотсодержащий полимер метилметакрилат-бутилметакрилат-диметиламиноэтилакрилат, вещество, повышающее клейкость (канифоль), органическая кислота (уксусная). В состав пластыря вводят антиоксидант, пластификатор, УФ-протектор [11].

Разработан и запатентован в России специалистами Германии и России никотинсодержащий препарат для отвыкания от курения трансдермального введения. Препарат получают смешиванием сополимера N-винилпирролидона с эфиром органической ненасыщенной кислоты, пропиленгликолем, гидроксипропилцеллюлозой, изопропилмирилатом, стеариновой кислотой, коллоидным диоксидом кремния, цетиловым спиртом, никотином и этанолом с предварительным приготовлением геля-основы [12].

В Институте физической химии РАН совместно с зарубежными коллегами проведено исследование по созданию модели QSAR (количественная взаимосвязь структура–активность) скорости проникновения через кожу в зависимости от химической структуры с использованием 143 различных соединений. Физико-химические показатели определяются как факторы, влияющие на проникновение через кожу [13].

В Университете Кувейта изучено *in vitro* действие терпеновых усилителей проникновения – неролилхола, карвона и анетолла на трансдермальную доставку гидрофильного лекарственного вещества селегилина гидрохлорида, применяемого при депрессии и паркинсонизме. Пероральная биодоступность селегилина гидрохлорида составляет около 10%. В тестах использовали гелевую резервуарную систему на основе гидроксипропилметилцеллюлозы. Усилители обеспечивали 2.6–3.2-кратное увеличение проникновения селегилина гидрохлорида [14].

Предложена композиция, усиливающая трансдермальную абсорбцию лекарственного вещества. В состав композиции входит пропи-

ленгликоль, эфир жирной кислоты и полиола, лауромакрогол. В композицию вводили лекарственное вещество с высокой липофильностью. Получали мазь, крем, лосьон, гель, линимент, пластырную массу, пластырь резервуарного типа [15].

Получена микроэмульсия, обеспечивающая повышение растворимости винпоцетина и эффективности его трансдермальной доставки. Для получения микроэмульсии использовали олеиновую кислоту, полиэтиленгликоль-8-глицерил-каприлат/капрат (labrasol), полиэтиленовый эфир диэтиленгликоля (transcutol) и дистиллированную воду. Микроэмульсия содержит 1% винпоцетина, его растворимость увеличилась в 3160 раз. Микроэмульсия стабильна при хранении при 25°C в течение 12 мес [16].

Для трансдермальной доставки эстрадиола разработан безводный гель, содержащий около 80% этанола, что обеспечивает получение невидимой и не раздражающей кожу пленки. Данная форма позволяет пролонгировать высвобождение эстрадиола и замедлять его проникновение через кожу. Введение гидроксипропилцеллюлозы улучшает проникновение, а введение сополимера лаурилметакрилата и N-винилпирролидона замедляет высвобождение эстрадиола [17].

В адгезионный слой двухслойного трансдермального пластыря, содержащего 15–50% комбинации кумарон-инденовой смолы и эфира гидрогенизированной канифоли для повышения липкости, вводили ЛВ диклофенак, ментол, полиэтиленгликоль, пластификаторы, антиоксиданты, консерванты, УФ-абсорбенты [18].

В адгезионный слой пластыря, не вызывающего раздражения кожи, были включены эфиры сахарозы и жирных кислот: бегеновой, стеариновой, миристиновой, олеиновой и др. Нанесенный на подложку адгезивный слой состоял из сополимера стирол-изопрен-стирол, полиизобутилена, полиизопрена, полибутена. В адгезивный слой вводили противовоспалительные субстанции (салицилаты, ибупрофен, индометацин), противогрибковые, седативные (диазепам), гипотензивные (каптоприл), антигистаминные, кардиотонические, сосудорасширяющие (нифедипин), гормональные, анестезирующие и др. средства [19].

Трансдермальный пластырь с прогестерон А-специфическими лигандами включает активную субстанцию, диспергированную в матрице в форме наночастиц или наночапель. В качестве ингибитора кристаллизации аморфной субстанции вводят kollidon ТМ или sorovidon. Липкий слой выполнен на основе силиконового полимера, полиизобутилена или блок-сополимера стирола с бутадиеном или изопреном [20, 21].

Компанией Schering AG разработаны полутвердые в форме геля и твердые в форме многослойного пластыря трансдермальные системы

доставки светочувствительных субстанций (гестоден, левоноргестрел). В состав системы вводят УФ-абсорбер – *n*-аминобензойную кислоту, салицилаты, производные коричной кислоты, бензофенона, гидрокситриазины. УФ-абсорбер растворен или диспергирован в полутвердой системе или включен в клеящий слой пластыря в концентрации 0.5–5%. Система прозрачна, отличается стабильностью, снижается риск раздражения кожи [22–24].

Для использования в кожном пластыре предложена композиция, отверждаемая излучением. Композиция содержит соединение с двумя или более малеимидными группами. Под действием излучения происходит димеризация малеимидных групп, поперечное сшивание. Композиция может использоваться для получения вспомогательного пластыря, хирургических лент, ранозаживляющего материала, трансдермальных систем резервуарного типа, матричного типа и адгезивных чувствительных к давлению систем [25].

Макромолекулярные терапевтические системы являются своеобразной лекарственной формой пролонгированного действия. В основе их функционирования лежат относительно невысокие скорости диффузии [1, 8]. Для решения проблемы пролонгации действия ЛВ используется два подхода. Первый заключается в том, что уменьшение диффузии низкомолекулярного ЛВ достигается путем химического связывания его с макромолекулой носителя. В этом случае увеличение времени лечебного воздействия на организм ЛВ определяется медленной диффузией макромолекулы и связанных с ней молекул ЛВ. Второй подход – регулирование диффузии активного вещества путем включения в полимерную полупроницаемую оболочку – широко принят в области создания препаратов пролонгированного действия [8].

Совершенно новая технология изготовления трансдермальных пластырей предложена компаниями «Hewlett-Packard» и ирландским производителем медицинского оборудования «Crospon» [7]. Разработанный ими трансдермальный пластырь оснащен микроиглами, проникающими в верхний слой кожи (аналогичная технология используется в картриджах струйных принтеров). Использование этой технологии существенно уменьшает дискомфорт, по сравнению с традиционными подкожными иглами, позволяет расширить спектр вводимых чрескожно фармацевтических и биологических препаратов, отчасти решает проблему утилизации использованных металлических игл. Пластырь позволяет вводить лекарство в верхний слой кожи пациента и точно контролировать дозировку и время введения. Кроме того, он содержит информацию о том, какие лекарства и в каких дозах были получены пациентом ранее,

об активационных механизмах и внутренних механизмах предотвращения негативных последствий взаимодействия различных лекарств. В настоящее время ряд фармкомпаний на основе этой технологии разрабатывают пластыри для вакцинации.

Потенциальные технологии усовершенствования трансдермальных терапевтических систем

Доставка лекарств через кожу подчинена существенным взаимосвязям, которые ограничивают общее применение этой технологии. Сегодня исследуется много подходов, чтобы преодолеть барьерные свойства кожи и улучшить возможности применения трансдермальных терапевтических систем. Чтобы достичь нового уровня, необходимо разработать технологии, посредством которых проницаемость лекарственного средства могла бы стать обратной, предсказуемой и контролируемой. Усилия по усовершенствованию технологий делятся на три категории: химические, биохимические и физические [26].

1. Химическое усовершенствование трансдермальных систем доставки лекарственного средства ведет к использованию внешних химических субстанций, для того чтобы помочь лекарствам проникнуть через кожный барьер,

путем разрушения упорядоченной структуры межклеточного жирового слоя.

Фармкомпании достигают все большего понимания механизмов действия химических «веществ-усилителей» и их продолжительных и кратковременных эффектов, эти средства будут шире использоваться, потому что они позволяют обеспечить наилегчайший путь усовершенствования трансдермальных систем [9, 26].

2. При биохимическом усовершенствовании молекула лекарственного средства подвергается кратковременному физико-химическому изменению, которое облегчает ее движение через роговой слой.

3. При физическом усовершенствовании трансдермальных систем доставки лекарственных средств применяют внешние стимулы или силу для проведения лекарственного средства через кожу, особенно через самый наружный слой.

Усовершенствование технологий и принципов действия даст возможность увеличить разнообразие препаратов, которые могут быть доставлены трансдермально, особенно для больших и ионизированных молекул биотехнологических лекарственных средств, которые в настоящее время могут быть введены только путем болезненных инъекционных процедур.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Васильев А.Е., Краснюк И.И., Равикумар С., Тохмахчи В.Н. Трансдермальные терапевтические системы доставки лекарственных веществ (обзор) // Хим.-фарм. журн. 2001. Т. 35. С. 29–42.
2. Харкевич Д. А. Фармакология, 8-е изд. – М.: ГЭОТАР-Медиа, 2005.
3. Тохмахчи В.Н., Васильев А.Е., Краснюк И.И., Рудакова И.П., Сомов Д.В., Самылина И.А. Разработка проекта общей фармакопейной статьи «Трансдермальные терапевтические системы» // Фармация. 2008. № 3. С. 3–6.
4. Кривошеев С.А., Девяткина И.А., Демина Н.Б. Аппликационные лекарственные формы: пластыри: учебн. пособие / Под общ. ред. В.А. Быкова. – М.: МАКС Пресс, 2005. 104 с.
5. Катцунг Б. Г. Базисная и клиническая фармакология. Т. 2. – М.– СПб.: Бином-Невский диалект, 1998. С. 61–88.
6. Белоусов Ю.Б. Трансдермальные терапевтические системы // Качественная клиническая практика. 2001. № 1. С. 2–7.
7. Мизина П.Г., Быков В.А., Настина Ю.И., Фоменко Е.А. Введение лекарственных веществ через кожу – достижения и перспективы (обзор) // Вестник ВГУ. Сер.: Химия. Биология. Фармация. 2004. С. 176–183.
8. Багирова В.Л., Демина К.Б., Девяткина И.А. [и др.] Современные аспекты использования вспомогательных веществ в технологии лекарственных препаратов // Фарматека. 1998. № 6. С. 34–36.
9. Друзь Е.А. (Морина Е.А.), Фельдман Н.Б., Луценко С.В. Трансдермальные терапевтические системы с растительными биофлавоноидами / Сб. материалов XVII Рос. национального конгресса «Человек и лекарство», Москва, 12-16 апреля 2010. – М.: ЗАО РИЦ «Человек и лекарство», 2010. С. 608.
10. Watson Pharmaceuticals, Inc, Corona. Compositions and methods for transdermal oxybutynin therapy: пат. США № 7179483 В2, опубл. 20.02.2007.
11. Hisamitsu Pharmaceutical Co. Adhesive patch: заявка ЕПВ, № 1 541 176А1, опубл. 15.06.2005.
12. Тенгиз камб Берг Уве Хартманн, Якобашвили Т. Ш. Способ получения препарата и препарат для трансдермального введения никотина: пат. 2263503С1 РФ. – № 2004112288/15; заявл.

23.04.2004; опубл. 10.11.2005, Бюл. № 31.

13. Katritzky A.R., Dobchev D.A., Fara D.C., Hur E., Solov'ev V.P. Skin permeation rate as a function of chemical structure // J. Med. Chem. 2006. V. 49. № 11. P. 3305–3314.

14. Krishnaiah Y.S.R., Al-Saidan S.M., Jayaram B. Effect of nerodiol, carvone and anethole on the *in vitro* transdermal delivery of selegiline hydrochloride // Pharmazie. 2006. V. 61. № 1. P. 46–53.

15. SSP Co., Chuo-ku. Transdermal absorption preparation: заявка ЕПВ № 1522316 А1, опубл. 13.04.2005.

16. Hua L., Weisan P., Jiayu L., Ying Z. Preparation, evaluation, and NMR characterization of vinpocetine microemulsion for transdermal delivery // Drug Development & Industrial Pharmacy. 2004. V. 30. № 6. P. 657–666.

17. Maffei P., Sforzini A., Borgia S., Ronchi C., Festo N. Design and evaluation of a new transdermal formulation containing estradiol // Pharm. Ind. 2003. V. 65. № 12. P. 1279–1282.

18. Takada, Yasunori, Hisamitsu Pharmaceutical Co. Percutaneous absorption type plaster: заявка ЕПВ № 1 477 164 А1, опубл. 17.11.2004.

19. Yoshinaga, Takaaki, Hisamitsu Pharmaceutical Co. Lowly irritative adhesive patch: заявка ЕПВ № 1 666 032 А1, опубл. 07.06.2006.

20. Schering AG. Transdermales pflaster mit Progesteron: заявка Германии № 102004 062182, опубл. 06.09.2006.

21. Prajapati S.T., Patel C.G., Patel C.N. Formulation and evaluation of transdermal patch of repaglinide // ISRN Pharmaceutics. 2011. 2011:9. Pages 651909.

22. Langguth T., Schumacher J., Susse M. UV-stabiles transdermales plaster: заявка ЕПВ № 1 452 173, опубл. 01.09.2004.

23. Schering AG. UV-Licht stabile halbfeste transdermale system: заявка ЕПВ № 1 541136, опубл. 15.06.2005.

24. Langguth T., Bracht S. Festes transdermales therapeutisches system mit UV-absorber: заявка ЕПВ, № 1 719 504, опубл. 08.11.2006.

25. Taogosei Co, Minato-ku, Nagoya-shi. Active energy radiation hardenable skin plaster composition and skin plaster: заявка ЕПВ № 1658 861, опубл. 24.05.2006.

26. Чуешов В.И. Промышленная технология лекарств. Т. 2 – Харьков: МТК–Книга; Изд-во НФАУ, 2002. 716 с.

ПРИМЕНЕНИЕ АЦЕТИЛЕНОВОЙ СТРАТЕГИИ СИНТЕЗА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПРИРОДНЫХ ПОЛИНЕНАСЫЩЕННЫХ ЖИРНЫХ КИСЛОТ И ИХ АНАЛОГОВ

А.Б. Голованов, аспирант, Н.В. Гроза, старший научный сотрудник,
Г.И. Мягкова, профессор

кафедра Химии и технологии биологически активных соединений
им. Н.А. Преображенского МИТХТ им. М.В. Ломоносова
e-mail: pufa_lipid@mitht.ru

В настоящее время актуальной стала проблема получения препаративных количеств индивидуальных образцов природных полиненасыщенных жирных кислот, спиртов и их производных, которые могут быть использованы в создании более сложных липидных структур, обладающих потенциальной противовоспалительной активностью, для последующего изучения их фармакологической активности. В данной статье приведены методы получения природных полиненасыщенных жирных кислот и их аналогов с применением ацетиленовой стратегии синтеза.

At the present time it has become urgent to obtain preparative amounts of individual samples of natural polyunsaturated fatty acids, alcohols and their derivatives used for finding more complex lipid structures with potential anti-inflammatory activity in order to further study their pharmacological activity. This article describes methods for obtaining natural unsaturated fatty acids and analogues using the acetylenic synthetic approach.

Ключевые слова: полиненасыщенные жирные кислоты, ненасыщенные спирты, противовоспалительная активность, противоопухолевая активность.

Key words: polyunsaturated fatty acids, unsaturated alcohols, anti-inflammatory activity, anti-tumor activity.

Введение

Липиды являются структурными компонентами мембран и субстратами, расходуемыми в физиологических реакциях клеток. Помимо этого они представляют собой центральную связующую платформу, регулирующую точность и скорость сигнальных внутриклеточных и межклеточных реакций, и оказывают существенное влияние на воспалительные процессы в живом организме [1].

Воспаление является важным ответом организма, регулируемым различными механическими, химическими или иммунологическими стрессовыми факторами. Тонкий баланс между этими воздействиями определяет течение патологического процесса: прогрессирование или купирование заболевания. Воспалительный ответ – это сложная последовательность регулируемых событий, которая начинается с образования провоспалительных медиаторов, мобилизующих специализированные клетки к месту воспаления. Данный процесс сопровождается фазой купирования воспаления, при которой поврежденные воспаленные ткани стремятся защитить себя от вредных воздействий. Признанным фактом является центральная роль воспаления в патогенезе таких заболеваний как опухолеобразование, атеросклероз, диабет, астма, а также нейродегенеративные расстройства – инсульт, болезни Альцгеймера и Паркинсона [2].

В настоящее время актуальной проблемой является получение в препаративных количествах индивидуальных образцов природных полиненасыщенных жирных кислот, спиртов и их производных, которые могут быть использо-

ваны в создании более сложных липидных структур, обладающих потенциальной противовоспалительной или противоопухолевой активностью, для последующего изучения их биологического действия. Полиненасыщенные жирные кислоты достаточно сложно выделить из природных источников в количествах, необходимых для их исследования на биологических моделях. Поэтому важной задачей является разработка новых подходов к их химическому синтезу.

Результаты и их обсуждение

Существуют два основных подхода к химическому синтезу ациклических производных природных полиненасыщенных жирных кислот (ПНЖК). Общим и широко используемым способом получения ненасыщенных структур является конденсация альдегидов или кетонов с илидами фосфора по Виттигу [3]. Однако этот метод не дает возможности получения кратно-меченных изотопами аналогов ненасыщенных кислот и оксипинонов, а также достаточной энантиомерной чистоты синтезируемых продуктов.

Ранее широко использовалась реакция алкилирования по этилильному водороду ацетиленовых предшественников галогенидами пропаргильного типа. При этом ацетиленовые предшественники вводятся в реакцию алкилирования в виде их магний-галоидпроизводных (реактивов Йоичи) [4]. Такая реакция кросс-сочетания протекает по механизму S_N2 в присутствии каталитических количеств солей меди(I) (рис. 1).

В качестве алкилирующих агентов используются пропаргильные галогениды, что требует достаточно жестких условий проведения реакции (17 ч, 60°C). В силу того, что этот метод имеет недостатки – наличие прототропной

изомеризации, приводящей к образованию побочных продуктов, нами использовался другой вариант кросс-сочетания: через образование высокореакционных ат-комплексов, что не требует предварительного металлирования ацетилена.

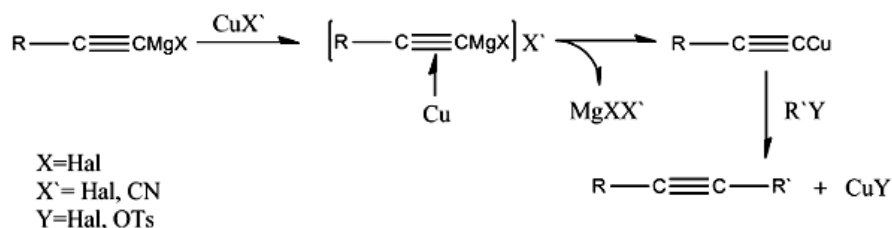


Рис. 1. Алкилирование ацетиленов с использованием магнийорганических реагентов.

Ацетиленовые предшественники природных полиеновых жирных кислот были синтезированы на основе разработанной в нашей лаборатории стратегии синтеза с применением медьорганических реагентов в ключевой реакции кросс-сочетания пропаргильной компоненты с метиловыми эфирами терминальных ацетиленовых кислот (рис. 2).

По данной методологии ключевая реакция кросс-сочетания сопровождается образованием медных комплексов $[\text{RC}\equiv\text{CCuX}]\text{M}^+$ терминальных ацетиленов (без их предварительного металлирования) и пропаргильных иодидов *in situ* [5], что позволяет проводить конденсации с высокими выходами (75-81%) в достаточно мягких условиях, а также применять в качестве пропаргильных компонентов тозилаты и галогениды.

Для восстановления тройных связей до двойных широко используется палладий, нанесенный на карбонат кальция или сульфат бария. Поверхностный палладиевый катализатор отличается тем, что достаточно легко поддается частичной дезактивации. Такой частично отравленный сернистыми соединениями катализатор используется для повышения избирательности восстановления хлорангидридов карбоновых кислот в альдегиды. Селективно гидрировать ацетилены и кумулены в полиены обычно удается с помощью катализатора Линдлара – палладия на карбонате кальция, дезактивированного ацетатом свинца [6].

Задачей нашей работы было применение ацетиленовых соединений в реакции кросс-сочетания с целью создания полиненасыщенных систем природной структуры с различным числом атомов углерода и *цис*-двойных связей. На основе разработанной стратегии были получены: γ -линоленовая кислота (1), дигомо- γ -линоленовая кислота (2), 20-гидрокси-(5Z,8Z,11Z,14Z)-эйкозатетраеновая кислота (8), 18-гидрокси-(9Z,12Z)-октадекадиеновая кислота (9) [7]. Так же впервые были получены: (5Z,8Z)-тетрадекадиеновая кислота

(3), (7Z,10Z)-гексадекадиеновая кислота (4), (6Z,9Z,12Z,15Z)-октадекадиеновая кислота (5), (8Z,11Z,14Z,17Z)-эйкозатетраеновая кислота (6), (11Z,14Z)-гептадекадиеновая кислота (7), (2Z,5Z)-ундекадиенол (10), (3Z,6Z)-додекадиенол (11) (см. рис. 2).

Аналоги полиненасыщенных жирных кислот – полиеновые спирты были получены через полиацетиленовые предшественники, которые гидрировали на палладиевом катализаторе (катализатор Линдлара).

В данной работе представлены методики синтеза полученных природных полиненасыщенных жирных кислот на примере γ -линоленовой кислоты (1) и дигомо- γ -линоленовой кислоты (2).

Экспериментальная часть

^1H - и ^{13}C -ЯМР-спектры регистрировали на спектрометре Bruker MSL 300 МГц в CDCl_3 с тетраметилсианом в качестве внутреннего стандарта для ^1H -ЯМР и относительно сигнала CDCl_3 ($\delta^{13}\text{C} = 77.19$ м.д.) для ^{13}C -ЯМР. Приведены химические сдвиги в миллионных долях, константы спин-спинового взаимодействия – в Герцах. Колоночную флэш-хроматографию проводили с использованием Silica Gel (Acros, Германия, 60–200 мкм). Для тонкослойной хроматографии (ТСХ) полученных соединений применяли пластины Silica Gel 60 F₂₅₄ (Merck, Германия). Растворители осушали или использовали реагенты высокой степени чистоты Merck, Aldrich. Стеклопосуду и шприцы перед использованием сушили при 140°C. Реакции кросс-сочетания проводили в атмосфере сухого аргона.

2,5-Ундекадиинол (19). К суспензии предварительно высушенных 10.03 г (52.7 ммоль) CuI, 7.89 г (52.7 ммоль) NaI, 4.95 г (35.9 ммоль) K_2CO_3 в 30 мл безводного ДМФА добавляли 2.5 г (23.9 ммоль) 1-хлор-2-бутинола (14) и 2.76 г (28.7 ммоль) 1-гептина (16), растворенных в 5 мл безводного ДМФА. Систему продували аргоном и перемешивали 12 ч при 20°C. Реакционную массу разлагали 200 мл насыщенного раствора NH_4Cl . Экстрагировали диэтиловым

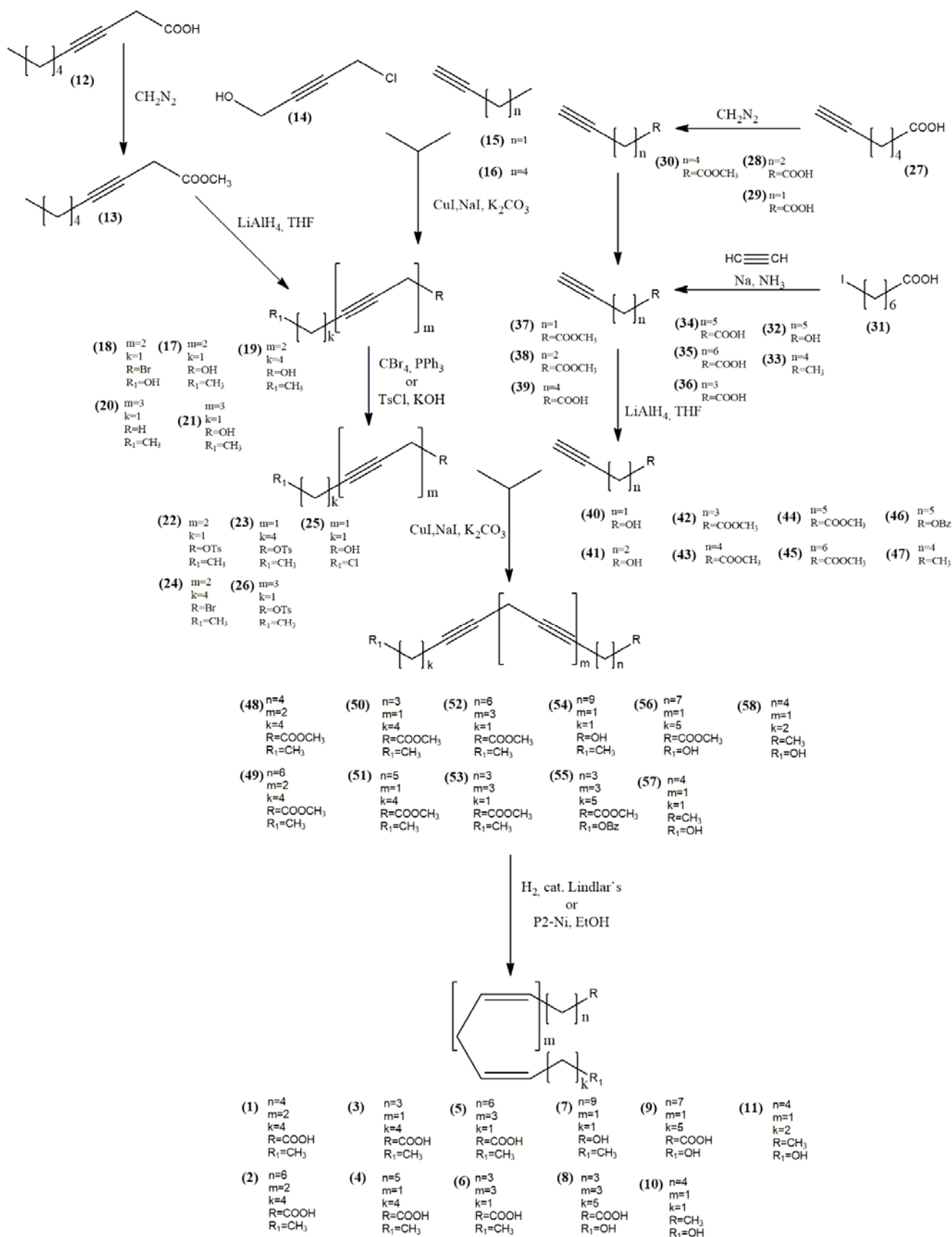


Рис. 2. Схема получения полиеновых соединений с использованием ацетиленовой стратегии синтеза.

эфиром (5×50 мл). Органический экстракт сушили Na_2SO_4 , растворитель упаривали, остаток хроматографировали, система градиентная: петролейный эфир–эфир (от 3:1 до 2:1). Выход

соединения **19**: 2.638 г (67.6%). R_f 0.44 (гексан–эфир, 1:1). ^1H -ЯМР-спектр (δ , м.д.): 4.25 (т, 2H, $J = 6.7$ Гц, 1- CH_2), 3.18 (м, 2H, 4- CH_2), 2.13 (м, 2H, 7- CH_2), 1.51–1.32 (м, 6H, 8-, 9-, 10- CH_2), 0.88 (т, 3H, $J = 7$ Гц, CH_3).

1-Бром-2,5-ундекадин (24). К раствору 0.545 г (3.3 ммоль) 2,5-ундекадинола (19) в 10 мл CH_2Cl_2 добавляли 1.147 г (3.5 ммоль) CBr_4 и раствор 0.905 г (3.5 ммоль) PPh_3 в 2 мл CH_2Cl_2 . Реакционную массу перемешивали при охлаждении в течение 1 ч. Растворитель упаривали, остаток хроматографировали, система градиентная: петролейный эфир–эфир (от 7:1 до 3:1). Выход соединения 24: 0.5 г (67%). R_f 0.7 (гексан–эфир, 1:1). ^1H -ЯМР-спектр (δ , м.д.): 3.92 (т, 2H, $J = 6.7$ Гц, 1- CH_2), 3.21 (м, 2H, 4- CH_2), 2.15 (м, 2H, 7- CH_2), 1.65-1.25 (м, 6H, 8-, 9-, 10- CH_2), 0.89 (т, 3H, $J = 7$ Гц, CH_3). ^{13}C -ЯМР-спектр (δ , м.д.): 77.42, 77.00, 76.58, 2С 31.04, 28.33, 22.19, 18.62, 14.88, 13.98, 10.07.

Метилловый эфир 8-нониновой кислоты (45). В делительной воронке объемом 100 мл к 25 мл 40% раствора КОН добавляли 10 мл безводного диэтилового эфира (образовалось два слоя). К эфирному слою прибавляли 1.4 г (35.7 ммоль) N-нитрозометилмочевины, которая реагировала на границе раздела фаз, эфирный слой приобрел желтую окраску (насыщение диазометаном). Осуществляли барботаж избытком диазометана (газ-носитель – аргон) эфирного раствора 1 г (7.9 ммоль) 8-нониновой кислоты (35). Окончание реакции фиксировали по появлению желтой окраски раствора и по ТСХ. Растворитель удаляли в вакууме. Остаток хроматографировали на колонке с силикагелем, элюируя системой петролейный эфир–эфир (3:1). Выход соединения 45: 0.718 г (72.2%). R_f 0.57 (гексан–эфир, 1:1). ^1H -ЯМР-спектр (δ , м.д.): 3.67 (с, 3H, OCH_3), 2.35 (т, 2H, $J = 7$ Гц, 2- CH_2), 2.19 (м, 2H, 7- CH_2), 1.94 (т, 1H, $J = 3.8$ Гц, 9-CH), 1.70-1.32 (м, 8H, 3-, 4-, 5-, 6- CH_2).

Метилловый эфир 6,9,12-октадекатриеновой кислоты (48). К суспензии предварительно высушенных 0.27 г (1.43 ммоль) CuI , 0.22 г (1.43 ммоль) NaI , 0.13 г (1 ммоль) K_2CO_3 в 3 мл безводного ДМФА добавляли раствор 0.15 г (0.65 ммоль) соединения (24) и 0.1 г (0.78 ммоль) метилового эфира 6-гептиновой кислоты (43) в 2 мл безводного ДМФА. Систему продували аргоном и перемешивали 12 ч при 20°C. Реакционную массу разлагали 200 мл насыщенного раствора NH_4Cl . Экстрагировали диэтиловым эфиром (5×40 мл). Органический экстракт сушили Na_2SO_4 , растворитель упаривали, остаток хроматографировали, система: петролейный эфир–эфир (3:1). Выход соединения 48: 0.117 г (63%). R_f 0.67 (эфир–гексан, 1:1). ^1H -ЯМР-спектр (δ , м.д.): 3.68 (с, 3H, OCH_3), 3.11 (м, 4H, 8-, 11- CH_2), 2.35 (т, 2H, $J = 7$ Гц, 2- CH_2), 2.19 (м, 4H, 5-, 14- CH_2), 1.63-1.21 (м, 10H, 3-, 4-, 15-, 16-, 17- CH_2), 0.90 (т, 3H, $J = 6.8$ Гц, CH_3). ^{13}C -ЯМР-спектр (δ , м.д.): 173.21, 81.60, 79.42, 76.99, 76.57, 74.83, 74.75, 68.19, 51.47, 33.97, 28.56, 28.41, 28.29, 24.75, 22.19, 18.60, 13.97, 10.02.

Метилловый эфир 8,11,14-эйкозатриеновой кислоты (49). Получено аналогично соединению 48 из 0.5 г (2.2 ммоль) соединения 24 и 0.408 г (2.43 ммоль) метилового эфира 8-нониновой кислоты (45). Выход соединения 49: 0.462 г (66.7%). R_f 0.59 (эфир–гексан, 1:1). ^1H -ЯМР-спектр (δ , м.д.): 3.67 (с, 3H, OCH_3), 3.17 (м, 4H, 10-, 13- CH_2), 2.32 (т, 2H, $J = 7$ Гц, 2- CH_2), 2.16 (м, 4H, 7-, 16- CH_2), 1.29-1.70 (м, 14H, 3-, 4-, 5-, 6-, 17-, 18-, 19- CH_2), 0.89 (т, 3H, CH_3). ^{13}C -ЯМР-спектр (δ , м.д.): 174.21, 80.60, 77.42, 76.99, 76.57, 74.83, 74.75, 68.19, 51.47, 33.97, 33.78, 31.05, 28.56, 28.41, 28.29, 28.18, 24.75, 22.19, 18.60, 13.97, 9.76.

(6Z,9Z,12Z)-Октадекатриеновая кислота (1). Суспензию 0.117 г катализатора Линдлара в 6 мл сухого бензола насыщали H_2 при комнатной температуре, затем охлаждали до 10°C. Метилловый эфир 48 (0.117 г, 0.43 ммоль) в 5 мл сухого бензола и 0.1 мл хинолина прибавляли к суспендированному катализатору в токе аргона. Аргон постепенно замещали на H_2 , реакционную смесь перемешивали 0.5 ч при 10°C. Количество водорода измеряли при помощи газовой бюретки. После окончания поглощения H_2 (10 мл) катализатор отфильтровывали, фильтрат промывали водным раствором HCl (2 М, 100 мл), сушили Na_2SO_4 , хроматографировали, система градиентная: эфир–петролейный эфир (от 1:3 до 1:1). Выход чистого промежуточного продукта 0.089 г (75%); R_f 0.57 (эфир–гексан, 1:1). Водный раствор LiOH (0.3 М, 4 мл) в токе аргона прибавляли к раствору промежуточного продукта (0.056 г, 0.235 ммоль) в 3 мл метанола, реакционную смесь перемешивали 8 ч при комнатной температуре, метанол упаривали, остаток подкисляли водным раствором 1 М HCl до pH 5.0. Продукты экстрагировали эфиром (3×50 мл), эфирные экстракты сушили Na_2SO_4 , растворитель упаривали. Продукт очищали на колонке с силикагелем, элюируя системой эфир–гексан, 3:1. Выход соединения 1: 0.071 г (80%). R_f 0.58 (эфир–гексан, 2:1). ^1H -ЯМР-спектр (δ , м.д.): 5.38-5.49 (м, 6H, 3 $\text{CH}=\text{CH}$), 2.77 (м, 4H, 8-, 11- CH_2), 2.30 (т, 2H, $J = 7$ Гц, 2- CH_2), 2.09-2.17 (м, 4H, 5-, 14- CH_2), 1.71 (м, 2H, 3- CH_2), 1.27-1.37 (м, 8H, 4-, 15-, 16-, 17- CH_2), 0.87 (т, 3H, $J = 6.8$ Гц, CH_3). ^{13}C -ЯМР-спектр (δ , м.д.): 177.21, 131.10, 130.24, 128.80, 128.20 (2С), 127.60, 68.19, 40.60, 34.47, 33.78, 31.66, 28.56, 28.18, 25.75 (2С), 22.17, 14.10.

(8Z,11Z,14Z)-Эйкозатриеновая кислота (2). Получено аналогично соединению 1 из метилового эфира 49 (0.462 г, 1.46 ммоль). Выход чистого промежуточного продукта 0.349 г (77%); R_f 0.55 (эфир–гексан, 1:1). Выход соединения 2: 0.296 г (85%). R_f 0.56 (эфир–гексан, 2:1). ^1H -ЯМР-спектр (δ , м.д.): 5.35-5.48 (м, 6H, 3 $\text{CH}=\text{CH}$), 2.76 (м, 4H, 10-, 13- CH_2), 2.34 (т, 2H,

$J = 7$ Гц, 2-CH₂), 2.09-2.17(м, 4H, 7-,16-CH₂), 33.78 (2C), 31.05, 28.56, 28.18, 24.75 (3C), 22.19, 1.69 (м, 2H, 3-CH₂), 1.27-1.37 (м, 12H, 4-,5-,6-, 13.97.
17-,18-,19-CH₂), 0.88 (т, 3H, $J = 6.8$ Гц, CH₃).
¹³C-ЯМР-спектр (δ, м.д.): 177.21, 131.10, 130.24,
128.80, 128.20 (2C), 127.60, 68.19, 41.46, 33.97,

Работа выполнена при финансовой поддержке программы «УМНИК».

ЛИТЕРАТУРА:

1. Hong, S., Porter T.F., Lu Y., Oh S.F., Pillai P.S., Serhan C.N. Resolvin E1 metabolome in local inactivation during inflammation-resolution // J. Immunol. 2008. V. 180. P. 3512–3519.
2. Samuelsson B., Morgenstern R., Jakobsson P.J. Membrane prostaglandin E synthase-1: A novel therapeutic target // Pharmacol. Rev. 2007. V. 59. P. 207–224.
3. Heckmann B., Mioskowski Ch., Lumin S., Falck J.R., Wei Sh., Capdevila J.H. Chiral acetals: Stereocontrolled synthesis of 16-, 17-, and 18-hydroxyeicosatetraenoic acids, cytochrome P-450 arachidonate metabolites // Tetrahedron Lett. 1996. V. 37. P. 1425–1428.
4. Евстигнеева Р.П., Мягкова Г.И. Полиацетиленовая стратегия направленного синтеза природных полиненасыщенных кислот и их метаболитов – эйкозаноидов// Журн. Всесоюзн. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева. 1991. Т. 36. С. 411–417.
5. Бумагин Р.А., Пономарёв А.Б., Белецкая И.П. Синтез аллилацетиленов из терминальных ацетиленов и аллилгалогенидов // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1987. № 7. С. 1565–1569.
6. Nishimura Shigeo. Handbook of heterogeneous catalytic hydrogenation for organic synthesis. – Wiley, 2001. 720 p.
7. Гроза Н.В., Иванов И.В., Голованов А.Б., Мягкова Г.И., Химический синтез ω-гидрокси-производных растительных жирнокислотных субстратов // Вестник МИТХТ. 2006. Т. 1. № 4. С. 29–32.

ДОНОРНО-АКЦЕПТОРНЫЕ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ ФУЛЛЕРЕНА C_{60} И ЛИПОФИЛЬНЫХ МЕЗО-АРИЛПОРФИРИНОВ

Е.С. Зябликова, аспирант, Н.А. Брагина, доцент,

А.Ф. Миронов, заведующий кафедрой

кафедра Химии и технологии биологически активных соединений

им. Н.А. Преображенского МИТХТ им. М.В. Ломоносова

e-mail: e.s.krutikova@gmail.com

Осуществлен синтез донорно-акцепторных систем на основе фуллерена C_{60} и липофильных мезо-арилпорфиринов с длинноцепными заместителями. Полученные фуллерен-порфириновые конъюгаты охарактеризованы методами ИК-, УФ-, 1H -, ^{13}C -ЯМР-спектроскопии и MALDI-TOF масс-спектрометрии. Изучены спектры флуоресценции донорно-акцепторных диад порфиринов-фуллерен C_{60} .

In this paper we report the synthesis donor-acceptor systems based on fullerene C_{60} and lipophilic meso-arylporphyrins. The obtained conjugates were characterized by IR, UV-vis, 1H , ^{13}C NMR spectroscopy and MALDI-TOF mass spectrometry. The fluorescence spectra of porphyrin-fullerene C_{60} donor-acceptor dyads were studied.

Ключевые слова: порфирины, формилпорфирины, фуллерен C_{60} , порфиринов-фуллереновые конъюгаты, перенос электронов, донорно-акцепторная система.

Key words: porphyrins, formylporphyrins, fullerene C_{60} , porphyrin-fullerene conjugates, electrons transfer, donor-acceptor systems.

Введение

Производные фуллерена C_{60} , обладающие уникальными фотофизическими и электрохимическими свойствами, являются перспективными объектами в связи с их возможным использованием в качестве материалов для нанотехнологий, при получении новых хроматографических носителей, различного рода электропроводящих материалов, жидких кристаллов, катализаторов, красителей, сверхтвердых композиций, биологически активных соединений и лекарственных препаратов [1–3].

Известно, что фуллерены являются хорошими π -акцепторами, поэтому в последнее десятилетие большой интерес вызывают разнообразные диады, построенные на основе молекул фуллерена и различных органических доноров: тетрагидрофульваленов, олиготиофенов, порфиринов, фталоцианинов, корролов и др. [1, 4–6]. Исследования подобных соединений охватывают широкий круг вопросов, включая моделирование процессов переноса энергии при фотосинтезе. Поскольку порфирины обладают необходимыми фотофизическими и электрохимическими свойствами, они прекрасно подходят для создания систем, обеспечивающих возможность фотоиндуцированного переноса заряда. Благодаря этому фуллерен-порфириновые системы являются исключительно интересными объектами, поскольку время жизни состояний с разделением заряда для таких конъюгатов на несколько порядков выше, чем в каких-либо других известных типах донорно-акцепторных систем [7]. Для того чтобы перевести состояние с разделенными зарядами в химическую или электрическую энергию, необходима векторная передача электрона. Такой направленный перенос электрона осуществляется в порфиринов-

фуллереновых системах, включенных в искусственные мембраны: липидные бислои [8], мономолекулярные пленки Ленгмюра-Блоджетт [9] с однородной ориентацией донорно-акцепторных диад на поверхности твердой подложки.

Некоторые фуллерен-содержащие конъюгаты представляют собой термотропные жидкие кристаллы (ЖК) [10]. При этом незамещенные фуллерены не способны формировать ЖК-фазы. Существуют два подхода к приданию фуллерену мезогенных свойств: создание комплексов с ЖК-соединениями на основе ковалентных связей [11–14] или нековалентных взаимодействий [15, 16]. Показано, что в качестве таких ЖК-соединений могут выступать мезоморфные производные порфиринов [16]. Дискотические ЖК на основе порфиринов самоорганизуются в колончатые структуры, давая Col_h -мезофазу [17]. Это создает прекрасные условия для переноса заряда и транспорта электрона внутри колонн. Длинноцепные заместители в мезо-положении порфиринов способствуют самоорганизации и проявлению мезогенных свойств [18, 19].

Уникальная способность фотопроводящих фуллерен-порфириновых конъюгатов к сборке открывает возможности их практического использования в фотовольтаике в качестве молекулярных проводников [20]. Варьируя производные порфирина, можно контролировать форму наноструктур, образующихся на основе донорно-акцепторных фуллерен-порфириновых диад, и эффективность переноса заряда вдоль молекулярных проводников.

Настоящая работа посвящена синтезу ковалентно-связанных порфиринов-фуллереновых диад на основе фуллерена C_{60} и мезо-арилзамещенных липофильных порфиринов.

Результаты и их обсуждение

Среди известных методов функционализации C_{60} , описанных в последние годы, наиболее широкое применение имеет реакция Прато, которая заключается в 2,3-циклоприсоединении к фуллерену азометинилидов, получаемых конденсацией α -аминокислот с альдегидами [1]. Возможность варьирования производных исходных альдегидов позволяет синтезировать фуллеренопирролидины с различными заместителями в пирролидиновом цикле. В качестве альдегидной компоненты мы использовали моно- β -формилтетрафенилпорфирины с длинноцепными алкильными заместителями в n -положениях фенильных групп.

Исходные мезо-арилзамещенные порфирины **1a–e** получали усовершенствованным методом монопиррольной конденсации по Линдсею из пиррола и соответствующих замещенных 4-гидроксibenзальдегидов с выходом 40% по ранее описанной методике [21]. На основе порфиринов **1a–e** были получены металло-комплексы с Ni **2a,c–e** и Cu **3a–e** (рис. 1). Cu-комплексы порфиринов получали в CH_2Cl_2 и MeOH с выходом 95%. В случае Ni-комплексов выход при этих же условиях составлял 70%, поэтому реакцию в дальнейшем проводили при кипячении в DMFA, что привело к увеличению выхода до 90%.

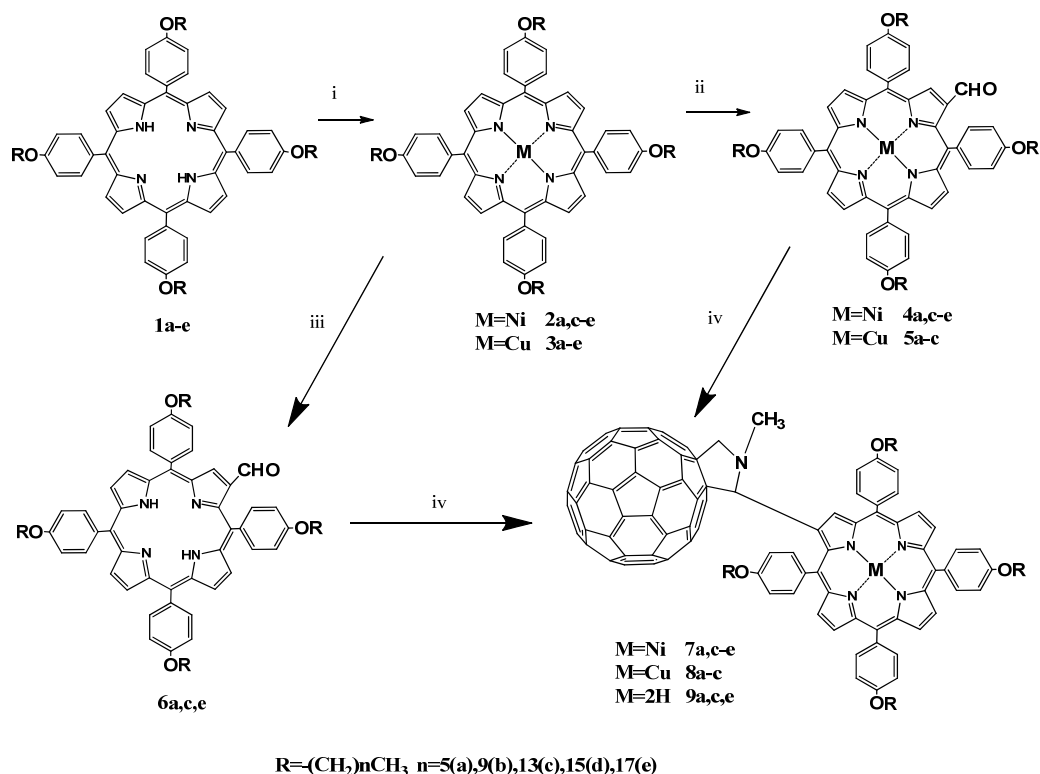


Рис. 1. Схема синтеза порфирин–фуллереновых диад. Реагенты и условия проведения реакции: i – $NiCl_2$, DMFA, 6 ч или $CuAc_2$, CH_2Cl_2 , MeOH, 4 ч; ii – DMFA, $POCl_3$, CH_2Cl_2 , 6 ч, аргон; iii – а) DMFA, $POCl_3$, CH_2Cl_2 , 6 ч, аргон; б) конц. H_2SO_4 , 5 мин; iv – N -метилглицин, C_{60} , толуол, 20 ч, аргон.

Формилирование металлокомплексов **2** и **3** проводили по Вильсмейеру в хлористом метиле при нагревании в течение 6 ч [22, 23]. Выход формилпорфиринов **4** и **5** составил 55–60%. Получение свободных оснований моно- β -формил-мезо-арилтетрафенилпорфиринов вызывает определенные трудности, поскольку деметаллирование металлокомплексов формилпорфиринов обычными способами в жестких условиях (H_2SO_4 или TFA) может приводить к образованию продуктов циклизации [24]. Поэтому для получения соединений **6a,c,e** мы проводили обработку соответствующего «фосфорного комплекса» концентрированной серной кислотой с последующим гидролизом

иммуниевой соли до формилпорфирина [25].

Полученные формилпорфирины и их металлокомплексы были охарактеризованы методами ИК-, УФ-, 1H -ЯМР-спектроскопии и масс-спектрометрии. В ИК-спектрах наблюдали полосы при 1673 см^{-1} для **4** и 1671 см^{-1} для **5**, которые соответствуют валентным колебаниям альдегидной группы, находящейся в сопряжении с ароматическим кольцом. В электронном спектре поглощения для всех формилпорфиринов наблюдали батохромный сдвиг полосы Core: для металлокомплексов **4** и **5** до 432 нм, а для свободных оснований порфиринов **6** до 434 нм. В 1H -ЯМР-спектре порфирина **6a** присутствовал сигнал протона формильной группы с

химсдвигом 9.42 м.д. и сигнал соседнего β -протона при 9.33 м.д. Остальные β -протоны имели химсдвиги в области 8.42–8.96 м.д.

Присоединение фуллерена C_{60} к порфиринам **4–6** проводили при кипячении с *N*-метилглицином (саркозином) в абсолютном толуоле в атмосфере аргона в течение 20 ч. Выходы соединений **7–9** составили 20–25%. Наличие длинноцепных заместителей в порфирине обеспечивает хорошую растворимость порфирин-фуллереновых диад в хлористом метиле, что существенно облегчает дальнейшую работу с полученными соединениями.

Синтезированные диады охарактеризованы методами ИК-, УФ-, 1H -, ^{13}C -ЯМР-спектроскопии и масс-спектрометрии. В электронных спектрах наблюдали гипсохромный сдвиг полосы Core до 429 нм для соединений **9a,c,e**.

Наличие в 1H -ЯМР-спектре **9a** сигналов с химсдвигами 5.47 (1H, s, NCH), 4.67, 4.71 (2H, d, NCH₂) и 2.54 (3H, s, NCH₃) м.д. свидетельствует об образовании пирролидинового кольца.

В ^{13}C -ЯМР-спектре для **9a** наблюдали ряд сигналов в области 158.45–110.88 м.д., соответствующих фуллереновой части молекулы конъюгата, и сигналы при 66.84, 67.04, 67.95, 68.77 м.д., соответствующие пирролидиновому циклу [26, 27].

В MALDI-MS-спектре соединения **9a** наблюдали пик с m/z 1792.33, соответствующий молекулярному иону диады.

Для полученных конъюгатов были изучены спектры флуоресценции. Возбуждение порфирин-фуллереновой диады проводили при 420 нм. Форма спектров флуоресценции диад и исходных порфиринов существенно различается. Так, для диады **7d** (рис. 2) вследствие тушения синглетного возбужденного состояния порфирина наблюдали уменьшение интенсивности флуоресценции порфириновой части диады по сравнению с исходным Ni-комплексом **2d**. При этом появляется пик, соответствующий флуоресценции фуллерена C_{60} в области 700–800 нм [28], с $\lambda_{\max}$ 729 нм.

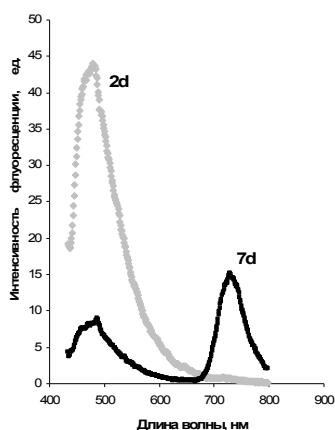


Рис. 2. Спектры флуоресценции соединений **2d** и **7d**.

Таким образом, по реакции Прато были получены новые донорно-акцепторные конъюгаты на основе фуллерена C_{60} и никелевого и медного комплексов *мезо*-арилзамещенных порфиринов с длинноцепными заместителями.

Экспериментальная часть

В работе использовали пиррол производства «Merck» (Германия), DDQ, 4-гидроксibenзальдегид производства «Aldrich» (США), фуллерен (99.5%) производства «ЗАО Фуллерен-Центр» (Россия), саркозин (98%) производства «Acros Organics» (США).

Спектры ЯМР получали на импульсном фурье-спектрометре Bruker DPX-300 (Германия) с рабочей частотой 300 МГц, измерения проводили по шкале δ , внутренний стандарт тетраметилсилан, растворитель $CDCl_3$. ИК-спектры записывали на фурье-спектрометре Bruker Equinox 55 (Германия), вещество в пленках на KBr. Электронные спектры регистрировали на спектрофотометре Jasco UV-7800 в хлористом метиле. Спектры флуоресценции записывали на флуориметре Varian Cary Eclipse Fluorescence Spectrophotometer (Австралия). Масс-спектры регистрировали на приборе Bruker Ultraflex TOF/TOF-методом MALDI-MS. ТСХ проводили на пластинках Silufol UV-254 (Kavalier, Чехия) в системах: хлористый метилен (А); хлористый метилен – гексан, 1 : 3 (Б); хлористый метилен – гексан, 1 : 5 (В); толуол – гексан, 1 : 3 (Г). Хроматографическую очистку соединений проводили на открытых колонках с силикагелем G 60 (Sigma).

Никелевый комплекс 5,10,15,20-тетра(4-*n*-гексилоксифенил)порфирина (2a). К 1 экв. порфирина **1** в DMFA добавляли 10 экв. хлорида никеля, кипятили в течение 6 ч. Реакционную массу разбавляли водой и экстрагировали хлористым метилом, растворитель удаляли в вакууме. Вещество перекристаллизовывали из хлороформа с метанолом. Выход 90%. R_f 0.95 (А). Электронный спектр, $\lambda_{\max}$, нм ($\epsilon \times 10^{-3}$): 418 (802.9), 526 (98).

Никелевый комплекс 5,10,15,20-тетра(4-*n*-тетрадецилоксифенил)порфирина (2c). Получали аналогично соединению **2a**. Выход 91%. R_f 0.95 (А). Электронный спектр, $\lambda_{\max}$, нм ($\epsilon \times 10^{-3}$): 418 (796.3), 525 (91).

Никелевый комплекс 5,10,15,20-тетра(4-*n*-гексадецилоксифенил)порфирина (2d). Получали аналогично соединению **2a**. Выход 90%. R_f 0.95 (А). Электронный спектр, $\lambda_{\max}$, нм ($\epsilon \times 10^{-3}$): 418 (578.7), 525 (55).

Никелевый комплекс 5,10,15,20-тетра(4-*n*-октадецилоксифенил)порфирина (2e). Получали аналогично соединению **2a**. Выход 89%. R_f 0.95 (А). Электронный спектр, $\lambda_{\max}$, нм ($\epsilon \times 10^{-3}$): 418 (780.3), 525 (87).

Медный комплекс 5,10,15,20-тетра(4-*n*-гексилоксифенил)порфирина (3a). К 1 экв.

порфирина **1** в хлористом метиле не добавляли 10 экв. ацетата меди в метаноле. Реакцию вели при перемешивании в течение 4 ч при комнатной температуре. Растворитель удаляли в вакууме, остаток растворяли в хлористом метиле, отфильтровывали от неорганических солей. Вещество перекристаллизовывали из смеси хлороформ–метанол. Выход 95%. R_f 0.85 (А). Электронный спектр, $\lambda_{\max}$, нм ($\epsilon \times 10^{-3}$): 416.5 (444), 539 (62.7).

Медный комплекс 5,10,15,20-тетра(4-н-децилоксибензил)порфирина (3b). Получали аналогично соединению **3a**. Выход 95%. R_f 0.85 (А). Электронный спектр, $\lambda_{\max}$, нм ($\epsilon \times 10^{-3}$): 416.5 (436), 539 (71).

Медный комплекс 5,10,15,20-тетра(4-н-тетрадецилоксибензил)порфирина (3c). Получали аналогично соединению **3a**. Выход 94%. R_f 0.85 (А). Электронный спектр, $\lambda_{\max}$, нм ($\epsilon \times 10^{-3}$): 416.5 (872.5), 539 (98).

Медный комплекс 5,10,15,20-тетра(4-н-гексадецилоксибензил)порфирина (3d). Получали аналогично соединению **3a**. Выход 92%. R_f 0.85 (А). Электронный спектр, $\lambda_{\max}$, нм ($\epsilon \times 10^{-3}$): 416.5 (556.2), 539 (79).

Медный комплекс 5,10,15,20-тетра(4-н-октадецилоксибензил)порфирина (3e). Получали аналогично соединению **3a**. Выход 95%. R_f 0.85 (А). Электронный спектр, $\lambda_{\max}$, нм ($\epsilon \times 10^{-3}$): 416.5 (783), 539 (86).

Никелевый комплекс 2-формил-5,10,15,20-тетра(4-н-гексилорифенил)порфирина (4a). К раствору 0.060 г (0.046 ммоль) никелевого комплекса порфирина **2a** в 5 мл хлористого метилена добавили комплекс Вильсмейера, приготовленный из 0.84 мл (0.01 моль) POCl_3 и 0.60 мл (0.012 моль) DMFA, при 0°C. Реакцию проводили при 40°C в течение 6 ч. Затем реакционную массу обрабатывали раствором NaOH (pH 8-9) и экстрагировали хлористым метилом, который промывали несколько раз водой до нейтрального значения pH и удаляли в вакууме. Соединение **4a** элюировали системой Б. Вещество перекристаллизовывали из хлороформа с метанолом. Выход 0.034 мг (55%). Электронный спектр, $\lambda_{\max}$, нм ($\epsilon \times 10^{-3}$): 432 (430.8), 539 (48.8), 584.1 (34). ИК-спектр (ν , см^{-1}): 1673. ^1H -ЯМР-спектр (δ , м.д.): 0.90–0.96 (12H, т, CH_3), 1.30–1.46 (16H, м, $(\text{CH}_2)_8$), 4.22–4.25 (8H, т, OCH_2), 7.52–7.73 (12H, м, *мезо*-(ArH)), 7.84–7.90 (4H, м, *мезо*-(ArH)), 8.68–8.78 (6H, м, пиррол), 9.30 (1β-H, с, пиррол), 9.32 (1H, с, CHO).

Никелевый комплекс 2-формил-5,10,15,20-тетра(4-н-тетрадецилоксибензил)порфирина (4c). Получали аналогично соединению **4a**. Выход 55%. Электронный спектр, $\lambda_{\max}$, нм ($\epsilon \times 10^{-3}$): 432.5 (450.6), 540.1 (58.7), 584.8 (37.5). ИК-спектр (ν , см^{-1}): 1673. ^1H -ЯМР-спектр (δ , м.д.): 0.89–0.92 (12H, т, CH_3), 1.24–

1.42 (26H, м, $(\text{CH}_2)_{13}$), 4.17–4.22 (8H, т, OCH_2), 6.65–7.15 (16H, м, *мезо*-(ArH)), 8.65–8.80 (6H, м, пиррол), 9.28 (1β-H, с, пиррол), 9.30 (1H, с, CHO).

Никелевый комплекс 2-формил-5,10,15,20-тетра(4-н-гексадецилоксибензил)порфирина (4d). Получали аналогично соединению **4a**. Выход 55%. Электронный спектр, $\lambda_{\max}$, нм ($\epsilon \times 10^{-3}$): 432.5 (410.6), 538.8 (45.7), 583.8 (32.2). ИК-спектр (ν , см^{-1}): 1673. ^1H -ЯМР-спектр (δ , м.д.): 0.87–0.91 (12H, т, CH_3), 1.27–1.61 (26H, м, $(\text{CH}_2)_{13}$), 4.14–4.21 (8H, т, OCH_2), 7.17–7.91 (16H, м, *мезо*-(ArH)), 8.68–8.80 (6H, м, пиррол), 9.30 (1β-H, с, пиррол), 9.33 (1H, с, CHO).

Никелевый комплекс 2-формил-5,10,15,20-тетра(4-н-октадецилоксибензил)порфирина (4e). Получали аналогично соединению **4a**. Выход 55%. Электронный спектр, $\lambda_{\max}$, нм ($\epsilon \times 10^{-3}$): 432 (422.6), 538.8 (48.7), 583.8 (35.2). ИК-спектр (ν , см^{-1}): 1671. ^1H -ЯМР-спектр (δ , м.д.): 0.87–0.91 (12H, т, CH_3), 1.24–1.42 (26H, м, $(\text{CH}_2)_{13}$), 4.19–4.23 (8H, т, OCH_2), 6.58–7.16 (16H, м, *мезо*-(ArH)), 8.68–8.82 (6H, м, пиррол), 9.28 (1β-H, с, пиррол), 9.30 (1H, с, CHO).

Медный комплекс 2-формил-5,10,15,20-тетра(4-н-гексилорифенил)порфирина (5a). Получали аналогично соединению **4a**. Выход 60%. Электронный спектр, $\lambda_{\max}$, нм ($\epsilon \times 10^{-3}$): 431 (717.9), 550 (73.4), 596 (56.7). ИК-спектр (ν , см^{-1}): 1672.

Медный комплекс 2-формил-5,10,15,20-тетра(4-н-децилоксибензил)порфирина (5b). Получали аналогично соединению **4a**. Выход 60%. Электронный спектр, $\lambda_{\max}$, нм ($\epsilon \times 10^{-3}$): 431 (295.6), 551 (33.1), 591 (22.3). ИК-спектр (ν , см^{-1}): 1672.

Медный комплекс 2-формил-5,10,15,20-тетра(4-н-тетрадецилоксибензил)порфирина (5c). Получали аналогично соединению **4a**. Выход 60%. Электронный спектр, $\lambda_{\max}$, нм ($\epsilon \times 10^{-3}$): 431.5 (994.6), 552 (84.1), 594 (29.9). ИК-спектр (ν , см^{-1}): 1671.

2-Формил-5,10,15,20-тетра(4-н-гексилорифенил)порфирин (6a). К раствору 0.060 г (0.046 ммоль) порфирина **3** в 5 мл хлористого метилена добавили комплекс Вильсмейера, приготовленный из 0.84 мл (0.01 моль) POCl_3 и 0.60 мл (0.012 моль) DMFA при 0°C. Реакцию проводили при 40°C в течение 6 ч. Охлажденную реакционную массу перемешивали с 1 мл конц. H_2SO_4 в течение 5 мин. Затем реакционную массу обрабатывали раствором NaOH (pH 8-9) и экстрагировали хлористым метилом, который промывали несколько раз водой до нейтрального значения pH и удаляли в вакууме. Соединение **6a** элюировали системой В. Вещество перекристаллизовывали из хлороформа с метанолом. Выход 0.024 мг (46%). Электронный спектр, $\lambda_{\max}$, нм ($\epsilon \times 10^{-3}$): 434 (662.8), 529.2 (54.3), 572.4 (35), 610.00 (18), 673.0 (8). ^1H -ЯМР-спектр (δ , м.д.): 0.89–0.91

(12H, т, CH₃), 1.29–1.72 (16H, м, (CH₂)₈), 4.19–4.29 (8H, т, OCH₂), 7.25–8.11 (16H, м, мезо-(ArH)), 8.42–8.96 (6H, м, пиррол), 9.33 (1β-H, с, пиррол), 9.42 (1H, с, CHO).

2-Формил-5,10,15,20-тетра(4-н-тетрадецилоксифенил)порфирина (6с). Получали аналогично соединению **6а**. Выход 43%. Электронный спектр, λ_{max} , нм ($\epsilon \times 10^{-3}$): 436 (488.5), 530.6 (56.6), 574.6 (37), 611.5 (19), 675.1 (10). ¹H-ЯМР-спектр (δ , м.д.): 0.87–0.94 (12H, т, CH₃), 1.26–2.04 (16H, м, (CH₂)₈), 4.20–4.29 (8H, т, OCH₂), 7.27–8.12 (16H, м, мезо-(ArH)), 8.81–8.97 (6H, м, пиррол), 9.36 (1β-H, с, пиррол), 9.43 (1H, с, CHO).

2-Формил-5,10,15,20-тетра(4-н-октадецилоксифенил)порфирина (6е). Получали аналогично соединению **6а**. Выход 40%. Электронный спектр, λ_{max} , нм ($\epsilon \times 10^{-3}$): 434.8 (542.8), 529.2 (54.3), 572.4 (35), 610.0 (22), 673.0 (10). ¹H-ЯМР-спектр (δ , м.д.): 0.87–0.93 (12H, т, CH₃), 1.25–2.11 (16H, м, (CH₂)₈), 4.16–4.35 (8H, т, OCH₂), 7.28–8.14 (16H, м, мезо-(ArH)), 8.40–8.94 (6H, м, пиррол), 9.37 (1β-H, с, пиррол), 9.42 (1H, с, CHO).

Порфирина-фуллереновый конъюгат 7а. Формилпорфирин **4а** (40 мг, 0.030 ммоль), саркозин (80 мг, 0.902 ммоль) и фуллерен C₆₀ (64 мг, 0.090 ммоль) кипятили в 50 мл толуола в атмосфере аргона в течение 20 ч. После удаления растворителя продукт элюировали системой Г. Растворитель удаляли в вакууме. Вещество перекристаллизовывали из хлороформа с метанолом. Выход 14 мг (23%). Электронный спектр, λ_{max} , нм ($\epsilon \times 10^{-3}$): 426 (382.7), 546 (59). ¹H-ЯМР-спектр (δ , м.д.): 5.30 (1H, s, NCH), 4.09, 4.12 (2H, d, NCH₂), 2.75 (3H, s, NCH₃). ¹³C-ЯМР-спектр (δ , м.д.): 38.7 (NCH₃), 66.9 (NCH₂), 67.00 (NCH), 67.4, 68.9 (sp³-C), 159.80–113.12 (sp²-C).

Порфирина-фуллереновый конъюгат 7с. Получали аналогично соединению **7а**. Выход 20%. Электронный спектр, λ_{max} , нм ($\epsilon \times 10^{-3}$): 426 (382.7), 546 (59). ¹H-ЯМР-спектр (δ , м.д.): 5.32 (1H, s, NCH), 4.11, 4.14 (2H, d, NCH₂), 2.77 (3H, s, NCH₃). ¹³C-ЯМР-спектр (δ , м.д.): 38.55 (NCH₃), 52.14 (NCH₂), 67.00 (NCH), 67.47, 68.15 (sp³-C), 158.66–111.37 (sp²-C).

Порфирина-фуллереновый конъюгат 7d. Получали аналогично соединению **7а**. Выход 25%. Электронный спектр, λ_{max} , нм ($\epsilon \times 10^{-3}$): 426 (390.1), 546 (57.5). ¹H-ЯМР-спектр (δ , м.д.): 5.38 (1H, s, NCH), 4.29 (2H, m, NCH₂), 2.67 (3H, s, NCH₃). ¹³C-ЯМР (δ , м.д.): 38.76 (NCH₃), 66.9 (NCH₂),

67.3 (NCH), 68.2, 68.7 (sp³-C), 158.4–111.7 (sp²-C).

Порфирина-фуллереновый конъюгат 7е. Получали аналогично соединению **7а**. Выход 25%. Электронный спектр, λ_{max} , нм ($\epsilon \times 10^{-3}$): 426 (540.1), 546 (62.5). ¹H-ЯМР-спектр (δ , м.д.): 5.40 (1H, s, NCH), 4.29 (2H, m, NCH₂), 2.69 (3H, s, NCH₃). ¹³C-ЯМР (δ , м.д.): 39.41 (NCH₃), 65.9 (NCH₂), 67.1 (NCH), 68.8, 73.9 (sp³-C), 159.1–111.5 (sp²-C).

Порфирина-фуллереновый конъюгат 8а. Получали аналогично соединению **7а**. Выход 19%. Электронный спектр, λ_{max} , нм ($\epsilon \times 10^{-3}$): 426.8 (768.7), 546 (102).

Порфирина-фуллереновый конъюгат 8b. Получали аналогично соединению **7а**. Выход 22%. Электронный спектр, λ_{max} , нм ($\epsilon \times 10^{-3}$): 426.5 (387.7), 546 (58). Масс-спектр (MALDI-MS), m/z : 2302.151 [M^+], 1580.162 [$M^+ - C_{60} - Cu$], 719.993 (C₆₀⁺).

Порфирина-фуллереновый конъюгат 8с. Получали аналогично соединению **7а**. Выход 25%. Электронный спектр, λ_{max} , нм ($\epsilon \times 10^{-3}$): 426.5 (383.7), 546 (63.7). Масс-спектр (MALDI-MS), m/z : 1355.007 [$M^+ - C_{60} - Cu$], 719.454 (C₆₀⁺).

Порфирина-фуллереновый конъюгат 9а. Получали аналогично соединению **7а**. Выход 23%. Электронный спектр, λ_{max} , нм ($\epsilon \times 10^{-3}$): 428 (567.4), 519 (49.5), 560 (33), 592 (20), 651 (10). ¹H-ЯМР-спектр (δ , м.д.): 5.47 (1H, s, NCH), 4.67, 4.71 (2H, d, NCH₂), 2.54 (3H, s, NCH₃). ¹³C-ЯМР-спектр (δ , м.д.): 38.28 (NCH₃), 66.84 (NCH₂), 67.04 (NCH), 67.95, 68.77 (sp³-C), 158.45–110.88 (sp²-C). Масс-спектр (MALDI-MS), m/z : 1792.327 [M^+]

Порфирина-фуллереновый конъюгат 9d. Получали аналогично соединению **7а**. Выход 25%. Электронный спектр, λ_{max} , нм ($\epsilon \times 10^{-3}$): 428 (457.4), 519 (46.5), 559 (31), 591 (19), 650 (10). ¹H-ЯМР-спектр (δ , м.д.): 5.46 (1H, s, NCH), 4.70, 4.73 (2H, d, NCH₂), 2.57 (3H, s, NCH₃). ¹³C-ЯМР-спектр (δ , м.д.): 38.27 (NCH₃), 66.9 (NCH₂), 67.3 (NCH), 67.52, 67.92 (sp³-C), 158.21–110.67 (sp²-C).

Порфирина-фуллереновый конъюгат 9е. Получали аналогично соединению **7а**. Выход 27%. Электронный спектр, λ_{max} , нм ($\epsilon \times 10^{-3}$): 428 (450.1), 520 (45.1), 560 (29), 592 (20), 651 (9). ¹H-ЯМР-спектр (δ , м.д.): 5.44 (1H, s, NCH), 4.66, 4.70 (2H, d, NCH₂), 2.54 (3H, s, NCH₃). ¹³C-ЯМР-спектр (δ , м.д.): 38.28 (NCH₃), 67.5 (NCH₂), 67.67 (NCH), 68.1, 68.57 (sp³-C), 159.65–111.13 (sp²-C). Масс-спектр (MALDI-MS), m/z : 2432.469 [$M^+ - NH_2^+ = CH_2^+$].

ЛИТЕРАТУРА:

1. Langa F. Fullerenes Principles and Applications. – Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 2007. 398 p.
2. Durdagi S., Supuran C.T., Strom T.A. In silico drug screening approach for the design of magic bullets: A successful example with anti-HIV fullerene derivatized amino acids // J. Chem. Inf. Model. 2009. V. 49. P. 1139–1143.
3. Rezayat S.M., Boushehri S.V.S., Salmanian B. The porphyrin–fullerene nanoparticles to promote the ATP overproduction in myocardium: ²⁵Mg²⁺-magnetic isotope effect // Eur. J. Med. Chem. 2009. V. 44. № 4. P. 1554–1569.

4. Kharisov B.I. Recent advances in the synthesis, characterization, and applications of fulleropyrrolidines // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2009. V. 48. P. 545–571.
5. D'Souza F., Chitta R., Ohkubo K. Corrole–fullerene dyads: Formation of long-lived charge-separated states in nonpolar solvents // *J. Am. Chem. Soc.* 2008. V. 130. P. 14263–14272.
6. Lee J.-C., Kim T.-Y., Kang S.H., Shim Y.K. Synthesis of covalently linked chlorin–fullerene dyads // *Bull. Korean Chem. Soc.* 2001. V. 22. № 3. P. 257–258.
7. Meijer M.D. Metal-chelating capacities attached to fullerenes // *Coord. Chem. Rev.* 2002. V. 230. P. 141–163.
8. Schuster D.I., Li K., Guldi D.M. Porphyrin–fullerene photosynthetic model systems with rotaxane and catenane architectures // *C. R. Chimie.* 2006. V. 9. P. 892–908.
9. Алексеев А.С., Ткаченко Н.В., Ефимов А.В., Лемметюйнен Х. Фотоиндуцированный направленный перенос электрона в многослойных пленках Ленгмюра–Блоджетт производных порфирина и фталоцианина // *Журн. физ. хим.* 2010. Т. 84. № 7. С. 1356–1367.
10. Rosen B.M., Wilson C.J., Wilson D.A. Dendron-mediated self-assembly, disassembly, and self-organization of complex systems. // *Chem. Rev.* 2009. V. 109. P. 6275–6540.
11. Lenoble J., Maringa N., Campidelli S. Liquid-crystalline fullerodendrimers which display columnar phases // *Org. Lett.* 2006. V. 8. P. 1851–1854.
12. Campidelli S., Milic D., Lenoble J. Liquid-crystalline bisadducts of [60]fullerene // *Tetrahedron.* 2006. V. 62. P. 2115–2122.
13. Li W.-S., Yohei Y., Takanori F., Akinori S., Shu S. Amphiphilic molecular design as a rational strategy for tailoring bicontinuous electron donor and acceptor arrays: Photoconductive liquid crystalline oligothiophene-C60 dyads // *J. Am. Chem. Soc.* 2008. V. 130. P. 8886–8887.
14. Nakanishi T., Shen Y., Wang J., Yagai S., Funahashi M., Kato T., Fernandes P., Mohwald H., Kurth D. G. Electron transport and electrochemistry of mesomorphic fullerenes with long-range ordered lamellae // *J. Am. Chem. Soc.* 2008. V. 130. P. 9236–9237.
15. Escosura A., Martinez-Diaz M.V., Barbera J., Torres T. Self-organization of phthalocyanine–[60]fullerene dyads in liquid crystals // *J. Org. Chem.* 2008. V. 73. P. 1475–1480.
16. Li Q. Self-organized organic semiconductors: From materials to device applications. – US: John Wiley and Sons, 2011. 320 p.
17. Ohta K., Yamaguchi N., Yamamoto I. Discotic liquid crystals of transition metal complex. Synthesis and mesomorphism of porphyrin derivatives substituted with two or four bulky groups // *J. Mater. Chem.* 1998. V. 8. P. 2637–2650.
18. Wei L., Tong-Shun S. Properties of *meso*-tetrakis(4-*n*-alkanoyloxyphenyl)porphyrin liquid crystal Co and Ni complexes // *Science in China.* 2007. V. 50. P. 488–493.
19. Брагина Н.А., Федулова И.Н., Новиков Н.В., Крутикова Е.С., Миронов А.Ф., Быкова В.В., Ананьева Г.А., Усольцева Н.В. Синтез и мезогенные свойства липофильных и амфифильных тетрафенил-порфиринов // *Macroheterocycles.* 2009. Т. 2. № 3-4. С. 228–236.
20. Sandanayaka A.S.D., Murakami T., Hasob T. Chiroselective assembly of a chiral porphyrin–fullerene dyad: Photoconductive nanofiber with a top-class ambipolar charge-carrier mobility // *J. Phys. Chem. C.* 2009. V. 113. P. 18369–18378.
21. Fedulova I.N., Bragina N.A., Novikov N.V., Ugol'nikova O.A., Mironov A.F. Synthesis of lipophilic tetraphenylporphyrins to design lipid–porphyrin ensembles // *Rus. J. Bioorg. Chem.* 2007. V. 33. № 6. P. 635–639.
22. Brockmann H.J., Bliesener K.M., Inhoffen H.H. Zur weiteren kenntis des chlorophylls und des hemins // *Liebigs Ann. Chem.* 1968. V. 718. P. 148–161.
23. Москальчук Т.В. Изучение реакции формилирования в ряду мезо-тетраарилзамещенных порфиринов и хлоринов: дис. ... канд. хим. наук. – М., 2004. 125 с.
24. Buchler J.V.W., Dreher C., Herget G. Vilsmeier-formylierung von metalloporphyrinen mit Co^{II}, Ni^{II}, Pd^{II}, Pt^{II}, Cu^{II}, Zn^{II}, Co^{III}, Cr^{III}, Mn^{III}, Fe^{III}, Al^{III}, Si^{IV} und Pt^{IV} in abhangigkeit vom zentralmetall // *Liebigs Ann. Chem.* 1988. V. 1988. № 1. P. 43–54.
25. Маравин Г.Б., Пономарев Г.В., Яшунский Д.В., Морлян Н.М. Способ получения 1-формил- $\alpha,\beta,\gamma,\delta$ -тетрафенилпорфирина: А.с. 891673 (СССР). Оpubл. 1981, Б.И. № 47. С. 109.
26. Maggini M., Scorrano G., Prato M. Addition of azomethine ylides to C60: Synthesis, characterization, and functionalization of fullerene pyrrolidines // *J. Am. Chem. Soc.* 1993. V. 115. P. 9798–9799.
27. Drovetskaya T., Reed C.A., Boyd P. A fullerene porphyrin conjugate // *Tetrahedron Lett.* 1995. V. 36. P. 7971–7974.
28. Ma B., Sun Y.-P. Fluorescence spectra and quantum yields of [60]fullerene and [70] fullerene under different solvent conditions. A quantitative examination using a near-infrared-sensitive emission spectrometer // *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* 1996. V. 2. P. 2157–2162.

ВЛИЯНИЕ ВНЕШНЕГО ПОДВОДА ВЕЩЕСТВА НА СОСТОЯНИЕ РАВНОВЕСНОЙ РЕАКЦИОННОЙ СИСТЕМЫ

Ю.А. Писаренко, профессор, О.О. Усольцева, аспирант,

* К.А. Кардона, профессор

кафедра Химии и технологии основного органического синтеза МИТХТ им. М.В. Ломоносова

* Departamento de Ingeniería Química. Universidad Nacional de Colombia, Manizales, Colombia

e-mail: pisarenko_yu@mail.ru

Проведен термодинамический анализ, позволивший установить характер влияния внешнего подвода вещества на степень протекания реакции и состав равновесной реакционной системы. Получены соотношения, позволяющие расчетным путем оценить данное влияние. Thermodynamic analysis allowing to establish the influence of external substance addition on the extent of reaction and on the composition of the equilibrium reaction system was carried out. Formulae allowing to estimate this influence were obtained.

Ключевые слова: термодинамический анализ, линейно-независимая реакция, реакционная равновесная система, подвод вещества, степень протекания реакции.

Key words: thermodynamic analysis, linearly independent reaction, equilibrium reaction system, substance addition, extent of reaction.

Химико-технологические системы (ХТС), представляющие крупномасштабные производства органических продуктов, характеризуются значительным количеством рецикловых потоков.

Последние порождены, с одной стороны, технологическими комплексами, реализующими специальные методы разделения (экстрактивная и азеотропная ректификация и т.п.), а с другой — чисто химическими причинами — незавершенностью химических взаимодействий в реакционной подсистеме ХТС.

В последнем случае возникает необходимость выделения реагентов из реакционной смеси с целью их повторного использования. Однако не всегда реагенты целесообразно выделять в чистом виде вследствие того, что данная операция может потребовать значительных, энергетических затрат. Зачастую достаточным оказывается выделение из реакционной смеси фракций, преимущественно содержащих реагенты, с последующим возвращением их в реакционный узел в виде рецикловых потоков.

В связи с этим актуальной является задача оценки влияния состава и количества рециркулирующих материальных потоков на глубину протекания химических взаимодействий. В свою очередь, глубина протекания реакции определяется её скоростью и временем пребывания реагентов в реакционной зоне. Оказывая воздействие на текущую скорость химического превращения, вследствие изменения состава реакционной смеси, рециркулирующие матери-

альные потоки, вместе с тем, влияют и на предельные конверсии, определяющие состояния химического равновесия.

Предметом настоящей работы является оценка характера воздействия внешнего обмена веществом, обусловленного наличием рецикловых потоков, на предельные возможности химического превращения, соответствующие химическому равновесию.

Необходимо отметить, что подобная задача впервые поставлена в работах [1, 2]. Однако их авторы ограничились рассмотрением единственной химической реакции и, кроме того, не рассматривали влияние дополнительного подвода вещества на состав равновесной реакционной смеси.

С целью решения данных вопросов, рассмотрим однофазную реакционную систему в условиях постоянного давления и температуры. Примем, что система находится в состоянии термодинамического, в том числе и химического, равновесия.

1. Равновесная система, в которой протекает единственная химическая реакция

1.1. Оценка влияния дополнительного подвода вещества на равновесную степень протекания химической реакции

Вначале рассмотрим однофазную реакционную систему при $T, P = \text{const}$, в которой протекает единственная реакция, стехиометрическое уравнение которой имеет вид:

$$\nu_1 R_1 + \dots + \nu_k R_k + \nu_{k+1} R_{k+1} + \dots + \nu_c R_c = 0. \quad (1)$$

Полагая, что система по своим свойствам близка к идеальной, выразим константу химического равновесия посредством соотношения:

$$K(T, P) = \prod_{j=1}^c x_j^{\nu_j}. \quad (2)$$

При этом концентрацию j -того компонента можно представить следующим образом:

$$n_j = n_j^0 + \nu_j \xi, \quad n = \sum_{j=1}^c [n_j^0 + \nu_j \xi] = \sum_{j=1}^c n_j^0 + \nu \xi, \quad x_j = \frac{n_j^0 + \nu_j \xi}{\sum_{j=1}^c n_j^0 + \nu \xi}. \quad (3)$$

В этом случае:

$$K(T, P) = \prod_{j=1}^c \left[\frac{n_j^0 + \nu_j \xi}{\sum_{j=1}^c n_j^0 + \nu \xi} \right]^{\nu_j} = \frac{\prod_{j=1}^c (n_j^0 + \nu_j \xi)^{\nu_j}}{\left[\sum_{j=1}^c n_j^0 + \nu \xi \right]^\nu}. \quad (4)$$

Выражение (4) дает возможность оценить влияние дополнительного подвода вещества k на равновесную степень протекания химической реакции. Итак, зафиксируем переменные T и P и рассмотрим взаимосвязь, существующую между изменениями числа молей веществ и

равновесной степени протекания реакции.

Рассмотрим переход реакционной системы из начального в близлежащее равновесное состояние с теми же T и P , обусловленный подводом в нее дополнительного количества веществ $\{\delta n_j^0\}$. Очевидно,

$$\begin{aligned} \delta K(T, P) = 0 &= \delta \left\{ \prod_{j=1}^c [n_j^0 + \nu_j \xi]^{\nu_j} \cdot \sum_{j=1}^c [n_j^0 + \nu \xi]^{-\nu} \right\} = \\ &= \delta \left\{ \underbrace{\prod_{j=1}^c [n_j^0 + \nu_j \xi]^{\nu_j}}_A \cdot \underbrace{\sum_{j=1}^c [n_j^0 + \nu \xi]^{-\nu}}_B + \underbrace{\prod_{j=1}^c [n_j^0 + \nu_j \xi]^{\nu_j}}_C \cdot \underbrace{\delta \left\{ \sum_{j=1}^c [n_j^0 + \nu \xi]^{-\nu} \right\}}_D \right\}, \end{aligned} \quad (5)$$

$$A = \delta \left\{ \prod_{j=1}^c [n_j^0 + \nu_j \xi]^{\nu_j} \right\} = \prod_{j=1}^c [n_j^0 + \nu_j \xi]^{\nu_j} \cdot \left[\left(\sum_{j=1}^c \frac{\nu_j^2}{n_j^0 + \nu_j \xi} \right) \delta \xi + \sum_{j=1}^c \frac{\nu_j}{n_j^0 + \nu_j \xi} \delta n_j^0 \right] = \quad (6)$$

$$= \prod_{j=1}^c n_j^{\nu_j} \cdot \left[\left(\sum_{j=1}^c \frac{\nu_j^2}{n_j} \right) \delta \xi + \sum_{j=1}^c \frac{\nu_j}{n_j} \delta n_j^0 \right],$$

$$A \cdot B = \delta \left\{ \prod_{j=1}^c [n_j^0 + \nu_j \xi]^{\nu_j} \right\} \cdot \sum_{j=1}^c [n_j^0 + \nu \xi]^{-\nu} = \frac{\prod_{j=1}^c n_j^{\nu_j}}{n^\nu} \cdot \left[\left(\sum_{j=1}^c \frac{\nu_j^2}{n_j} \right) \delta \xi + \sum_{j=1}^c \frac{\nu_j}{n_j} \delta n_j^0 \right]. \quad (7)$$

$$D = \delta \left\{ \sum_{j=1}^c [n_j^0 + \nu \xi]^{-\nu} \right\} = -\nu \left[\sum_{j=1}^c n_j^0 + \nu \xi \right]^{-(\nu+1)} \cdot \left(\sum_{j=1}^c \delta n_j^0 + \delta \nu \xi \right). \quad (8)$$

$$C \cdot D = \prod_{j=1}^c [n_j^0 + \nu_j \xi]^{\nu_j} \cdot \delta \left\{ \sum_{j=1}^c [n_j^0 + \nu \xi]^{-\nu} \right\} = \frac{\prod_{j=1}^c n_j^{\nu_j}}{n^\nu} \cdot \frac{\nu}{n} \cdot \left(\sum_{j=1}^c \delta n_j^0 + \delta \nu \xi \right). \quad (9)$$

$$A \cdot B + C \cdot D = \frac{\prod_{j=1}^c n_j^{\nu_j}}{n^\nu} \cdot \left\{ \left(\sum_{j=1}^c \frac{\nu_j^2}{n_j} \right) \delta \xi + \sum_{j=1}^c \frac{\nu_j}{n_j} \delta n_j^0 - \frac{\nu}{n} \cdot \sum_{j=1}^c \delta n_j^0 - \frac{\nu^2}{n} \delta \xi \right\} = 0. \quad (10)$$

Из выражения (10) следует, что при сохранении условия химического равновесия ($\delta K(T, P) = 0$) должно быть равно нулю выражение, находящееся в фигурных скобках. Преобразуем его к виду:

$$\left[\sum_{j=1}^c \frac{\nu_j^2}{n_j} - \frac{\nu^2}{n} \right] \delta \xi = \sum_{j=1}^c \left[\frac{\nu}{n} - \frac{\nu_j}{n_j} \right] \delta n_j^0. \quad (11)$$

Если за счет внешнего обмена меняется только количество молей вещества k , тогда из (11) следует:

$$\left[\sum_{j=1}^c \frac{\nu_j^2}{n_j} - \frac{\nu^2}{n} \right] \delta \xi = \left[\frac{\nu}{n} - \frac{\nu_k}{n_k} \right] \delta n_k^0. \quad (12)$$

Умножим обе части выражения на общее количество молей n :

$$\left[\sum_{j=1}^c \frac{\nu_j^2}{x_j} - \nu^2 \right] \delta \xi = \left[\nu - \frac{\nu_k}{x_k} \right] \delta n_k^0, \quad (13)$$

при этом получим:

$$\frac{\delta \xi}{\delta n_k^0} = \frac{\nu - \frac{\nu_k}{x_k}}{\sum_{j=1}^c \frac{\nu_j^2}{x_j} - \nu^2} = - \frac{\nu - \frac{\nu_k}{x_k}}{\nu^2 - \sum_{j=1}^c \frac{\nu_j^2}{x_j}}. \quad (14)$$

Из (12) также вытекает соотношение:

$$\frac{\delta \xi}{\delta n_k^0} = \frac{\frac{\nu_k}{n_k} - \frac{\nu}{n}}{\frac{\nu^2}{n} - \sum_j \frac{\nu_j^2}{n_j}}. \quad (15)$$

В работах [1,2] установлено, что влияние дополнительного подвода вещества на равновесную степень протекания химической реакции выражается соотношением:

$$\frac{\delta \xi}{\delta n_k^0} = \frac{RT}{a_{T,P}} \cdot \left(\frac{\nu_k}{n_k} - \frac{\nu}{n} \right). \quad (16)$$

Покажем, что полученное нами выражение (15) соответствует выражению, полученному ранее авторами работы [1, 2].

Изменение химического сродства в зависимости от степени протекания химической реакции можно представить в следующем виде:

$$a_{T,P} = \left(\frac{\partial A}{\partial \xi} \right)_{T,P} = - \left(\frac{\partial^2 G}{\partial \xi^2} \right)_{T,P}. \quad (17)$$

С учетом идеальности системы, запишем химический потенциал:

$$\mu_j = (\mu_j)_{T,P} + RT \cdot \ln x_j. \quad (18)$$

Из соотношений (3) и (18) следует выражение для энергии Гиббса системы:

$$\begin{aligned} G &= \sum_j n_j \mu_j = \sum_j (n_j^0 + \nu_j \xi) \cdot \left[(\mu_j^0)_{T,P} + RT \ln \frac{n_j^0 + \nu_j \xi}{n^0 + \nu \xi} \right] = \\ &= \sum_j (\mu_j^0)_{T,P} \cdot (n_j^0 + \nu_j \xi) + RT \sum_j (n_j^0 + \nu_j \xi) \cdot \ln \frac{n_j^0 + \nu_j \xi}{n^0 + \nu \xi}. \end{aligned} \quad (19)$$

Далее возьмем частные производные $\partial G / \partial \xi$ и $\partial^2 G / \partial \xi^2$ (при взятии производной второго порядка слагаемое $\sum_j (\mu_j^0)_{T,P} (n_j^0 + \nu_j \xi)$ не учитывается):

$$\frac{\partial G}{\partial \xi} = \sum_j \left[(\mu_j^0)_{T,P} (n_j^0 + \nu_j \xi)' + (\mu_j^0)'_{T,P} (n_j^0 + \nu_j \xi) \right] +$$

$$+ RT \cdot \sum_j \left[(n_j^0 + \nu_j \xi)' \cdot \ln \frac{n_j^0 + \nu_j \xi}{n^0 + \nu \xi} + (n_j^0 + \nu_j \xi) \cdot \left(\ln \frac{n_j^0 + \nu_j \xi}{n^0 + \nu \xi} \right)' \right] = \quad (20)$$

$$= \sum_j \left[\nu_j (\mu_j^0)_{T,P} \right] + RT \cdot \sum_j \left[\nu_j \cdot \ln \frac{n_j^0 + \nu_j \xi}{n^0 + \nu \xi} + (n_j^0 + \nu_j \xi) \cdot \left(\ln \frac{n_j^0 + \nu_j \xi}{n^0 + \nu \xi} \right)' \right],$$

$$\left(\ln \frac{n_j^0 + \nu_j \xi}{n^0 + \nu \xi} \right)' = \frac{n^0 + \nu \xi}{n_j^0 + \nu_j \xi} \cdot \frac{\nu_j (n^0 + \nu \xi) - \nu (n_j^0 + \nu_j \xi)}{(n^0 + \nu \xi)^2} = \frac{\nu_j}{n_j^0 + \nu_j \xi} - \frac{\nu}{n^0 + \nu \xi} \quad (21)$$

Тогда:

$$\frac{\partial G}{\partial \xi} = \sum_j \left[\nu_j (\mu_j^0)_{T,P} \right] + RT \cdot \sum_j \left[\nu_j \cdot \ln \frac{n_j^0 + \nu_j \xi}{n^0 + \nu \xi} + (n_j^0 + \nu_j \xi) \cdot \left[\frac{\nu_j}{n_j^0 + \nu_j \xi} - \frac{\nu}{n^0 + \nu \xi} \right] \right], \quad (22)$$

$$\frac{\partial^2 G}{\partial \xi^2} = RT \sum_j \left[\nu_j \cdot \left[\frac{\nu_j}{n_j} - \frac{\nu}{n} \right] + \nu_j \cdot \left[\frac{\nu_j}{n_j} - \frac{\nu}{n} \right] + n_j \cdot \left[-\frac{\nu_j^2}{n_j^2} + \frac{\nu^2}{n^2} \right] \right] =$$

$$\quad (23)$$

$$= RT \left[\sum_j \frac{\nu_j^2}{n_j} - \frac{\nu^2}{n} \right],$$

$$a_{T,P} = - \left(\frac{\partial^2 G}{\partial \xi^2} \right)_{T,P} = RT \left[\sum_j \frac{\nu_j^2}{n_j} - \frac{\nu^2}{n} \right]. \quad (24)$$

Как видим, из (15) и (24) вытекает выражение (16), полученное авторами [1, 2].

Поскольку в условиях устойчивого равновесия знак знаменателя уравнения (15) отрицателен, то для всего выражения знакоопределяющим является числитель, и тогда при анализе влияния дополнительного подвода k -го вещества в равновесную реакционную систему следует рассматривать два случая:

а) Если $\nu = 0$, то знак дроби в правой части выражения (15) определен – он противоположен знаку стехиометрического коэффициента ν_k . Таким образом, в этом случае добавление в реакционную систему реагентов приводит к увеличению равновесной степени протекания химической реакции, добавление же продуктов снижает её.

б) Если же $\nu \neq 0$, то возникают дополнительные возможности:

- в том случае, когда ν и ν_k имеют противоположные знаки, состав смеси не оказывает влияния на качественный характер зависимости равновесной степени протекания реакции от подвода вещества k ;

- если же знаки ν и ν_k одинаковы, то становятся возможными следующие варианты:

- если $\frac{\nu_k}{\nu} > 1$, знак числителя не зависит от x_k , т. е. от состава;

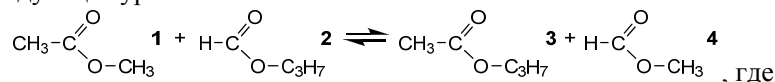
- если $\frac{\nu_k}{\nu} < 1$, то в этом случае характер влияния дополнительного подвода вещества k на равновесную степень протекания реакции зависит от состава (в данном случае x_k): для концентрации $x_k > \frac{\nu_k}{\nu}$ и $x_k < \frac{\nu_k}{\nu}$ влияние дополнительного подвода вещества будет разнохарактерным [2].

Пример. В качестве примера целесообразно взять процесс, поведение реакционной системы в котором практически идеально, например, перэтерификацию метилацетата пропилформиатом.

* Для анализа указанных возможностей удобно числитель в выражении (13) преобразовать к виду:

$$\nu - \frac{\nu_k}{x_k} = \frac{\nu}{x_k} \left[x_k - \frac{\nu_k}{\nu} \right]$$

Константа равновесия данной реакции равна единице и с температурой не изменяется. Данной реакции отвечает следующее уравнение:



$$\nu_{MA} = \nu_{\Pi\Phi} = -1, \nu_{\Pi A} = \nu_{M\Phi} = 1 \text{ и } \nu = 0.$$

Уравнение (14) примет вид:

$$\frac{\delta \xi}{\delta n_k^0} = \frac{\nu - \frac{\nu_k}{x_k}}{\sum_{j=1}^c \frac{\nu_j^2}{x_j} - \nu^2} = - \frac{\nu - \frac{\nu_k}{x_k}}{\nu^2 - \sum_{j=1}^c \frac{\nu_j^2}{x_j}}, \quad \frac{\delta \xi}{\delta n_1^0} = - \frac{0 - \frac{-1}{x_1}}{0^2 - \left(\frac{(-1)^2}{x_1} + \frac{(-1)^2}{x_2} + \frac{(1)^2}{x_3} + \frac{(1)^2}{x_4} \right)} = - \frac{\frac{1}{x_1}}{\left(\frac{1}{x_1} + \frac{1}{x_2} + \frac{1}{x_3} + \frac{1}{x_4} \right)}.$$

Для начального равновесного состава смеси (нумерация концентраций отвечает порядку веществ в реакции) $x^0 = (0.2244; 0.2770; 0.2493; 0.2493)$ м.д., получаем:

$$\frac{\delta \xi}{\delta n_1^0} = \frac{\frac{1}{0.2244}}{\left(\frac{1}{0.2244} + \frac{1}{0.2770} + \frac{1}{0.2493} + \frac{1}{0.2493} \right)} = 0.2769.$$

Так как величина $\frac{\delta \xi}{\delta n_1^0} > 0$, дополнительный подвод *метилацетата* в систему увеличивает равновесную степень протекания химической реакции.

Проверим полученный результат. Для данной реакции константа равновесия равняется единице.

Для начального равновесного состава смеси $x_{eq}^0 = (0.2244; 0.2770; 0.2493; 0.2493)$ м.д. равновесная степень протекания реакции $\xi = 0.47$. Увеличив x_1^0 на 0.1 моль, систему приведем к равновесному

составу смеси: $x_{eq} = [0.2500; 0.2500; 0.2500; 0.2500]$. Таким образом, равновесная степень конверсии $\xi = 0.50$. Данные результаты подтверждают, что дополнительный подвод в систему *метилацетата* увеличивает равновесную степень протекания химической реакции.

1.2. Оценка влияния дополнительного подвода вещества на состав равновесной реакционной системы

Согласно формуле (3), концентрацию k -го компонента можно выразить в следующем виде:

$$x_k = \frac{n_k^0 + \nu_k \xi}{n^0 + \nu \xi}. \quad (26)$$

Знаменатель правой части соотношения (26) представляет собой общее количество вещества, присутствующее в системе в текущий момент времени:

$$n^0 + \nu \xi = \sum_j n_j^0 + \nu \xi. \quad (27)$$

Из соотношений (26) и (27) следует:

$$x_k = x_k(n_1^0, \dots, n_c^0; \xi). \quad (28)$$

В этом случае вариация k -того компонента при переходе системы в близлежащее равновесное состояние выражается в следующем виде:

$$\delta x_k = \sum_j \frac{\partial x_k}{\partial n_j^0} \cdot \delta n_j^0 + \frac{\partial x_k}{\partial \xi} \cdot \delta \xi. \quad (29)$$

Пусть к системе подводится только вещество с номером l , т.е. $\forall \delta n_{j \neq l}^0 = 0, \delta n_l^0 \neq 0$. Оценим влияние такого подвода на равновесный состав системы.

$$\delta x_k = \frac{\partial x_k}{\partial n_l^0} \cdot \delta n_l^0 + \frac{\partial x_k}{\partial \xi} \cdot \delta \xi \quad \text{или} \quad \frac{\delta x_k}{\delta n_l^0} = \frac{\partial x_k}{\partial n_l^0} + \frac{\partial x_k}{\partial \xi} \cdot \frac{\delta \xi}{\delta n_l^0}. \quad (30)$$

I
 II

Последовательно вычислим частные производные двух слагаемых в правой части выражения (30).

$$I. \frac{\partial x_k}{\partial n_l^0} = \frac{\partial}{\partial n_l^0} \left[\frac{n_k^0 + \nu_k \xi}{\sum_j n_j^0 + \nu \xi} \right] = \frac{(n_k^0 + \nu_k \xi)' \cdot (n^0 + \nu \xi) - (n^0 + \nu \xi)' \cdot (n_k^0 + \nu_k \xi)}{(n_k^0 + \nu_k \xi)^2} =$$

$$= \frac{\delta_{k_l} \cdot (n^0 + \nu \xi) - (n_k^0 + \nu_k \xi)}{(n_k^0 + \nu_k \xi)^2} = \frac{\delta_{k_l} \cdot n - n_k}{n^2} = \frac{1}{n} \cdot (\delta_{k_l} - x_k),$$

$$II. \frac{\partial x_k}{\partial \xi} = \frac{\partial}{\partial \xi} \left[\frac{n_k^0 + \nu_k \xi}{\sum_j n_j^0 + \nu \xi} \right] = \frac{(n_k^0 + \nu_k \xi)' \cdot (n^0 + \nu \xi) - (n^0 + \nu \xi)' \cdot (n_k^0 + \nu_k \xi)}{(n_k^0 + \nu_k \xi)^2} =$$

$$= \frac{\nu_k \cdot (n^0 + \nu \xi) - \nu \cdot (n_k^0 + \nu_k \xi)}{(n_k^0 + \nu_k \xi)^2} = \frac{\nu_k \cdot n - \nu \cdot n_k}{n^2} = \frac{1}{n} \cdot (\nu_k - \nu \cdot x_k).$$

Подставляя (31) и (32) в (30), получим:

$$\frac{\delta x_k}{\delta n_l^0} = \frac{1}{n} \left[(\delta_{k_l} - x_k) + (\nu_k - \nu \cdot x_k) \frac{\delta \xi}{\delta n_l^0} \right]. \quad (33)$$

Ранее (см. (14)) было установлено:

$$\frac{\delta \xi}{\delta n_l^0} = \frac{1}{x_l} \cdot \frac{\nu x_l - \nu_l}{\sum_j \frac{\nu_j^2}{x_j} - \nu^2} = \frac{1}{x_l} \cdot \frac{\nu_l - \nu \cdot x_l}{\nu^2 - \sum_j \frac{\nu_j^2}{x_j}}. \quad (34)$$

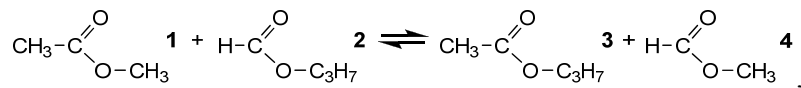
Подставляя (34) в (33), получим:

$$\frac{\delta x_k}{\delta n_l^0} = \frac{1}{n} \left[(\delta_{k_l} - x_k) + \frac{1}{x_l} \cdot \frac{(\nu_k - \nu \cdot x_k) \cdot (\nu_l - \nu \cdot x_l)}{\nu^2 - \sum_j \frac{\nu_j^2}{x_j}} \right]. \quad (35)$$

Полученное при этом выражение позволяет оценить влияние дополнительного подвода вещества 1 на состав реакционной смеси. Как видно из (35), данное влияние обусловлено сте-

хиометрией и текущим равновесным составом.

Пример. В качестве примера опять же возьмем процесс перэтерификации метилацетата пропилформиатом:



где $\nu_{MA} = \nu_{PF} = -1$, $\nu_{PA} = \nu_{MF} = 1$ и $\nu = 0$.

Уравнение (35) примет вид:

$$\frac{\delta x_3}{\delta n_1^0} = \frac{1}{n} \left[-x_3 + \frac{1}{x_1} \cdot \frac{(1-0 \cdot x_3) \cdot (-1-0 \cdot x_1)}{0 - \left(\frac{1}{x_1} + \frac{1}{x_2} + \frac{1}{x_3} + \frac{1}{x_4} \right)} \right] = \frac{1}{n} \left[-x_3 + \frac{1}{x_1 \cdot \left(\frac{1}{x_1} + \frac{1}{x_2} + \frac{1}{x_3} + \frac{1}{x_4} \right)} \right].$$

Для начального равновесного состава смеси (нумерация концентраций отвечает порядку веществ в реакции) $x^0 = (0.2244; 0.2770; 0.2493; 0.2493)$ м.д., получаем:

$$\frac{\delta x_3}{\delta n_1^0} = \frac{1}{1.9} \left[-0.2493 + \frac{1}{0.2244 \cdot \left(\frac{1}{0.2244} + \frac{1}{0.2770} + \frac{1}{0.2493} + \frac{1}{0.2493} \right)} \right] = 2.63 \cdot 10^{-03}.$$

Таким образом, дополнительный подвод метилацетата в систему увеличивает концентрацию пропилацетата.

Проверим полученный результат. Для начального равновесного состава смеси $x_{eq}^0 = (0.2244; 0.2770; 0.2493; 0.2493)$ м.д. равновесная концентрация пропилацетата $x_3 = 0.2493$ м.д. Увеличив x_1^0 на 0.1 моль, систему приведем к равновесному составу смеси: $x_{eq} = [0.2500; 0.2500; 0.2500; 0.2500]$. Таким образом, равновесная концентрация пропилацетата $x_3 = 0.2500$ м.д. Данные результаты подтверждают, что дополнительный подвод в систему метилацетата увеличивает концентрацию пропилацетата.

цию пропилацетата.

1.3. Оценка влияния дополнительного подвода материального потока определенного состава x^0 на равновесную степень протекания химической реакции и на состав равновесной реакционной системы

Рассмотрим случай, когда к системе, находящейся в состоянии химического равновесия, подводят δn молей смеси состава $x_1^0, x_2^0, \dots, x_c^0$.

При этом количество молей веществ, поступающих в систему, составит:

$$\delta n_j^0 = x_j^0 \cdot \delta n^0, \quad j = 1, \dots, c. \quad (36)$$

Оценим влияние дополнительного подвода вещества на равновесную степень протекания химической реакции ξ . Подставив уравнение (36) в уравнение (11), получим:

$$\left[\sum_{j=1}^c \frac{v_j^2}{n_j} - \frac{v^2}{n} \right] \delta \xi = \sum_{j=1}^c \left[\frac{v}{n} - \frac{v_j}{n_j} \right] \cdot x_j^0 \delta n^0. \quad (37)$$

Таким образом, если $v \neq 0$:

$$\frac{\delta \xi}{\delta n^0} = \frac{\sum_{j=1}^c \left(\frac{v}{n} - \frac{v_j}{n_j} \right) \cdot x_j^0}{\sum_{j=1}^c \frac{v_j^2}{n_j} - \frac{v^2}{n}} = \frac{\sum_{j=1}^c \frac{v}{n_j} \cdot \left(\frac{n_j}{n} - \frac{v_j}{v} \right) \cdot x_j^0}{\sum_{j=1}^c \frac{v_j^2}{n_j} \cdot \left(\frac{v_j^2}{v^2} - \frac{n_j}{n} \right)} = \frac{\sum_{j=1}^c \frac{v}{n_j} \cdot \left(x_j - \frac{v_j}{v} \right) \cdot x_j^0}{\sum_{j=1}^c \frac{v_j^2}{n_j} \cdot \left(\frac{v_j^2}{v^2} - x_j \right)}. \quad (38)$$

Если же $v = 0$, то $\frac{\delta \xi}{\delta n^0} = 0$.

Оценим влияние дополнительного подвода вещества на состав равновесной системы. Для этого воспользуемся уравнением (29) и уравнением (36).

$$\delta x_k = \sum_j \frac{\partial x_k}{\partial n_j^0} x_j^0 \delta n^0 + \frac{\partial x_k}{\partial \xi} \cdot \delta \xi. \quad (39)$$

Подставим в данное уравнение выражения для производных, полученное нами ранее, см. уравнения (31) и (32):

$$\begin{aligned} \delta x_k &= \frac{1}{n} \left[\sum_j \frac{\delta_{kj} \cdot n - n_k}{n} x_j^0 \delta n^0 + (v_k - vx_k) \delta \xi \right] = \frac{1}{n} \left[\sum_j (\delta_{kj} - x_k) x_j^0 \delta n^0 + (v_k - vx_k) \delta \xi \right] = \\ &= \frac{1}{n} \left[\sum_j \delta_{kj} x_j^0 \delta n^0 - x_k \left(\sum_j x_j^0 \right) \delta n^0 + (v_k - vx_k) \delta \xi \right] = \frac{1}{n} [x_k^0 \delta n^0 - x_k \delta n^0 + (v_k - vx_k) \delta \xi] = \\ &= \frac{1}{n} [(x_k^0 - x_k) \delta n^0 + (v_k - vx_k) \delta \xi] \end{aligned} \quad (40)$$

Разделив обе части последнего уравнения на δn^0 , получим:

$$\frac{\delta x_k}{\delta n^0} = \frac{1}{n} \left[(x_k^0 - x_k) + (v_k - vx_k) \frac{\delta \xi}{\delta n^0} \right] = \frac{1}{n} \left[(x_k^0 - x_k) + (v_k - vx_k) \cdot \frac{\sum_{j=1}^c \frac{v_j}{n_j} \cdot \left(x_j - \frac{v_j}{v} \right) \cdot x_j^0}{\sum_{j=1}^c \frac{v_j^2}{n_j} \cdot \left(\frac{v_j^2}{v^2} - x_j \right)} \right]. \quad (41)$$

Рассмотрим отдельно случай, когда подвод дополнительного количества вещества не влияет на равновесный состав, т. е. $\frac{\delta x_k}{\delta n^0} = 0, \forall k$.

Покажем, что при этом состав x^0 расположен на многообразии химического взаимодействия, проходящем через точку x .

В самом деле, из равенства нулю $\frac{\delta x_k}{\delta n^0}$ следует равенство нулю выражения в квадратных скобках уравнения (41):

$$(x_k^0 - x_k) + \lambda \cdot (v_k - vx_k) = 0, \text{ где: } \lambda = \frac{\sum_{j=1}^c \frac{v_j}{n_j} \cdot \left(x_j - \frac{v_j}{v} \right) \cdot x_j^0}{\sum_{j=1}^c \frac{v_j^2}{n_j} \cdot \left(\frac{v_j^2}{v^2} - x_j \right)}. \quad (42)$$

Из уравнения (42), в свою очередь, вытекает соотношение:

$$\frac{v_k - vx_k}{x_k^0 - x_k} = \text{const}, \forall k = \overline{1, c}. \quad (43)$$

Следовательно, векторы $\bar{v} - vx$ и $\bar{x}^0 - \bar{x}$ коллинеарны.

В то же самое время вектор $\bar{v} - vx$ представляет собой направляющий вектор стехиометрической прямой отрезок которой, располо-

женный в концентрационном симплексе, называется линией химического взаимодействия [3].

Известно, что состав реакционной смеси, при протекании химической реакции в закрытой системе, определяется соотношением [3]:

$$\bar{x} = \frac{F\bar{x}^0 + \bar{v}\xi}{F + v\xi} \Rightarrow \frac{\bar{x}^0 + \bar{v}\xi'}{1 + v\xi'} \Rightarrow \bar{x} \cdot (1 + v\xi') = \bar{x}^0 + \bar{v}\xi' \Rightarrow \bar{x} + \bar{x}v\xi' = \bar{x}^0 + \bar{v}\xi' \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \bar{x}^0 - \bar{x} = \bar{x}v\xi' - \bar{v}\xi' = \xi' \cdot (\bar{x}v - \bar{v}),$$

то есть, $\bar{x}^0 - \bar{x} = \bar{x}v\xi' - \bar{v}\xi'$ и $\bar{x}v - \bar{v}$ есть на самом деле направляющий вектор линии химического взаимодействия.

Таким образом, показано, что дополнительный материальный поток не оказывает влияния на химически равновесный состав в том случае, когда его состав расположен на многообразии химического взаимодействия, в данном случае на линии химического взаимодействия.

2. Равновесная система, в которой протекает m линейно-независимых реакций

2.1. Оценка влияния дополнительного подвода вещества в равновесную систему с m линейно-независимыми реакциями на равновесную степень их протекания

Рассмотрим однофазную реакционную систему при $T, P = \text{const}$, в которой протекает

m линейно-независимых реакций, стехиометрические уравнения которых имеют вид:

$$\begin{aligned} v_{11}R_1 + \dots + v_{c1}R_c &= 0, \\ v_{12}R_1 + \dots + v_{c2}R_c &= 0, \\ &\dots \\ v_{1m}R_1 + \dots + v_{cm}R_c &= 0. \end{aligned} \quad (44)$$

Изменение количества молей веществ в системе представляется:

- покомпонентным:

$$n_j = n_j^0 + \sum_{\rho=1}^m v_{j\rho} \xi_{\rho}, \quad j = \overline{1, c}; \quad (45)$$

- и общим материальным балансом:

$$n = n^0 + \sum_{\rho=1}^m v_{\rho} \xi_{\rho} \quad (46)$$

Исходя из уравнений (52) и (53), концентрации веществ в данном случае можно записать в виде:

$$x_j = \frac{n_j^0 + \sum_{\rho=1}^m \nu_{j\rho} \xi_\rho}{\sum_{k=1}^c n_k^0 + \sum_{\rho=1}^m \nu_\rho \xi_\rho}, \text{ где } j = \overline{1, c}. \quad (47)$$

Условиям химического равновесия для каждой из реакций соответствуют равенства:

$$K_\rho(T, P) = \sum_{j=1}^c x_j^{\nu_{j\rho}}, \text{ где } \rho = \overline{1, m}. \quad (48)$$

Учитывая выражение для концентраций (54), перепишем выражение (48) в виде:

$$K_\rho(T, P) = \left\{ \prod_{j=1}^c \left[n_j^0 + \sum_{k=1}^m \nu_{jk} \xi_k \right]^{\nu_{j\rho}} \right\} \cdot \left[\sum_{i=1}^c n_i^0 + \sum_{k=1}^m \nu_k \xi_k \right]^{-\nu_\rho}. \quad (49)$$

Уравнение (49) дает возможность оценить влияние дополнительного подвода вещества k на равновесные степени протекания химических реакций.

Зафиксировав температуру и давление, установим взаимосвязь между изменениями количества молей вещества и изменениями степени протекания реакций.

$$\begin{aligned} \delta K_\rho(T, P) &= \delta \left\{ \left[\prod_{j=1}^c \left(n_j^0 + \sum_{k=1}^m \nu_{jk} \xi_k \right)^{\nu_{j\rho}} \right] \cdot \left(\sum_{i=1}^c n_i^0 + \sum_{k=1}^m \nu_k \xi_k \right)^{-\nu_\rho} \right\} = \\ &= \delta \left[\underbrace{\prod_{j=1}^c \left(n_j^0 + \sum_{k=1}^m \nu_{jk} \xi_k \right)^{\nu_{j\rho}}}_A \cdot \underbrace{\left(\sum_{i=1}^c n_i^0 + \sum_{k=1}^m \nu_k \xi_k \right)^{-\nu_\rho}}_B + \underbrace{\prod_{j=1}^c \left(n_j^0 + \sum_{k=1}^m \nu_{jk} \xi_k \right)^{\nu_{j\rho}}}_C \cdot \underbrace{\delta \left[\left(\sum_{i=1}^c n_i^0 + \sum_{k=1}^m \nu_k \xi_k \right)^{-\nu_\rho} \right]}_D \right] \quad (50) \end{aligned}$$

Вычислим поэтапно компоненты A , B , C и D равенства (50):

$$A = \delta \left[\prod_{j=1}^c \left(n_j^0 + \sum_{k=1}^m \nu_{jk} \xi_k \right)^{\nu_{j\rho}} \right] = \prod_{j=1}^c n_j^{\nu_{j\rho}} \left[\sum_{j=1}^c \frac{\nu_{j\rho}}{n_j} \delta n_j^0 + \sum_{k=1}^m \left(\sum_{j=1}^c \frac{\nu_{j\rho} \nu_{jk}}{n_j} \right) \delta \xi_k \right];$$

$$A \cdot B = \frac{\prod_{j=1}^c n_j^{\nu_{j\rho}}}{n^{\nu_\rho}} \cdot \left[\sum_{j=1}^c \frac{\nu_{j\rho}}{n_j} \cdot \delta n_j^0 + \sum_{k=1}^m \left(\sum_{j=1}^c \frac{\nu_{j\rho} \cdot \nu_{jk}}{n_j} \right) \delta \xi_k \right],$$

$$D = \delta \left[\left(\sum_{i=1}^c n_i^0 + \sum_{k=1}^m \nu_k \xi_k \right)^{-\nu_\rho} \right] = -\nu_\rho \cdot n^{-(\nu_\rho+1)} \cdot \left(\sum_{j=1}^c \delta n_j^0 + \sum_{k=1}^m \nu_k \delta \xi_k \right),$$

$$C \cdot D = -\nu_\rho \cdot n^{-(\nu_\rho+1)} \cdot \left(\sum_{j=1}^c \delta n_j^0 + \sum_{k=1}^m \nu_k \delta \xi_k \right) \cdot \prod_{j=1}^c n_j^{\nu_{j\rho}} = -\frac{\prod_{j=1}^c n_j^{\nu_{j\rho}}}{n^{\nu_\rho}} \cdot \frac{\nu_\rho}{n} \cdot \left(\sum_{j=1}^c \delta n_j^0 + \sum_{k=1}^m \nu_k \delta \xi_k \right),$$

$$A \cdot B + C \cdot D = \frac{\prod_{j=1}^c n_j^{\nu_{j\rho}}}{n^{\nu_\rho}} \cdot \left[\sum_{k=1}^m \left(\sum_{j=1}^c \frac{\nu_{j\rho} \cdot \nu_{jk}}{n_j} \right) \delta \xi_k + \sum_{j=1}^c \frac{\nu_{j\rho}}{n_j} \cdot \delta n_j^0 - \frac{\nu_\rho}{n} \cdot \sum_{j=1}^c \delta n_j^0 - \frac{\nu_\rho}{n} \cdot \sum_{k=1}^m \nu_k \delta \xi_k \right] = 0.$$

Если в процессе подвода вещества к системе давление и температура поддерживаются постоянными: $\delta K_\rho(T, P) = 0, \forall \rho = \overline{1, m}$. Поэтому из последнего равенства имеем:

$$\sum_{k=1}^m \left(\sum_{j=1}^c \frac{\nu_{j\rho} \cdot \nu_{jk}}{n_j} - \frac{\nu_\rho}{n} \cdot \nu_k \right) \delta \xi_k = \sum_{j=1}^c \left(\frac{\nu_\rho}{n} - \frac{\nu_{j\rho}}{n_j} \right) \cdot \delta n_j^0, \text{ где: } \rho = \overline{1, m}. \quad (51)$$

Умножим обе части данного равенства на n , при этом получим:

$$\sum_{k=1}^m \left(\sum_{j=1}^c \frac{\nu_{j\rho} \cdot \nu_{jk}}{x_j} - \nu_\rho \cdot \nu_k \right) \delta \xi_k = \sum_{j=1}^c \left(\nu_\rho - \frac{\nu_{j\rho}}{x_j} \right) \cdot \delta n_j^0, \text{ где: } \rho = \overline{1, m}. \quad (52)$$

Перепишем соотношения (52) в матричном и векторном виде:

$$A \cdot \overline{\delta \xi} = B \cdot \overline{\delta n}^0, \quad (53)$$

$$\begin{pmatrix} a_{11} & a_{21} & \cdots & a_{m1} \\ a_{12} & a_{22} & \cdots & a_{m2} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ a_{1m} & a_{2m} & \cdots & a_{mm} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \delta \xi_1 \\ \delta \xi_2 \\ \cdots \\ \delta \xi_m \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} b_{11} & b_{21} & \cdots & b_{c1} \\ b_{12} & b_{22} & \cdots & b_{c2} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ b_{1m} & b_{2m} & \cdots & b_{cm} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \delta n_1^0 \\ \delta n_2^0 \\ \cdots \\ \delta n_c^0 \end{pmatrix}. \quad (54)$$

Элементы матриц A и B представляются следующими соотношениями:

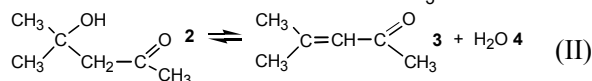
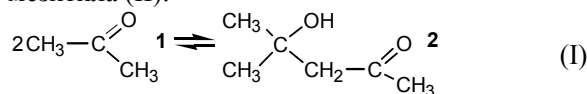
$$a_{\rho k} = \sum_{j=1}^c \frac{v_{j\rho} \cdot v_{jk}}{x_j} - v_{\rho} \cdot v_k, \quad b_{j\rho} = v_{\rho} - \frac{v_{j\rho}}{x_j}, \quad j = \overline{1, c}, \quad \rho = \overline{1, m}. \quad (55)$$

Полагая определитель матрицы A отличным от нуля, из (61) имеем:

$$\overline{\delta \xi} = A^{-1} \cdot B \cdot \overline{\delta n}^0. \quad (56)$$

Полученное соотношение (56) позволяет оценить влияние дополнительного подвода вещества в равновесную реакционную систему на степени протекания в ней химических реакций.

В качестве примера возьмем неидеальную систему, образующуюся при разложении диацетонического спирта. Система диацетонический спирт - окись мезитила-вода существенно неидеальна (азеотропия + расслаивание). В системе происходит превращение ацетона в диацетонический спирт (I), который затем превращается в окись мезитила (II):



Зависимость констант равновесия от температуры, выражали в виде:

$$\ln(K_i) = \frac{\Delta S_i}{R} - \frac{\Delta H_i}{TR}, \quad (57)$$

где ΔS_i , ΔH_i – энтропия и энтальпия реакции i , а R – универсальная газовая постоянная. В расчете использовались значения параметров [4] уравнения (57), представленные в табл. 1.

Таблица 1. Параметры уравнения для расчета константы равновесия

Реакция	ΔS , Дж/(моль·К)	ΔH , Дж/моль
I	-135.909	-33960.2
II	59.446	24897.1

Запишем элементы матриц A и B (55):

$$\begin{aligned} a_{11} &= \frac{v_{11} \cdot v_{11}}{x_1} + \frac{v_{21} \cdot v_{21}}{x_2} + \frac{v_{31} \cdot v_{31}}{x_3} + \frac{v_{41} \cdot v_{41}}{x_4} - v_1 \cdot v_1 = \\ &= \frac{-2 \cdot (-2)}{x_1} + \frac{1 \cdot 1}{x_2} + \frac{0 \cdot 0}{x_3} + \frac{0 \cdot 0}{x_4} - (-1) \cdot (-1) = \frac{4}{x_1} + \frac{1}{x_2} - 1, \\ a_{21} &= \frac{v_{12} \cdot v_{11}}{x_1} + \frac{v_{22} \cdot v_{21}}{x_2} + \frac{v_{32} \cdot v_{31}}{x_3} + \frac{v_{42} \cdot v_{41}}{x_4} - v_2 \cdot v_1 = \\ &= \frac{0 \cdot (-2)}{x_1} + \frac{-1 \cdot 1}{x_2} + \frac{1 \cdot 0}{x_3} + \frac{1 \cdot 0}{x_4} - 1 \cdot (-1) = -\frac{1}{x_2} + 1, \\ a_{12} &= \frac{v_{11} \cdot v_{12}}{x_1} + \frac{v_{21} \cdot v_{22}}{x_2} + \frac{v_{31} \cdot v_{32}}{x_3} + \frac{v_{41} \cdot v_{42}}{x_4} - v_1 \cdot v_2 = \\ &= \frac{(-2) \cdot 0}{x_1} + \frac{1 \cdot (-1)}{x_2} + \frac{0 \cdot 1}{x_3} + \frac{0 \cdot 1}{x_4} - (-1) \cdot 1 = -\frac{1}{x_2} + 1, \\ a_{22} &= \frac{v_{12} \cdot v_{12}}{x_1} + \frac{v_{22} \cdot v_{22}}{x_2} + \frac{v_{32} \cdot v_{32}}{x_3} + \frac{v_{42} \cdot v_{42}}{x_4} - v_2 \cdot v_2 = \\ &= \frac{0 \cdot 0}{x_1} + \frac{-1 \cdot (-1)}{x_2} + \frac{1 \cdot 1}{x_3} + \frac{1 \cdot 1}{x_4} - 1 \cdot 1 = \frac{1}{x_2} + \frac{1}{x_3} + \frac{1}{x_4} - 1. \end{aligned}$$

$$b_{11} = v_1 - \frac{v_{11}}{x_1} = -1 + \frac{2}{x_1}, \quad b_{21} = v_1 - \frac{v_{21}}{x_2} = -1 - \frac{1}{x_2}, \quad b_{31} = v_1 - \frac{v_{31}}{x_3} = -1, \quad b_{41} = -1,$$

$$b_{12} = v_2 - \frac{v_{12}}{x_1} = 1, \quad b_{22} = v_2 - \frac{v_{22}}{x_2} = 1 + \frac{1}{x_2}, \quad b_{32} = v_2 - \frac{v_{32}}{x_3} = 1 - \frac{1}{x_3}, \quad b_{42} = v_2 - \frac{v_{42}}{x_4} = 1 - \frac{1}{x_4}.$$

Следовательно, условие (56) запишется в следующем виде:

$$\begin{pmatrix} \delta \xi_1 \\ \delta \xi_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{4}{x_1} + \frac{1}{x_2} - 1 & -\frac{1}{x_2} + 1 \\ -\frac{1}{x_2} + 1 & \frac{1}{x_2} + \frac{1}{x_3} + \frac{1}{x_4} - 1 \end{pmatrix}^{-1} \cdot \begin{pmatrix} -1 + \frac{2}{x_1} & -1 - \frac{1}{x_2} & -1 & -1 \\ 1 & 1 + \frac{1}{x_2} & 1 - \frac{1}{x_3} & 1 - \frac{1}{x_4} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \delta n_1^0 \\ \delta n_2^0 \\ \delta n_3^0 \\ \delta n_4^0 \end{pmatrix} \quad (58)$$

Для равновесного состава смеси (нумерация концентраций отвечает порядку веществ в реакции) $x_{eq}^0 = (0.8623; 0.0164; 0.0606; 0.0606)$ м.д., например, получаем:

$$\frac{\delta \xi_1}{\delta n_1^0} = \frac{\left(\frac{1}{x_2} + \frac{1}{x_3} + \frac{1}{x_4} - 1 \right) \cdot \left(-1 + \frac{2}{x_1} \right) - \left(-\frac{1}{x_2} + 1 \right)}{\left(\frac{4}{x_1} + \frac{1}{x_2} - 1 \right) \cdot \left(\frac{1}{x_2} + \frac{1}{x_3} + \frac{1}{x_4} - 1 \right) - \left(-\frac{1}{x_2} + 1 \right)^2} = 0.0758, \text{ т.е. дополнительный}$$

подвод ацетона в систему увеличивает равновесную степень конверсии первой реакции.

$$\frac{\delta \xi_2}{\delta n_2^0} = \frac{\left(\frac{4}{x_1} + \frac{1}{x_2} - 1 \right) \cdot \left(1 + \frac{1}{x_2} \right) - \left(-\frac{1}{x_2} + 1 \right) \cdot \left(-1 - \frac{1}{x_2} \right)}{\left(\frac{4}{x_1} + \frac{1}{x_2} - 1 \right) \cdot \left(\frac{1}{x_2} + \frac{1}{x_3} + \frac{1}{x_4} - 1 \right) - \left(-\frac{1}{x_2} + 1 \right)^2} = 0.1193, \text{ т.е. дополнительный}$$

подвод диацетонового спирта в систему увеличивает равновесную степень конверсии второй реакции.

Проверим полученный результат. Для равновесного состава смеси $x_{eq}^0 = (0.8623; 0.0164; 0.0606; 0.0606)$ м.д. равновесная степень конверсии по первой реакции 0.1517, по второй 0.1193. Рассмотрим по порядку добавление всех веществ системы:

1) При добавлении в систему небольшого количества ацетона равновесная степень конверсии по первой реакции составляет 0.1538, по второй 0.1239;

2) При добавлении в систему небольшого количества диацетонового спирта равновесная степень конверсии по первой реакции составляет 0.0729, по второй 0.1326;

Влияние остальных веществ на степени конверсии представим в сводной табл. 2.

Таблица 2. Оценка влияния подвода вещества на степень конверсии

Вещество	Реакция I		Реакция II	
	Расчет по условию (56)	Расчет процесса в Aspen Plus®	Расчет по условию (56)	Расчет процесса в Aspen Plus®
Ацетон	+	+	+	+
Диацетоновый спирт	-	-	+	+
Окись мезитила	-	-	-	-
Вода	-	-	-	-

Таким образом, можно сделать вывод, что полученные результаты соответствуют расчету по выведенному условию (56).

2.2. Оценка влияния дополнительного подвода вещества в равновесную систему с m линейно-независимыми реакциями на её состав

С целью оценки влияния подвода вещества на равновесное состояние системы продифференцируем (проварируем) уравнение (47), учитывая условия $T, P = const$.

При этом получим:

$$\delta x_j = \frac{\left(\delta n_j^0 + \sum_{\rho=1}^m v_{j\rho} \delta \xi_{\rho} \right) \cdot n - \left(\sum_{k=1}^c \delta n_k^0 + \sum_{\rho=1}^m v_{\rho} \delta \xi_{\rho} \right) \cdot n_j}{n^2} = \quad (59)$$

$$\begin{aligned}
&= \frac{1}{n} \cdot \left[\delta n_j^0 + \sum_{\rho=1}^m \nu_{j\rho} \delta \xi_{\rho} - x_j \cdot \left(\sum_{k=1}^c \delta n_k^0 + \sum_{\rho=1}^m \nu_{\rho} \delta \xi_{\rho} \right) \right] = \\
&= \frac{1}{n} \cdot \left[\sum_{k=1}^c (\delta_{jk} - x_j) \cdot \delta n_k^0 + \sum_{\rho=1}^m (\nu_{j\rho} - x_j \nu_{\rho}) \cdot \delta \xi_{\rho} \right].
\end{aligned}$$

c_{jk} $d_{j\rho}$

Данные отношения перепишем в матрично-векторном виде:

$$\overline{\delta x} = \frac{1}{n} \cdot (C \cdot \overline{\delta n}^0 + D \cdot \overline{\delta \xi}). \quad (60)$$

Здесь элементы матриц C и D представляют собой:

$$c_{jk} = (\delta_{jk} - x_j); \quad d_{j\rho} = (\nu_{j\rho} - x_j \nu_{\rho}).$$

Для установления взаимосвязи между изменением состава равновесной реакционной смеси и вариациями количества подаваемых в систему веществ воспользуемся формулой (60):

$$\overline{\delta x} = \frac{1}{n} \cdot (C \cdot \overline{\delta n}^0 + D \cdot A^{-1} \cdot B \cdot \overline{\delta n}^0) = \frac{1}{n} \cdot (C + D \cdot A^{-1} \cdot B) \cdot \overline{\delta n}^0. \quad (61)$$

Последняя формула позволяет оценить влияние дополнительного подвода вещества на изменение состава равновесной реакционной смеси, если её исходное состояние известно.

В качестве примера опять же возьмем

неидеальную систему, образующуюся при разложении диацетонового спирта, в которой происходит превращение ацетона в диацетоновый спирт, который затем превращается в окись мезитила.

Воспользуемся ранее полученным выражением для матриц $A^{-1} \cdot B$

$$A^{-1} \cdot B = \begin{pmatrix} \frac{4}{x_1} + \frac{1}{x_2} - 1 & -\frac{1}{x_2} + 1 \\ -\frac{1}{x_2} + 1 & \frac{1}{x_2} + \frac{1}{x_3} + \frac{1}{x_4} - 1 \end{pmatrix}^{-1} \cdot \begin{pmatrix} -1 + \frac{2}{x_1} & -1 - \frac{1}{x_2} & -1 & -1 \\ 1 & 1 + \frac{1}{x_2} & 1 - \frac{1}{x_3} & 1 - \frac{1}{x_4} \end{pmatrix}$$

Запишем выражения для элементов матриц C и D в выражении (61):

$$\begin{aligned}
c_{11} &= (1 - x_1), \quad c_{21} = (-x_2), \quad c_{31} = (-x_3), \quad c_{41} = (-x_4), \\
c_{12} &= (-x_1), \quad c_{22} = (1 - x_2), \quad c_{32} = (-x_3), \quad c_{42} = (-x_4), \\
c_{13} &= (-x_1), \quad c_{23} = (-x_2), \quad c_{33} = (1 - x_3), \quad c_{43} = (-x_4), \\
c_{14} &= (-x_1), \quad c_{24} = (-x_2), \quad c_{34} = (-x_3), \quad c_{44} = (1 - x_4), \\
d_{11} &= (\nu_{11} - x_1 \nu_1) = (-2 + x_1), \quad d_{21} = (\nu_{21} - x_2 \nu_1) = (1 + x_2), \\
d_{31} &= (\nu_{31} - x_3 \nu_1) = x_3, \quad d_{41} = (\nu_{41} - x_4 \nu_1) = x_4, \\
d_{12} &= (\nu_{12} - x_1 \nu_2) = (-x_1), \quad d_{22} = (\nu_{22} - x_2 \nu_2) = (-1 - x_2), \\
d_{32} &= (\nu_{32} - x_3 \nu_2) = (1 - x_3), \quad d_{42} = (\nu_{42} - x_4 \nu_2) = (1 - x_4).
\end{aligned}$$

Следовательно, условие (61) запишется в следующем виде:

$$\begin{pmatrix} \delta x_1 \\ \delta x_2 \\ \delta x_3 \\ \delta x_4 \end{pmatrix} = \frac{1}{n} \cdot \left(\begin{pmatrix} 1 - x_1 & -x_1 & -x_1 & -x_1 \\ -x_2 & 1 - x_2 & -x_2 & -x_2 \\ -x_3 & -x_3 & 1 - x_3 & -x_3 \\ -x_4 & -x_4 & -x_4 & 1 - x_4 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} -2 + x_1 & -x_1 \\ 1 + x_2 & -1 - x_2 \\ x_3 & 1 - x_3 \\ x_4 & 1 - x_4 \end{pmatrix} \times \right.$$

$$\left. \times \begin{pmatrix} \frac{4}{x_1} + \frac{1}{x_2} - 1 & -\frac{1}{x_2} + 1 \\ -\frac{1}{x_2} + 1 & \frac{1}{x_2} + \frac{1}{x_3} + \frac{1}{x_4} - 1 \end{pmatrix}^{-1} \cdot \begin{pmatrix} -1 + \frac{2}{x_1} & -1 - \frac{1}{x_2} & -1 & -1 \\ 1 & 1 + \frac{1}{x_2} & 1 - \frac{1}{x_3} & 1 - \frac{1}{x_4} \end{pmatrix} \right) \cdot \begin{pmatrix} \delta n_1^0 \\ \delta n_2^0 \\ \delta n_3^0 \\ \delta n_4^0 \end{pmatrix}. \quad (62)$$

Для равновесного состава смеси (нумерация концентраций отвечает порядку веществ в реакции) $x_{eq}^0 = (0.4473; 0.3150; 0.1188; 0.1188)$ м.д., получаем:

$$\frac{\delta x_1}{\delta n_2^0} = -x_1 + (-2 + x_1) \cdot \frac{\left(\frac{1}{x_2} + \frac{1}{x_3} + \frac{1}{x_4} - 1\right) \cdot \left(-1 - \frac{1}{x_2}\right) - \left(-\frac{1}{x_2} + 1\right) \cdot \left(1 + \frac{1}{x_2}\right)}{\left(\frac{4}{x_1} + \frac{1}{x_2} - 1\right) \cdot \left(\frac{1}{x_2} + \frac{1}{x_3} + \frac{1}{x_4} - 1\right) - \left(-\frac{1}{x_2} + 1\right)^2} -$$

$$- x_1 \cdot \frac{\left(\frac{4}{x_1} + \frac{1}{x_2} - 1\right) \cdot \left(1 + \frac{1}{x_2}\right) - \left(-\frac{1}{x_2} + 1\right) \cdot \left(-1 - \frac{1}{x_2}\right)}{\left(\frac{4}{x_1} + \frac{1}{x_2} - 1\right) \cdot \left(\frac{1}{x_2} + \frac{1}{x_3} + \frac{1}{x_4} - 1\right) - \left(-\frac{1}{x_2} + 1\right)^2} = 0.000,$$

т.е. дополнительный подвод *диацетонового спирта* в систему не влияет на равновесную концентрацию *ацетона*.

$$\frac{\delta x_2}{\delta n_3^0} = -x_2 + (1 + x_2) \cdot \frac{\left(\frac{1}{x_2} + \frac{1}{x_3} + \frac{1}{x_4} - 1\right) \cdot (-1) - \left(-\frac{1}{x_2} + 1\right) \cdot \left(1 - \frac{1}{x_3}\right)}{\left(\frac{4}{x_1} + \frac{1}{x_2} - 1\right) \cdot \left(\frac{1}{x_2} + \frac{1}{x_3} + \frac{1}{x_4} - 1\right) - \left(-\frac{1}{x_2} + 1\right)^2} +$$

$$+ (-1 - x_2) \cdot \frac{\left(\frac{4}{x_1} + \frac{1}{x_2} - 1\right) \cdot (-1) - \left(-\frac{1}{x_2} + 1\right) \cdot \left(1 - \frac{1}{x_3}\right)}{\left(\frac{4}{x_1} + \frac{1}{x_2} - 1\right) \cdot \left(\frac{1}{x_2} + \frac{1}{x_3} + \frac{1}{x_4} - 1\right) - \left(-\frac{1}{x_2} + 1\right)^2} = -0.0284,$$

т.е. дополнительный подвод *окси мезитила* в систему уменьшает равновесную концентрацию *диацетонового спирта*.

Проверим полученный результат. Возьмем равновесный состав смеси $x_{eq}^0 = (0.8623; 0.0164; 0.0606; 0.0606)$ м.д. Рассмотрим по порядку добавление всех веществ системы:

1) При добавлении в систему небольшого количества *диацетонового спирта* равно-

весный состав смеси $x_{eq}^0 = (0.8586; 0.0186; 0.0614; 0.0614)$ м.д.;

2) При добавлении в систему небольшого количества *окси мезитила* равновесный состав смеси $x_{eq}^0 = (0.8681; 0.0148; 0.0827; 0.0344)$ м.д.

Влияние остальных веществ на равновесный состав смеси представим в сводной табл. 3.

Таблица 3. Оценка влияния подвода вещества на равновесный состав смеси

Подвод вещества	Ацетон		Диацетоновый спирт		Окись мезитила		Вода	
	Расчет по условию (60)	Расчет процесса в Aspen Plus®	Расчет по условию (60)	Расчет процесса в Aspen Plus®	Расчет по условию (60)	Расчет процесса в Aspen Plus®	Расчет по условию (60)	Расчет процесса в Aspen Plus®
Ацетон	0	+-	0	+-	0	+-	0	+-
Диацетоновый спирт	0	+-	0	+-	0	+-	0	+-
Окись мезитила	-	-	-	-	+	+	-	-
Вода	-	-	-	-	-	-	+	+

Таким образом, можно сделать вывод, что полученные результаты соответствуют расчету по выведенному условию (61).

2.3. Оценка влияния дополнительного подвода материального потока определенного состава x^0 на равновесную степень протекания каждой из химических реакций и на состав равновесной реакционной системы

Пусть к равновесной исходной смеси подводится материальный поток в общем количестве δn^0 , состава x^0 . Воспользуемся соотношениями (58) и (49), учитывая что:

$$\overline{\delta n}^0 = \overline{x}^0 \cdot \delta n^0. \quad (70)$$

Получим соответственно:

$$\delta \xi = A^{-1} \cdot B \cdot \overline{x}^0 \cdot \delta n^0 \quad (64)$$

и, следовательно,

$$\frac{\delta \xi}{\delta n^0} = A^{-1} \cdot B \cdot \overline{x}^0. \quad (65)$$

А также

$$\delta \overline{x} = \frac{1}{n} \cdot [C + D \cdot A^{-1} \cdot B] \cdot \overline{x}^0 \cdot \delta n^0 \quad (66)$$

или

$$\frac{\delta \overline{x}}{\delta n^0} = \frac{1}{n} \cdot [C + D \cdot A^{-1} \cdot B] \cdot \overline{x}^0. \quad (67)$$

Таким образом, нами полностью описано влияние дополнительного подвода вещества на степени протекания отдельных реакций и состав реакционной системы.

ОБОЗНАЧЕНИЯ

c – общее количество компонентов реакции; R_{jp} – вещество с номером j в реакции ρ ; x_{jp} – мольная концентрация компонента j в реакции ρ ; x_{jp}^0 – начальная мольная концентрация компонента j в реакции ρ ; n_{jp} – число молей компонента j в реакции ρ ; n_{jp}^0 – начальное число молей компонента j в реакции ρ ; V_{jp} – стехиометрический коэффициент компонента j в реакции ρ ; V_{ρ} – суммарный стехиометрический коэффициент реакции с номером ρ ; ξ_{ρ} – равновесная степень протекания химической реакции с номером ρ ; $\rho = 1, \dots, m$ – количество линейно-независимых реакций, T – температура; P – давление; δ_{ij} – символ Кронекера.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Пригожин И., Дефэй Р. Химическая термодинамика: пер. с англ. / Под ред. В.А. Михайлова. – Новосибирск: Наука, 1966. 502 с.
2. Де Донде Т., Ван Риссельберг П. Термодинамическая теория сродства (Книга принципов). – М.: Металлургия, 1984. 134 с.
3. Писаренко Ю.А., Серафимов Л.А. К статике систем с химическим превращением // Теор. основы хим. технологии. 1991. Т. 25. № 5. С. 627–637.
4. Podrebarac G.G., Ng F.T.T., Rempel G.L. The production of diacetone alcohol with catalytic distillation. Part I. Catalytic distillation experiments // Chem. Eng. Sci. 1998. V. 53. № 5. P. 1067–1075.

СТАЦИОНАРНЫЕ СОСТОЯНИЯ В КОЛОННАХ РЕАКЦИОННОЙ РЕКТИФИКАЦИИ

М.А. Самборская, доцент, О.Е. Митянина, ассистент, К.В. Дёрина, студент

Томский политехнический университет

e-mail: elvoreth@mail.ru

В работе рассматривается подход к анализу множественности стационарных состояний реакционно-ректификационного процесса на примере синтеза метил-трет-бутилового эфира. С помощью метода математического моделирования определены три стационарных состояния процесса, соответствующие различному выходу целевого продукта.

An approach to the analysis of stationary reactive distillation states multiplicity is considered with methyl-tert-butyl ether as an example. Three steady states of the process corresponding to different values of the product yield are revealed by means of mathematical modeling.

Ключевые слова: простые эфиры, реакционная ректификация, совмещенные процессы, математическое моделирование, множественность стационарных состояний.

Key words: ethers, reactive distillation, combined processes, mathematical modeling, multiplicity of stationary states.

Введение

В последние годы в химической промышленности все большее значение приобретает совместное проведение химической реакции с разделением реакционной смеси в одном и том же аппарате. Рациональное использование явления переноса массы в момент протекания химической реакции обеспечивает дополнительные преимущества, как в кинетическом, так и в термодинамическом аспектах [1]. Кроме того, с технологической точки зрения совмещенный процесс часто оказывается наиболее простым, экономически и энергетически выгодным. В то же время, опыт эксплуатации промышленных и лабораторных реакционно-ректификационных установок [2–4] показывает наличие множественности стационарных состояний, соответствующих различному выходу целевого продукта.

Сложность расчета материального и теплового балансов реакционной ректификации обусловлена существенной нелинейностью и взаимным влиянием массообменной и химической составляющих [5], что значительно усложняет проектные расчеты, исследование и управление.

Существующие подходы к анализу множественности стационарных состояний реакционно-ректификационных процессов

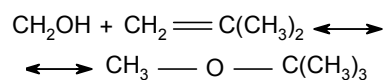
Методы построения совмещенных процессов можно разделить на стохастические [6] и методы, отражающие физико-химические закономерности протекающих процессов. Методы первого типа пригодны только для ограниченного числа технологических задач, требуют больших вычислительных затрат. Методы второго типа представлены большим количеством научных работ. Например, авторами [7] предлагается критериальный метод, непригодный, однако для исследования многокомпонентных и многоступенчатых процессов;

за рубежом и в нашей стране широко используются методы бифуркационного анализа [5, 8], в частности исследования [9–11] основаны на термодинамико-топологическом анализе структур диаграмм дистилляции. Установленные в результате подобного анализа области возможных составов продуктовых потоков позволяют выполнить качественный анализ процессов реакционной ректификации и представляют собой базовую информацию для выделения оптимальных вариантов организации реакционных процессов и синтеза включающих их химико-технологических систем [12]. В то же время, метод не рассматривает в качестве переменных конструктивные особенности аппарата, которые также могут обуславливать функционирование процесса в том или ином стационарном состоянии [2].

В рамках данной работы предлагается подход, развивающий методы расчета реакционной ректификации, позволяющий анализировать возможность полистационарности входа-выхода по технологическим и конструктивным параметрам системы.

Экспериментальная часть

В качестве объекта исследования выбран синтез метил-трет-бутилового эфира (МТБЭ), протекающий в колонне реакционной ректификации [13]:



Целью настоящей работы является определение всех возможных в данной системе стационарных состояний на основе динамических и статических расчетов на математической модели, подход к формированию которой подробно изложен в [6]. Схема анализируемой реакционно-ректификационной установки представлена на рис. 1.

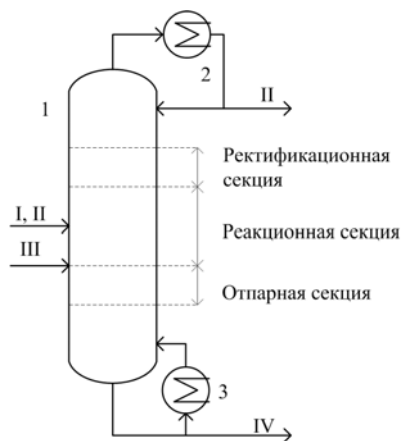


Рис. 1. Колонна реакционной ректификации
I, II, III, IV – потоки изобутилена, *n*-бутена, метанола и МТБЭ соответственно;
1 – реакционно-ректификационная колонна;
2 – конденсатор; 3 – ребойлер.

Технологические параметры входных потоков установки, представленной на рис. 1, приведены в табл. 1 [2].

Таблица 1. Входные материальные потоки

Поток	Условия
изобутилен	Температура 350 К
	Давление 1100 кПа
	Мольный расход 195 моль/с
	Тарелка питания № 10
<i>n</i> -бутен	Температура 350 К
	Давление 1100 кПа
	Мольный расход 350 моль/с
	Тарелка питания № 10
метанол	Температура 320 К
	Давление 1100 кПа
	Мольный расход 215.4 моль/с
	Тарелка питания № 9

Математическая модель реакционной секции колонны синтеза МТБЭ в безразмерной форме представлена следующими уравнениями [6] (индекс компонента для простоты опущен):

Материальный баланс по компоненту:

$$\frac{f}{R} + \frac{f}{R} \cdot \frac{f}{k_i} + \left[\frac{f}{R} \right] \cdot \left(\frac{f^2}{k_i \cdot k_{i-1}} + \dots + \frac{f^i}{\prod_{j=1}^i k_j} \right) - \frac{x_i}{x_d} + \frac{1}{x_d} \cdot \frac{U_i}{L_i} \sum_{\rho=1}^m v_{j,\rho} \cdot r_{i,\rho} = F_2^m(R), \quad (1)$$

где R – флегмовое число; L_d – флегма; L_i – расход жидкости на тарелке, моль/с; U_i – удержание жидкости на тарелке, моль; k – константа парожидкостного равновесия; $f = L/G$ – внутренняя флегма; x – мольная доля компонента в жидкой фазе; i, d – индексы номера ступени разделения и

Тепловой баланс:

$$f \cdot \left(\frac{1}{R} + \frac{1}{R} \cdot \left(\frac{f}{R} + \frac{\prod_{i=1}^M f_i}{R} + \prod_{i=1}^M f_i + \frac{r_d}{H_d} \cdot \prod_{i=1}^M f_i + \dots + \frac{r_d}{H_d} \cdot \prod_{i=1}^M f_i - \frac{r_d}{H_d} \cdot \prod_{i=1}^M f_i + \frac{r_i}{H_d} - \frac{r_d}{H_d} \right) + \frac{r_d}{H_d} \right) + \frac{\Delta H_{x.p.}}{H_d} \cdot \frac{U_i}{L_i} \cdot \sum_{\rho=1}^m v_{j,\rho} \cdot r_{i,\rho} - \frac{H_{G_{i+1}}}{H_d} = F_2^h(R). \quad (2)$$

Здесь r – удельная теплота испарения жидкости, Дж/моль; $H_{G_{i+1}}$ – энтальпия пара, Дж/моль; $\Delta H_{x.p.}$ – тепло химической реакции, Дж/моль; M – число тарелок в реакционной секции колонны. Верхние индексы m, h относятся к функциям материального и теплового баланса соответственно; нижний индекс 2 – к ректификационной секции колонны.

Уравнение скорости химической реакции [3]:

$$r = k_f \cdot \left(\frac{\alpha_{i-but}}{\alpha_{MeOH}} - \frac{\alpha_{MTBE}}{K_{eq} \alpha_{MeOH}^2} \right), \quad (3)$$

где $k_f = 3.67 \cdot 10^{12} \cdot e^{\frac{-11110}{T}}$ – константа прямой

дистиллятора соответственно; $v_{j,\rho}$ – стехиометрический коэффициент j -го вещества в реакции с номером ρ ; $r_{i,\rho}$ – удельная скорость химической реакции с номером ρ на тарелке i . Составлено 4 уравнения материального баланса типа (1), 3 из них – независимые.

реакции, моль/с; $K_{eq} = e^{(-16.3 + \frac{6820}{T})}$ – константа химического равновесия; α_{i-but} , α_{MeOH} , α_{MTBE} – значения активности изобутилена, метанола и МТБЭ соответственно.

Выявить стационарные состояния для любых фиксированных значений режимных и конструктивных параметров можно, записав уравнения покомпонентного баланса, как зависимости суммарного подвода и отвода вещества на тарелке от концентрации целевого продукта МТБЭ. Точки пересечения кривых подвода и отвода соответствуют стационарным состояниям процесса при заданных значениях параметров. Уравнения прихода и расхода для продукта реакции, при условии постоянства мольных потоков

жидкости и пара в пределах реакционной зоны:

$$\left\{ \begin{aligned} F^{\text{подвод}} &= \frac{L_i \cdot D}{L_i + D} + \frac{L_i \cdot D}{L_i + D} \cdot \frac{L_i}{(L_i + D) \cdot k_i} + \left[\frac{L_i \cdot D}{L_i + D} \right] \cdot \left(\frac{\left(\frac{L_i}{L_i + D} \right)^2}{k_i \cdot k_{i-1}} + \dots + \frac{\left(\frac{L_i}{L_i + D} \right)^i}{\prod_{j=1}^M k_j} \right) + \frac{1}{x_d} \cdot U_i \cdot \left(k_f \frac{x^{i\text{-but}}}{x^{\text{MeOH}} \cdot \gamma^{\text{MeOH}}} \right) \\ F^{\text{отвод}} &= L_i \cdot \frac{x_i}{x_d} + \frac{1}{x_d} \cdot U_i \cdot \left(k_f \frac{x^{\text{MTBE}} \cdot \gamma^{\text{MTBE}}}{K_{eq} (x^{\text{MeOH}} \cdot \gamma^{\text{MeOH}})^2} \right) \end{aligned} \right. \quad (4)$$

$i=1, 2, \dots, s$

Здесь s – количество ступеней в реакционной зоне колонны; $\gamma^{i\text{-but}}$, γ^{MeOH} , γ^{MTBE} – значения коэффициентов активности изобутилена, метанола и МТБЭ соответственно. Перевод функций подвода и отвода вещества из безразмерных единиц в единицы расхода осуществляется путем умножения на расход жидкости на ступени разделения. Протяженность реакционной зоны колонны – с 3 по 10 ступень разделения [13], таким образом, $s=8$. Уравнение теплового баланса исключено, поскольку принята постоянная температура в пределах реакционной зоны $T=370$ К [2]. Флегмовое число $R=5$ [13].

На рис. 2 представлены зависимости функций подвода и отвода вещества от концентрации МТБЭ.

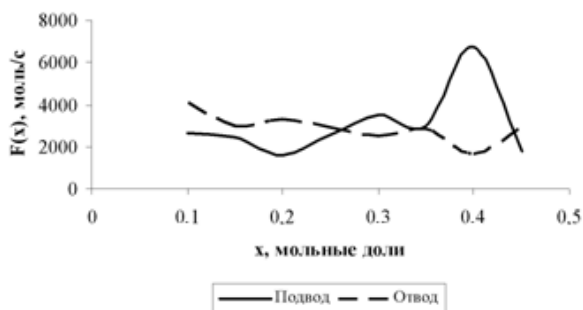


Рис. 2. Множественность стационарных состояний в реакционной секции колонны в зависимости от концентрации МТБЭ.

Существенная нелинейность функций подвода и отвода вещества обусловлена зависимостью коэффициентов активности компонентов от температуры и состава [14].

В реакционной зоне возможны три стационарных состояния, соответствующие различным концентрациям компонентов смеси. Составы, соответствующие стационарным состояниям реакционной зоны колонны представлены в табл. 2.

Таблица 2. Составы материальных потоков, соответствующие стационарным состояниям в реакционной секции колонны

	C ₁		C ₂		C ₃
$x^{i\text{-but}}$	0.3	$x^{i\text{-but}}$	0.26	$x^{i\text{-but}}$	0.2
x^{MeOH}	0.33	x^{MeOH}	0.28	x^{MeOH}	0.22
x^{MTBE}	0.26	x^{MTBE}	0.35	x^{MTBE}	0.44
$x^{n\text{-but}}$	0.11	$x^{n\text{-but}}$	0.11	$x^{n\text{-but}}$	0.14
$S, \%$	36.8	$S, \%$	45.3	$S, \%$	57.9

Как видно из табл. 2, наиболее предпочтительным является стационарное состояние C_3 , которое соответствует наибольшему выходу целевого продукта в реакционной секции колонны (S – степень конверсии изобутилена, %).

Таким образом, в рамках данной работы был рассмотрен подход к определению множественности стационарных состояний выхода реакционно-ректификационного процесса. Показано, что в рассматриваемой системе существует три стационарных состояния, характеризующихся различным выходом целевого продукта.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Серафимов Л.А., Тимофеев В.С., Писаренко Ю.А., Солохин А.В. Технология основного органического синтеза. Совмещенные процессы. – М.: Химия, 1993. 416 с.
2. Hauan S., Hertzberg T. Why methyl *tert*-butyl ether production by reactive distillation may yield multiple solutions // *Industr. & Eng. Chem. Res.* 1995. V. 34. № 3. P. 987–991.
3. Singh B.P. Steady state analysis of reactive distillation using homotopy continuation // *Chem. Eng. Res. & Design.* 2005. V. 83 (A8). P. 959–968.
4. Muller D., Marquardt W. Experimental verification of multiple steady states in heterogeneous azeotropic distillation // *Ind. Eng. Chem. Res.* 1997. V. 36. P. 5410–5418.
5. Шувалов А.С., Малышева М.А., Писаренко Ю.А. Оценка возможности и условий реализации стационарных состояний в реакционно-ректификационном процессе // *Теор. основы хим. технологии.* 2003. Т. 37. № 5. С. 497–507.
6. Balogh J., Csendes T., Stateva R.P. Application of a stochastic method to the solution of the phase stability problem: Cubic equations of state // *Fluid Phase Equilibria.* 2003. V. 212. P. 257–267.

7. Waschler R., Pushpavanam S., Kienle A. Multiple steady states in two-phase reactors under boiling conditions // Chem. Eng. Sci. 2003. V. 58. № 1. P. 2203–2214.
8. Farhang J., Seader J.D., Saeed K. Global solution approaches in equilibrium and stability analysis using homotopy continuation in the complex domain // Comp. & Chem. Eng. 2007. V. 32. № 10. P. 2333–2345.
9. Писаренко Ю.А., Бирюков Д.М. Полистационарность в непрерывном процессе равновесного открытого испарения с химической реакцией // Вестник МИТХТ. 2008. Т. 3. № 5. С. 44–49.
10. Писаренко Ю.А., Данилов Р.Ю., Серафимов Л.А. Возможные виды разделения в непрерывных совмещенных реакционно-ректификационных процессах // Теор. основы хим. технологии. 1996. Т. 30. № 6. С. 641–649.
11. Солохин А.В., Назанский С.Л., Тимофеев В.С. Анализ возможности реализации принципа перераспределения полей концентраций для реакционно-ректификационных процессов // Теор. основы хим. технологии. 2005. Т. 39. № 2. С. 115–119.
12. Yang Bolun [et al.] Multiplicity analysis in reactive distillation column using ASPEN PLUS // Chinese J. Chem. Eng. 2006. V. 14. № 3. P. 301–308.
13. Самборская М.А., Кравцов А.В., Митянина О.Е. Формирование математической модели и исследование множественности стационарных состояний реакционно-ректификационного процесса // Изв. Томского политехн. университета. 2011. Т. 319. № 9. С. 90–95.
14. Кравцов А.В., Самборская М.А., Деньгина О.Е. Моделирование парожидкостного равновесия в системе «изобутилен – *n*-бутан – метанол – МТБЭ» // Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт. 2009. № 8. С. 11–14.

ПОЛУЧЕНИЕ ЭТИЛАЦЕТАТА ДЕГИДРИРОВАНИЕМ ЭТАНОЛА. ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА. ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ

И.П. Семенов, аспирант, Ю.А. Писаренко, профессор,

*В.А. Меньщиков, заведующий лабораторией

кафедра Химии и технологии основного органического синтеза МИТХТ им. М.В. Ломоносова

*ООО «ТЕХНОЛОГИИ ВНИИОС»

e-mail: pisarenko_yu@mail.ru

В работе обсуждаются закономерности процесса дегидрирования этанола до этилацетата, а также аспекты технологического оформления процесса. В качестве катализатора дегидрирования этанола в этилацетат использовался промышленный катализатор НТК-4, производства ОАО «Дорогобуж». Испытания катализатора проводились в проточной установке в области температур 230–300°C и давлений 0.1–2.0 МПа. Катализатор позволяет достигать конверсии этанола за проход от 40 до 63%, при этом селективность процесса составляет 86–94%. В процессе выделяется водород, который частично используется на одной из стадии производства, остальной водород может быть товарным продуктом.

Experimental data of a study on the synthesis of ethyl acetate by catalytic dehydrogenation of ethanol are presented. Tests of the catalyst were carried out in a flow reactor at a temperature of 230–300°C and under a pressure of 0.1–2.0 MPa. Industrial catalyst NTK-4 was used. Conversion of ethanol was 40–63%, selectivity was 86–94%. In the process hydrogen is produced, and it can be used on one of the stages of the process. Some technological aspects are also presented.

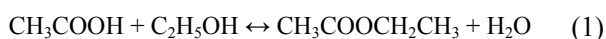
Ключевые слова: этилацетат, дегидрирование этанола, получение этилацетата из этанола.

Key words: ethyl acetate, dehydrogenation of ethanol, synthesis of ethyl acetate from ethanol.

Введение

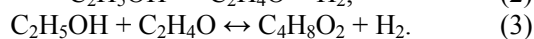
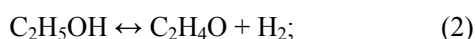
Этилацетат является широко используемым растворителем, применяемым в производстве лакокрасочных материалов, лекарственных веществ, печатных красок для пищевой промышленности. Последнее направление потребляет до 30% всего производимого этилацетата. Это связано с очень низкой его токсичностью. Мировое производство этилацетата в 2006 году составляло ~ 1.2 млн. тонн. В России выработка этилацетата в 2010 году достигла 30 тыс. тонн в год, причем весь этилацетат производится путем этерификации уксусной кислоты осушенным этанолом в присутствии серной кислоты [1]. Большая часть оборудования в этом процессе выполнена из высоколегированной стали в связи с высокой коррозионной активностью уксусной и серной кислот. Кроме того, в процессе этерификации образуется вода, которая служит источником сточных вод [2].

Взаимодействие уксусной кислоты с этанолом является кинетически обратимым процессом.



В этом процессе необходимо отводить воду из продуктов реакции. Для этого используется осушенный этанол и серная кислота, что требует дополнительного оборудования и энергозатрат.

Известен способ получения этилацетата дегидрированием этанола по следующим реакциям [3, 4, 5]:



Преимущество данного способа связано с

использованием только этанола. При этом в процесс может быть вовлечен биоэтанол, что включает производство этилацетата в область «зеленой» химии и базируется на возобновляемых источниках сырья. Также следует отметить, что в описанном методе производства этилацетата имеется стадия гидрирования образующегося ацетальдегида в этанол. Поэтому ацетальдегид по сути не будет являться побочным продуктом, который ведет к безвозвратной потере сырья.

Учитывая все вышесказанное, можно заключить, что процесс получения этилацетата за счет дегидрирования этанола представляет практический интерес, поскольку не требует работы с агрессивной серной кислотой, в качестве сырья используется только одно вещество.

В связи с этим проведена работа по изучению условий проведения данного процесса и подбору катализатора, обеспечивающих в совокупности конверсию выше 40% и селективность не менее 85%.

Оценка условий проведения процесса и выбор типа катализатора

Из литературы известно, что процесс дегидрирования этанола хорошо протекает в присутствии медь-цинковых катализаторов [4, 5, 6]. Условия ведения процесса определяются равновесием в системе реакций (2) и (3), т. е. должно быть возможным достижение приемлемых для промышленных целей конверсий этанола, а также скоростью реакции при данных условиях, она тоже должна позволять проводить процесс в условиях, осуществимых в промышленности, прежде всего, имеется ввиду количество ката-

лизатора, необходимого для достижения заданной конверсии. Из тех же литературных источников интервал параметров, при которых ведется процесс известен, это температуры 200–300°C и давление 0.1–2.0 МПа.

Промышленными медь-цинковыми катализаторами, работающими при данных температурных условиях, являются катализаторы типа НТК.

Экспериментальная часть

На основе ранее проведенных исследований был выбран промышленный катализатор НТК-4, его состав приведен в табл. 1.

Таблица 1. Состав катализатора НТК-4

Катализатор	Состав, % мас			
	Al ₂ O ₃	CuO	ZnO	Cr ₂ O ₃
НТК-4	19.2	56.8	10.2	13.7

Ниже приведены некоторые дополнительные характеристики катализатора НТК-4:

Внешний вид НТК-4: таблетки цилиндрической формы черного цвета,

Размеры частиц, мм: диаметр 6.0±0.5, высота 4.0±0.5

Насыпная плотность, кг/дм³: 1.5±0.15

Условия эксплуатации: температура 200–280°C, давление до 3.0 МПа

Эксперименты проводились в интервале температур 230–300°C, давлений 0.1–2.0 МПа и объемных скоростей по жидкости 0.1–2.0 ч⁻¹.

Для проведения испытаний катализаторов создана проточная установка. Реактор выполнен из стали 12Х18Н10Т и имеет внутренний диаметр 19 мм и высоту 250 мм. По оси реактора проходит гильза диаметром 6 мм, внутри которой помещается подвижная термопара ХА для измерения поля температур по высоте слоя катализатора. Реактор помещали в электрическую печь с регулируемым обогревом. Исходное сырье в реактор подавали дозировочным насосом. Расход сырья измерялся по изменению уровня в бюретке. Испарение сырья происходило в верхней части реактора. Процесс протекает в паровой фазе. Продукты реакции охлаждали в воздушном холодильнике и собирали в сепараторе. Газовая фаза проходила газовый счетчик. В каждом опыте сводили материальный баланс, который сходил с точностью не менее 95%.

Частицы катализатора размером 3–4 мм помещали на подушку из кварца. Высота слоя катализатора составляла 60 мм. В качестве сырья использовался технический этанол с содержанием воды 8–25% мас.

Жидкая фаза реакционной массы анализировалась на хроматографе «Биохром» с помощью капиллярной колонки длиной 50 м с нанесенной на нее фазой OV-101. Основными

компонентами в реакционной массе были: этанол, этилацетат, ацетальдегид, вода. Кроме основных компонентов были идентифицированы уксусная кислота, бутилацетат, этилбутират, бутанолы. Газовая фаза представляла собой практически чистый водород, со следами ацетальдегида.

Результаты и их обсуждение

Как отмечалось ранее, ацетальдегид в рассматриваемом процессе гидрируется в этанол и возвращается на стадию дегидрирования, поэтому считать его побочным продуктом было бы неправильно. Все значения селективности, приведенные ниже, даны с учетом гидрирования ацетальдегида, т. е. характеризуют только образование высококипящих побочных продуктов, ведущих к безвозвратной потере сырья. Концентрация ацетальдегида в реакционной смеси составляла от 1 до 3% мас.

На рис. 1 показано влияние температуры на показатели процесса при давлении 1 МПа и объемном расходе жидкого этанола 0.8 ч⁻¹ на катализаторе НТК-4. Из представленных данных видно, что с повышением температуры конверсия растет, а селективность по этилацетату падает.

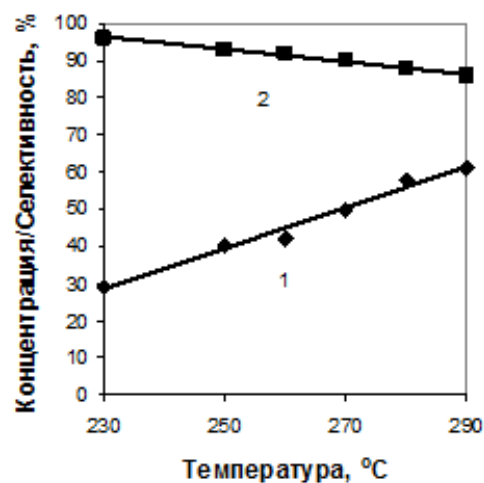


Рис. 1. Зависимость конверсии этанола (1) и селективности по этилацетату (2) от температуры.

На рис. 2 показана зависимость конверсии и селективности превращения этанола в этилацетат в зависимости от объемной скорости сырья (жидкого этанола). Как видно, увеличение нагрузки на катализатор несколько снижает оба показателя, но в малой степени.

На рис. 3 показана зависимость конверсии и селективности по этилацетату от давления. Следует отметить, что в экспериментах с изменением давления сохранялось одинаковое время пребывания потока в зоне катализатора, для этого изменялся расход сырья. Увеличение давления в процессе снижает конверсию этанола и повышает селективность.

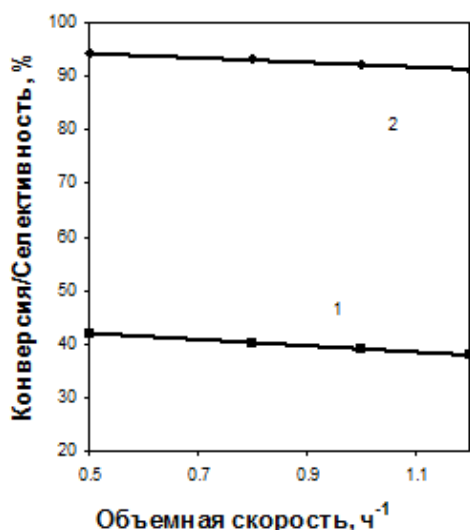


Рис. 2. Зависимость конверсии (1) и селективности дегидрирования этанола по этилацетату (2) от объемной скорости по этанолу на катализаторе НТК-4 при давлении 1 МПа и температуре 250°C.

Для определения области протекания процесса были проведены экспериментальные исследования. В экспериментах менялся размер частиц катализатора, для оценки влияния скорости внутренней диффузии на общую скорость процесса, а также линейная скорость потока –

для установления влияния внешнелдиффузионных торможений. Эксперименты показали, что ни размер частиц, ни скорость потока не влияют на конверсию, следовательно, процесс протекает в кинетической области.

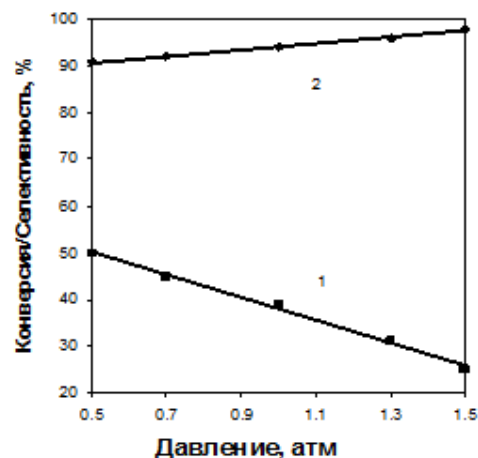


Рис. 3. Зависимость конверсии (1) и селективности дегидрирования этанола по этилацетату (2) от давления при температуре 250°C.

В табл. 2 приведены результаты данных экспериментальных исследований, как видно, результаты, представленные в ней подтверждают сделанные выше выводы.

Таблица 2. Опыты для определения области протекания процесса

№ оп	T, °C	P, МПа	Расход сырья, мл/ч	Конверсия	Объем катализатора, см ³	Размер частиц, мм
38	270	1.0	8	37	5	4-6
40	270	1.0	8	34	5	0.63-1
41	270	1.0	8	36	5	0.25-0.4
30	270	1.0	24	36	15	4-6

На рис. 4 приведена зависимость концентрации побочных продуктов с температурой кипения выше, чем у этилацетата от концентрации этилацетата в реакционной смеси; данные взяты из опытов с различной температурой, давлением и расходом сырья на катализаторе НТК-4. Как видно из графика, концентрация побочных продуктов однозначно связана с концентрацией этилацетата, т. е. с конверсией этанола. При высоких конверсиях автоматически получается более высокий выход побочных продуктов, независимо от параметров процесса. Это говорит о том, что на селективность процесса влияет только степень конверсии этанола. А технологические параметры процесса лишь изменяют его скорость.

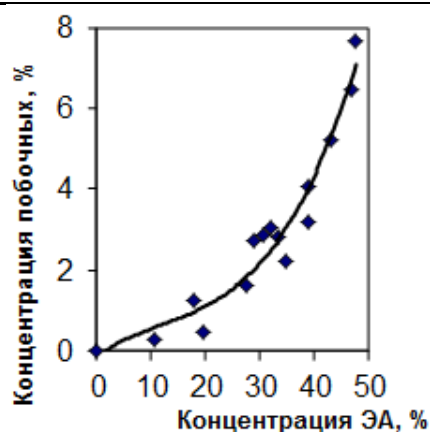


Рис. 4. Зависимость концентрации побочных продуктов реакции от концентрации этилацетата.

Аспекты технологического оформления процесса

Оптимальный режим ведения процесса определяться, в конечном счете, будет из экономических соображений. В зависимости от цены на сырье (этанол) и энергоресурсы процесс можно вести либо при пониженной конверсии и высокой селективности, увеличивая при этом нагрузку на систему разделения, и затраты энергоресурсов соответственно, либо, наоборот, выигрывать в конверсии, но проигрывать в селективности, при этом расходуя больше этанола на единицу продукции, и увеличивая затраты на сырье. Нужно отметить получение в процессе значительного количества водорода, который может быть использован в производстве на других стадиях, или, в крайнем случае, в качестве топлива.

Процесс каталитического дегидрирования этанола представляется целесообразным вести в трубчатых адиабатических реакторах. Параметры процесса: температура 250–280°C, давление 1.5–2.0 МПа. Для облегчения разделения реакционной смеси нужно предусмотреть стадию гидрирования, в которой ацетальдегид, содержание которого колеблется на уровне 1–3% мас., будет превращен в этанол. Это также позволит избежать нецелевого расходования сырья. На гидрирование имеющихся количеств ацетальдегида будет расходоваться около 30% выделяющегося на первой стадии водорода. Остальной водород (около 30 кг на 1000 кг

этанола) должен быть выделен из смеси, получить его можно любой заданной чистоты.

К составлению технологической схемы может быть применено два подхода.

Первый из них – использование водного этанола на стадии дегидрирования, что позволяет использовать сырье практически любого качества, но существенно осложняет систему разделения.

Второй подход – предварительная осушка этанола, например бензольная осушка, отсутствие воды в реакционной смеси, во-первых, упрощает систему разделения, во-вторых, снижает риск образования уксусной кислоты из-за гидролиза этилацетата.

На рис. 5 представлен возможный вариант технологической блок-схемы процесса при использовании безводного этанола в качестве сырья. Сырье поступает в реактор P1, где происходит процесс дегидрирования, далее реакционная смесь, содержащая водород, поступает в реактор гидрирования P2, где ацетальдегид превращается в этанол, далее в сепараторе C1 отделяется оставшийся водород, а реакционная смесь поступает в систему разделения. Для разделения реакционной смеси необходимы колонны, работающие под давлением, так как при повышенном давлении (выше 1.4 МПа) исчезает азеотроп этанол-этилацетат, и существенно увеличивается разница в температурах кипения этих компонентов.

Характеристики аппаратов и составы потоков дано ниже в табл. 3.

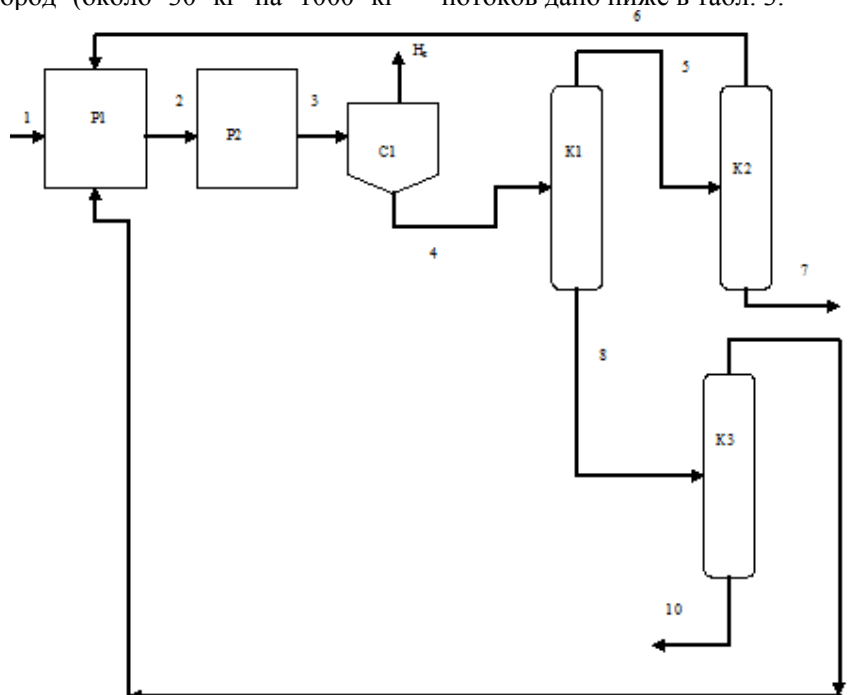


Рис. 5. Блок-схема процесса получения этилацетата.

Таблица 3. Оборудование и материальные потоки в схеме получения этилацетата

Аппарат/поток	Описание
P1	Реактор дегидрирования этанола
P2	Реактор гидрирования ацетальдегида
C1	Сепаратор для отделения водорода
K1	Ректификационная колонна, давление 1.5 МПа, 20 тт
K2	Ректификационная колонна, давление 1.5 МПа, 11 тт
K3	Ректификационная колонна, давление 0.1 МПа, 17 тт
1	этанол
2	48% этанола, 2% водорода, 2% ацетальдегида, 46% этилацетата, 2 % тяжелых побочных
3	50% этанола, 2% водорода, 46% этилацетата, 2 % тяжелых побочных
4	51% этанола, 47% этилацетата, 2 % тяжелых побочных
5	44% этанола, 56% этилацетата
6	этанол
7	этилацетат
8	82% этанола, 13% этилацетата, 5% тяжелых побочных
9	86% этанола, 14% этилацетата
10	60% этанола, 40 % тяжелых побочных продуктов

тт – теоретические тарелки.

Заключение

На катализаторе НТК-4 исследовано влияние рабочих параметров процесса – температуры (230-290°C), давления (0.5-1.5 МПа), объемной скорости по этанолу (0.5-1.2 ч⁻¹) – на конверсию и селективность превращения этанола в этилацетат. Показано, что:

- с повышением температуры конверсия растет (от 25.5 до 60 %), а селективность по этилацетату падает (от 95 до 86 %);
- увеличение давления снижает конверсию этанола (от 49 до 23 %), и повышает селективность (от 92.4 до 97.7).
- увеличение объемной скорости снижает оба показателя, но в малой степени.

Катализатор НТК-4 показал надежную работу и воспроизводимость результатов в условиях лабораторных испытаний.

В результате процесса выделяется водород, который может быть использован в данном процессе на стадии гидрирования ацетальдегида для очистки реакционной смеси и возврата этанола в процесс в качестве сырья.

В качестве конечного продукта может быть получен этилацетат высшего сорта.

Процесс может быть осуществлен на спиртовых производствах или интегрирован в производства спиртов брожением, гидролизом древесины и т. д.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Этилацетат (ЕТАС): Обзор рынка 2011 и прогноз на 2012-2016 гг. – Merchant Research and Consulting Ltd.
2. Чашин А.М., Глухарева М.И. Ацетатные растворители в лесохимической промышленности. – М.: Лесн. пром-сть, 1988. 152 с.
3. Карпер П. Курс органической химии: пер. с нем. – Л.: Гос. научно-техн. изд-во хим. лит-ры, 1962. 620 с.
4. Kanichiro Inui, Satoshi Sato. Effective formation of ethyl acetate from ethanol over Cu-Zn-Zr-Al-O catalyst / J. Mol. Catalysis A: Chemical. 2004. V. 216. № 1. P. 147–156.
5. Elliott D.L., Pennella F. Effects of transition metals on Cu/ZnO alcohol synthesis catalysts // J. Catal. 1989. V. 119. P. 359–367.
6. Bolder F.M.A. Dehydrogenation of alcohol mixtures to esters and ketones // Ind. And Eng. Chem. Res. 2008. V. 47. № 19. P. 7496–7500.

ПОНЯТИЕ ИДЕАЛЬНОГО В ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКЕ

Л. А. Серафимов, профессор, Раева В.М., доцент,

А.К. Фролова, заведующий кафедрой

кафедра Химии и технологии основного органического синтеза МИТХТ им. М.В. Ломоносова

e-mail: raevaolentina@yandex.ru

Рассмотрены понятия идеального и бесконечно разбавленного растворов в химической термодинамике.

The article consider the concepts of perfect and infinitely diluted solutions in chemical thermodynamics.

Ключевые слова: идеальный раствор, бесконечно разбавленный раствор, неидеальный раствор, идеальность, химический потенциал, избыточные функции, энергия Гиббса, идеальные точки.

Key words: ideal solution, infinitely diluted ideal solutions, nonideal solution, ideality, chemical potential, excess functions, Gibbs energy, ideal points.

В термодинамике гетерогенных систем обычно различают идеальные и неидеальные фазы. В идеальном растворе химический потенциал μ_i каждого компонента i определяется соотношением [1]:

$$\mu_i = \mu_i^\theta(T, P) + RT \ln x_i, \quad (1)$$

где μ_i^θ – стандартный химический потенциал, зависящий только от температуры и давления, x_i – концентрация компонента i . К числу идеальных фаз относят, в частности, идеальные газы и сильно разбавленные газовые растворы, которые по данным [2] представляют существенный практический интерес в теории гетерогенного равновесия.

Химический потенциал компонента в общем случае – парциальная мольная энергия Гиббса этого компонента в системе:

$$G = \sum_{i=1}^{i=n} \mu_i x_i. \quad (2)$$

В идеальном растворе химический потенциал компонента линейно зависит от логарифма мольной доли (рис. 1а). Энергия Гиббса идеального раствора G^{ud} определяется по правилу аддитивности:

$$G^{ud} = G^0 + RT \sum_{i=1}^{i=n} x_i \ln x_i. \quad (3)$$

Отметим, что не всегда свойства идеальных систем следуют данному правилу. Например, для идеальной паровой фазы при постоянной температуре давление определяется как $P = P_1^0 x_1 + P_2^0 x_2$, а зависимость $T(x)$ при постоянном давлении нелинейна. Линейное соотношение (1) необязательно должно выполняться во всей области концентраций, что характерно для неидеального раствора, для которого зависимость $\mu_i(\ln x_i)$ представлена на рис. 1б. Постоянная $\mu_i^\theta(T, P)$ – значение, экстраполированное к $x_i = 1$ при $P, T = const$.

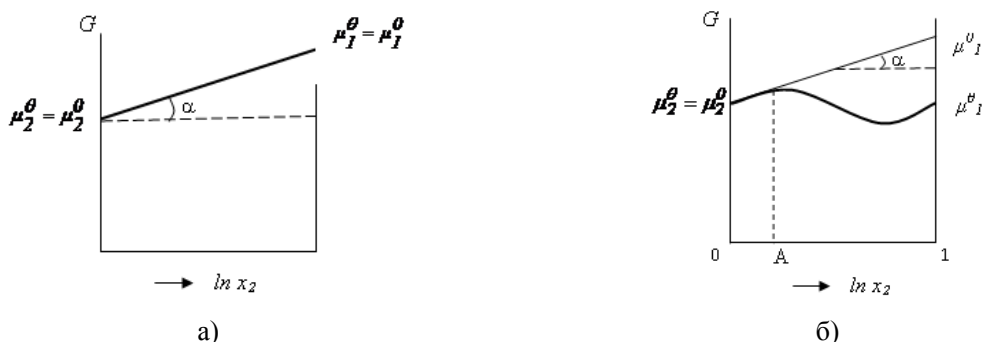


Рис. 1. Зависимость химического потенциала от состава в координатах Эверта [5]:

а) идеальный раствор; б) неидеальный раствор. $\tan \alpha = RT$.

Рассмотрим идеальные смеси подробнее. Для n -компонентной смеси, которая идеальна при любом значении состава x_i ($i=1 \dots n$), в работе [1] предложен термин «совершенная идеальная смесь» («perfect mixture»), в которой для всех составов вплоть до $x_i = 1$ справедливо

$$\mu_i^\theta(T, P) = \mu_i^0(T, P), \quad (4)$$

и условие (1) может быть записано в виде

$$\mu_i = \mu_i^0(T, P) + RT \ln x_i. \quad (5)$$

Здесь μ_i^0 – химический потенциал компонента i .

В русскоязычной научной литературе тер-

мин «идеальный» применен к бесконечно разбавленному раствору, в котором условие (5) выполняется только для растворителя (компонент 1) при его концентрации $x_1 \rightarrow 1$: $\mu_1^\theta(T, P) = \mu_1^0(T, P)$, но для других компонентов (s) $\mu_s^\theta(T, P) \neq \mu_s^0(T, P)$, $s = 2 \dots n$. Если хотя бы для одного из компонентов его химический потенциал не подчиняется условию (4), то система является неидеальной. Поэтому считать бесконечно разбавленный раствор идеальным можно только в качестве допущения для $x_1 \approx 1$. Таким образом, «совершенная идеальная смесь» и бесконечно разбавленный раствор имеют только один общий признак. В работе [3] также справедливо отмечено, что выводы теории бесконечно разбавленных растворов, как и экспериментальные данные, показывают ошибочность утверждения: «бесконечно разбавленный раствор есть идеальный раствор».

Согласно примечанию редактора перевода [1], термин «perfect mixture» в соответствии с установившейся терминологией переводится просто как «идеальная смесь». В рассматриваемом случае из-за неточности перевода все сильно разбавленные растворы часто относят к идеальным системам, что является неверным.

Отметим, что реализация отдельных признаков идеальности в неидеальных системах достаточно распространена. Однако это не дает оснований считать такие системы идеальными, т.е. «совершенными идеальными» растворами.

Рассмотрим в качестве примера реальные газы. Уравнение состояния 1 моля идеального газа

$$PV = RT. \quad (6)$$

выбирают в качестве стандартного при рассмотрении газовых смесей. Для компонентов смеси можно записать [1]:

$$\mu_i = \mu_i^T + RT \ln(y_i \beta_{ii}), \quad \mu_j = \mu_j^T + RT \ln(y_j \beta_{jj}). \quad (10a)$$

В смесях реальных газов присутствуют также и разноименные взаимодействия молекул, что отражается коэффициентами β_{ij}, β_{ji} :

$$\mu_i = \mu_i^T + RT \ln(y_i \beta_{ii} \beta_{ij}), \quad \mu_j = \mu_j^T + RT \ln(y_j \beta_{jj} \beta_{ji}). \quad (10b)$$

При $P \rightarrow 0$ поведение газовой смеси становится подобным идеальному, т.к. из-за увеличения расстояния между молекулами исчезают любые взаимодействия: $\beta_{ii} = \beta_{jj} = \beta_{ij} = \beta_{ji} = 1$. Таким образом, поведение смеси реальных газов подобно идеальному также только при ничтожно малых значениях давления.

В неидеальной жидкой системе химический потенциал компонента является функцией T, P и активности:

$$\mu_i = \mu_i^T(T) + RT \ln \bar{p}_i, \quad (7)$$

где $\bar{p}_i$ – парциальное давление компонента i , μ_i^T – его стандартный химический потенциал. Поскольку

$$\mu_i^\theta(T, P) = \mu_i^T(T) + RT \ln \bar{p}_i, \quad (8)$$

то для идеального газа с учетом (4) справедливо выражение: $\mu_i = \mu_i^\theta(T, P) + RT \ln y_i$. При сколь угодно близком к стандартному состоянию любой компонент ведет себя как вещество в идеальном газовом растворе, т.е. $\mu_i = \mu_i^\theta(T, P)$.

В общем виде отклонение от идеального поведения для газов учитывается введением летучести p^* [1]:

$$\mu_i = \mu_i^T(T) + RT \ln p_i^*(T, P). \quad (9)$$

При уменьшении давления до значений, близких к нулю ($P \rightarrow 0$), реальный газ становится подобен идеальному, т.к. $\lim_{P \rightarrow 0} \frac{p^*}{P} = 1$.

Следовательно, для каждого компонента с учетом (8) можно записать $\mu_i = \mu_i^\theta(T, P) + RT \ln y_i$,

$$\mu_i = \mu_i^T + RT \ln y_i, \quad (10)$$

иными словами, только при очень малых давлениях зависимость $P(T)$ реального газа совпадает с уравнением состояния идеального газа (6).

В случае неидеальных растворов вводятся коэффициенты активности компонентов, которые отражают различные взаимодействия между молекулами индивидуальных веществ и их смесей. В принятых нами обозначениях [4] взаимодействия между одинаковыми молекулами компонента учитываются для неидеального газа в виде коэффициентов активности β_{ii} и β_{jj} :

$$\mu_i = \mu_i^\theta(T, P) + RT \ln a_i, \quad (11)$$

где $a_i = x_i \gamma_i$ – активность компонента. По аналогии с газовыми смесями используем комплексы коэффициентов активности компонентов в жидкой фазе: γ_{ii}, γ_{jj} и γ_{ij}, γ_{ji} :

$$\mu_i = \mu_i^\theta(T, P) + RT \ln(\gamma_{ii} \gamma_{ij} x_i) \quad (11a)$$

$$\mu_j = \mu_j^\theta(T, P) + RT \ln(\gamma_{jj} \gamma_{ji} x_j). \quad (11b)$$

Стандартные химические потенциалы неидеальной и идеальной систем одинаковы (см. уравнение (1)). Как отмечено выше, для идеальной системы для всех составов справедливо условие (4): $\mu_i^0(T, P) = \mu_i^0(T, P)$. При бесконечном разбавлении неидеального раствора условие (4) выполняется только для растворителя $\mu_1^0(T, P) = \mu_1^0(T, P)$, в области конечных концентраций жидкий раствор безусловно неидеален.

Добиться, чтобы в многокомпонентной смеси для всех веществ при бесконечном разбавлении ($x_s \rightarrow 0$, $s=2...n$) было реализовано условие (4), невозможно. Этот вывод подтверждается также анализом концентрационных зависимостей парциальных величин для бинарных разбавленных растворов [3].

Идеальные растворы подробно рассмотрены в классических работах [1, 2, 5–8]. В некоторых случаях неидеальные жидкие смеси могут

проявлять в области конечных концентраций отдельные свойства идеальных растворов. Это относится, в частности, к избыточным термодинамическим функциям растворов, связанных известным соотношением

$$\Delta g^E = \Delta h^E - T\Delta s^E, \quad (12)$$

которое может быть получено преобразованиями Лежандра [9].

Условие идеального жидкого раствора справедливо для всего концентрационного диапазона $x = 0 \div 1$:

$$\Delta g^E(x) = \Delta h^E(x) = T\Delta s^E(x) = 0. \quad (13)$$

В неидеальных смесях условие (13) никогда не выполняется даже в области разбавленных растворов. Один из признаков идеального раствора может наблюдаться во всем концентрационном диапазоне для одной избыточной функции: атермические $\Delta h^E(x)=0$, регулярные $T\Delta s^E(x)=0$ или компенсированные $\Delta g^E(x)=0$ растворы (рис. 2).

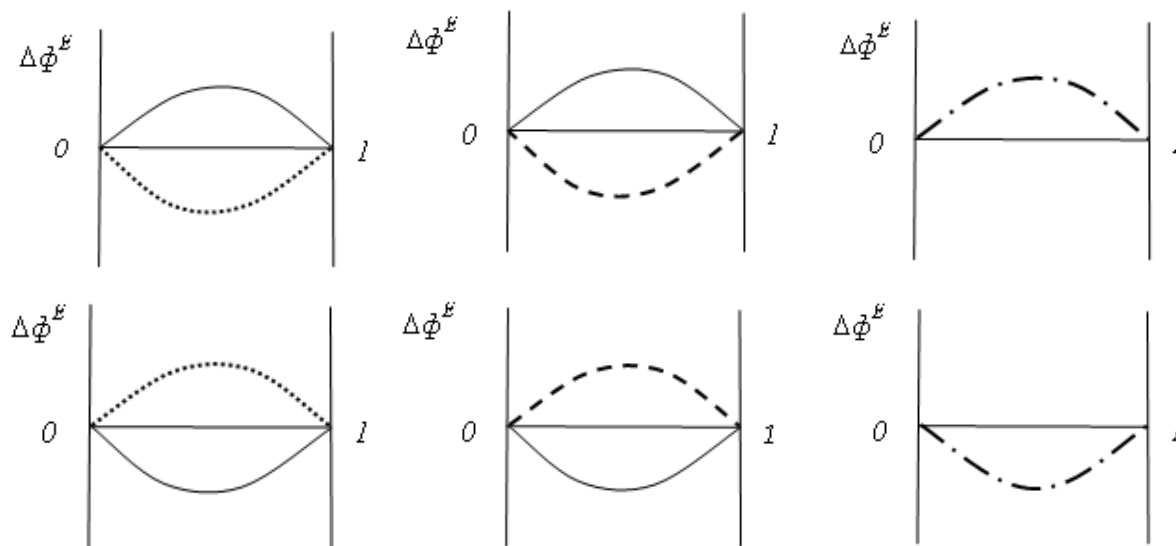


Рис. 2. Концентрационные зависимости избыточных функций бинарных растворов: а) атермических; б) регулярных; в) компенсированных.

$$- - - - - \Delta h^E \quad \cdots \cdots \cdots T\Delta s^E \quad \text{—} \text{—} \text{—} \Delta g^E \quad - - - - - \Delta h^E = T\Delta s^E$$

В области конечных концентраций реальные растворы проявляют лишь отдельные признаки идеальных: одна из избыточных функций имеет нулевое значение при определенном составе (рис. 3). Бинарные гомогенные растворы такого типа многочисленны и хорошо изучены [10–13].

При изменении внешних параметров возможны преобразования концентрационных зависимостей избыточных термодинамических функций. В работах [14, 15] нами уже рассмотрены некоторые варианты преобразований

для избыточных $\Delta \phi^E(x)$ и парциальных $\bar{\phi}_i(x)$ термодинамических функций бинарных гомогенных растворов через состояния, когда предельные значения парциальных величин при $x_i \rightarrow 0$ конечны, положительны или отрицательны:

$$\left(\frac{\partial \Delta \phi^E}{\partial x_1} \neq 0 \right)_{x_1 \rightarrow 0}, \left(\frac{\partial \Delta \phi^E}{\partial x_1} \neq 0 \right)_{x_1 \rightarrow 1}.$$

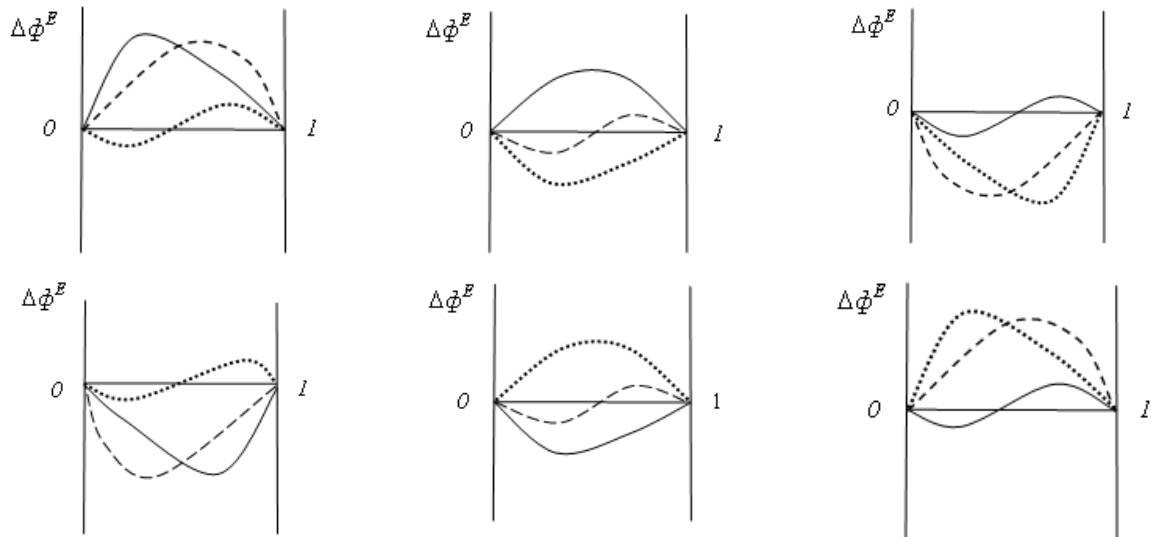


Рис. 3. Знакопеременные концентрационные зависимости избыточных термодинамических функций бинарных растворов: а) $T\Delta s^E(x)$; б) $\Delta h^E(x)$; в) $\Delta g^E(x)$.

Характер отклонения бинарной смеси от идеального поведения отражается избыточной энергией Гиббса [16]:

$$\Delta\Phi^E = RT(x_1 \ln \Gamma_1 + x_2 \ln \Gamma_2), \quad (14)$$

с учетом комплексов коэффициентов активности компонентов в фазах:

$$\Gamma_i = \frac{\gamma_{ii}\gamma_{ij}}{\beta_{ii}\beta_{ij}}, \quad \Gamma_j = \frac{\gamma_{jj}\gamma_{ji}}{\beta_{jj}\beta_{ji}}. \quad (15)$$

Зависимости $\ln \Gamma_i(x)$ для бинарных систем с различными отклонениями от законов Рауля – Дальтона качественно подобны концентрационным зависимостям коэффициентов активности компонентов $\ln \gamma_i(x)$ в жидкой фазе (рис. 4), однако в общем случае количественно отличаются от них.

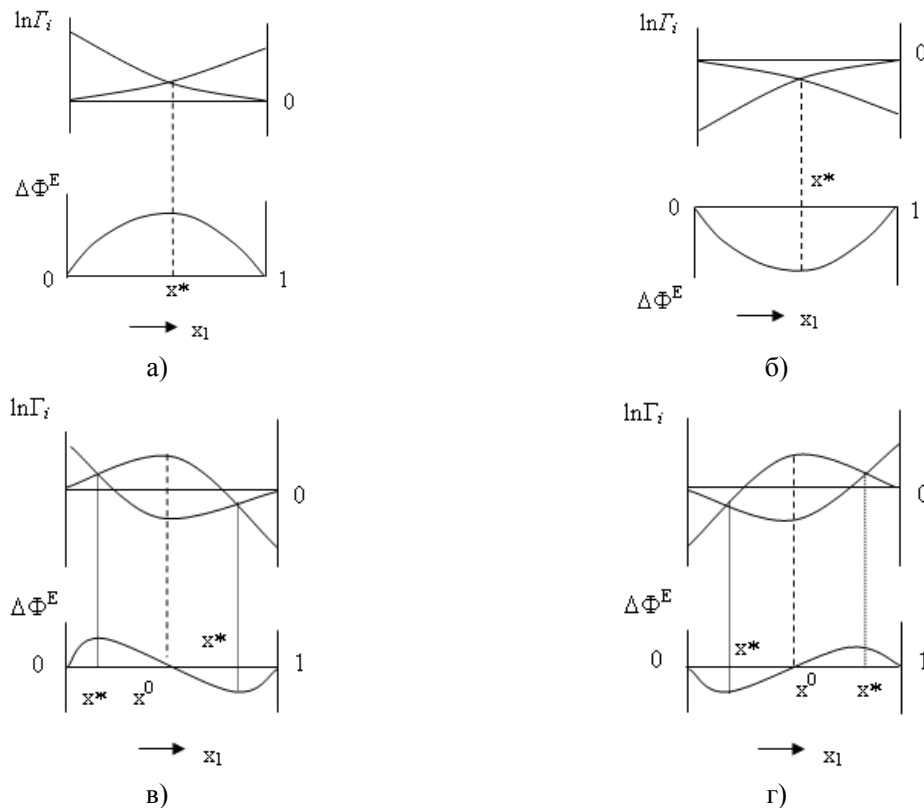


Рис. 4. Примеры концентрационных зависимостей бинарных растворов с разным характером отклонения от идеальности [16]: а) положительные; б) отрицательные; в), г) смешанные.

В системах со смешанными отклонениями от идеального поведения существуют идеаль-

ные точки x^0 , в которых условие $\Delta\Phi^E = 0$ при $\Gamma_i \neq 1, \Gamma_j \neq 1$ для неидеальной системы реа-

лизуется из-за противоположных знаков величин $\ln \Gamma_i$ (14).

Если концентрационные зависимости $\Delta \Phi^E(x)$ имеют три экстремума [17, 18], то имеются две идеальные точки x^0 (рис. 5). На

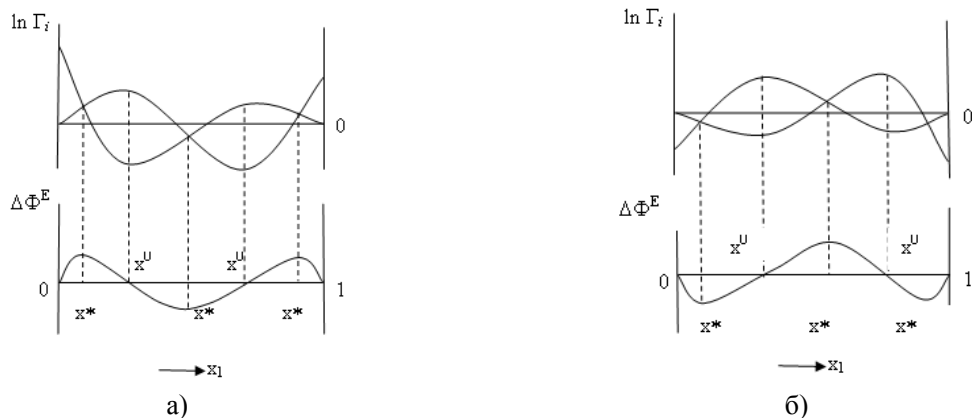


Рис. 5. Концентрационные зависимости энергии Гиббса [19]:

а) с одним минимумом и двумя максимумами; б) с двумя минимумами и одним максимумом.

При исследовании фазовых равновесий идеальных и реальных бинарных систем В.А. Киреевым было доказано, что существуют точки, в которых пересекаются зависимости равновесного состава пара y от состава жидкости x неидеальных систем и гипотетические зависимости $y^{uo}(x)$ идеальной смеси этих же компонентов [20]. Некоторые примеры приведены на рисунке 6. В работе [21] точки x^* названы

псевдоидеальными, т.к. в них реализуется один из признаков идеальных систем: относительные летучести компонентов реальной и идеальной системы-аналога совпадают при конкретной температуре:

$$\alpha_{12} = \frac{P_1^0 \Gamma_1}{P_2^0 \Gamma_2} = \frac{P_1^0}{P_2^0} = \alpha_{12}^{uo}. \quad (16)$$

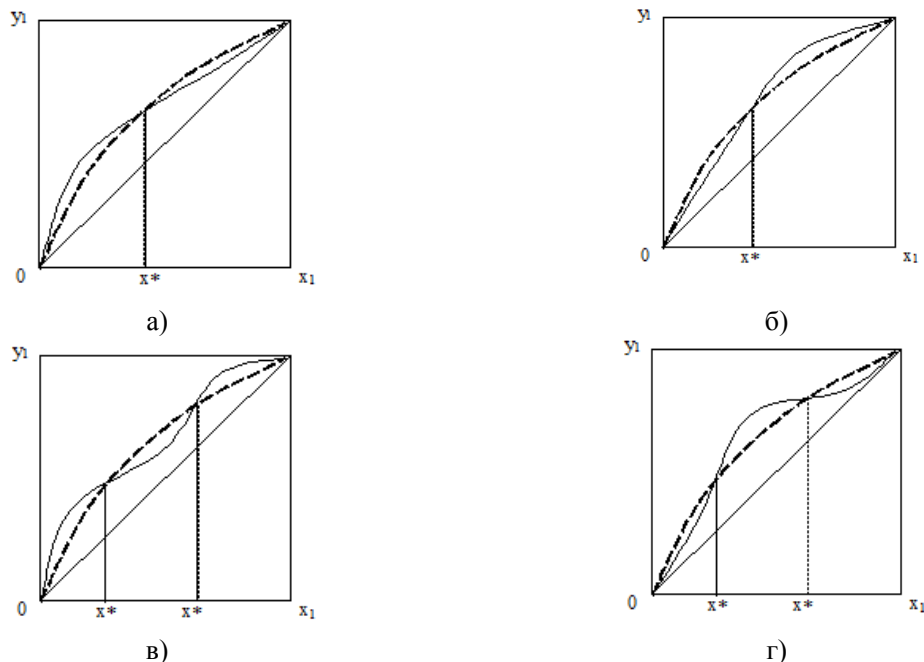


Рис. 6. Идеальные точки первого порядка в бинарных смесях с разными отклонениями от идеальности [16]: а) положительные; б) отрицательные; в), г) смешанные.

----- идеальная кривая $y^{uo}(x)$

Состав раствора, для которого выполняется условие (16), является координатой экстремума концентрационной зависимости $\Delta \Phi^E(x)$:

$$(\partial \Delta \Phi^E / \partial x_1)_{P,T} = 0, \quad (17)$$

т.е. в точках x^* справедливо условие:

$$(\partial \Delta \Phi^E / \partial x_1)_{P,T} = \ln \Gamma_1 - \ln \Gamma_2 = 0. \quad (18)$$

Условие (18) выполняется, т.е. $\ln \Gamma_1 = \ln \Gamma_2$ (рис. 4, 5). Такие точки существуют в неидеальных растворах всех типов, кроме компенсированных (рис. 2в).

При изменении условий возможно одновременное появление в системе идеальной точки и второй псевдоидеальной x^{**} [16]. Это происходит при переходе от одноименных отклонений системы от закона Рауля – Дальтона к смешанным (рис. 7).

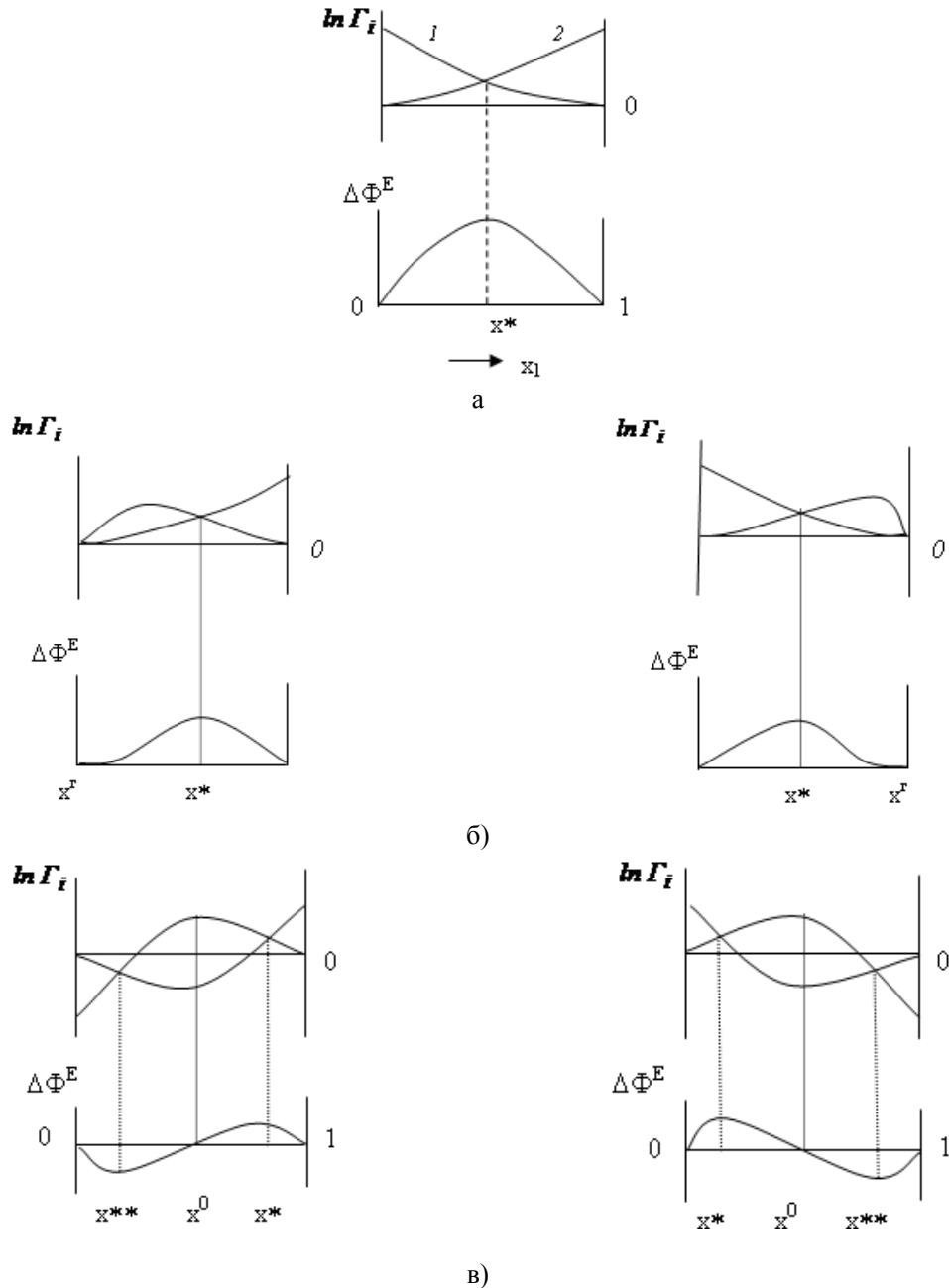


Рис. 7. Преобразование концентрационных зависимостей через сложную особую точку: а) положительные отклонения; б) бифуркационное состояние; в) смешанные отклонения.

Промежуточное (бифуркационное) состояние характеризуется одним из условий (17):

$$(\ln \Gamma_2 = 0)_{x_1=0}, (\ln \Gamma_1 \rightarrow 0)_{x_1 \rightarrow 0}, \quad (19a)$$

$$(\ln \Gamma_1 = 0)_{x_2=0}, (\ln \Gamma_2 \rightarrow 0)_{x_2 \rightarrow 0}, \quad (19б)$$

которые записаны для точек чистых компонентов, в которых начинается преобразование зависимостей $\ln \Gamma_i(x)$ и $\Delta \Phi^E(x)$. Зависимости

$\ln \Gamma_i(x)$ и $\Delta \Phi^E(x)$ в граничной точке x^Γ касаются оси концентраций (рис. 7б). Идеальная точка x^Γ является сложной: в ней одновременно выполняются условия (18) и (19) и в дальнейшем она распадается на точки x^0 и x^{**} (рис. 7в).

Выше рассмотрены все очевидные случаи реализации идеальности в неидеальных бинарных смесях. Явление идеальности в жидкой

фазе реализуется по отношению к одному компоненту в случае, когда его концентрация стремится к единице (предельный закон Рауля), или в особых точках, являющихся сложными точками бифуркации, т.е. точками перехода от одного типа диаграммы к другому. В сложной точке идеальное состояние наблюдается в отношении как растворителя, так и растворенного вещества. Однако оно существует при одном сочетании внешних параметров и нарушается при малейшем их изменении. Аналогично с теми же выводами могут быть рассмотрены многокомпонентные смеси с разбавлением относительно нескольких компонентов.

Наконец, смесь может демонстрировать идеальное состояние в точке конкретного состава при реализации нулевого значения некоторого свойства (например, избыточной термодинамической функции (рис. 3)) или при любой концентрации (рис. 2).

Вместе с тем указывается на экспериментальное подтверждение того, что сильно разбавленные растворы, «в которых доли растворенного вещества достаточно близки к нулю, ведут себя как идеальные растворы» [1, с.300]. В частности, методом статистической термодинамики доказывается [22], что энтропия такого «идеального» раствора

$$S = -R \sum_{i=1}^{i=n} x_i \ln x_i \quad (20)$$

Если энтропия подчиняется свойству аддитивности, то, следовательно, избыточная энтропия равна нулю. Это свидетельствует о том, что в разбавленных растворах реализуется модель регулярного раствора, в котором $\Delta g^E = \Delta h^E$ (12), а не идеального, для которого справедливы условия (2) и (13).

Выше уже отмечено, что в англоязычной научной литературе для обозначения раствора, во всем диапазоне концентраций x_i ($i=1...n$) удовлетворяющего условиям (1) и (4), используют термин «perfect mixture». Раствор, для которого условие (1) справедливо лишь в некоторой области концентраций, именуется «ideal solution». В англоязычной литературе используется также термин «идеальный разбавленный раствор», для которого условия (1), (4) выполняются только для растворителя при его концентрации $x_1 \rightarrow 1$: $\mu_1^\theta(T, P) = \mu_1^0(T, P)$, но для других компонентов $\mu_s^\theta(T, P) \neq \mu_s^0(T, P)$, $s=2...n$.

К сожалению, слово «разбавленный» часто опускается, что нередко приводит к досадным недоразумениям. Редактор перевода [1], крупный специалист в области химической термодинамики профессор В.А. Михайлов совершенно справедливо отметил имеющую место

путаницу в определении идеальности. В русскоязычных публикациях этим различным понятиям отвечает термин «идеальный раствор», содержание которого устанавливается по контексту (обычно он используется в первом смысле).

Использование неточного определения идеальности привело первого переводчика и редактора монографии Пригожина и Дефэя с французского на английский профессора Эверета к пониманию данного определения в буквальном смысле. В своей монографии [5] он предложил метод приведения в соответствие указанных определений. Эверет указывает, что для уравнения (1) надо различать два случая, а именно: справедливо при всех составах x_i или сохраняет свою силу только в случае разбавленных растворов.

В первом случае аддитивность химического потенциала относительно $\ln x_i$ сохраняется вплоть до концентрации $x_i = 1$, т.е. $\ln x_i = 0$ и для обоих компонентов $\mu_i^\theta = \mu_i^0 = g_i^0$ (рис. 1а). Угол наклона линии $G = \varphi(\ln x_2)$ постоянен. Такое условие идеальности одновременно для обоих компонентов, по-видимому, в природе не реализуется или практически не распространено.

Во втором случае (рис. 1б) Эверет рассматривает, в соответствии с англоязычным термином, «идеальный разбавленный раствор», для которого равенство $\mu_i^\theta(x) = \mu_i^0(x) = g_i^0$ выполняется только в ограниченной области составов для одного из компонентов (второго на рис. 1б). Для компонента 2 имеем $\mu_2^\theta = \mu_2^0$ в ограниченной области составов при $0 \leq \ln x_2 \leq A$, на участке $A < \ln x_2 < 1$ условие идеального раствора уже не выполняется. Химический потенциал компонента 1 не равен потенциалу чистого компонента $\mu_1^\theta \neq \mu_1^0$ при всех составах. Тангенс угла наклона касательной к кривой $G = \varphi(\ln x_2)$ не постоянен.

Идея Эверета о представлении идеального разбавленного раствора была одобрена в работе [23]. В самом деле, в предложении Эверета ошибок не содержится, т.к. рассмотренный им случай (рис. 1б) встречается в разбавленных растворах при единственном (бифуркационном) значении внешних параметров. Сравнение с рисунком 7б показывает, что подобная ситуация реализуется в случае образования сложной особой точки, т.е. состояние является неустойчивым.

К сожалению, в ряде областей химии представление об устойчивых идеальных системах положено в основу целых дисциплин. Это позволяет упростить математическое моделирование, но, в общем, неправильно отражает изучаемый предмет.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Пригожин И., Дефэй Р. Химическая термодинамика: пер. с англ. / Под ред. В.А. Михайлова. – Новосибирск: Наука, 1966. 502 с.
2. Карапетьянц М.Х. Химическая термодинамика. – М.: Химия, 1975. 584 с.
3. Дулов В.А., Агеев Е.П. Термодинамическая теория растворов. – М.: Эдиториал УРСС, 2003. 248 с.
4. Раева В.М., Фролова А.К., Серафимов Л.А. Изменение состава бинарных азеотропов при варьировании внешних условий / Теор. основы хим. технологии. 1996. Т. 30. № 1. С. 32–35.
5. Эверет Д. Введение в химическую термодинамику. – М.: ИЛ, 1963. 299 с.
6. Термодинамика равновесия жидкость–пар / Под ред. А.Г. Морачевского. – Л.: Химия, 1989. 344 с.
7. Мюнстер А. Химическая термодинамика. – М.: Эдиториал УРСС, 2002. 296 с.
8. Морачевский А.Г., Смирнова Н.А., Балашова И.М., Пукинский И.Б. Термодинамика разбавленных растворов неэлектролитов. – Л.: Химия, 1982. 241 с.
9. Серафимов Л.А. Преобразование Лежандра и его роль в химической термодинамике / Ученые записки МИТХТ. 2001. № 3. С. 4–12.
10. Смирнова Н.А. Молекулярные теории растворов. – Л.: Химия, 1987. 335 с.
11. Белоусов В.П., Панов М.Ю. Термодинамика водных растворов неэлектролитов. – Л.: Химия, 1983. 264 с.
12. Серафимов Л.А., Фролова А.К., Раева В.М. Термодинамический анализ полного пространства избыточных функций смешения бинарных растворов // Теор. основы хим. технологии. 1996. Т. 30. № 6. С. 611–617.
13. Раева В.М., Фролова А.К. Концентрационные зависимости избыточных молярных теплостей бинарных растворов / Вестник МИТХТ. 2009. Т. 4. № 4. С. 31–39.
14. Серафимов Л.А., Фролова А.К., Раева В.М. Термодинамический анализ модели Вильсона с использованием парциальных избыточных функций / Теор. основы хим. технологии. 2003. Т. 37. № 2. С. 174–183.
15. Раева В.М., Ключиков С.К., Фролова А.К., Серафимов Л.А. Ограничения модели Вильсона при описании избыточных молярных теплостей бинарных растворов / Журн. физ. химии. 2009. Т. 83. № 5. С. 893–902.
16. Серафимов Л.А., Раева В.М. Локализация бинарных азеотропов в концентрационном симплексе / Теор. основы хим. технологии. 2003. Т. 37. № 3. С. 272–277.
17. Нисельсон Л.А., Астахова Г.В. О равновесии жидкость–пар в системе сера–фосфор, имеющей три экстремальные точки // Доклады Академии наук СССР. 1970. Т. 192. № 6. С. 1311–1313.
18. Нисельсон Л.А., Третьякова К.В., Тюрин В.И. Равновесие кристаллы – жидкость и жидкость – пар в системе $\text{NbCl}_5\text{--NbF}_5$ и $\text{TaCl}_5\text{--TaF}_5$ // Журн. неорг. химии. 1973. Т. 18. № 11. С. 3063–3067.
19. Серафимов Л.А., Фролова А.В., Илларионов В.В. Элементы множества диаграмм бинарных систем / Вестник МИТХТ. 2010. Т. 5. № 3. С. 10–17.
20. Киреев В.А. К вопросу об упругости и составе пара жидкостных смесей / Журн. физ. химии. 1940. Т. 14. Вып. 11. С. 1469–1476.
21. Кушнер Т.М., Шутова Г.В., Серафимов Л.А. Эволюция диаграмм парожидкостного равновесия биазеотропных бинарных систем при изменении давления // Вопросы термодинамики гетерогенных систем и теории поверхностных явлений. – С.-Пб.: Изд-во С.-Петербургского ун-та, 1992. Вып. 9. С. 64–81.
22. Смирнова Н.А. Методы статистической термодинамики в физической химии. – М.: Высшая школа, 1973. 480 с.
23. Кричевский И.Р. Понятия и основы термодинамики. – М.: Химия, 1970. 440 с.

ЦИМОЛЫ. 2. АЛКИЛИРОВАНИЕ ТОЛУОЛА НА СУЛЬФОКАТИОНИТЕ AMBERLYST 36 DRY

С.В. Востриков, аспирант, Т.Н. Нестерова, доцент,

*Г.Н. Кошель, профессор, *Ю.Б. Румянцева, аспирант,

В.А. Шакурн, студент, *Е.А. Курганова, младший научный сотрудник

Самарский государственный технический университет

*Ярославский государственный технический университет

e-mail: koshelgn@ystu.ru

Экспериментально оценены возможности процесса получения цимолов алкилированием толуола пропиленом на сульфокатионите Amberlyst 36 Dry. Приведены основные характеристики процесса, дан их анализ.

The possibilities of obtaining cymene by toluene alkylation with propylene on sulfocationite Amberlyst 36 Dry were estimated experimentally. The main characteristics of the process are given, and their analysis is presented.

Ключевые слова: алкилирование, толуол, пропилен, цимолы, сульфокатиониты, Amberlyst 36 Dry.

Key words: alkylation, toluene, propylene, cymene, sulfocationites, Amberlyst 36 Dry.

В сообщении [1] нами было показано, что на данный момент отсутствуют совершенные технологии получения цимолов, являющихся технически важными продуктами органического синтеза. В качестве катализаторов предложены комплексы на основе хлористого алюминия и фосфорная кислота на носителях, опыт промышленного использования которых значителен при производстве изопропилбензола. Относительно новыми каталитическими системами являются цеолиты различных модификаций, но их рабочий цикл пока слишком мал, чтобы можно было рассматривать эти катализаторы в качестве альтернативы традиционным контактам.

В то же время, алкилирование фенолов и спиртов с успехом осуществляется на сульфокатионитах, которые обладают неоспоримыми преимуществами перед названными катализаторами. Это иммобилизованные кислоты, при использовании которых не предъявляется особых требований к материалам оборудования и трубопроводов. Технология подготовки реакционных масс к ректификации проста. Процессы являются высокоселективными в расчете на сумму получаемых продуктов алкилирования. Инерция во внедрении сульфокатионитов в технологии алкилирования ароматических углеводородов объективно обусловлена меньшей реакционной способностью субстратов и относительно узким температурным диапазоном стабильной работы катализаторов. Однако в последнее время наметился возрастающий интерес исследователей к сульфокатионитам и в этой области.

Авторами работы [2] изучался механизм алкилирования бензола 1-додецином и были определены некоторые кинетические характеристики на катализаторах Amberlyst 15 и Amberlyst XN-1010. Энергии активации для катионитов не различаются в пределах 1.7

кДж/моль, и для изученных катионитов авторами принята величина, равная 29 кДж/моль. Показано, что изомерное распределение фенилдодеканов не зависит от времени реакции, температуры и соотношения реагентов.

В работе [3] была оценена каталитическая активность макропористого катионита Amberlyst-15 при жидкофазном алкилировании толуола изопропанолом, 1-октанолом, 2-октанолом и 1-октеном при 80°C. Лучшие результаты были достигнуты с 1-октеном – получены только продукты моноалкилирования. Степень конверсии 1-октена составила 75% через 4 ч проведения процесса. В реакции с изопропанолом основным продуктом был пропилен. Цимолы, образующиеся в небольших количествах, присутствовали в соотношениях: 0.98 – для *n*-ИПТ/*o*-ИПТ и 0.41 – для *m*-ИПТ/*n*-ИПТ. При взаимодействии толуола с 1-октанолом и 2-октанолом выход был очень низким, а основными продуктами были октиловые эфиры.

Авторами работы [4] изучено жидкофазное алкилирование толуола 1-октеном на катионитах Lewatit SP112, Amberlyst 15, Amberlyst 35. В результате установлено, что Amberlyst 15 и Amberlyst 35 являются высокоактивными, степень конверсии более 90% достигалась в мягких условиях реакции (80 и 110°C) при селективности по моноалкилтолуолам выше 90%. Lewatit в данном процессе оказался практически неактивным. Указано, что такая низкая активность может быть связана с малой удельной площадью поверхности этой смолы и ее низкой обменной емкостью. Результаты показывают, что Amberlyst 35 является лучшим катализатором, обеспечивающим высокую селективность для получения 2-октил-толуолов.

О.С. Павловым, Т.А. Чистяковой, С.Ю. Павловым разработаны процессы алкилирования бензола алкенами C₂-C₃ на сульфокатиони-

тах [5, 6]. Авторы отмечают, что процессы лишены сильной коррозионной агрессивности, которая характерна для промышленных процессов на AlCl_3 или BF_3 , и нет необходимости периодического выжига образующихся примесей, что свойственно процессам на цеолитах. Исключается также обилие вредных сточных вод, неизбежно образующихся в процессах на AlCl_3 . Показано, что алкилирование протекает в жидкой фазе при умеренных температурах: 70–90°C – для алкилирования пропеном или *n*-бутенами и 130°C – для алкилирования этиленом. При использовании алкан-алкеновых фракций $\text{C}_2\text{--C}_3$ и катализатора Amberlyst 36 конверсия алкенов в процессе превышает 99% при времени контакта, равном 4 ч, а отношение алкилбензола и диалкилбензолов достигает 20–25 к 1. Переалкилирование диалкилбензолов не требуется.

Таким образом, определенные шаги в применении катионитов для алкилирования ароматических углеводородов сделаны. Перспективы расширения спектра применения сульфокатионитов становятся очевидными, поскольку разрабатываются все новые и новые марки катионитов, наметился положительный тренд в отношении возможности увеличения температуры их эксплуатации, а пробег катализаторов в некоторых процессах возрос от одного-двух месяцев до двух лет.

Данная работа выполнена с целью определения возможностей процесса получения цимолов алкилированием толуола пропиленом на сульфокатионитах. В качестве катализатора выбран макропористый сульфокатионит Amberlyst 36 Dry, исключительно хорошо зарекомендовавший себя при алкилировании фенола линейными алкенами [7]. Разработчики технологии получения этого катализатора сообщают о высокой концентрации кислотных групп, улучшенной термической стабильности по сравнению с катализаторами аналогичного уровня сшивания и меньшей склонности сульфокатионита к загрязнению его полимерной основы. Опыт нашей работы с сульфокатионитами различных марок подтверждает указанные достоинства катализатора Amberlyst 36 Dry.

Экспериментальная часть

Толуол имел чистоту 99.5% мас. по данным ГЖХ. Пропилен получали дегидратацией (при 320–350°C) изопропилового спирта (подача 0.6–0.8 мл/мин) на проточной установке, изотермическая зона реактора заполнена катализатором – активным оксидом алюминия. Не прореагировавший спирт и реакционную воду удаляли из пропиленов конденсацией, далее пропилен подвергался осушке над CaCl_2 и подавался на алкилирование.

Алкилирование выполняли в герметичных цилиндрических реакторах периодического

действия из молибденового стекла объемом 4–5 мл и диаметром 0.6 см. Пропилен подавался в реактор в жидком состоянии. Катализатором алкилирования являлся сульфокатионит марки Amberlyst 36 Dry. Загрузка реактора контролировалась гравиметрически на аналитических весах Shimadzu AUW 120D с точностью ± 0.0003 г.

Алкилирование осуществлялось в изотермическом режиме (± 1 К), который обеспечивался воздушным термостатом с интенсивным теплообменом. Температура, время реакции, соотношение реагентов и количество катализатора варьировались.

Количественный анализ полученной реакционной массы выполнялся методом ГЖХ на приборе «Кристалл 2000 М» с пламенно-ионизационным детектором и кварцевой капиллярной колонкой 50 м $\times$ 0.25 мм с привитой неподвижной фазой SE-30 в условиях: газ-носитель – гелий, давление на входе 1.5 атм, температура испарителя 623 К, температура детектора 523 К, температура колонки – изотерма 373 К вплоть до выхода цимолов (15 мин), далее – подъем температуры до 473 К (20 град/мин.) с завершением анализа при 473 К, общее время анализа – 30 мин. Цимолы в условиях анализа разделялись полностью, последовательность выхода изомеров (3-ИПТ, 4-ИПТ, 2-ИПТ) соответствует приведенной в [8].

Результаты и их обсуждение

Температурный диапазон выполненных исследований составляет 258–453 К, то есть является предельно широким для сульфокатионитов различных марок. Результаты по соотношению изомерных цимолов обобщены на рис. 1 и показывают, что при любой температуре изученного диапазона реакционная масса представлена всеми изомерами. Преобладающими являются *орто*-ИПТ и *пара*-ИПТ, как и при алкилировании толуола изопропанолом [3]. Концентрация *мета*-ИПТ уменьшается при снижении температуры алкилирования, однако даже при 258 К не удается исключить его образование.

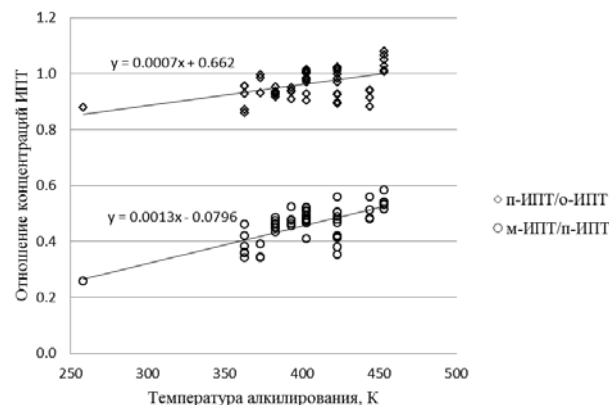


Рис. 1. Соотношение концентраций изопротилтолуолов при варьировании температуры алкилирования толуола пропиленом.

Бóльшие значения отношений n -ИПТ/ o -ИПТ и m -ИПТ/ n -ИПТ (рис. 1) соответствуют большему времени контакта при всех изученных температурах. Диапазоны изменения указанных соотношений не широки (рис. 2), если рассматривать время контакта, приемлемое для практической реализации процесса.

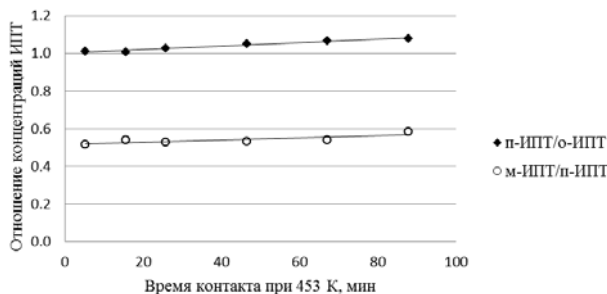


Рис. 2. Соотношение концентраций изопропилтолуолов при варьировании времени контакта для алкилирования толуола пропиленом.

Состав реакционной массы зависит от соотношения реагентов и степени конверсии пропилена, как того и следовало ожидать, и практически не зависит от температуры процесса и времени контакта [9].

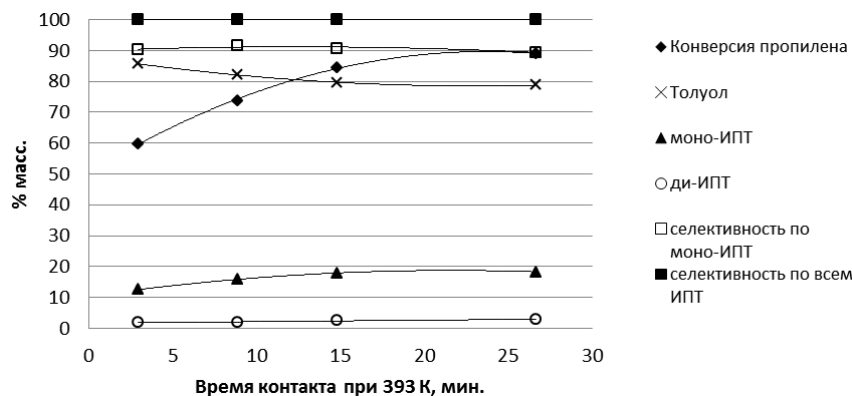


Рис. 3. Результаты алкилирования толуола пропиленом при 393 К и мольном соотношении толуол/пропилен 5.0.

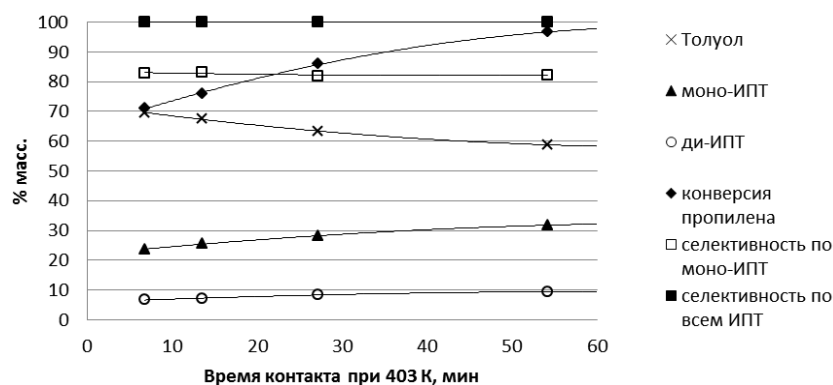


Рис. 4. Результаты алкилирования толуола пропиленом при 403 К и мольном соотношении толуол/пропилен 2.8.

В отношении суммы моно-ИПТ, ди-ИПТ и три-ИПТ процесс является высокоселективным (рис. 3 и 4). Неидентифицированные примеси в продуктах алкилирования отсутствовали. Это важный результат для разработки технологии получения цимолов. Опыт нашей работы с процессами

При снижении мольного отношения толуол/пропилен концентрация ди-ИПТ в реакционной массе возрастает (рис. 3, 4). При соотношении толуол/пропилен (моль/моль), равном 5.0, она составляет 1–3% мас., при 2.8 достигает 10% мас. При этом распределение изомеров в группе значимо не меняется. Преобладающими изомерами являются 2,4-ди-ИПТ и 2,5-ди-ИПТ, присутствующие практически в равных концентрациях. Остальные изомеры (3,5-ди-ИПТ, 3,4-ди-ИПТ и 2,6-ди-ИПТ) находятся на уровне примесей.

Снижение мольного отношения толуол/пропилен сопровождается появлением не только ди-ИПТ, но и три-ИПТ. Последние представлены двумя изомерами (2,3,5-три-ИПТ и 2,4,6-три-ИПТ) практически в равных количествах. Суммарная концентрация три-ИПТ достигает 2% мас. при соотношении толуол/пропилен, равном 2.8, и снижается до 0.3–0.5% мас. при соотношении 5.0.

Селективность процесса по цимолам (сумма 2-ИПТ, 3-ИПТ и 4-ИПТ) в расчете на толуол изменяется от 82 до 90% при изменении соотношения толуол/пропилен от 2.8 до 5.0.

алкилирования и переалкилирования, а также позиция авторов работы [6] в отношении переалкилирования полиизопротилбензолов на бензол, позволяют рассматривать переалкилирование полиизопротилтолуолов на толуол в качестве эффективной стадии общей технологии получения цимолов.

Результаты, приведенные на рис. 3 и 4, показывают, что алкилирование толуола пропиленом на катализаторе Amberlyst 36 Dry является скоростным процессом. Степень конверсии пропилена достигает 90–95% при времени контакта от 0.5 до 1 ч при изменении мольного соотношения толуол/пропилен от 5.0 до 2.8 в диапазоне температур 393–403 К.

Выводы

В результате исследования установлено, что по совокупности показателей процесс алкилирования толуола пропиленом на сульфокатио-

ните Amberlyst 36 Dry является достаточно перспективным для получения смеси цимолов с преобладанием *para*- и *ortho*-изомеров.

Высокая селективность рассмотренного процесса (практически 100%) в отношении суммы моно-ИПТ, ди-ИПТ и три-ИПТ позволяет рассматривать алкилирование толуола пропиленом на сульфокатионите Amberlyst 36 Dry как основу для эффективного и селективного получения смеси *para*- и *meta*-цимолов при организации второй стадии общей технологии в условиях достижения равновесия.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Нестерова Т.Н., Кошель Г.Н., Румянцева Ю.Б., Курганова Е.А., Востриков С.В., Шакунов В.А. Цимолы. 1. Современное состояние процессов получения цимолов // Вестник МИТХТ. 2012. Т. 7. № 4. С. 49–53.
2. Heung-Sun Park, Son-Ki Ihm. Alkylation of benzene with 1-dodecene by macroreticular resin catalysts // Korean J. Chem. Eng. 1985. V. 2. № 1. С. 69–74.
3. Lachter E.R., Rosane Aguiar da Silva San Gil, Tabak D., Costa V.G., Chaves C.P.S., dos Santos J.A. Alkylation of toluene with aliphatic alcohols and 1-octene catalyzed by cation-exchange resins // Reactive & Functional Polymers. 2000. V. 44. P. 1–7.
4. Fernandes R.M., Lachter E.R. Evaluation of sulfonic resins for liquid phase alkylation of toluene // Catalysis Commun. 2000. V. 6. P. 550–554.
5. Павлов О.С., Чистякова Т.А., Павлов С.Ю. Процессы алкилирования бензола *n*-алкенами на сульфокатионитах // Хим. пром. 2008. Т. 85. № 7. С. 341–347.
6. Павлов О.С., Карсаков С.А., Павлов С.Ю. Процессы алкилирования бензола *n*-алкенами на сульфокатионитах // Хим. технология. 2009. № 10. С. 582–586.
7. Чернышов Д.А., Нестерова Т.Н. Алкилирование фенола ноненом-1 с позиций промышленных реалий // Изв. Самарского научного центра РАН. 2011. Т. 13. № 4 (4). С. 1172–1177.
8. Нестерова Т.Н., Цветков В.С., Нестеров И.А., Пимерзин А.А. Термодинамика сорбции и испарения алкилбензолов. I. Термодинамические характеристики сорбции стационарной фазой OV-101 // Изв. ВУЗов. Химия и хим. технология. 1999. Т. 42. № 6. С. 132–138.

СИНТЕЗ УГЛЕВОДОРОДОВ C_{4+} ИЗ ГАЗА ЭЛЕКТРОКРЕКИНГА ОРГАНИЧЕСКОГО СЫРЬЯ

Б.В. Пешнев, профессор, Р.Н. Магомедов, аспирант, О.В. Полушина,
студент, А.И. Николаев, доцент, *Н.Ю. Асилова, доцент

кафедра Технологии нефтехимического синтеза и искусственного жидкого топлива

им. А.Н. Баширова МИТХТ им. М.В. Ломоносова,

* кафедра Органической химии МИТХТ им. М.В. Ломоносова

e-mail: oilgas@mitht.ru

Показана возможность синтеза углеводородов C_{4+} гидроолигомеризацией ацетилена, содержащегося в газе электрокрекинга органического сырья.

The possibility of C_{4+} hydrocarbon synthesis by the hydroolygomerization of acetylene contained in the gas obtained by electrocracking of organic raw materials is shown.

Ключевые слова: электрокрекинг, гидроолигомеризация ацетилена.

Key words: electrocracking, hydroolygomerization of acetylene.

Ранее нами предложен комплексный подход к использованию продуктов, образующихся при утилизации жидких органических отходов их разложением в электрической дуге. Одно из направлений применения газа предполагает синтез на его основе углеводородов C_{4+} [1, 2].

Идея получения углеводородов C_{4+} димеризацией, тримеризацией и гидроолигомеризацией ацетилена не нова. Еще в 30–40-х годах XX века эти реакции исследовались А.Д. Петровым и Л.И. Анцусом [3–5]. Ими было установлено, что на гетерогенных никель-содержащих катализаторах различного состава, варьируя давление и температуру, можно получать широкую фракцию углеводородов или индивидуальные углеводороды (изобутилен, гексены и др.). Эксперименты проводились при давлениях от атмосферного до 25 атм, в области температур 35–200°C с использованием ацетиленоводородной смеси, разбавленной азотом, в которой соотношение H_2/C_2H_2 составляло 1.5:4.0.

Указанные работы носили скорее научный, чем прикладной характер. Содержание ацетилена в газовых смесях варьировалось в интервале 5–10% мол., а концентрация инертного газа (азота или гелия) была не менее 50% мол.

В работах [6–8] реакции циклизации и гидроолигомеризации ацетилена рассматривались уже с прикладной точки зрения. Авторы предлагали пиролизом природного газа получать ацетилен, а его гидроолигомеризацией – жидкие топлива. Однако и в этом случае содержание ацетилена в газах не превышало 10% мол.

Цель данной работы – установление возможности синтеза углеводородов C_{4+} гидроолигомеризацией ацетилена непосредственно из газов электрокрекинга. Такие газы содержат 15–30% мол. ацетилена (в зависимости от состава сырья и условий проведения процесса), что позволяет ожидать больших выходных показателей по сравнению с достигнутыми авторами работ [6–8].

Экспериментальная часть

Газовая смесь состава (% мол.) H_2 – 61.0÷64.0; CH_4 – 2.5÷3.0; C_2H_6 – 0.4÷0.7; C_2H_4 – 5.0÷6.0; C_3H_6 – 0.8÷1.5; C_2H_2 – 27.0÷29.0 получена разложением товарной дизельной фракции в нестационарных низковольтных разрядах. Схема установки электрокрекинга и методика проведения процесса разложения подробно описаны в работе [9].

Исследования проводились на лабораторной установке проточного типа с использованием, в качестве катализатора промышленного, Ni-содержащего контакта конверсии природного газа марки ГИАП-16, и модельных Ni-содержащих систем, нанесенных на сибунит или силикагель.

Промышленный катализатор имел состав (% мас.): NiO – 23.0÷26.0; Al_2O_3 – 44.0÷52.0; MgO – 13.0÷17.0; BaO – 0.6÷1.2; CaO – 6.0÷13.0.

Модельные катализаторы получали пропиткой носителя «по влажности». Содержание Ni составляло 1.0, 3.0, 5.0, и 10.0% мас.

Сибунит пропитывали раствором нитрата никеля, а силикагель – раствором формиата никеля. Затем образцы в течение 2 ч сушили при 120°C и прокачивали 1 ч при 500°C.

Характеристики носителей каталитических систем приведены в таблице.

Перед началом эксперимента катализаторы восстанавливали в течение 2 ч в токе водорода при температуре 400°C.

Газообразные продукты анализировали на хроматографе 3700. Детектор – катарометр, ток моста 90 мА. Хроматографическая фаза – γ - Al_2O_3 , промотированный NaOH. Длина колонки 7 м, диаметр 3 мм. Температура термостата колонок: начальная 60°C, конечная 100°C, скорость подъема температуры 5°C/мин. Газ-носитель – азот, расход 4 л/ч.

Жидкие продукты реакции анализировали на хроматографе Agilent Technologies 6890N, оснащенном масс-детектором Agilent 5973N. Делительная колонка HP-1 50 м × 0.32 мм,

хроматографическая фаза – полиметилсилоксан. Термостат колонок запрограммирован на подъем температуры от 50 до 290°C со скоростью 10°C/мин. Также использовался хроматограф Кристалл 5000.1 UniChrom с пламенно-иони-

зационным детектором. Делительная колонка Rtx-1 PONA 100 м × 0.25 мм × 0.5 мкм. Термостат колонок запрограммирован на подъем температуры от 40 до 220 °C со скоростью 1.8°C/мин.

Физико-механические характеристики носителей катализаторов

Основные характеристики	Носитель		
	ГИАП16	Сибунит	Силикагель
Насыпная плотность, г/см ³	~1.0	0.5÷0.65	~0.4
Удельная поверхность, м ² /г	~40	330÷370	280÷300
Общий объем пор, см ³ /г	0.15÷0.4	0.5÷0.6	0.5÷0.8
Размер пор, нм	Не определялся	20÷50	5÷8
Размер гранул, мм	0.25÷0.50	0.25÷0.50	0.25÷0.50
Механическая прочность, кг/см ²	600÷800	~70	Не определялась

Результаты и их обсуждение

Исследования проводили в интервале температур 150–270°C и объемных скоростей подачи газа электрокрекинга 1500–7000 ч⁻¹.

Катализатор ГИАП-16 проявлял активность уже при 30°C (полная конверсия ацетилена), при этом фиксировался значительный экзотермический эффект реакции. В течение 30 мин после начала эксперимента слой катализатора разогревался до ~125°C (объемная скорость подачи газа 4500 ч⁻¹). Активность катализатора по конверсии ацетилена оставалась стабильной в течение 6 ч, однако основными продуктами реакции были этан и бутаны.

При повышении температуры синтеза гидрирующая способность катализатора снижалась, при этом в процессе эксперимента снижалась и селективность образования продуктов. Так, при температуре синтеза 150°C на 90-й минуте в газе появлялись алкены (C₂H₄ и C₄H₈), выход которых (в расчете на превращенный ацетилен) к 360-й минуте возрастал до 20%. Выход жидких продуктов C₅₊ составлял ~15%.

При 250°C алкены фиксировались в отходящем газе уже в самом начале эксперимента. В газах реакции появился метан, а выход жидких углеводородов снизился до ~11%.

На поверхности катализатора было отмечено отложение углерода. Интенсивность образования углеродных отложений на поверхности катализатора увеличивалась при повышении температуры, что согласуется с результатами термодинамических расчетов и данными других исследований [10].

Проведенные эксперименты подтвердили предположение о возможности синтеза жидких углеводородов из газов электрокрекинга, а их результаты согласуются с данными работ [11, 12], где показано, что температура синтеза и отложение углерода на поверхности катализатора существенно влияют на селективность гидрорполимеризации ацетилена.

В работе [12] отмечено, что при уменьшении содержания Ni в катализаторе снижается

интенсивность образования углерода и повышается стабильность работы контакта. Поэтому остальные исследования проводились на модельных каталитических системах с меньшим содержанием активной фазы.

Снижение содержания Ni в катализаторе привело к увеличению выхода углеводородов C₅₊. Например, на катализаторе 10% Ni/силикагель выход углеводородов C₅₊ составлял ~17% мас. (температура 160°C, объемная скорость подачи газа 1500 ч⁻¹), а на катализаторе 2% Ni/силикагель (условия те же) ~40% мас.

На катализаторах с низким содержанием никеля отмечено влияние температуры на стабильность их работы. Так, на катализаторе 5% Ni/сибунит конверсия ацетилена при температуре синтеза 150°C начинала снижаться через 120 мин после начала эксперимента. При температуре 200°C катализатор работал стабильно в течение ~240 мин, а при 250°C и выше снижения конверсии ацетилена не фиксировалось в течение 7 часов работы (рис. 1).

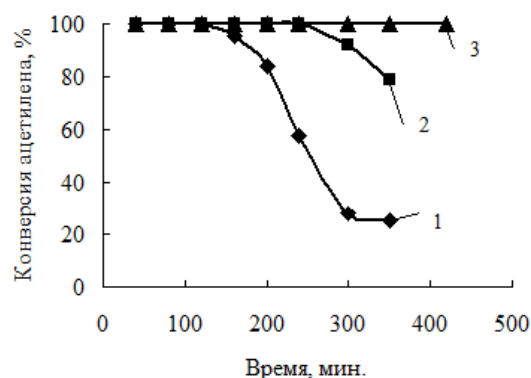


Рис. 1. Влияние температуры на стабильность работы катализатора 5% Ni/сибунит (объемная скорость подачи газа 4800 ч⁻¹): 1 – 150°C; 2 – 200°C; 3 – 250°C.

Аналогичные результаты были получены и при других объемных скоростях и других каталитических системах. Также было отмечено, что повышение объемной скорости подачи газа сокращает время стабильной работы катализатора.

Подобное влияние расхода газа и температуры проведения синтеза на стабильность работы катализатора связано, по нашему мнению, с областью протекания реакции.

При низких объемных скоростях подачи газа электрокрекинга и высоких температурах проведения синтеза лимитирующей стадией реакции является диффузия. В этих условиях образовавшиеся продукты реакции, под действием высоких температур, успевают эвакуироваться с поверхности катализатора до последующего акта химического взаимодействия. При увеличении расхода газа скорость образования высокомолекулярных углеводородов увеличивается, температура кипения образовавшихся продуктов повышается, и они вступают во вторичные реакции полимеризации и поликонденсации. В результате на поверхности катализатора образуется плотное углеродистое образование, блокирующее активные центры. Снижение температуры синтеза влияет на стабильность работы катализатора подобным же образом.

Высказанное предположение нуждается в проверке, но подтверждением ему может служить то, что на поверхности катализатора, после проведения синтеза при 150°C, были обнаружены следы жидких продуктов. После проведения синтеза при 250°C поверхность катализатора оставалась сухой.

Предположение подтверждается и результатами анализов образовавшихся жидких продуктов (рис. 2), свидетельствующих о значительном содержании в них непредельных углеводородов. Это приводило к тому, что реакции полимеризации, приводящие к увеличению молекулярной массы углеводородов, протекали даже при комнатной температуре. О протекании этих реакций свидетельствует изменение показателя преломления. Значение показателя преломления смеси жидких продуктов, полученных на катализаторе 5% Ni/сибунит при 250°C и объемной скорости подачи газа 4800 ч⁻¹, составляло 1.4699, через 180 ч (образец хранился в темном месте) оно возросло до 1.4783.

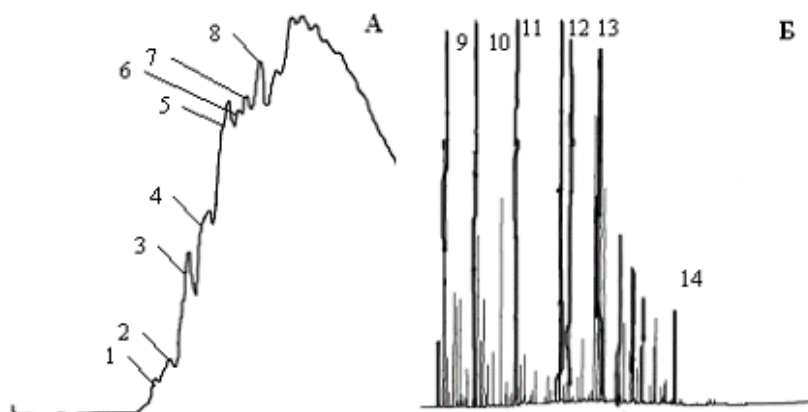


Рис. 2. Хроматограмма жидких продуктов: А – синтезированных на катализаторе 5% Ni/сибунит при 250°C и объемной скорости подачи газа 4800 ч⁻¹; Б – синтезированных на катализаторе 3% Ni/силикагель при 200°C и объемной скорости подачи газа 1500 ч⁻¹.

1 – 3-гексены; 2 – 3-гептены; 3 – *транс*-4-октен; 4 – 3-ноненны; 5 – *цис*-4-децен; 6 – *цис*-1,4-ундекадиен; 7 – *транс*-5-додecen; 8 – *транс*-3-тетрадецен; 9 – бензол; 10 – толуол; 11 – *м*-ксилол; 12 – *п*-ксилол; 13 – *о*-ксилол; 14 – 1,3,5-циклооктатриен.

Следует также отметить влияние носителя на состав образующихся продуктов. Так, жидкие продукты, синтезированные на катализаторах, нанесенных на сибунит, были представлены, в основном, моноолефинами нормального строения C₆–C₁₄. В газообразных продуктах реакции соотношение 1-бутен/2-бутен ≈ 2:1, а бутан был представлен только изомером нормального строения.

Среди продуктов, синтезированных на катализаторах, нанесенных на силикагель, присутствовали, главным образом, бензол и его производные.

Представленные результаты свидетельствуют о возможности синтеза углеводородов C₄₊ из ацетиленсодержащего газа, образующегося при разложении жидких углеводородов в электрической дуге. Они также показывают, что, варьируя каталитическую систему и условия проведения процесса, можно регулировать состав образующихся продуктов. В результате это повышает привлекательность процесса утилизации жидких органических отходов в электрической дуге с поливариантными направлениями использования образующихся продуктов.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Николаев А.И., Пешнев Б.В., Олувасегун Д., Асилова Н.Ю. Комплексный подход к получению углеродных материалов из продуктов электрокрекинга // Хим. пром. сегодня. 2011. № 7. С. 3–8.

2. Хуссейн А., Олувасегун Д., Филимонов А.С., Николаев А.И., Пешнев Б.В. Возможные пути использования продуктов электрокрекинга // Вестник МИТХТ. 2010. Т. 5. № 4. С. 23–27.
3. Петров А.Д., Анцус Л.И. Каталитическое гидрирование и полимеризация ацетиленоводородных смесей. Сообщение III // Изв. АН СССР. ОХН. 1940. № 2. С. 271–274.
4. Петров А.Д., Анцус Л.И. Каталитическое гидрирование и полимеризация ацетиленоводородных смесей. Синтез изобутилена из ацетилена и водорода // ЖФК. 1940. Т. XIV. Вып. 9–10. С. 1308–1312.
5. Анцус Л.И., Петров А.Д. О каталитической гидродимеризации ацетилена под атмосферным давлением // Доклады АН СССР. 1946. Т. LIII. № 7. С. 623–626.
6. Hall K.R., Bulling J.A., Eubank P.T., Akgermam A., Rayford G. Anthony. Method for converting natural gas to liquid hydrocarbons: US pat. 6130260. № 09/199502. – 10.10.2000.
7. Hall K.R., Bulling J.A., Eubank P.T., Akgermam A., Rayford G. Anthony. Method for converting natural gas to liquid hydrocarbons: US pat. 6323247B1. № 09/574510. – 27.11.2001.
8. Hall K.R., Bulling J.A., Eubank P.T., Akgermam A., Rayford G. Anthony. Method for converting natural gas to liquid hydrocarbons: US pat. 6602290B2. № 09/803122. – 05.08.2003.
9. Степанян Г.Б. Разработка метода получения ацетиленсодержащих газов и малозольного кокса на основе электрокрекинга углеродного сырья: дис. ... канд. техн. наук. – М.: МИТХТ, 1985. 283 с.
10. Хусейн А. Технология получения углеродных нановолокон из газов электрокрекинга: дис. ... канд. техн. наук. – М.: МИТХТ, 2010. 127 с.
11. Rodriguez J.C., Marchi A.J., Borgna A., Monzon A. Effect of Zn content on catalytic activity and physicochemical properties of Ni-based catalysts for selective hydrogenation of acetylene // J. Catal. 1997. V. 171. № 1. P. 268–278.
12. Trimm D.L., Liu I.O.Y., Cant N.W. The oligomerization of acetylene over nickel on silica catalysts. Product distribution and pathways // J. Mol. Catalysis A: Chemical. 2008. V. 288. № 1–2. P. 63–74.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ РЕГЕНЕРАЦИИ ИОДА ИЗ ГАЗОВЫХ ПОТОКОВ ПРИ ИОДИДНОМ РАФИНИРОВАНИИ

Н.С. Величкина, инженер 1-ой категории, И.В. Кузнецов, инженер 1-ой категории, Т.Б. Юдина, ведущий научный сотрудник, А.Ю. Иевлев, инженер 1-ой категории, К.В. Сотсков, ведущий инженер,

В.Ю. Кольцов, начальник отдела

ОАО «ВНИИХТ»

e-mail: ivan7501966@mail.ru

Рассмотрена возможность улавливания паров элементарного иода из отходящих газов участка рафинирования циркония угольными сорбентами различных типов российского производства. Испытания сорбентов проведены на лабораторных установках и непосредственно на производственном участке. Подобран оптимальный вид сорбента. Определены показатели извлечения иода из насыщенных сорбентов. Выданы рекомендации конструкции фильтра.

The article considers the possibility of recovering elemental iodine vapor from the waste gas in the zirconium refining section. Carbon sorbents of various types produced in Russia were used for the refining. The sorbents were tested in laboratory units and directly in the production area. The optimal sorbent kind was found. The characteristics of iodine recovery from saturated sorbents were determined. Recommendations on the filter design are given.

Ключевые слова: иод, цирконий, сублиматор, сорбция, кассета, уголь, фильтр.

Key words: iodine, zirconium, sublimation appliance, adsorption, cartridge, charcoal, filter.

Введение

Производство циркония ядерной чистоты для нужд атомной промышленности осуществляется в России методом иодидного рафинирования. Для этой операции используют стружку металлического циркония и элементарный иод технический 1 – го сорта. Высокие требования, предъявляемые к качеству иода при иодидном рафинировании, приводят к необходимости его сублимационной очистки от примесей. На стадии сублимации часть иода (порядка 1200 кг в год) теряется с отходящими газами. Экономический ущерб предприятия за счет таких потерь составляет около полутора миллиона рублей в год. Кроме того, иод относится к веществам 2 класса опасности, и его ненормативный сброс в атмосферу наносит экологический ущерб [1]. Отсюда возникает необходимость улавливания иода и возвращения его в технологический цикл.

Улавливание иода из газовой фазы возможно методом сорбции на различных твердых носителях. Учитывая опыт предприятий атомной отрасли [2], в качестве сорбента нами выбраны активированные угли.

Цель настоящей работы – разработка способа улавливания иода из газовых потоков участка сублимации сорбцией на угольных сорбентах и возвращения его в технологический процесс рафинирования. Для достижения указанной цели предстояло решить следующие задачи:

- изучить свойства современных угольных сорбентов с точки зрения их способности сорбировать иод и выявить ресурс их использования;
- выдать обоснованные рекомендации по использованию сорбента в условиях производства.

Экспериментальная часть

В качестве сорбентов в работе использовали следующие угли: КТ–6а, NG, ВСК–1, ВСК–2, ВСК–4, СКТ–6а, АГ–95. Свойства сорбентов приведены в табл. 1.

Лабораторная установка для насыщения углей иодом представлена на рис. 1. Она состоит из: предварительного подогревателя воздуха, испарительной колонки с иодом (1), поглотительной колонки с углём (2), дрекселя – индикатора проскока иода (4), предохранительной ловушки, жидкостного расходомера (5), регулятора расхода воздуха (6), вакуумного насоса (7). Вся система термостатирована (циркуляционный криотермостат LKB Bromma 2219 Multitemp II, позиция 3). Все соединительные шланги оборудованы электрообогревом во избежание конденсации в них кристаллического иода. Скорость воздушного потока во всех опытах составляла 3 дм³/мин, температура – 40°C. Проскок паров иода в поглотительной колонке контролировали по изменению окраски раствора тиосульфата натрия и крахмала (резкое окрашивание в синий цвет) в дрекселе.

Десорбцию иода с насыщенного сорбента проводили раствором Na₂SO₃ с концентрацией 100 г/дм³. Процесс десорбции вели в одну стадию по варианту агитационного выщелачивания. Условия выщелачивания: Т:Ж = 1:3; τ = 1.5 ч.

Результаты и их обсуждение

Результаты экспериментов представлены в табл. 1. Из результатов видно, что угли марок ВСК–1, ВСК–2, ВСК–4, СКТ–6а имеют высокую сорбционную емкость. На первых шести циклах сорбции – десорбции поглощенный иод извлекается из этих сорбентов на 99%, т.е. практически полностью. Наибольшей сорбционной

способностью обладает уголь марки ВСК-4 (максимальная ёмкость – 1.85 г/г сорбента, средняя рабочая ёмкость 1.06 г/г сорбента),

который и выбран для дальнейших испытаний, а наименьшей – АГ-95 (максимальная ёмкость – 0.35 г/г, средняя рабочая ёмкость 0.17 г/г).

Таблица 1. Характеристики угольных сорбентов [3, 4]

Основные показатели	Марка угля					
	СКТ-6а	NG	ВСК-1	ВСК-2	ВСК-4	АГ-95
Исходное сырьё	Торф	Скорлупа кокосового ореха				Каменный уголь
Тривиальные сферы применения	Воздушные фильтры АЭС для улавливания радиоактивных изотопов иода	Разделение смеси водорода и природного газа	Фильтры для адсорбции сивушных масел в технологии производства алкогольных напитков			Сорбция золота из пульпы выщелачивания
Производитель	Более не производится	Ахенс, США	ЭНПО «НЕОРГАНИКА», г. Электросталь			
Фракционный состав, мм	0.5 – 2.8	3.5	1.0–2.0	0.5–1.5	0.1–0.5	0.5–3.6
Прочность при истирании, %	70	94–99	>80	>75	>80	>75
Насыпная плотность, г/дм ³	400	400–520	>400	>380	450	410–500
Предельный объем адсорбционного пространства, см ³ /г	0.9–1.1	0.7–1.3	>0.6	>0.8	>0.65	>0.8
Массовая доля золы, % не более	20	–	7.0	2–4	2.0	10–12
Удельная поверхность микропор, м ² /г	1200–1500	700–1500	–	–	–	–
Объем микропор, см ³ /г	0.15–0.25	–	0.35	0.6	0.4	0.3–0.35
Угол естественного откоса, град	25	–	20	22	25	24
Влажность, %	15	–	12	12	13	11

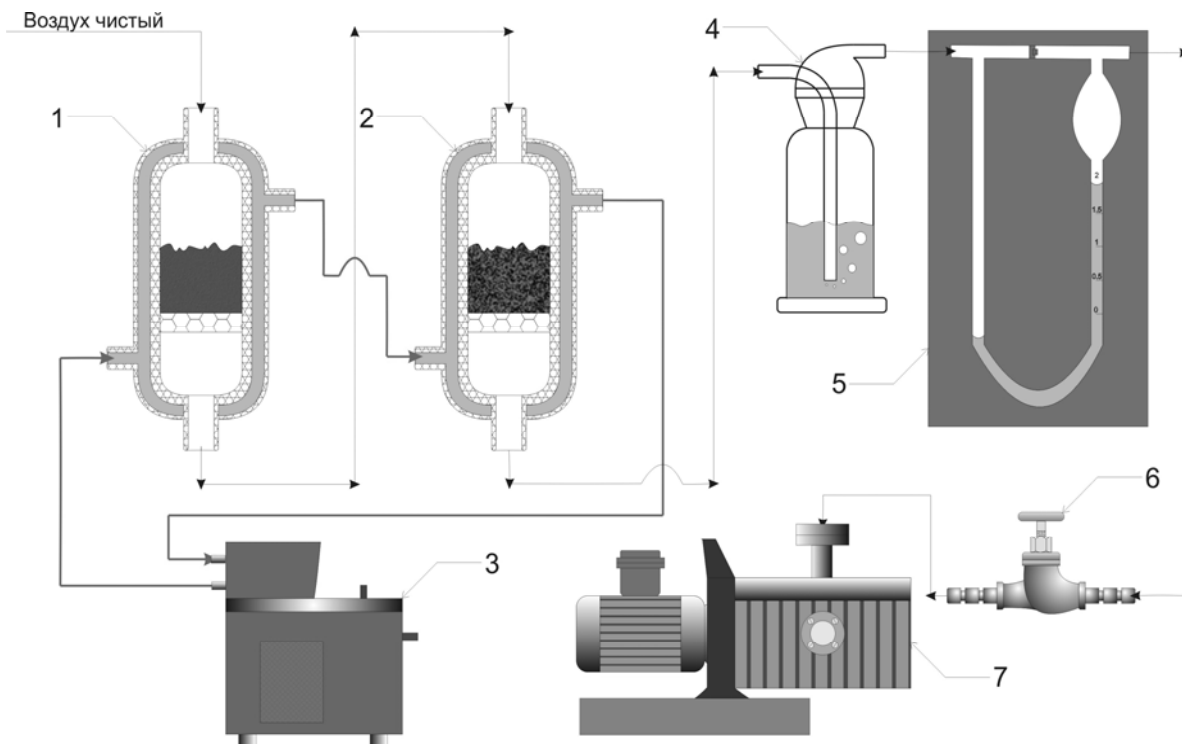


Рис. 1. Аппаратурная схема экспериментальной установки:

1 – испарительная колонка с иодом; 2 – поглотительная колонка с углём; 3 – термостат; 4 – дрексель; 5 – жидкостной расходомер; 6 – регулятор расхода воздуха; 7 – вакуумный насос.

На участке сублимационной очистки иода в реальных условиях проведены укрупнённые испытания на угольной кассете. Результаты представлены на рис. 2. Проведенные испытания показали, что активированный уголь после пятнадцати полных циклов сорбции–десорбции сохраняет сорбционную способность, не теряет ёмкость по иоду, выдерживает механические нагрузки и не изменяет свою структуру (не подвергается измельчению и разрушению), то есть обладает высоким ресурсом.

Провал на 1–4 циклах объясняется тем, что кривая построена по данным сорбции. На пер-

вом цикле насыщения происходит насыщение наиболее мелких и глубоко залегающих пор сорбента, при десорбции иод оттуда почти не извлекается, то есть на первых циклах сорбции часть иода улавливается безвозвратно, соответственно, снижается и фактическая ёмкость сорбента. Безвозвратный «захват» йода можно оценить, сопоставив первые точки кривых сорбции и десорбции. Как видно, кривая десорбции не имеет подобного «провала», и ёмкость сорбента после первого цикла радикально не меняется. Как видно из табл. 2, эффект «первых циклов» присущ всем углям.

Таблица 2. Изменение ёмкости угольного сорбента в циклах сорбции-десорбции

Марка угля	№ цикла	Сорбция		Десорбция	
		ёмкость г/г		масса иода г/г	извлечение иода от $\sum_{\text{иод}}$, %
		стадийная	средняя		
ВСК–1	1	1.25	0.64	0.44	9.70
	2	0.39		0.82	18.2
	3	0.50		0.76	16.8
	4	0.81		0.83	18.4
	5	0.83		0.90	20.0
	6	0.73		0.75	16.6
	$\sum_{\text{иод}}$	4.51		4.5	99.7
ВСК–2	1	1.40	0.90	0.54	9.98
	2	0.59		0.75	13.8
	3	0.60		0.99	18.5
	4	0.92		1.06	19.6
	5	1.05		1.04	19.2
	6	0.85		1.02	18.8
	$\sum_{\text{иод}}$	5.41		5.40	99.8
ВСК–4	1	1.85	1.06	0.69	10.8
	2	0.51		0.95	14.8
	3	0.88		1.05	16.4
	4	1.04		1.19	18.6
	5	0.84		1.20	18.8
	6	1.26		1.25	19.6
	$\sum_{\text{иод}}$	6.38		6.33	99.0
СКТ–6а	1	1.30	0.87	0.54	12.3
	2	0.53		0.99	22.6
	3	0.9		0.97	22.1
	4	0.65		0.85	19.4
	5	1.00		1.02	23.3
	$\sum_{\text{иод}}$	4.38		4.37	99.7
АГ–95	1	0.37	0.17	0.15	21.7
	2	0.10		0.06	8.70
	3	0.10		0.10	14.4
	4	0.12		0.11	15.9
	$\sum_{\text{иод}}$	0.69		0.42	60.7
NG	1	0.64	0.27	0.25	18.6
	2	0.11		0.19	14.2
	3	0.13		0.20	14.9
	4	0.14		0.21	15.7
	5	0.32		0.48	35.8
	$\sum_{\text{иод}}$	1.34		1.33	99.2

Выводы

На основании выполненных исследований установлено, что выбранные для поглощения иода угли марок ВСК-1, ВСК-2, ВСК-4, СКТ-6а полностью сохраняют сорбционную способность за шесть циклов сорбции-десорбции. Наибольшей сорбционной способностью обла-

дает уголь марки ВСК-4, а наименьшей – АГ-95. Угли марки ВСК-4 рекомендованы для проведения испытаний по улавливанию иода при его сублимационной очистке.

На основании выданных рекомендаций в настоящее время узел сублимационной очистки иода оснащается угольным фильтром типа СУФ.

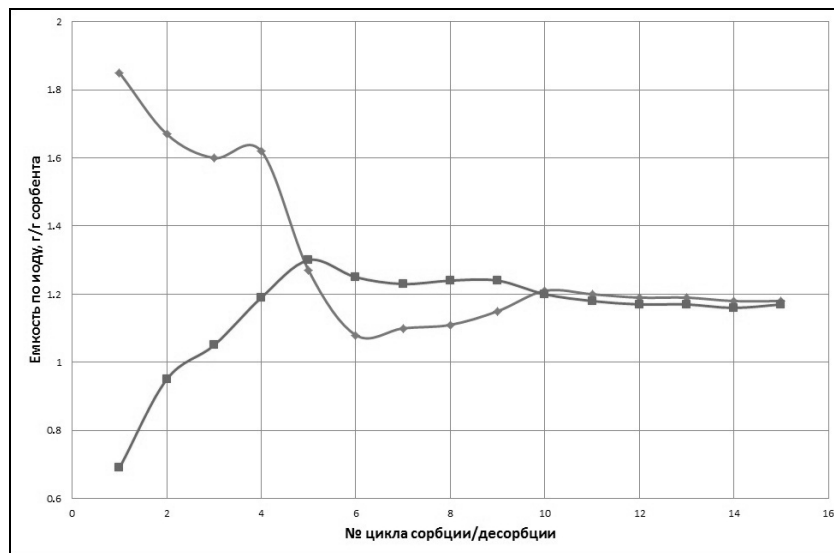


Рис. 2. Зависимость емкости сорбента ВСК-4 от количества циклов сорбции-десорбции. Обозначения кривых: ♦ – сорбция ■ – десорбция.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Бандман А.Л., Волкова Н.В., Грехова Т.Д., Гудзовский Г.А., Давыдова В.И., Дворкин Э.А., Дубейковская Л.С., Ивин Б.А., Кацпельсон Б.А., Кратов Ю.А., Минкина Н.А., Михеев Н.И., Неизвестнова Е.Н., Русин В.Я., Селюжицкий Т.В., Семенова В.В., Филов В.А. Вредные химические вещества. Т. 2. Неорганические соединения V-VIII групп: справ. изд. / Под общ. ред. В.А. Филова. – Л.: Химия, 1989. 592 с.
2. Колобродов В.Г., Хажмурадов М.А., Григорова Т.К., Сергеев В.П., Клевцов В.Н., Плыгань Е.П. Исследование возможности использования активированных углеродных волокнистых материалов «Днепр» в системах вентиляции спецгазоочистки АЭС // Вопросы атомной науки и техники. Сер.: Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение. 2006. Т. 89. № 1. С. 64–70.
3. Мухин В.М., Тарасов А.В., Клушин В.Н. Активные угли России / Под общ. ред. А.В. Тарасова. – М.: Металлургия, 2000. 352 с.
4. По материалам интернет-ресурса <http://neorganika.ru/index.php/products/carbon.html>. Информация в свободном доступе.

СИНТЕЗ И ОЦЕНКА ОДНОРОДНОСТИ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ВИСМУТАТНЫХ ОКСИДНЫХ СТЕКОЛ В СИСТЕМЕ Bi_2O_3 , MoO_3 , GeO_2 И B_2O_3

В.А. Кутвицкий, профессор, *Л.П. Маслов, доцент,

М.А. Васильева, студент, М.С. Голованова, студент,

В.А. Толмачев, студент

кафедра Стандартизации и менеджмента качества

*кафедра Химии и технологии редких и рассеянных элементов им. К.А. Большакова

МИТХТ им. М.В. Ломоносова

e-mail: lp.maslov@yandex.ru

Предложен метод синтеза стекол в системе Bi_2O_3 , MoO_3 , GeO_2 и B_2O_3 . Проведена оценка однородности таких стекол. Разработана методика измерения содержания оксида германия в стекловидных образцах.

Synthesis of glasses in $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{MoO}_3/\text{GeO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$ system is offered. A method for estimating the uniformity of such glasses is offered. A procedure for measuring the content of germanium oxide in the glassy samples was developed.

Ключевые слова: синтез стекла, оценка однородности, многокомпонентные висмутатные оксидные стекла, гетерогенные структуры, оксид висмута, оксид германия, оксид бора, оксид молибдена.

Key words: synthesis of glasses, uniformity estimation, multicomponent bismuth oxide glasses, heterogeneous structures, bismuth oxide, germanium oxide, boron oxide, molybdenum oxide.

В связи с быстрым развитием химических технологий в окружающую среду поступает значительное количество выбросов газообразных химических веществ, что не может не отразиться на экологии. Поэтому в целях мониторинга атмосферы целесообразно использование химических сенсоров, позволяющих с высокой точностью получать в режиме *on-line* информацию о содержании различных токсикантов в воздушной среде.

Висмутатно-боратные стекла предложено применять в качестве исходного элемента для получения сенсорных устройств на базе гетерогенных структур, возникающих при травлении стекол фосфорной кислотой, с последующей обработкой полиоксомолибдатами [1]. Однако такие сенсоры недостаточно стабильны при большом содержании влаги в окружающей среде в силу гидрофильности борофосфатных комплексов, образующихся при синтезе гетероструктур. Одним из путей достижения необходимого качества гетероструктур является исключение из состава стекла борсодержащей фазы. Нам представляется, что в качестве заменяющего оксид бора компонента возможно использование диоксида германия, который меньше поглощает влагу, чем B_2O_3 [2]. С учетом значительной прочности фосфата BiPO_4 и его крайне низкой растворимости ($\text{IP}_{\text{BiPO}_4} = 1.3 \cdot 10^{-23}$) целесообразно предположить, что существенный результат достигается за счет увеличения содержания оксида висмута в составе стекла при одновременном уменьшении содержания GeO_2 и B_2O_3 .

Поскольку надежные сведения об использовании стекол в системе Bi_2O_3 , B_2O_3 , GeO_2 и

MoO_3 практически отсутствуют, задачей настоящей работы явилось установление оптимального содержания оксидов GeO_2 и B_2O_3 в стеклах и подбор оптимальных условий синтеза многокомпонентных оксидных стекол сложного состава с целью их дальнейшего использования в качестве матричных слоев сенсорных элементов.

Экспериментальная часть

В качестве исходных веществ для синтеза стекол брали оксиды висмута, бора и германия квалификации «осч», все оксиды производства завода «Красный Химик» (С-Петербург, РФ) по ТУ 6-09-3558-78; 6-09-3558-76 и 6-09-1418-76, соответственно, и MoO_3 квалификации «ч», ТУ 6-09-4471-77. Получение стекол проводили в два этапа. На первом этапе методом твердофазного синтеза по разработанной ранее методике [3] получали компоненты для приготовления шихты и последующей варки стекла, а именно: $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ (германо-эвлитин) и BiMoO_6 ; на втором – непосредственно готовили стекловидные образцы. Необходимость первого этапа обусловлена высокой температурой плавления диоксида германия (1116°C). С целью получения 100%-го германо-эвлитина отжиг осуществляли в муфельной печи при температуре 780°C в течение суток, а затем отжигали еще трое суток при 860°C . Для получения однородных стекол в шихту вводили соединение состава $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{MoO}_3$, так как введение MoO_3 приводит к неполному его растворению и неоднородному распределению по объему стекла.

Синтез стекол выполняли по методике, предложенной в работах [4, 5]. Навески оксидов смешивали, помещали корундовый тигель в

составе 70% Bi_2O_3 , 3% MoO_3 , (27–X)% GeO_2 и X% B_2O_3 (здесь и далее все концентрации приведены в % мас.) и плавил при температуре 1050°C в течение 60 мин. После этого производили закалку расплава «в холодный тигель», а затем послезакалочный отжиг при температуре 400°C в течение 9 ч, что позволяло снять внутренние напряжения и, соответственно, улучшить прочностные характеристики. Полученные стекла имели желтый цвет, который характерен для оксида висмута, содержание которого в образцах больше, чем других оксидов.

Аморфное состояние твердой фазы визуальное оценивали по характеру излома образца и подтверждали методом рентгенофазового анализа по отсутствию линий характеристического излучения на дифрактограммах. Идентификацию твердой фазы выполняли на дифрактометре «ДРОН-4-13». Для установления качества стекловидных подложек анализировали их механические и оптические свойства.

Механические свойства определяли путем измерения величины микротвердости на микротвердомере ПМТ-3М (ОАО «ЛОМО») с использованием алмазного наконечника Виккерса. Величина относительной погрешности результатов определения микротвердости не превышает 2% [6].

Спектральные характеристики стекол определяли на двухлучевом сканирующем спектрометре UV-1650PC (фирма «Shimadzu»). Для измерений брали специально изготовленные ячейки-держатели, снабженные подвижной шторкой, позволяющей создать узкий пучок света для выделения отдельных участков стекловидного образца. Полученные висмутсодержащие оксидные стекла устанавливали в ячейки и ориентировали в спектрофотометре параллельно детектору. Показания снимали относительно воздуха, а затем и относительно образца сравнения, содержащего в своем составе 70% Bi_2O_3 , 3% MoO_3 , 27% B_2O_3 , поскольку относительно воздуха полученный спектр не является достаточно информативным из-за монотонного характера спектра поглощения.

Результаты и их обсуждение

Измерения микротвердости стекол, содержащих разные количества GeO_2 (2, 7, 12, 17 и 24% мас.), показали, что существует линейная зависимость микротвердости стекловидных образцов от содержания GeO_2 (рис. 1).

Из графика на рис. 1 видно, что линейность сохраняется во всем диапазоне возможных содержаний (коэффициент корреляции примерно равен единице). Это позволяет использовать полученную зависимость в качестве градуировочного графика при оценке содержания GeO_2 в висмутсодержащих стеклах.

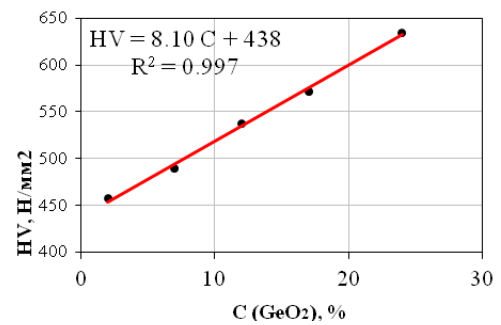


Рис. 1. Зависимость микротвердости висмутсодержащих стекол от содержания в их составе GeO_2 (% мас.)

Микротвердость образцов может также служить критерием оценки метрологических параметров методики определения содержания диоксида германия. На примере стекла, содержащего 12% мас. GeO_2 , показано, что величина относительной погрешности результатов определения микротвердости составляет 4%. Все полученные показатели соответствуют допустимым нормам [6], и это дополнительно подтверждает возможность оценки однородности висмутсодержащих оксидных стекол методом измерения микротвердости.

Измерения однородности проводили по ГОСТ 8.531-2002 [7]. Установлены значения характеристики однородности для образцов с постоянным содержанием оксидов Bi_2O_3 и MoO_3 и с переменным – GeO_2 и B_2O_3 . Вычисленные по экспериментальным данным значения критерия Кохрена оказались для всех полученных образцов меньше табличного. Следовательно, все выборочные дисперсии можно считать оценками одной генеральной совокупности. Так как отношение характеристики однородности (S_n) к среднему арифметическому значению всех результатов ($\bar{X}$) меньше допускаемого значения погрешности (для всех полученных стекловидных образцов), стекловидные образцы могут рассматриваться как однородные по распределению элементов.

Оценивая однородность стекловидных образцов по результатам измерения микротвердости, представляется возможным установить только поверхностную неоднородность. Это недостаточно для полной оценки качества стекол, следовательно, необходимо проводить оценку и объемной неоднородности стекол. С этой целью использовали двухлучевой сканирующий спектрофотометр UV-1650PC. Установлено, что введение GeO_2 в стекла системы 70% Bi_2O_3 – 3% MoO_3 – 27% B_2O_3 сопровождается появлением максимума при длине волны равной 450 нм.

Градуировочная зависимость эффективной оптической плотности от содержания GeO_2 построена на рис. 2.

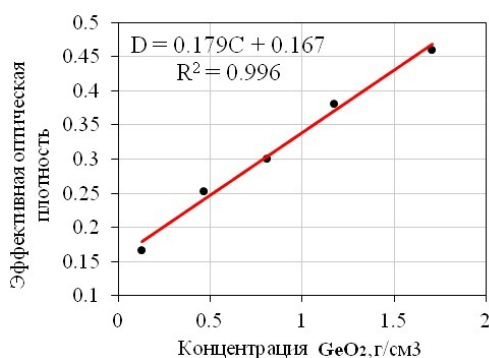


Рис. 2. Градуировочная зависимость эффективной оптической плотности от концентрации GeO_2 при 450 нм.

Полученный коэффициент корреляции равен 0.996, то есть близок к единице, что позволяет заключить, что зависимость линейна и пригодна для определения значений величины содержания германия в любой точке.

Выполнены измерения эффективной оптической плотности на аттестованном по процедуре приготовления стекловидном образце, содержащем 12% мас. GeO_2 (0.80 г/см³ GeO_2). Результаты измерений эффективной оптической плотности пересчитывали в значения концентрации GeO_2 , используя уравнение прямой. Обработку результатов измерения проводили в соответствии с [6]. На основании экспериментальных данных оказалось, что величина относительной погрешности результатов определения эффективной оптической плотности составляет 6%. Все метрологические параметры

соответствуют допустимым нормам [6], что дает возможность оценивать однородность висмутсодержащих оксидных стекол спектрофотометрическим методом анализа. Согласно ГОСТ 8.531-2002, однородность измеряли в 12 точках, в каждой из которых было выполнено по 5 измерений. Расчет критерия Кохрена для всех полученных результатов показал, что его экспериментальное значение меньше табличного. Поэтому можно считать, что все результаты локального спектрофотометрического определения так же, как и измерения микротвердости относятся к одним генеральным совокупностям. Отношение рассчитанной погрешности $D_{\text{ат}}$ к среднеарифметическому значению всех результатов меньше допустимого значения погрешности аттестованного значения стандартного образца состава С.О. ($\Delta_{\text{доп}}$), следовательно, полученные стекловидные образцы могут рассматриваться как однородные.

Выводы

Предложен способ синтеза стекол в системе Bi_2O_3 , MoO_3 , GeO_2 и B_2O_3 . Разработаны методики измерения определения содержания диоксида германия в стекловидных образцах по величине микротвердости и спектрофотометрически. Предложена методика оценки однородности стекловидных образцов по результатам измерения их микротвердости и оптической плотности.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Мохаммед Х.Д., Кутвицкий В.А., Гольдштрах М.А., Маслов Л.П., Сорокина О.В., Исакова Л.Д. Использование гетерогенных структур на основе оксидных соединений висмута в качестве химических сенсоров // Микросистемная техника. 2001. № 12. С. 6–9.
2. Назаренко В.А. Аналитическая химия германия. – М.: Наука, 1973. 264 с.
3. Козик А.В. Разработка способов люминесцентного анализа смесей сложных оксидов со структурой силленита и эвлетина: автореф. дис. ... канд. техн. наук. – М.: МИТХТ, 1990. 24 с.
4. Карачевцев Ф.Н. Синтез многокомпонентных стекол и гетероструктур на основе системы Bi_2O_3 – B_2O_3 – MoO_3 и использование их для аналитического контроля: автореф. дис. ... канд. хим. наук. – М.: МИТХТ, 2008. 22 с.
5. Моххамед Х.Д. Гетерогенные висмутсодержащие системы и их использование в качестве химических сенсоров: автореф. дис. ... канд. хим. наук. – М.: МИТХТ, 2001. 23 с.
6. РМГ 61-2003 ГСИ. Показатели точности, правильности, прецизионности методик количественного химического анализа. – М.: ИПК Издательство стандартов, 2004. 37 с.
7. ГОСТ 8.531-2002. Государственная система обеспечения единства измерений. Стандартные образцы состава монолитных и дисперсных материалов. Способы оценивания однородности. – М.: ИПК Издательство стандартов, 2003. 15 с.

КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ГРАФЕНА И НАНОЧАСТИЦ ОКСИДА ЦИНКА

А.Я. Шаляпина, аспирант, А.Ю. Соловьева, студент,

*М.А. Запорожец, научный сотрудник, **Э.М. Хохлов, старший научный сотрудник, ***В.Г. Плотниченко, заведующий лабораторией,

*Е.Ю. Буслаева, ведущий научный сотрудник,

**Е.Г. Рустамова, научный сотрудник, **С.П. Губин, профессор кафедры Химии и технологии наноразмерных и композиционных материалов

МИТХТ им. М.В. Ломоносова

*Институт общей и неорганической химии РАН им. Н.С. Курнакова

**Институт общей физики РАН им. А.М. Прохорова

*** Научный центр волоконной оптики РАН

e-mail: anastasya-g@list.ru

Разработан метод получения нанокompозита оксид цинка на поверхности чешуек графена. Полученные нанокompозиты охарактеризованы комплексом методов исследования: просвечивающей электронной микроскопией, рентгенофазовым анализом, спектрами фотолюминесценции.

A method for obtaining zinc oxide nanocomposite on the surface of graphene flakes was developed. The resulting nanocomposites were characterized by a complex of research methods: transmission electron microscopy, X-ray phase analysis, and photoluminescence spectra.

Ключевые слова: графен, наночастицы, оксид цинка, нанокompозиты, multifunctional nanoparticles.

Key words: graphene, nanoparticles, zinc oxide, nanocomposites, multifunctional nanoparticles.

Графен [1] является сопряженной π -системой, состоящей из большого числа конденсированных ароматических колец. Исследование координационных возможностей такого богатого электронами, легко поляризуемого лиганда по отношению к ионам металлов и в особенности к наночастицам (НЧ) – актуальная задача. С одной стороны, лиганды определяют стабильность и растворимость НЧ, а также их основные характеристики: большинство физических эффектов (спектральных, магнитных и др.) возникают на поверхности частиц, т.е. появление нового типа лигандов открывает широкие возможности для модификации свойств НЧ. С другой стороны, координация с НЧ одно-, двух- и многослойного графенов позволит экспериментально оценить изменение координационной ёмкости (поляризуемости) при изменении числа слоёв. Взаимное влияние графена и металлосодержащих НЧ может, таким образом, привести к созданию новых материалов, обладающих необычными свойствами.

Так как оксид цинка – уникальный функциональный полупроводниковый материал, характеризующийся широкой запрещенной зоной (3.37 эВ), большой энергией связи экситона (60 мэВ) при комнатной температуре и обладающий эффективной ультрафиолетовой люминесценцией [2], представлялось целесообразным выявить возможности получения нанокompозитов путем иммобилизации НЧ оксида цинка на поверхности чешуек графена (Г/ZnO) [3]. Такие нанокompозиты могут быть использованы

в наномасштабных транзисторах, сенсорах, электронной эмиссии и др. областях [4].

Разработка метода получения нанокompозитов на основе графена и оксида цинка и характеристика полученных образцов являются предметом настоящей статьи.

Экспериментальная часть

Исходные вещества и реактивы: ацетат цинка $\text{Zn}(\text{OAc})_2$, ГОСТ 5823-78; природный графит, фракция 200–300 мкм; изопропанол $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$, квалификация «о.с.ч.», ТУ 2632-011-29483781-09; гидроксид калия KOH , квалификация «о.с.ч.», ГОСТ 24363-80; серная кислота H_2SO_4 , 96%, квалификация «х.ч.», ГОСТ 4204-77; соляная кислота HCl , 36%, квалификация «х.ч.», ГОСТ 3118-77; пероксид водорода H_2O_2 (35%), квалификация «о.с.ч.», ТУ 2611-003-25665344-08; пентаоксид фосфора P_2O_5 , ТУ 6-09-4173-85; персульфат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, квалификация «ч.д.а.», ТУ 6-09-2869-78; перманганат калия KMnO_4 , квалификация «х.ч.», ГОСТ 20490-75.

Получение дисперсии нанокompозита Г/ZnO, в которой матрицей для оксида цинка выступает графен, проводили в несколько стадий. Первоначально готовили дисперсию оксида графена (ГО), полученного по модифицированному методу Хамерса [5] в изопропанол. Растворенный заранее в изопропанол ацетат цинка ($\text{C}_{\text{Zn}} = 0.04 \text{ M}$) добавляли к полученной дисперсии ГО при температуре 60°C [6]. НЧ ZnO на поверхности оксида графена получали щелочным гидролизом соли цинка в безводной среде, где в

качестве прекурсора брали двухводный ацетат цинка $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, а в качестве среды – изопропанол. Выбор изопропилового спирта в качестве растворителя обусловлен тем, что синтез НЧ ZnO в нём сравнительно легко контролируется, воспроизводится и позволяет получать частицы определенных размеров. Кроме того, выбранный растворитель препятствует агрегации наночастиц за счет взаимодействия функциональных OH -групп с поверхностью НЧ ZnO .

Перемешивали полученный раствор в течение 15 мин, наблюдая изменение цвета раствора от черного до серо-черного. Затем к нему добавляли раствор KOH в изопропанол с концентрацией 0.08 М. Таким образом, соблюдали те же условия, что и для получения дисперсии НЧ ZnO без графена. Видимых изменений в цвете не происходило. Раствор перемешивали в течение 2.5 ч. При УФ-облучении раствор люминесцирует, что подтверждает присутствие НЧ оксида цинка. После охлаждения раствора до комнатной температуры наблюдали образование осадка серо-черного цвета, который промывали несколько раз изопропиловым спиртом и водой, центрифугировали при 6000 об/мин 5 мин и высушивали при комнатной температуре. Для восстановления оксида графена до графена 0.1 г полученного порошка редиспергировали в изопропанол с использованием мощной ультразвуковой обработки. Для этого навеску порошка нанокompозита помещали в цилиндрический стакан, добавляли необходимое количество изопропилового спирта и подвергали УЗ-обработке (параметры: частота 20.4 кГц, удельная мощность 0.1–1 Вт/см³) в течение 15 мин. Далее содержимое стакана помещали в автоклав и выдерживали при температуре около 300°C в течение 18 ч [7]. Переход в сверхкритическое состояние происходил за счет повышения температуры реактора и, одновременно, внутреннего давления в автоклаве. После охлаждения автоклава до комнатной температуры полученный осадок черного цвета промывали изопропанолом и водой, центрифугировали при 6000 об/мин 10 мин и высушивали при комнатной температуре.

Для характеристики дисперсий НЧ GO/ZnO и G/ZnO использовали комплекс структурных и спектральных методов: рентгенофазовый анализ (РФА) [8–10], просвечивающую электронную микроскопию (ПЭМ) [11, 12] и метод фотолюминесценции [13, 14].

Размеры металлсодержащих НЧ оксида цинка определяли путем расчета изображений микрофотографий, полученных на просвечивающем электронном микроскопе фирмы JEOL 2000FX при ускоряющем напряжении 150 кВ.

Фазовый состав определяли с помощью рентгенографического метода [8–10] на

дифрактометре Дрон-3 (CuK_α -излучение, $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$, графитовый монохроматор). Идентификацию фаз проводили с использованием базы данных JCPDS. Для расчета среднего размера частиц профиль линии описывали функцией Лоренца. В качестве стандарта для расчета аппаратного уширения использовали NaCl . Уширение линии рассчитывали по формуле:

$$\beta = \sqrt{B^2 - b^2}, \quad (1)$$

где B – экспериментально найденная ширина, b – ширина линии стандарта. Средний размер частиц (D) рассчитывали по уравнению Дебая-Шеррера [8–10]:

$$D = \frac{0.94\lambda}{\beta \cos \theta}, \quad (2)$$

где λ – длина волны, β – уширение линии, θ – дифракционный угол.

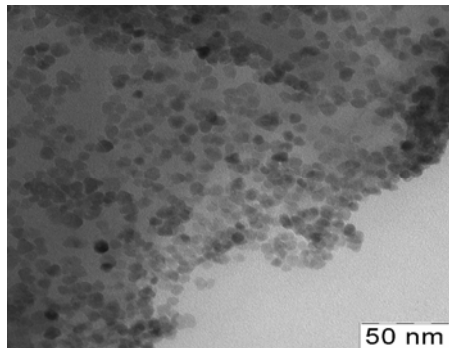
Возбуждение люминесценции наночастиц в матрице изопропанола производили импульсным азотным лазером ЛГИ-21 со средней мощностью $\approx 4 \text{ мВт}$ на длине волны излучения 337 нм. Частота следования импульсов составляла 100 Гц при длительности импульса $\approx 10 \text{ нс}$. Измерение спектров люминесценции осуществляли с помощью спектрометра OCEAN OPTICS S2000 (USA) с областью регистрации 200–1100 нм и разрешением порядка 1 нм. Видимая глазом при комнатном освещении люминесценция полученных образцов НЧ позволяла регистрировать спектры в полном диапазоне 200–900 нм со временем накопления сигнала менее 1 с.

Результаты и их обсуждение

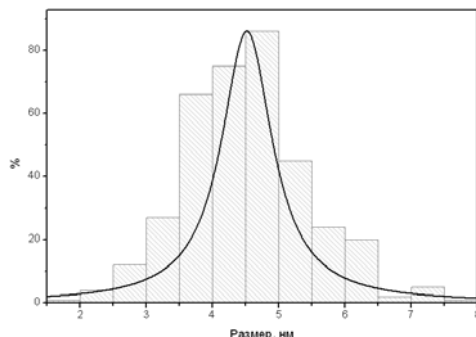
Графен – это слой углерода толщиной в один атом, состоящий из конденсированных пятичленных колец. С химической точки зрения, это полимер, одна молекула которого имеет массу около одного пикограмма [1]. Несомненный интерес вызывают химические свойства данного уникального вещества и, в частности, использование графена в качестве матрицы для НЧ. Чтобы реализовать эту идею, было решено осаждать НЧ ZnO на поверхность оксида графена, а затем полученное вещество восстанавливать до графена. Необходимо было подобрать восстановитель, который бы восстанавливал GO , не восстанавливая при этом оксид цинка. Именно таким восстановителем является сверхкритический изопропанол (СКИ).

Ранее в лаборатории «Химии наноматериалов» ИОНХ РАН им. Н.С. Курнакова было показано, что изопропанол в сверхкритическом состоянии является универсальным восстановителем ряда простых и сложных оксидов [15, 16]. Ряд оксидов металлов восстанавливается СКИ до металлического состояния, часть – до промежуточных степеней окисления, некоторые обра-

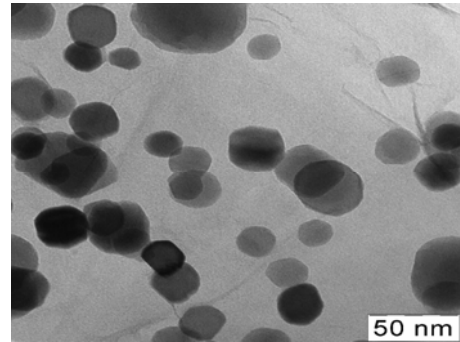
зуют гидроксиды металлов. Известны оксиды металлов, которые не взаимодействуют со СКИ [16]. Установлено, что ZnO в виде порошка и в виде НЧ внутри полиэтиленовой матрицы не восстанавливается СКИ [17]. НЧ оксида цинка на поверхности ГО также не восстановились при обработке СКИ.



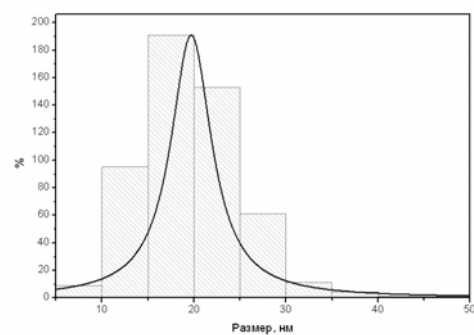
а



б



б

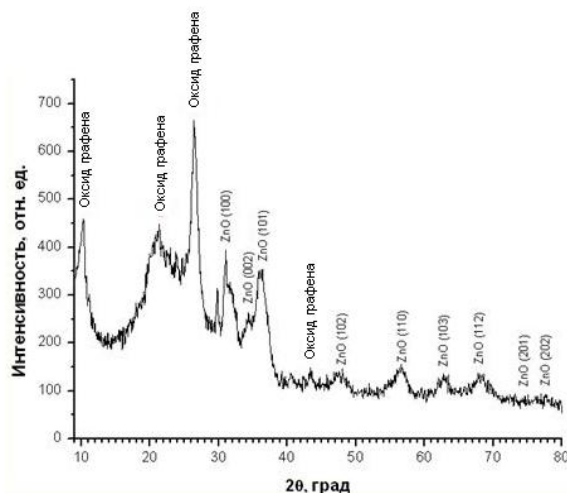


г

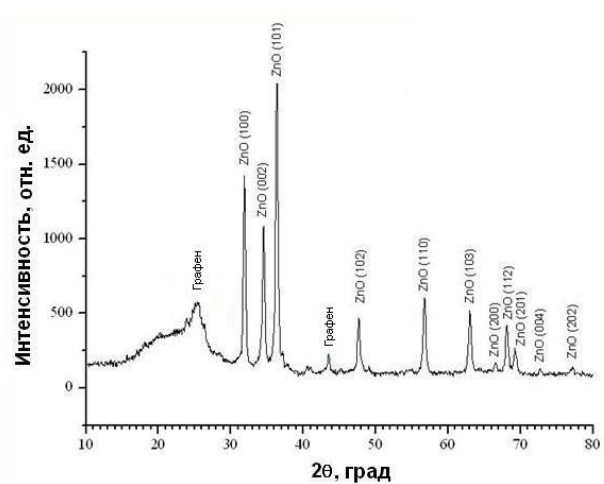
Рис. 1. Микрофотографии дисперсий и гистограммы распределения НЧ ZnO по размерам: а, в – наноккомпозит ГО/ZnO; б, г – наноккомпозит Γ/ZnO.

Гистограмма распределения НЧ по размерам, представленная на рис. 1, указывает на то, что средний размер НЧ ZnO в дисперсии

ГО/ZnO составил, по данным ПЭМ, ≈ 5 нм, а в дисперсии Γ/ZnO частицы укрупнились (≈ 20 нм).



а



б

Рис. 2. Рентгенограммы полученных образцов: а – наноккомпозита ГО/ZnO, б – наноккомпозита Γ/ZnO.

Исследование фазового состава НЧ с помощью РФА (рис. 2) свидетельствует о наличии двух фаз: оксида цинка с гексагональной структурой кристаллической решетки вюрцит (JCPDS 36-1451) и оксида графена (JCPDS 74-

1229) (рис. 2а), оксида цинка с гексагональной структурой кристаллической решетки вюрцит и графена (JCPDS 75-1621) (рис. 2б). Пик при 26° (рис. 2а), относящийся к оксиду графена, обладает высокой интенсивностью и значи-

тельно заужен. Как видно из рис. 2, рефлексы на дифрактограммах, относящиеся к оксиду цинка, заметно уширены, что свидетельствует о малом размере исследуемых частиц. Средний размер НЧ оксида цинка, оцениваемый по области когерентного рассеивания, составил ≈ 4.5 нм для НЧ ГО/ZnO. На рис. 2б наблюдается обратная тенденция: пик при $2\theta^0$, относящийся к графену, уширился, интенсивность заметно упала, что свидетельствует о восстановлении ГО до Г. Исчезает также пик при 11^0 , соответствующий фазе оксида графена; рефлексы, соответствующие оксиду цинка, приобрели зауженный характер, что говорит об увеличении размера НЧ (средний размер составил 17 нм для НЧ Г/ZnO).

Ранее нами было показано, что НЧ, в том числе ZnO, находясь внутри полимерной матрицы и будучи изолированными друг от друга, не изменяют своих размеров при обработке СКИ в тех же условиях [17]. Полученные в данном случае результаты указывают на то, что НЧ на поверхности графена обладают определенной степенью свободы перемещения, и это обстоятельство, по-видимому, является причиной их существенного укрупнения. Происходит миграция НЧ по поверхности.

Проведены исследования фотолюминесценции (ФЛ) образцов. Из литературных данных известно [18], что НЧ ZnO имеют два характерных пика люминесценции: первый – в области ближнего ультрафиолета и второй – в видимой области спектра. Пик в УФ-области обусловлен излучательной рекомбинацией электронов зоны проводимости и дырок валентной зоны (экситонная эмиссия). Люминесценция в видимой области спектра вызвана рекомбинацией фотоиндуцированных электронов и дырок через ловушки – глубоко лежащие в запрещенной зоне уровни, определенные дефектами кристаллической решетки. Для НЧ ZnO механизм неэкситонной рекомбинации является характерным ввиду большого количества поверхностных дефектов, обусловленных вакансиями кислорода на поверхности НЧ ZnO.

Как видно из рис. 3, спектры в значительной мере повторяют друг друга. В отношении положения максимума (560 нм) и ширины пика по полувысоте спектры практически идентичны. Следовательно, наличие оксида цинка на поверхности оксида графена доказывает широкий, зеленый пик при 560 ± 50 нм, соответствующий рекомбинационному свечению, определенному поверхностными дефектами наночастиц. Пик при 335 нм соответствует рассеянному излучению УФ-диода.

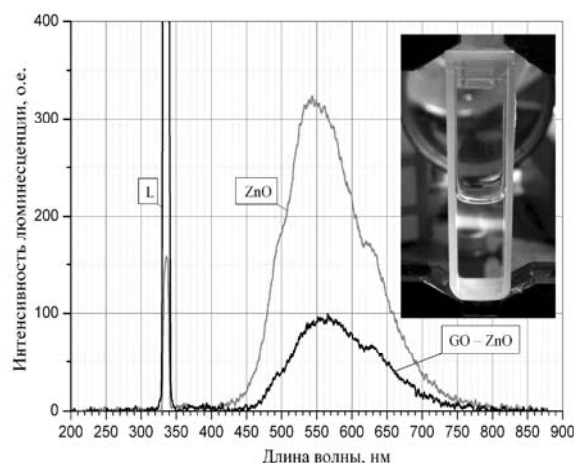


Рис. 3. Спектры люминесценции наночастиц ZnO и нанокompозита ГО/ZnO (пик L вызван рассеянной компонентой лазерного излучения).

Выводы

Впервые получены нанокompозиты, в которых на поверхности графена иммобилизованы наночастицы оксида цинка. Исследовано взаимодействие наночастиц ZnO с оксидом графена в изопропанолe и показано, что оксид графена может выступать в качестве эффективной подложки и фиксировать на своей поверхности данные наночастицы. Изучено взаимодействие нанокompозита ГО/ZnO со сверхкритическим изопропанолом. Установлено, что превращение оксида графена в графен не приводит к существенному изменению состава, структуры и некоторых свойств наночастиц ZnO.

Комплексное исследование образцов методами РФА, ПЭМ, фотолюминесценции подтвердило наличие фаз ZnO в образцах ГО/ZnO и Г/ZnO. Средний размер НЧ оксида цинка составил 5 нм в дисперсии ГО/ZnO и 15 нм - в дисперсии Г/ZnO.

Впервые осуществлено восстановление НЧ ГО/ZnO до Г/ZnO сверхкритическим изопропанолом, который не оказывает действия на НЧ ZnO.

Полученные нанокompозиты являются перспективными материалами для использования в оптоэлектронике, в электромагнитных приборах, в фильтрах для воды, катализе и других областях.

Работа выполнена в лаборатории «Химии наноматериалов» ИОНХ РАН (зав. лаб. проф. д.х.н. Губин С.П), при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (РФФИ грант № 12-03-00533-а «Модификация графена наночастицами») и программы Фундаментальных исследований ОХНМ РАН ОХ 2.7 «Композиционные материалы на основе графена».

ЛИТЕРАТУРА:

1. Губин С.П., Ткачев С.В. Графен и родственные наноформы углерода. – М.: Книжный дом «Либроком», 2012. 104 с.
2. Небукина Е.Г., Аршакуни А.А., Губин С.П. Наночастицы оксида цинка в матрице этилен-пропилендиенового каучука // Журн. неорган. химии. 2009. Т. 54. № 11. С. 1763–1766.
3. Cuong T.V., Pham V.H., Chung J.S., Shin E.W., Yoo D.H., Hahn S.H., Huh J.S., Rue G.H., Kim E.J., Hur S.H., Kohl P.A. Solution-processed ZnO-chemically converted graphene gas sensor // Materials Lett. 2010. V. 64. № 22. P. 2479–2482.
4. Zhang N., Sun J., Jiang D., Feng T., Lia Q. Anchoring zinc oxide quantum dots on functionalized multi-walled carbon nanotubes by covalent coupling // Carbon. 2009. V. 47. P. 1214–1219.
5. Tian L., Wang X., Cao L., Mezzani M. J., Kong C.Y., Lu F., Sun Y. Preparation of bulk C-enriched graphen materials // J. Nanomaterials. Special issue on Graphene. 2010. article ID 742167, 5 p.
6. Sun D., Wong M., Sun L., Li Y., Miyatake N., Sue H. Purification and stabilization of colloidal ZnO nanoparticles in methanol // J. Sol-Gel Sci. Technol. 2007. V. 43. P. 237–243.
7. Buslaeva E.Yu., Kravchuk K.G., Kargin Yu.F., Gubin S.P. Reactions of MnO_2 , Mn_2O_3 , $A-Bi_2O_3$ and $Bi_{12}Ti_{1-x}Mn_xO_{20}$ with supercritical isopropanol // Inorganic Materials. 2002. V. 38. № 6. P. 582–585.
8. Ковба Л.М., Трунов В.К. Рентгенофазовый анализ. – М.: Изд-во МГУ, 1976. 160 с.
9. Уманский Я., Скаков Ю., Иванов А., Расторгуев Л. Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия. – М.: Металлургия, 1982. 632 с.
10. Миркин Л.И. Рентгеноструктурный анализ: Получение и измерение рентгенограмм: справ. руководство. – М.: Наука, 1976. 863 с.
11. Синдо Д., Оикова Т. Аналитическая просвечивающая электронная микроскопия. – М.: Техносфера, 2006. 265 с.
12. Запорожец М.А. Комплекс исследований морфологии и строения металлсодержащих нано-частиц: дис. ... канд. хим. наук. – М., 2008. 139 с.
13. Вилков Л.В., Пентин Ю.А. Физические методы исследования в химии. – М.: Высшая школа, 1987. 367 с.
14. Ельяшевич М.А. Атомная и молекулярная спектроскопия. Изд. 2-е. – М.: Эдиториал УРСС, 2001. 896 с.
15. Каргин Ю.Ф., Буслаева Е.Ю., Кравчук К.Г., Губин С.П. Взаимодействие сложных оксидов с суперкритическим изопропиловым спиртом // Журн. неорган. химии. 2003. Т. 48. № 11. С. 1765–1768.
16. Каргин Ю.Ф., Буслаева Е.Ю., Кравчук К.Г., Егорышева А.В., Губин С.П. Взаимодействие оксидов с суперкритическим изопропиловым спиртом // Журн. неорган. химии. 2003. Т. 48. № 1. С. 111–115.
17. Губин С.П., Буслаева Е.Ю. Сверхкритический изопропанол как восстановитель неорганических оксидов // Сверхкритические флюиды: Теория и практика. 2009. Т. 4. № 4. С. 73–96.
18. Wang Z.G., Zu X.T., Zhu S., Wan L.M. Green luminescence originates from surface defects in ZnO nanoparticles // Physica E. 2006. V. 35. P. 199–202.

ВЛИЯНИЕ ОБЪЕМНОГО СООТНОШЕНИЯ МОНОМЕР/ВОДНАЯ ФАЗА НА СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНЫХ СУСПЕНЗИЙ ПРИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА В ПРИСУТСТВИИ ПОЛИСТИРОЛА

И.А. Грицкова, профессор, Н.И. Прокопов, заведующий кафедрой,

*С.М. Левачёв, доцент, Н.А. Лобанова, аспирант

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

МИТХТ им. М.В. Ломоносова

*Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова

e-mail: nadezdalobanova@rambler.ru

Изучено влияние объемного соотношения мономер/водная фаза на диаметр частиц, скорость, молекулярную массу, распределение частиц по размерам и устойчивость полимерных суспензий, полученных в присутствии полистирола.

The effect of monomer/water phase volume ratio on the diameter of particles, speed, molecular weight, particle size distribution and stability of the polymeric suspensions prepared in the presence of polystyrene was studied.

Ключевые слова: метилметакрилат, полистирол, соотношение фаз, нерастворимые в воде ПАВ, распределение частиц по размерам.

Key words: methyl methacrylate, polystyrene, ratio of phases, water-insoluble surfactants, particle size distribution.

Введение

Полимерные суспензии с узким распределением частиц по размерам получают разными способами: дробным введением мономера или совместно мономера, ПАВ и инициатора по ходу полимеризации, затравочной полимеризацией, полимеризацией мономеров в отсутствие ПАВ, в присутствии нерастворимых в воде ПАВ, и несовместимых с образующимся в ходе полимеризации. Из перечисленных способов синтез полимерных микросфер с узким распределением частиц по размерам наиболее перспективным является последний, позволяющий получить полимерные суспензии с диаметрами полимерных микросфер в требуемом диапазоне значений.

Цель работы состояла в демонстрации возможности использования полимеров, имеющих низкую поверхностную активность, для формирования межфазных слоев на поверхности полимерно-мономерных частиц, обеспечивающих устойчивость полимерных суспензий на всех стадиях гетерофазной полимеризации.

При гетерофазной полимеризации мономеров в присутствии нерастворимых в воде ПАВ, несовместимых с образующимся полимером, инициированной персульфатом калия, образование полимерно-мономерных частиц происходит из капель мономера при попадании в них радикалов из водной или углеводородной фазы эмульсии. Капли мономера образуются в результате диспергирования мономера при

перемешивании системы и инициировании полимеризации [1].

Отличительной особенностью полимерно-мономерных частиц, образованных с использованием нерастворимых в воде ПАВ, является их устойчивость, начиная с малых конверсий мономера до полного превращения мономера в полимер и, как следствие, их узкое распределение по размерам.

На рис. 1 в качестве примера представлены микрофотографии и распределение частиц по размерам полиметилметакрилатных суспензий, полученных в присутствии нерастворимых в воде ПАВ: α -(карбоксиэтил)- ω -(триметилсилокси)-полидиметилсилоксана (ПДС), моноалкилфталата (МАФ), ди-*n*-толил-*o*-карбалкоксифенилкарбинола (ДТК).

Высокую устойчивость полимерно-мономерных частиц (ПМЧ) и узкое распределение частиц по размерам объясняли принудительным вытеснением образующимся полимером ПАВ в межфазный адсорбционный слой, сгущением молекул на границе раздела фаз и формированием двух факторов стабилизации: электростатического (за счет ориентации на границе раздела фаз ионогенных концевых групп полимерных молекул, фрагментов молекул инициатора) и структурно-механического (за счет участия в образовании адсорбционного слоя полимера высокой молекулярной массы и стабилизатора, вытесняемого образующимся полимером в межфазный слой из-за их несовместимости).

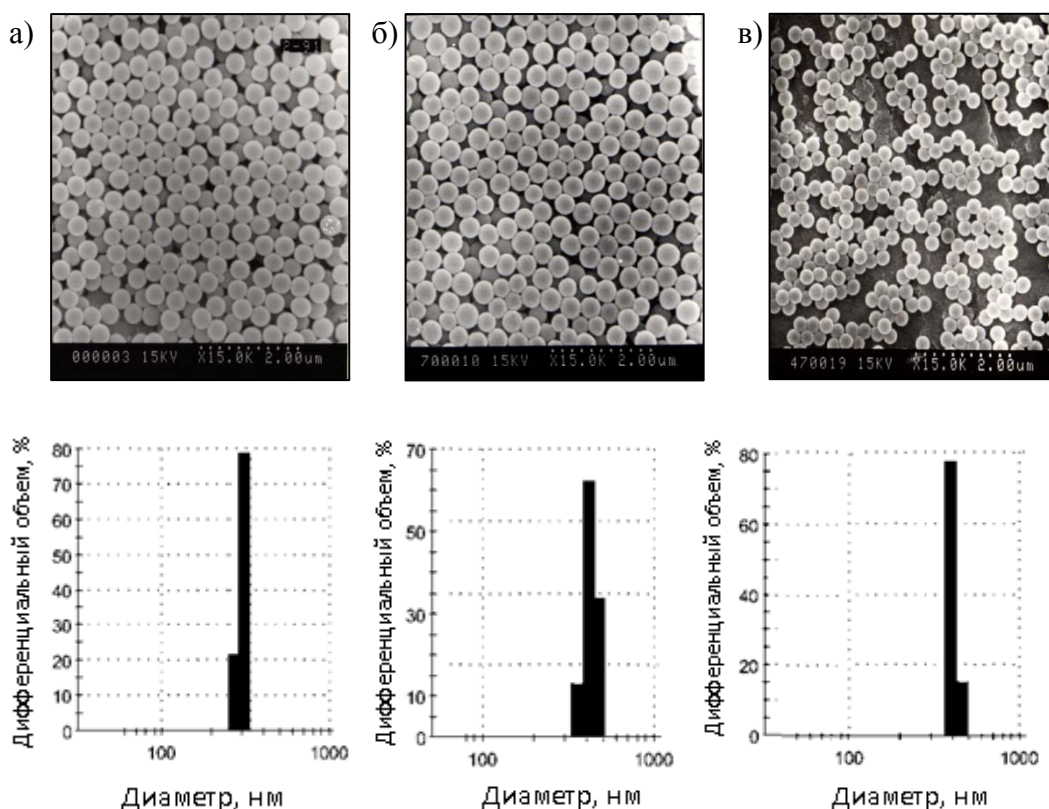


Рис. 1. Микрофотографии и распределение частиц по размерам (РЧР) образцов полимерных микросфер, полученных при полимеризации метилметакрилата (ММА) в присутствии:

- а) α -(карбоксиэтил)- ω -(триметилсилокси)полидиметилсилоксана (ПДС); б) моноалкилфталата (МДФ); в) ди-*n*-толил-*o*-карбалкоксифенилкарбинола (ДТК).

Этот новый научный подход к формированию межфазного слоя на поверхности полимерно-мономерных частиц требует дальнейшего развития для выяснения возможности прогнозирования состава и свойств межфазного слоя полимерная частица/дисперсионная среда, обеспечивающих стабильность частиц в процессе их синтеза.

Так как формирование межфазного адсорбционного слоя в этом случае основано на фазовой несовместимости полимера и ПАВ, то это предполагает возможность использования вместо ПАВ углеводородных полимеров, несовместимых с образующимся в процессе полимеризации в тех же массовых концентрациях в расчете на мономер.

Полимеризацию метилметакрилата в присутствии полистирола проводили при концентрации полимера 3% мас. в расчете на метилметакрилат, концентрации персульфата калия 1% мас. в расчете на мономер и температуре 70°C. Выбор объемного соотношения мономер/вода, равного 1:9 (концентрация полимера – 10%) соответственно определялся использованием в биотехнологии полимерной суспензии с таким содержанием сухого вещества. Для исследований использовали полистирол (ПСт) с ММ 380 000, молекулярно-массовое распределение узкое.

Данные по влиянию концентрации мономера на диаметр частиц, скорость, молекулярную массу, распределение частиц по размерам и устойчивость полимерных суспензий, полученных в присутствии полистирола, приведены на рис. 2 и в табл. 1. Объемное соотношение мономер/водная фаза составляло 1:9 и 1:7, соответственно.

Кривые конверсия-время при соотношении мономер/вода 1:9 (рис. 2) имеют типичный для гетерофазной полимеризации метилметакрилата вид. Они состоят из трех участков: на первом – скорость линейно возрастает во времени (до 20%-ной конверсии), на втором наблюдается резкое возрастание скорости за счет гелевого эффекта (до 70–80%-ной конверсии), а на третьем участке кривой она уменьшается из-за снижения концентрации мономера. Видно, что скорость полимеризации в присутствии полистирола выше наблюдаемой при безэмульгаторной полимеризации метилметакрилата.

Реакционная система устойчива только при объемном соотношении мономер/водная фаза, равном 1:9 соответственно. Это объясняется образованием прочного межфазного адсорбционного слоя. Средний диаметр полимерных микросфер составляет 0.33 мкм. Данные по распределению частиц по размерам приведены в табл. 1. При объемном соотношении мономер/водная фаза равном 1:7 полимеризация про-

текает с меньшей скоростью и полная конверсия мономера не достигается в течение 4 ч. Реакционная система неустойчива и образуется коагулом.

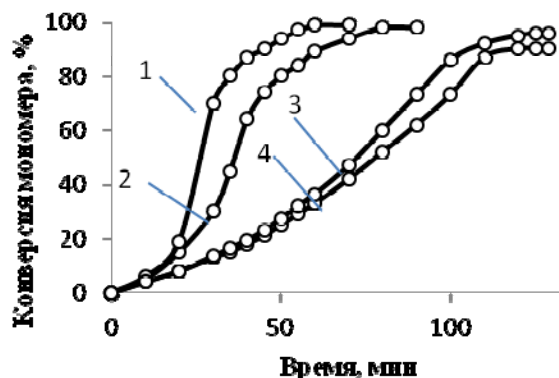


Рис. 2. Кривые конверсия-время, полученные при полимеризации метилметакрилата (ММА) в присутствии полистирола (ПСт) и в его отсутствие, температура 70°C, концентрация полистирола 3% мас. в расчете на мономер, концентрация персульфата калия (ПК) 1% мас. в расчете на мономер:

- 1) соотношение мономер/вода 1:9 с ПСт $MM_{ПСт} = 380$ тыс;
- 2) соотношение мономер/вода 1:9 без ПСт;
- 3) соотношение мономер/вода 1:7 с ПСт $MM_{ПСт} = 380$ тыс;
- 4) соотношение мономер/вода 1:7 без ПСт.

Сравнительный анализ свойств полимерных суспензий, полученных в присутствии нерастворимых в воде ПАВ и полимеров, нерастворимых в воде и несовместимых с образующимся полимером, при низком содержании мономера (объемное соотношение мономер/вода, равное 1:9, соответственно) показал, что они близки. И в том и в другом случае получены устойчивые полимерные суспензии с узким распределением частиц по размерам.

Однако ситуация существенно изменялась при увеличении концентрации мономера в системе. Так, при переходе к объемному соотношению мономер/водная фаза, равному 1:7, соответственно, реакция система, полученная в присутствии полимера, в процессе полимеризации была неустойчивой, и образовывалось более 25% коагулома. В противоположность этому, полимеризация мономеров в присутствии нерастворимых в воде ПАВ, особенно кремнийорганических, протекала в устойчивой реакционной системе даже при объемном соотношении мономер/водная фаза, равном 1:2, соответственно [2].

Можно думать, что наблюдаемые отличия в поведении реакционных систем объясняются формированием на поверхности полимерно-мономерных частиц межфазных слоев, характеризующихся различными физико-химическими и реологическими свойствами.

Таблица 1. Влияние соотношения фаз на характеристики процесса полимеризации и свойства полиметилметакрилатных суспензий

Соотн. фаз	Наличие полистирола, % масс.	Конверсия, %	Скорость полимеризации, W, %/мин	Содержание коагулома, %	Молекулярная масса, $M_w \cdot 10^{-5}$	Полидисперсность, D_w/D_n	Диаметр частиц D_n , мкм
1:9	3	99.8	8.0	0	5.4	1.016	0.33
1:9	Нет	99.5	6.2	0	2.4	1.094	0.33
1:7	3	96.0	2.6	28	9.2	1.300	0.60
1:7	Нет	90.0	1.7	32	10.0	1.450	0.46

Межфазный адсорбционный слой на поверхности полимерно-мономерных частиц формируется из макромолекул полистирола и полиметилметакрилата, содержащего концевые функциональные SO_4^- -группы, фрагментов молекул инициатора, входящие в полиметилметакрилатные цепи. Таким образом, в межфазном слое формируется электростатический фактор устойчивости и структурно-механический по механизму стерической стабилизации. Используемые углеводородные полимеры характеризуются невысокой поверхностной активностью, высоким значением константы Гамакера и образуют тонкие пленки, свойства которых могут быть охарактеризованы как гель.

Увеличение числа частиц при повышении концентрации мономера приводит к потере

устойчивости реакционной системы, т.е. стерическая стабилизация полимерных частиц оказалась эффективной только в системах, в которых число частиц составляет 10^{10} . При увеличении числа частиц становится заметным процесс их коагуляции за счет увеличения вероятности их взаимного столкновения. В присутствии полимера (в отличие от поверхностно-активного вещества) невозможно достичь низкого межфазного натяжения на границе раздела фаз. В этих условиях капиллярное давление в частицах велико, что приводит к миграции мономера из объема полимерно-мономерных частиц в зону коагуляционного контакта. Таким образом, исчезает вероятность разделения частиц в градиенте сдвиговых напряжений, возникающих при перемешивании реакционной смеси.

Нивелировать это процесс возможно добавлением поверхностно-активного вещества, например, кремнийорганического, который характеризуется высокой поверхностной активностью и уменьшает капиллярное давление.

Таким образом, в присутствии полимеров при гетерофазной полимеризации метилметакрилата на поверхности полимерно-мономерных частиц формируются межфазные слои, обеспечивающие устойчивость реакционной системы независимо от строения ядра полимерной частицы только при количестве полимерных частиц до 10^{10} /мл суспензии. Механизм образования таких межфазных слоев основан на фазовой несовместимости полимеров.

При полимеризации мономеров в присутствии нерастворимых в воде ПАВ, например, кремнийорганических ПАВ, устойчивость реакционных систем много выше. В этом случае кремнийорганическое ПАВ характеризуется высокой поверхностной активностью, обеспечивает низкое значение константы Гамакера и образует в межфазном слое жидкокристаллическую структуру с высоким значением модуля упругости.

Это означает, что в межфазных слоях формируется термодинамическая стабилизация (низкие значения констант Гамакера) и кинетическая стабильность (за счет формирования жидкокристаллической пленки).

Полученные результаты подтвердили предположение о том, что узкое распределение частиц по размерам, РЧР, можно получить, используя вместо ПАВ высокомолекулярный полимер, принудительно вытесняемый на границу раздела фаз вследствие несовместимости с образующимся при полимеризации, но только при определенном содержании мономера в системе.

Исходные эмульсии мономеров, полученные в присутствии нерастворимых в воде ПАВ и полимеров, различаются только тем, что в первом случае вязкость мономерной фазы много ниже, чем во втором. Диспергирование мономера зависит от межфазного натяжения, температуры, эффективности иницирования и скорости перемешивания. Анализ дисперсности эмульсий мономеров показал, что и в том и в другом случаях образуется высокодисперсная система, размеры микрокапель мономера близки.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Холмберг К., Йенссон Б., Кронберг Б., Линдман Б. Поверхностно-активные вещества и полимеры в водных растворах. – М.: Бином, 2007. С. 90–91.
2. Хачатурян И.В. Синтез полимерных суспензий в присутствии кремнийорганических ПАВ: дис. ... канд. хим. наук. – М.: МИТХТ, 2000. 144 с.

РЕОКИНЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА КАТАЛИТИЧЕСКОГО ОТВЕРЖДЕНИЯ ОЛИГОДИЕНУРЕТАНОВОГО ФОРПОЛИМЕРА ГЛИЦЕРИНОМ В УСЛОВИЯХ ИЗБЫТКА ИЗОЦИАНАТНЫХ ГРУПП

И.А. Новаков, ректор, Д.В. Пыльнов, аспирант,

*А.В. Нистратов, руководитель отдела, М.А. Ваниев, заведующий кафедрой,

В.П. Медведев, доцент, Э.В. Петросян, аспирант

Волгоградский государственный технический университет

*ООО «ЛКМ-Групп», Россия

e-mail: pylnov34@yandex.ru

Впервые представлены результаты реокинетических исследований процесса взаимодействия олигодиеуретанового форполимера с глицерином при избыточном содержании изоцианатных групп ($\text{NCO}/\text{OH} = 1.5$ (моль / моль)). Установлено, что до степени превращения $x \approx 30\%$ взаимодействие изоцианатных и гидроксильных групп подчиняется уравнению первого порядка с адиабатическим автоускорением, затем (при $x > 30\%$) процесс отверждения описывается уравнением второго порядка. Выявленной спецификой изученных взаимодействий является то, что с увеличением температуры до 50°C роль катализаторов отверждения на завершающем этапе выполняют уретановые и аллофанатные группы.

For the first time the results of a rheokinetic study on the interaction of an oligodienurethane prepolymer with glycerol under excessive content of isocyanate groups [$\text{NCO}/\text{OH} = 1.5$ (mol/mol)] are presented. It was found that, when conversion degree $x \approx 30\%$, the interaction of isocyanate and hydroxyl groups is governed by the first order equation with adiabatic self-acceleration. Then (at $x > 30\%$) the curing process is described by the second order equation. A specific feature of the studied interactions is that, while temperature increases to 50°C , the role of the curing catalysts at the final stage is played by urethane and allophanate groups.

Ключевые слова: реокинетика, олигодиеуретановый форполимер, глицерин, уравнение первого порядка с адиабатическим автоускорением, уравнение второго порядка с эффектом автоускорения.

Key words: rheokinetics, oligodienurethane prepolymer, glycerol, first order equation with adiabatic self-acceleration, second order equation with self-acceleration effect.

Введение

Отверждение реакционноспособных олигомеров, сопровождающееся образованием трехмерной пространственной структуры, является сложным многостадийным процессом [1, 2]. В полной мере это относится и к получению сшитых полиуретановых материалов на основе изоцианатсодержащих форполимеров.

Для изучения кинетики уретанообразования и сопутствующих реакций, а также установления закономерностей структурных превращений (особенно на начальных этапах), одним из наиболее удобных и доступных при практическом применении методов является реокинетический [1–3].

По эволюции показателей вязкости, автоматически фиксируемых при заданной температуре в режиме «real time» и при наличии реокинетической модели, можно судить о степени конверсии реагирующих групп и о специфике сеткообразования в реакционной массе.

Химизм реакций взаимодействия изоцианатных и гидроксильных групп при их эквимольном соотношении достаточно хорошо изучен и описан в работах известных специалистов этой области, например авторы [1–8] и другие. Вместе с тем, значительный научно-практический интерес представляют составы с нестехиометрическим соотношением вышеуказанных

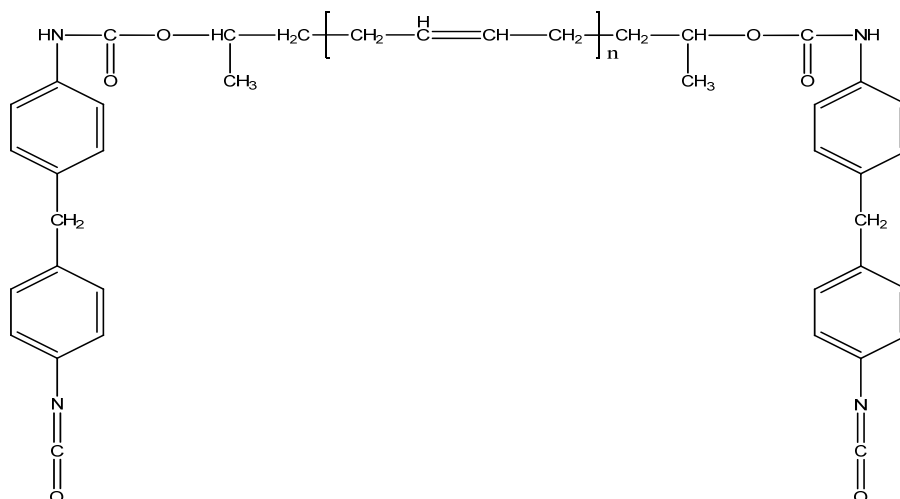
групп. В контексте данного сообщения речь идет об избытке изоцианатных групп и возможности формирования пространственной сетки с аллофанатными узлами сшивания, что должно отражаться на структуре и свойствах отвержденного материала.

Применительно к процессу образования полидиенуретанов на основе соответствующих форполимеров в комбинации с трехатомным спиртом при избытке NCO и в присутствии оловоорганического катализатора, реокинетические данные в специальной литературе не освещены. Это предопределило необходимость проведения работы, цель которой заключалась в реокинетическом исследовании процесса каталитического отверждения уретанового форполимера глицерином в условиях избытка изоцианатных групп при умеренно-повышенных температурах.

Экспериментальная часть

Объектом исследований являлся: олигодиеуретановый форполимер торговой серии «Krasol NN23», полученный на основе олигобутадиедиола марки Krasol LBH-3000 и 4,4'-дифенилметандиизоцианата. Содержание NCO-групп – $4.5\% \text{ мас.}$ [9–11].

Структурная формула используемого форполимера:

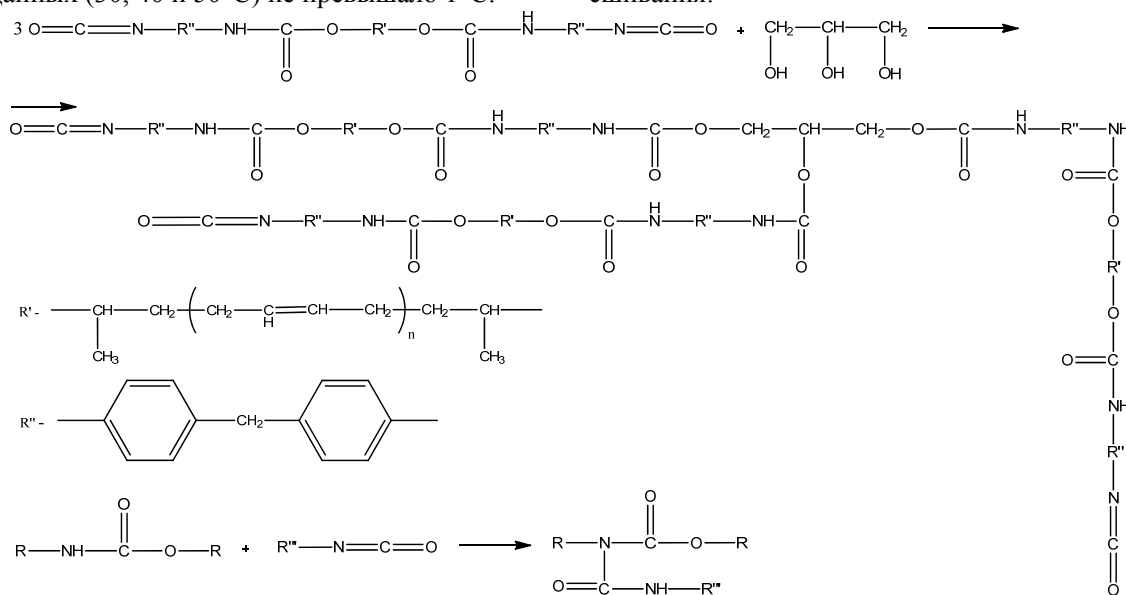


В качестве отвердителя использовался глицерин (ТУ 6-09-05-816-78). Катализатором служил дибутилдилауринат олова (ДБДЛО) в виде 2.5% раствора в уайт-спирите.

Реокинетические исследования процесса отверждения форполимера проводили с помощью вискозиметра «Полимер РПЭ-1М» с рабочим узлом «цилиндр-цилиндр». Скорость сдвига: $\gamma = 1.051 \text{ с}^{-1}$. Отклонение температур от заданных (30, 40 и 50°C) не превышало 1°C.

Результаты и их обсуждение

Лежащая в основе уретанообразования реакция миграционной полимеризации состоит в образовании полимера посредством соединения концов растущих цепей [3–6]. При избытке изоцианатных групп, наряду с уретановыми, образуются и аллофанатные узлы сшивания:



При этом концентрация полимера всегда остается равной единице, а изменяется молекулярная масса макромолекул. Исходя из этих модельных соображений, допускается следующее основное соотношение, устанавливающее зависимость вязкости (η) от степени превращения (x) для модели полимеризации [12]:

$$\eta = K \times (1 - x)^{-1}, \quad (1)$$

где K – константа, равная начальному значению вязкости композиции (η_0).

Из данного уравнения получено выражение для степени превращения:

$$x = 1 - \frac{\eta_0}{\eta}. \quad (2)$$

Установлено, что для изучаемой системы в исследуемом диапазоне температур изменение вязкости может быть удовлетворительно описано экспоненциальным уравнением:

$$\eta = \eta_0 \times \exp(k \times t), \quad (3)$$

где η_0 – начальная вязкость, k – константа нарастания вязкости, t – время отверждения.

На рис. 1 представлены зависимости, регистрируемые при реокинетическом исследовании отверждаемых композиций.

Используя приведенные известные уравнения (1-4) авторов [13, 14], нами установлено, что изменение степени превращения в процессе отверждения адекватно описывается кинети-

ческим уравнением второго порядка только на начальной стадии процесса отверждения:

$$\frac{dx}{dt} = k_0(1-x)^2, \quad (4)$$

где x – степень превращения, k_0 – константа скорости реакции, зависящая от температуры.

Для определения соотношения между степенью превращения и вязкостью на рис. 2 представлена графическая зависимость в координатах уравнения (5), которое получено путем совмещения уравнений (3) и (4):

$$\ln(\eta) = \ln(\eta_0) + \frac{k}{k_0} \left[\frac{x}{(1-x)} \right]. \quad (5)$$

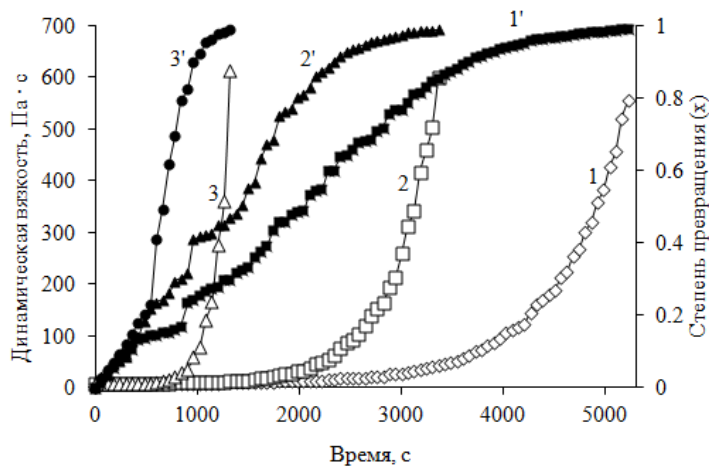


Рис. 1. Зависимость динамической вязкости (1-3) и степени превращения реагирующих групп (1'-3') от времени при различных температурах.

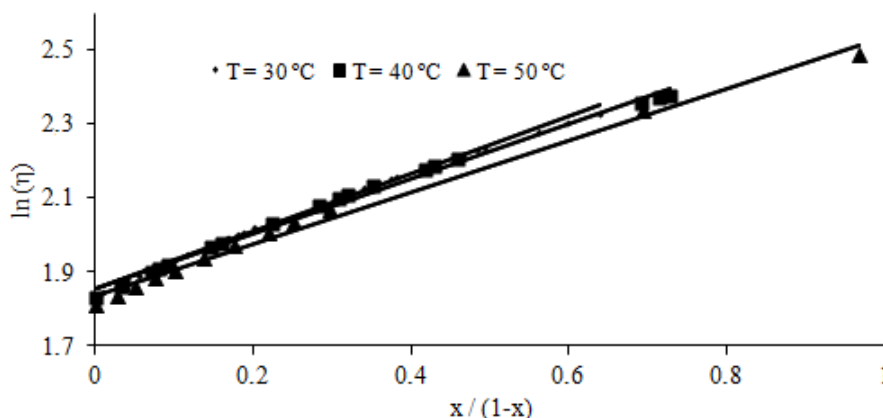


Рис. 2. Зависимость логарифма вязкости от степени превращения реагирующих групп в координатах уравнения (5) при различных температурах отверждения.

Таблица 1. Кинетические характеристики начальной стадии процесса отверждения

Температура отверждения, °C	k / k_0	Константа скорости реакции $k_0 \cdot 10^4$ л / (моль · с)	Энергия активации, кДж / моль	A_0
30	0.78	6.3	49.7	224583
40	0.75	10.1		
50	0.70	21.4		

Значения (табл. 1), полученные при обработке графических зависимостей (рис. 2), позволяют говорить о том, что избыток изоцианатного компонента в системе приводит к уменьшению константы скорости взаимодействия форполимера и глицерина в области температур 30-50°C и увеличению значения энергии активации начальной стадии процесса отверждения по сравнению с эквимолекулярным соотношением реакционноспособных групп:

$$\begin{aligned} k_{(T=30^\circ\text{C})} &= 8.4 \cdot 10^{-4} \text{ л/(моль} \cdot \text{с)}, \\ k_{(T=40^\circ\text{C})} &= 13.0 \cdot 10^{-4} \text{ л/(моль} \cdot \text{с)}, \\ k_{(T=50^\circ\text{C})} &= 26.3 \cdot 10^{-4} \text{ л/(моль} \cdot \text{с)}, \\ E_{(\text{NCO} / \text{OH} = 1.0)} &= 46.1 \text{ (кДж/моль)}. \end{aligned}$$

В случае, когда форполимер и отвердитель различны по функциональности, процесс отверждения характеризуется наличием специфических эффектов (автоускорение или автоторможение) на завершающих этапах (рис. 3).

При описании рассматриваемого процесса, для эквимолекулярного варианта соотношения реакционноспособных групп, была установлена справедливость применения макрокинетического уравнения второго порядка с эффектом автоускорения в соответствии с уравнением Праута-Томпкинса.

Для соотношения NCO / OH = 1.5 (моль/моль) прогнозировалось более значительное проявление

ние эффекта автоускорения. На рис. 3 представлены графические зависимости в координатах второго порядка с автоускорением (уравнение Аустина-Риккерта) [15]:

$$\ln(C) + \ln\left(\frac{x}{1-x}\right) = (1+C)kt \quad \text{при } Cx \gg 1, \quad (6)$$

где C – константа автокатализа; t – время, с; k – константа процесса разветвления цепи.

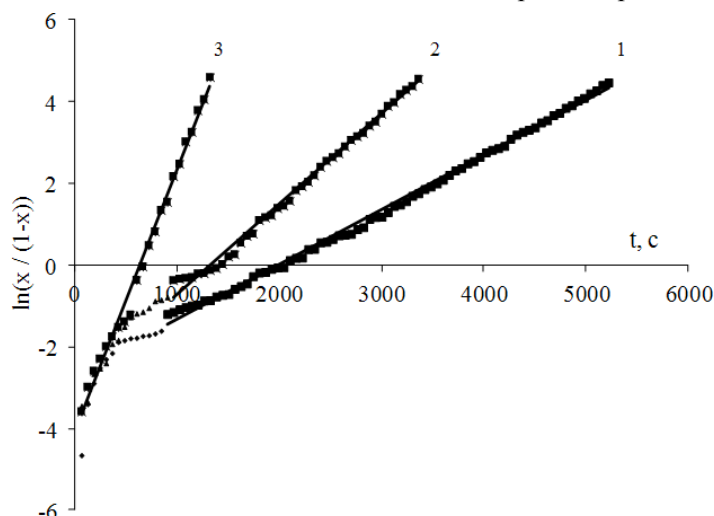


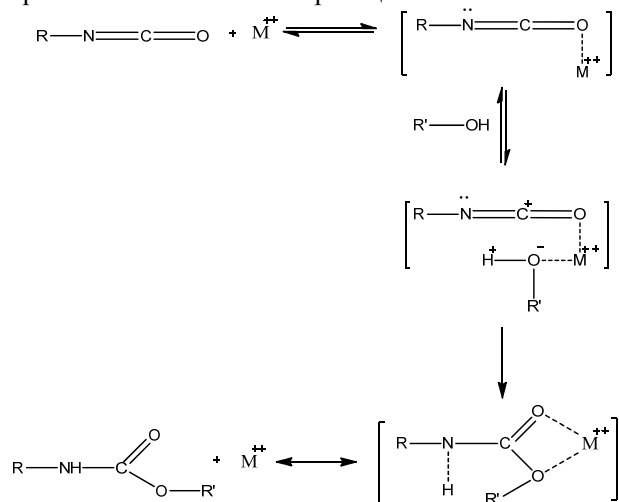
Рис. 3. Зависимость степени превращения реагирующих групп от времени в координатах уравнения второго порядка с эффектом автоускорения (1 – 30°C; 2 – 40°C; 3 – 50°C).

Таблица 2. Константы скорости реакции и автокатализа на завершающем этапе отверждения

Температура отверждения, °C	Константа скорости реакции, $k \cdot 10^3$ л / (моль · с)	Константа автокатализа, $C \cdot 10^2$	Энергия активации, кДж / моль
30	1.25	6.98	65.3
40	2.09	5.41	
50	6.28	1.74	

Таким образом, численные значения табл. 2, полученные обработкой графических зависимостей рис. 3, свидетельствуют о том, что при соотношении реакционноспособных групп $\text{NCO}/\text{OH} = 1.5$ (моль/моль) константы скоростей реакций отверждения для исследуемой области температур имеют меньшие числовые значения, чем при соотношении $\text{NCO}/\text{OH} = 1.0$ (моль/моль). Данный факт сказывается на увеличении временного промежутка формирования пространственной сетки и меньшей глубине отверждения полидиенуретана. Кроме того, необходимо отметить, что значения констант автокатализа при соотношении $\text{NCO}/\text{OH} = 1.5$ (моль/моль) значительно больше, чем при $\text{NCO}/\text{OH} = 1.0$

(моль/моль). Это позволяет говорить о том, что катализаторами процесса отверждения выступают как уретановые и аллофанатные группы, образовавшиеся на начальных стадиях взаимодействия, так и уретановые связи, содержащиеся в исходном форполимере (избытке). Имеет место переход от реакций уретанообразования, протекающих под действием металлорганического катализатора (см. ниже, схема механизма образования уретановых групп под действием металлокомплексного катализатора), к реакциям образования уретановых и аллофанатных узлов сшивания, катализируемых образовавшимися к тому моменту продуктами реакции.



С реокинетической точки зрения интерес представляют нелинейные участки кинетических анаморфоз при 30 и 40°C (рис. 3). Для их математического описания целесообразно определить адекватное макрокинетическое уравнение.

Если отвлечься от усложнений при глубоких степенях превращения, то кинетическое уравнение $x(t)$ можно представить уравнением первого порядка по (x) , но при его формулировке следует учесть неизотермичность реакции полимеризации:

$$\frac{dx}{dt} = k_0' (1-x) \exp\left(\frac{-U}{RT}\right), \quad (7)$$

где k_0' – константа; U – энергия активации реакции полимеризации.

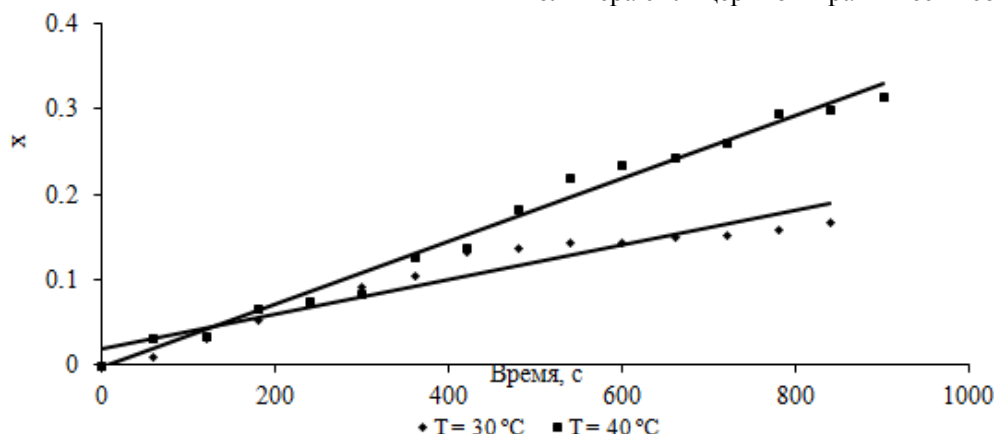


Рисунок 4. Зависимость степени превращения реагирующих групп от времени при различных температурах на начальных этапах (нелинейные участки см. на рис. 3).

Таблица 3. Кинетические параметры начальной стадии процесса отверждения олигодиенуретанового форполимера

Температура отверждения, °C	Константа скорости реакции $k_0 \cdot 10^4, (c^{-1})$ (уравн. 8)	Энергия активации, кДж / моль
30	2.03	47.3
40	3.70	

Одним из основных вопросов при изучении закономерностей образования сетчатого полимера является установление последовательности изменения механизма отверждения при переходе от жидкой композиции к трехмерно-сшитому материалу. Особенностью образования полиуретановых сеток является то, что они формируются из олигомерных молекул, которые характеризуются большими силами межмолекулярных взаимодействий (водородные связи и другие виды физических взаимодействий).

Микрогетерогенная природа изучаемого процесса, его кинетика, может быть описана макрокинетическим уравнением Аврами–Ерофеева–Колмогорова [16, 17]. Суть анализа фазовых превращений в ходе протекания химических реакций с использованием модели Аврами–Ерофеева–Колмогорова сводится к следующему. Принимается, что в рамках микро-

Для начальной стадии полимеризации формула (7) упрощается и тогда при малых k_0 ее можно записать следующим образом [12]:

$$x = k_0 t. \quad (8)$$

Таким образом, результаты реокинетического анализа позволяют говорить о том, что процесс отверждения форполимера на начальной стадии при температурах 30 и 40°C описывается уравнением первого порядка с адиабатическим ускорением (рис. 4 и табл. 3), а при 50°C – уравнением второго порядка с эффектом автоускорения в соответствии с соотношением Аустина – Риккертта (рис. 3 и табл. 2). Полученные по уравнениям (5) и (8) значения энергий активации начального этапа взаимодействия форполимера с глицерином практически совпадают.

гетерогенной схемы (весь реакционный объем состоит из отдельных микрореакторов) общая скорость процесса определяется суммарным вкладом реакций, протекающих в дисперсионной среде, на поверхности частицы и внутри нее:

$$x = 1 - \exp(-K \times t^n), \quad (9)$$

где x – доля вещества, подвергшегося превращению; K – удельная скорость процесса, (c^{-1}) ; t – время, (с); n – показатель, зависящий от геометрической формы зародыша (показатель, характеризующий механизм процесса). Для определения параметров уравнения Аврами–Ерофеева–Колмогорова строили графические зависимости (рис. 5) в координатах $\ln [-\ln (1-x)] = f(\ln(t))$.

Кинетические константы скоростей реакций k (единица измерения $[c^{-1}]$) (табл. 5) вычисляли по формуле Саковича [7, 8]:

$$k = n \times (K)^{1/n}. \quad (10)$$

Согласно имеющимся представлениям [7, 8], если реакция протекает в гомогенной среде, то $n = 1$. Если реакция протекает как гетерогенная, то по аналогии с процессом кристаллизации $n = 3$. Все изменения n в пределах $1 < n < 3$ отражают суперпозицию превращений в гомогенной (в объеме) и гетерогенной (вблизи границы раздела) фаз.

Из данных табл. 4 следует, что полимеризация начинается и некоторое время продолжается как гомогенный ($n_1 \approx 1$) процесс. Скорость реакции пропорциональна массе непрореагировавшего вещества. Соответственно, значения показателя $n_2 < 3$ позволяют сделать вывод о том, что реакция отверждения заканчивается суперпозицией превращений. По мнению авторов, это служит доказательством образования недоотвержденного продукта, потому как $n_2 \neq 3$. Данный факт представляется особенно интересным, так как позволяет с уверенностью сказать, что реакций между изоцианатными

группами (без взаимодействий с гидроксильными) с образованием тримеризационных узлов сшивания в процессе отверждения не происходит. Другими словами не происходит образованием полидиенуретана с пространственно-сшитой сеткой поперечных химических связей по типу «взаимопроникающей». В результате взаимодействия форполимера и глицерина образуется сетка пространственных связей с меньшей концентрацией химических узлов сшивания, в отличие от полидиенуретана, полученного при эквимолекулярном соотношении реакционноспособных групп. Это позволяет говорить о том, что наличие избыточного количества изоцианатных групп в системе на основе форполимера приводит к образованию трехмерной, пространственной сетки химических связей, содержащей больше дефектов, по сравнению с сеткой, образованной при эквимолекулярном соотношении реакционноспособных групп, что приводит к ухудшению конечных свойств полидиенуретана.

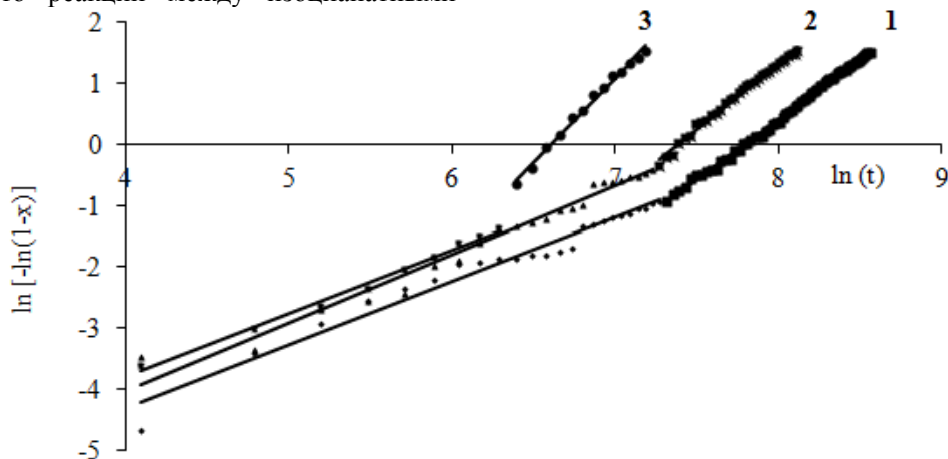


Рис. 5. Графическая интерпретация процесса отверждения форполимера в координатах уравнения Аврами–Ерофеева–Колмогорова (1 – 30°C; 2 – 40°C; 3 – 50°C).

Таблица 4. Характеристики процесса отверждения форполимера в соответствии с уравнением Аврами–Ерофеева–Колмогорова.

Температура отверждения, °C	n_1	n_2	$K_1 \cdot 10^4, c^{-1}$	$K_2 \cdot 10^7, c^{-1}$
30	1.04	1.97	2.11	2.25
40	1.11	2.15	2.07	1.28
50	1.04	2.77	3.50	0.12

Примечание: индексы 1, 2, соответствуют выявленным прямолинейным участкам на графической зависимости в координатах $\ln[-\ln(1-x)] = f(\ln(t))$.

На основе данных табл. 4 были определены (с использованием соотношения 10) константы скоростей химических реакций протекающих в исследуемом объекте. Результаты сведены в табл. 5.

Далее, по уравнению Аррениуса, определим кинетические модели процесса отверждения форполимера (по-стадийно):

$$k_1 = 1.3 \exp\left(\frac{-20800}{8.314 \times T}\right),$$

$$k_2 = 34935009 \exp\left(\frac{-61900}{8.314 \times T}\right).$$

Оценку лимитирующей стадии твердофазной реакции обычно проводят по значениям энергии активации процесса [15]. Из полученных нами кинетических моделей структурирования можно сделать вывод о том, что на начальном этапе протекания процесса областью реагирования является внешнедиффузионная ($E_1 = 20.8$ кДж/моль). Очевидно, это связано с избыточным содержанием изоцианатного ком-

понента и диффузионными затруднениями перед началом взаимодействия форполимера и глицерина. Различие в значениях энергий активации, полученных по уравнениям (5) и (9), объясняется, по-видимому, различными допущениями в обработке экспериментальных данных и расчетных параметров. Уравнение (5) харак-

теризует химическое взаимодействие реагирующих компонентов, а уравнение (9) механизм перехода процесса от гомогенного к гетерогенному. Завершается же реакция отверждения в кинетической области ($E_2 = 61.9$ кДж / моль), что согласуется со значением энергии активации, полученным по уравнению (6).

Таблица 5. Кинетические константы процесса отверждения форполимера

Температура отверждения, °С	$k_1 \cdot 10^4, \text{с}^{-1}$	$k_2 \cdot 10^4, \text{с}^{-1}$
30	3.03	8.14
40	5.52	13.32
50	5.01	37.51

Выводы

Посредством реокинетического метода установлено, что начальные стадии процесса отверждения олигодиеуретанового форполимера глицерином в условиях избытка NCO-групп удовлетворительно описываются макрокинетическим уравнением реакции первого порядка (по форполимеру) с адиабатическим автоускорением. В интервале соответствующих значений (x), функция $x(t)$ имеет характер близкий к линейному. Для конечной стадии процесса отверждения справедливо уравнение

второго порядка с эффектом автоускорения. Выявленная специфика в части автокатализа более выражена при изученном соотношении реакционноспособных групп, чем при стехиометрическом. Процесс имеет четко выраженную границу перехода от реакций, катализируемых металлоорганическим комплексом, к образованию уретановых и аллофанатных групп под действием образовавшихся продуктов реакции.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта НШ – 4761.2012.3.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Любартович С.А., Морозов Ю.Л., Третьяков О.Б. Реакционное формование полиуретанов. – М.: Химия, 1990. 288 с.
2. Липатов Ю.С., Керча Ю.Ю., Сергеева Л.М. Структура и свойства полиуретанов. – Киев: Наук. думка, 1970. 288 с.
3. Саундерс Дж.Х., Фриш К.К. Химия полиуретанов / Под ред. С.Г. Энтелеса. – М.: Химия, 1968. 470 с.
4. Липатов Ю.С., Корнев К.А., Омельченко С.И. Синтез и физико-химия полимеров (поли-уретанов). Респ. межведомств. сб. № 5. Сер. «Синтез и исследование полимеров». – Киев: Наук. думка, 1968. 224 с.
5. Madbouly S.A., Otaigbe J.U. Rheokinetics of thermal-induced gelation of waterborne polyurethane dispersions // *Macromolecules*. 2005. V. 38. № 24. P. 10178–10184.
6. Joshi R.G., Goel A., Mannari V.M. Smart polyurethane surfaces from tethered dendritic polyols // *ACS Symp. Ser.* 2010. V. 1050. Nov. 10. P. 87–105.
7. Межиковский С.М., Аринштейн А.Э., Дебердеев Р.Я. Олигомерное состояние вещества. – М.: Наука, 2005. 252 с.
8. Межиковский С.М., Иржак В.И. Химическая физика отверждения олигомеров. – М.: Наука, 2008. 269 с.
9. Могилевич М.М., Туров Б.С., Морозов Ю.Л., Уставщиков В.Ф. Жидкие углеводородные каучуки. – М.: Химия, 1983. 200 с.
10. Жидкие полибутадиены Krasol и их использование в полиуретанах. Руководство для заказчиков. – KAUČUK a. s. Кралупы над Влтавой, 2006.
11. Hydroxyl terminated polybutadiene resins and derivatives – Poly bd® and Krasol® Sartomer. Total. www.sartomer.com [Электронный ресурс] http://www.pu2pu.com/Uploads/Pu2Pu_Admin/Documents/Docs_Member/Vincent_200933_13238_3151.pdf.
12. Малкин А.Я., Куличихин С.Г. Реология в процессах образования и превращения полимеров. – М.: Химия, 1985. 240 с.
13. Виноградов Г.В., Малкин А.Я. Реология полимеров. – М.: Химия, 1977. 440 с.
14. Малкин А.Я., Исаев А.И. Реология: концепции, методы, приложения. – С-Пб.: Профессия, 2007. 560 с.
15. Колпакова Н.А., Романенко С.В., Колпаков В.А. Сборник задач по химической кинетике. – Томск: Изд-во Томского политехн. ун-та, 2008. 280 с.
16. Mashlyakovsky L., Zaiviy V., Simeone G., Tonelli C. Fluoropolyethers // *J. Polym. Sci. Part A*. 1999. V. 37. P. 557–570.
17. Mashlyakovsky L., Khomko E., Zaiviy V., Tonelli C. Fluoropolyethers end-capped by polar functional groups. II. Effect of catalyst and reagents concentration, solvent nature, and temperature on reaction kinetics of α , ω -bis(hydroxy)-terminated fluoropolyethers with cycloaliphatic and aromatic diisocyanates // *J. Polym. Sci. Part A*. 2000. V. 38. P. 2579–2602.

О ПРИМЕНИМОСТИ МЕТОДА СОКРАЩАЮЩЕЙСЯ АНИЗОМЕТРИЧНОЙ КАПЛИ ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЯ МЕЖФАЗНОГО НАТЯЖЕНИЯ В РАСПЛАВАХ СМЕСЕЙ ПОЛИМЕРОВ

А.С. Панкратов, студент, Ю.П. Мирошников, профессор

кафедра Химии и физики полимеров и полимерных материалов им. Б.Н. Догадкина

МИТХТ им. М.В. Ломоносова

e-mail: yurpm@mail.ru

Экспериментально проанализирована применимость улучшенного метода сокращения погруженного волокна для измерения межфазного натяжения в расплавах смесей полимеров пластик/пластик, эластомер/пластик и эластомер/эластомер. Установлено, что метод оказался вполне адекватным для комбинаций пластик/пластик, но неприменимым для смесей с участием эластомеров.

The applicability of the improved imbedded fiber retraction method for measuring the interfacial tension in plastic/plastic, elastomer/plastic and elastomer/elastomer polymer melt blends has been analyzed experimentally. The technique was shown to be quite adequate for plastic/plastic combinations but failed for blends including elastomers.

Ключевые слова: смеси полимеров; расплавы полимеров; межфазное натяжение; измерения.

Key words: polymer blends, polymer melts, interfacial tension, measurements.

Введение

Величина межфазного натяжения, определяющая интенсивность взаимодействия разнородных макромолекул на границе раздела фаз и, следовательно, уровень адгезии между компонентами гетерогенных смесей полимеров [1], оказывает существенное влияние как на процессы смешения и переработки [2–4], так и на конечные свойства материалов. Важно также, что межфазное натяжение является ключевым параметром при прогнозировании типа фазовой морфологии как в бинарных [5], так и многофазных [6] полимерных системах. Это позволяет целенаправленно «конструировать» тип морфологии композиций [7, 8], обеспечивая, таким образом, требуемый комплекс свойств материала.

Несмотря на очевидную востребованность, значения межфазного натяжения в расплавах определены лишь для узкого круга крупнотоннажных полимеров [9, 10], а для систем эластомер/эластомер они практически отсутствуют. Причина в том, что традиционные и достаточно надежные статические способы измерения этого параметра, используемые для низкомолекулярных жидких систем [11], оказались практически непригодными для высоковязких эластичных полимерных расплавов при температурах порядка 150–250°C.

Использование расчетных методов также сопряжено с немалыми препятствиями. Получившее в целом положительные оценки уравнение гармонического среднего [10] для расчета межфазного натяжения σ_{12} включает, помимо поверхностных натяжений обоих полимеров (σ_1 и σ_2), их полярные (σ^p) и дисперсионные (σ^d) составляющие:

$$\sigma_{12} = \sigma_1 + \sigma_2 - 4 \left(\frac{\sigma_1^d \cdot \sigma_2^d}{\sigma_1^d + \sigma_2^d} + \frac{\sigma_1^p \cdot \sigma_2^p}{\sigma_1^p + \sigma_2^p} \right) \quad (1)$$

Круг полимеров, для которых эти параметры приведены в справочниках [9–12], также весьма ограничен, а их экспериментальная оценка является непростой задачей. Вероятно, следует признать, что по сравнению с расчетными, экспериментальные методы представляются более предпочтительными, так как учитывают присутствие в реальных полимерах низкомолекулярных фракций, остатков мономера, катализатора, антиоксидантов, термо- и светостабилизаторов и других добавок и примесей, способных повлиять на величину межфазного натяжения.

По-видимому, выход из сложившейся ситуации состоит в адаптации известных и разработке новых динамических методов измерения межфазного натяжения в расплавах полимеров. Именно подобную тенденцию, хотя и не столь уверенную, как хотелось бы, можно проследить при анализе соответствующей литературы. Прежде всего, следует упомянуть широко известный метод вращающейся капли (spinning drop method), подробно рассмотренный в работе [13], и отличающийся очень хорошей воспроизводимостью результатов для жидких систем [14]. Однако попытки адаптации его к высокотемпературным измерениям в расплавах полимеров не оправдали ожиданий [15]. Методика опыта оказалась чрезвычайно сложной и малодоступной для рядового исполнителя. Относительно более простым является метод распада жидкого цилиндра на дискретные капли (breaking thread method), впервые представленный в работах [16, 17]. В его основу положены классические теории Рэлея [18] и Томотики [19] самопроизвольного волнового распада на капли жидкой нити (жидкого цилиндра), помещенной в среду другой несмешивающейся жидкости. Хотя время от времени метод используется в

экспериментальных работах (в том числе, современных), его нельзя признать популярным вследствие, вероятно, невысокой воспроизводимости результатов.

Достаточно привлекательными представляются различные разновидности метода измерения межфазного натяжения в расплавах полимеров, основанного на анализе кинетики сокращения коротких волокон одной фазы, помещенных в среду другой. Концептуальные основы метода, получившего название «imbedded fiber retraction method» (метод сокращения погруженного волокна), были впервые сформулированы и испытаны экспериментально в серии работ Carrière и сотр. [20] и позднее в работе [21]. Эта модель, требовавшая использования ряда эмпирических параметров, была усовершенствована и развита Luciani и др. [22]. Метод получил название «deformed drop retraction method», которое можно перевести как «метод сокращения (или стягивания) деформированной капли» (в дальнейшем метод СДК). Более полную информацию и соответствующую библиографию, касающуюся этого и других способов измерения межфазного натяжения в расплавах полимер/полимер, можно найти в обзоре [23].

Вкратце, методика опыта состоит в следующем. Небольшую частичку одного полимера (желательно более термостойкого) помещают между двумя тонкими и прозрачными пластинами другого полимера. Сэндвич кладут в стеклянную ячейку, накрывают сверху прозрачным стеклом, подвергают прессованию в вакууме для удаления воздуха и затем помещают в нагревательный столик оптического микроскопа. После термостатирования при нужной температуре слегка сдвигают покровное стекло, инициируя течение системы и деформируя каплю внутренней фазы в эллипсоид. В последующем с помощью фото или видеокамеры снимают кинетику изменения формы капли от эллипсоидной к сферической под действием сил межфазного натяжения в процессе отжига при постоянной температуре.

При условии осесимметричности эллипсоида эволюция его формы описывается следующим уравнением [22, 23]:

$$D = \frac{L - B}{L + B} = D_0 \exp \left[- \frac{40(\mu + 1)}{2(\mu + 3)(19\mu + 16)} \frac{\sigma_{12}}{\eta_2 R_0} t \right] \quad (2)$$

где D – безразмерная деформация капли, L и B – ее длинная и короткая оси; D_0 – величина D при времени $t = 0$; $\mu = \eta_1 / \eta_2$ – соотношение вязкостей фаз (η_1 и η_2 – значения наибольшей ньютоновской вязкости дисперсной фазы (т.е. капли) и дисперсионной среды соответственно); σ_{12} – межфазное натяжение; R_0 – радиус сфе-

рической капли. По результатам измерения размеров капли определяют величину R_0 . Построив графическую зависимость в координатах $\ln D = f(t)$ и определив тангенс угла наклона прямой $A = d(\ln D)/d(t)$, рассчитывают значение межфазного натяжения как

$$\sigma_{12} = AR_0\eta_2 \frac{(2\mu + 3)(19\mu + 16)}{40(\mu + 1)} \quad (3)$$

Следует отметить, что формула (2) получена для ньютоновских жидкостей. Тем не менее, модель можно использовать и для полимеров, благодаря тому, что при измерениях обычно выполняются следующие условия. Во-первых, скорость сокращения деформированной капли невелика, поэтому расплавы демонстрируют ньютоновское поведение. Во-вторых, упругая релаксация обеих фаз после деформации протекает гораздо быстрее, чем сокращение эллипсоидной капли, что позволяет уверенно разделить эти два механизма.

Достоинством метода является возможность многократного повторения опыта с использованием одного и того же образца при условии отсутствия процессов термодеструкции полимеров. К недостаткам относят [23, 24] возможные ошибки при измерении размеров эллипсоида. Так, вследствие деформации капли в потоке длина ее коротких осей может оказаться разной в различных плоскостях, т.е., сфероид будет не осесимметричным. Кроме того, большая ось эллипсоида может лежать не под нулевым углом по отношению к плоскости наблюдения, что также приведет к ошибкам в определении значений D .

Последний недостаток был устранен в улучшенном методе СДК (improved deformed drop retraction method, УСДК), предложенном в работе [24]. Методически этот способ отличается от предыдущего только тем, что в качестве внутренней фазы используют короткие отрезки волокон полимера, которые при последующем отжиге стягиваются в сферические капли. Таким образом, метод несколько упрощается благодаря исключению стадии деформирования системы.

Целью настоящей работы является оценка применимости метода УСДК для измерения межфазного натяжения на границе раздела расплавов термопласт/термопласт, термопласт/эластомер и эластомер/эластомер. Особое внимание акцентировано на системы с участием эластомеров, для которых дефицит значений межфазного натяжения ощущается особенно остро.

1. Экспериментальная часть

1.1. Материалы

В качестве объектов исследования использовали серийные промышленные термопласты – ПЭНП, изотактический ПП, поли-

стирол (ПС) блочной полимеризации марки ПСМ-115с, полиамид ПА-12, термопластичный полиуретан (ТПУ) марки Витур ТМ-1933-90. Эластомеры были представлены образцами серийных бутадиен-стирольного СКМС-30 АРК и изопренового *цис*-1.4-ПИ (СКИ-3) каучуков, а также олигобутадиена (ОБ) марки Krasol LB 20000 фирмы Каусик без концевых функциональных групп ($M_n=23450$ г/моль; $\eta=292$ Па·с при 25°C). Высокомолекулярные каучуки пластицировали на холодных вальцах в течение 10 мин. В полимеры не вводили антиоксиданты и их не подвергали никакой другой дополнительной обработке кроме сушки в вакуумном шкафу в течение 4 ч. при 85°C перед испытаниями.

1.2. Методы исследования

Для проведения опытов была изготовлена прозрачная измерительная ячейка из термостойкого стекла, состоящая из отрезка стеклянной трубки высотой 2.0 мм и внутренним диаметром 10 мм, приваренной торцом к предметному стеклу. Отшлифованная верхняя часть цилиндра прикрывалась покровным или предметным стеклом.

Ячейку вставляли в нагревательный столик с электронным терморегулятором, поддерживающим постоянную температуру опыта с точностью $\pm 0.5^\circ\text{C}$. Нагревательный столик с ячейкой размещали на предметном столике оптического микроскопа МБИ-6, оснащенного цифровой фотокамерой Canon EOS 50d, осуществлявшей автоматическое фотографирование объекта через заданные промежутки времени. Цифровые микрофотографии каплей обрабатывали с использованием программы Adobe Photoshop CS3.

Загрузку измерительной ячейки осуществляли следующим образом. Из менее термостойкого полимера методом горячего прессования при 180-200°C и давлении 15 МПа готовили пленки для сэндвичей толщиной порядка 1.1-1.2 мм. Из них с помощью штанцевого ножа вырубали диски диаметром 9.8 мм, которые впоследствии помещали в цилиндрическую часть измерительной ячейки.

Из расплавленного кусочка более термостойкого полимера, растягивая его с помощью двух пинцетов, формировали волокна толщиной порядка 60-100 мкм. Из фрагментов волокон примерно одинаковой толщины нарезами отрезки длиной 5-10 мм, которые отжигали в термошкафу не менее 4 ч при температурах, на 10°C ниже температуры плавления или стеклования полимера. Отрелаксировавшие волокна нарезами на более мелкие фрагменты длиной 0.5-1.5 мм.

На дно ячейки помещали вырубленную пленку наружной фазы, размещали на ней 2-4

волокна и накрывали другой такой же пленкой. Таким образом, полученный сэндвич состоял из двух пленок одного полимера, между которыми располагались волокна альтернативного полимера. Сверху ячейку накрывали куском предметного стекла, на которое ставили груз массой порядка 100-150 г, и помещали в вакуумный термошкаф для монолитизации системы. Температура в шкафу должна быть выше температуры размягчения (плавления) наружной фазы, но ниже таковой для волокон. Поскольку общая толщина сэндвича превышала высоту цилиндрической ячейки, то при отжиге в вакууме под нагрузкой расплав внешней фазы полностью заполнял форму и обволакивал волокна, одновременно вытесняя из системы воздух. При этом, что важно, форма находившихся в твердом состоянии волокон оставалась неизменной, а их длинные оси располагались параллельно плоскости наблюдения.

Приготовленный образец помещали в предварительно нагретый до нужной температуры нагревательный столик микроскопа, и после стабилизации температурного режима приступали к основной фазе опыта. Эксперименты для всех систем осуществляли при 200°C, когда обе полимерные фазы находились в вязкотекучем состоянии.

Вязкостные свойства полимеров при 200°C исследовали с помощью микровискозиметра МВ-3 с использованием метода двух капилляров. Значения наибольшей ньютоновской вязкости η_0 определяли методом экстраполяции эффективной вязкости η к нулевому напряжению сдвига (τ) в соответствии с известным уравнением

$$\eta = \eta_0 \cdot \exp(-a\tau) \quad (4)$$

2. Результаты и их обсуждение

Выбор полимеров для настоящего исследования был мотивирован, в основном, двумя требованиями. Во-первых, пары полимеров должны были включать все три типа сочетаний термопласт/термопласт, термопласт/эластомер и эластомер/эластомер. Во-вторых, хотя бы для некоторых из них должны быть известны значения межфазного натяжения для того, чтобы оценить адекватность метода. В табл. 1 приведены исследованные полимерные пары, а также значения наибольшей ньютоновской вязкости индивидуальных компонентов (подстрочники 1 и 2 обозначают дисперсную фазу (волокна) и дисперсионную среду соответственно).

Рассмотрим подробнее все стадии осуществления опыта по измерению межфазного натяжения на примере системы №4 ПА-12/ПЭНП. На рис. 1 представлена выборочная серия оптических микрофотографий, иллюстрирующая кинетику стягивания короткого

волокна ПА-12 в сферическую каплю в среде ПЭНП в результате отжига системы при 200°C.

Видно, что процесс трансформации волокна в сферу в данном случае занимает 27 мин.

Таблица 1. Исследованные пары полимеров и их вязкостные характеристики при 200°C

№ системы	Дисперсная фаза (капля) (1)	Дисперсионная среда (2)	Вязкость фаз: η_1/η_2 (кПа с)
1	ПП	ПЭНП	45.7/33.5
2	ПП	ПС	45.7/44.8
3	ПС	ПЭНП	44.8/33.5
4	ПА-12	ПЭНП	5.94/33.5
5	ПА-12	ПС	5.94/44.8
6	ПА-12	ТПУ	5.94/0.028
7	ПА-12	ОБ	5.94/0.048
8	ПА-12	СКИ-3	5.94/-
9	СКМС-30	ОБ	-/0.048

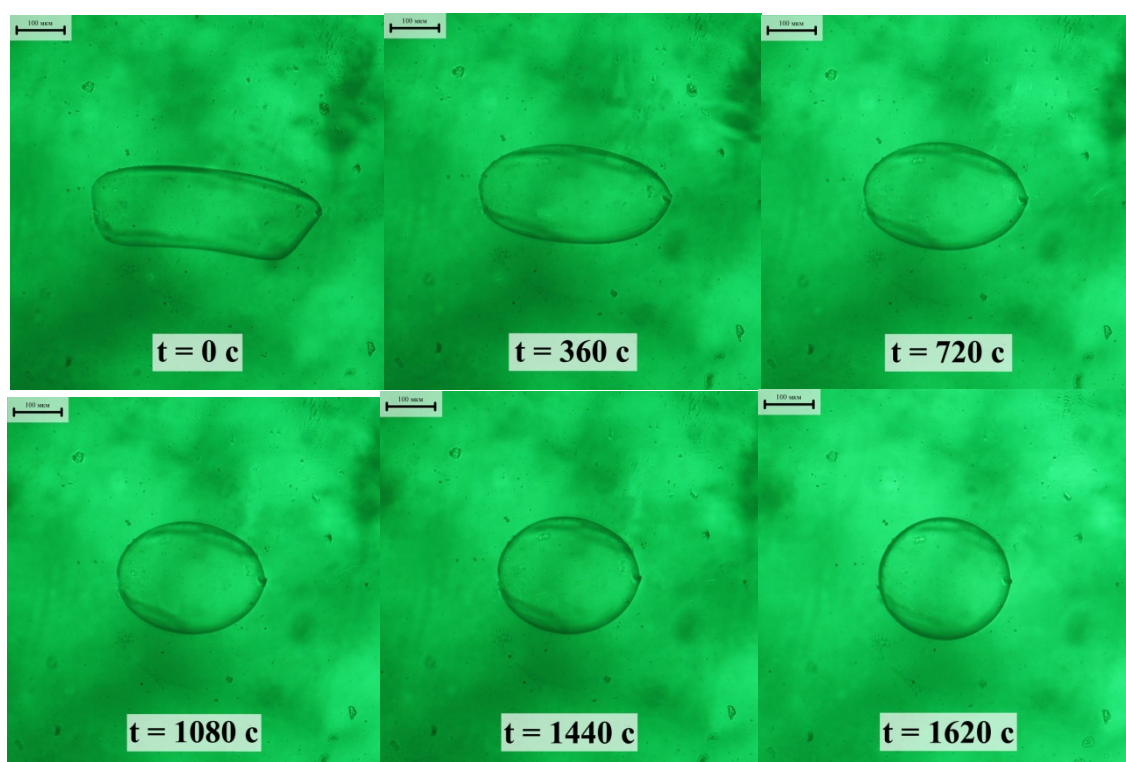


Рис. 1. Эволюция формы капли ПА-12 в среде ПЭНП в процессе отжига при 200°C.

Измерив значения безразмерной деформации капли D при разных временах отжига, можно приступить к построению ее графической зависимости в терминах уравнения (2). Однако предварительно нужно осуществить следующие операции.

Во-первых, полезно построить кинетические зависимости значений длинной (L) и короткой (B) осей волокна в процессе отжига с тем, чтобы уверенно определить равновесные значения радиуса сферической капли R_0 (рис. 2). Во-вторых, как упоминалось выше, уравнение (2) применимо только для эллипсоидной формы растягивающейся капли. В то же время из рис. 1 видно, что процесс релаксации капли включает две стадии, первую из которых – транс-

формацию цилиндра в эллипсоид – следует исключить из рассмотрения. Иначе говоря, необходимо определить, с какого момента времени отжига волокно принимает форму эллипсоида. Для решения этой задачи авторы [24] предлагают рассчитывать величину V_{adv} , названную «кажущимся безразмерным объемом» (apparent dimensionless volume) капли:

$$V_{adv} = \frac{\pi L B^2 / 6}{4\pi R_0^3 / 3}. \quad (5)$$

Представленная формула выражает отношение объема эллипсоида к объему сферы. На начальных этапах сокращения волокна, когда форма капли далека от эллипсоидной, величина V_{adv} заметно меньше единицы. При прибли-

жении формы капли к эллипсоидной значения V_{adv} стремятся к единице.

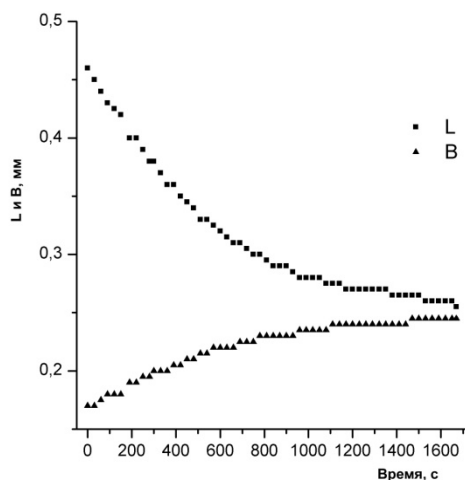


Рис. 2. Кинетика изменения продольной (L) и поперечной (B) осей капли ПА-12, помещенной в среду ПЭНП, в процессе отжига при 200°C.

Отмеченные эффекты хорошо видны на рис. 3, где приведены временные зависимости D и V_{adv} для системы ПА-12/ПЭНП. В области времен до 300 с, когда капля еще не обрела форму эллипсоида, $V_{adv} < 1$, а зависимость $\ln D(t)$ искривлена. В интервале больших времен отжига зависимость $\ln D(t)$ линейная, а $V_{adv} \sim 1$.

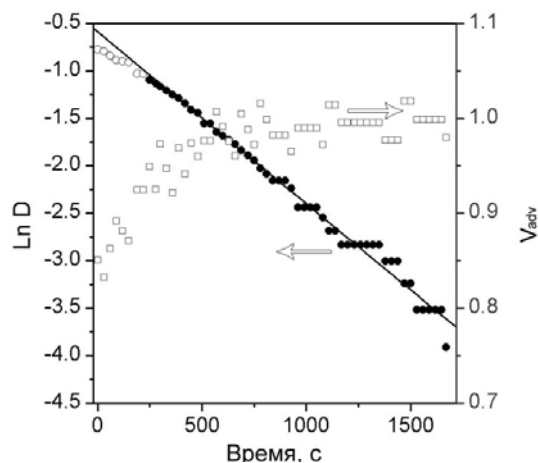


Рис. 3. Влияние времени отжига волокна ПА-12 в среде ПЭНП на значения D и V_{adv} .

Если аппроксимация прямолинейной зависимости $\ln D(t)$ ведется с использованием метода наименьших квадратов, который обычно входит в компьютерные программы построения графиков, то экспериментальные точки, полученные при временах отжига меньше 300 с, следует исключить из массива данных.

Измеренное значение межфазного натяжения для данной системы ПА-12/ПЭНП составило 11.4 мН/м. В табл. 2 приведены значения σ_{12} для ряда других исследованных систем в сравнении с соответствующими литературными данными.

Результаты настоящего исследования и цитированных работ свидетельствуют о том, что измерение межфазного натяжения в расплавах термопласт/термопласт, как правило, не сопряжено с принципиальными трудностями. Иная ситуация характерна для систем с участием эластомеров. На рис. 4 приведены репрезентативные микрофотографии, иллюстрирующие процесс сокращения цилиндрической капли ПА-12 в сферу в среде олигомерного полибутадиена (ОБ).

Эта система отличается от предыдущей. Так, уже на стадии термостатирования, т.е., до начала отсчета времени отжига, отрезок волокна ПА-12 принял форму эллипсоида, что связано, по-видимому, с низкой вязкостью обеих фаз. Поскольку при комнатной температуре ОБ представляет собой вязкую жидкость, то приготование сэндвича заключалось в следующем. На дно ячейки наливали тонкий (около 1 мм) слой ОБ, на него помещали волокна ПА-12 и затем наливали верхний слой ОБ. Понятно, что подобный способ формирования образца для испытаний не гарантировал параллельности больших осей волокон плоскости наблюдения, что не могло не отразиться на полученных результатах. На рис. 5 изображены зависимости $\ln D$ и V_{adv} от времени отжига системы. Адекватность этих данных вызывает сомнение. Так несмотря на то, что при продолжительности отжига меньше 400 с значения V_{adv} заметно меньше единицы, соответствующие значения $\ln D$, отклоняются от линейной зависимости в положительную сторону (сравнить с рис. 3). Таким образом, рассматриваемый метод не подходит для измерения межфазного натяжения в системах, компоненты которых представляют собой жидкости при комнатной температуре.

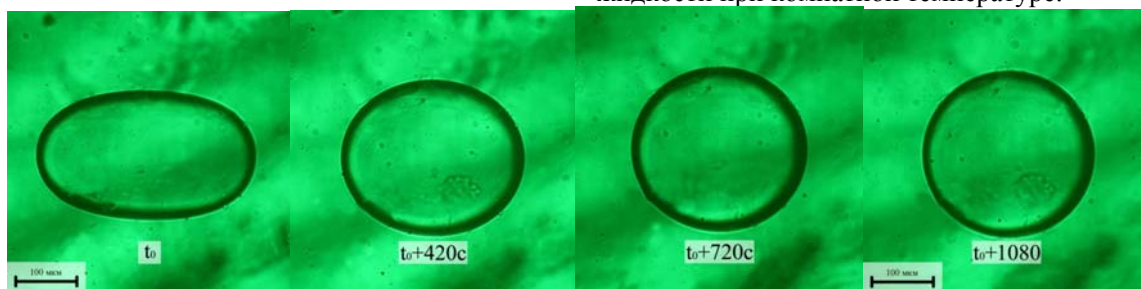


Рис. 4. Эволюция формы капли ПА-12 в среде олигобутадиена в процессе отжига при 200°C.

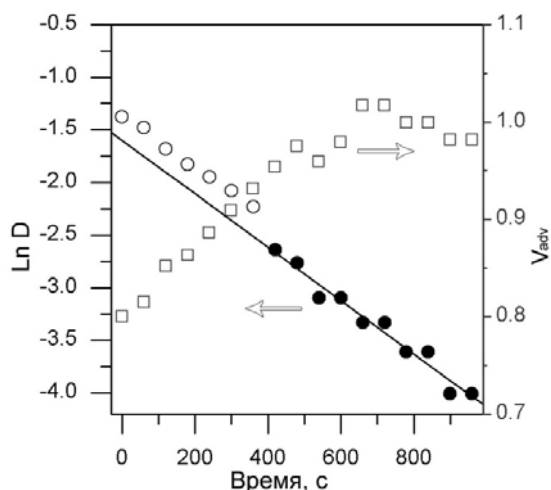


Рис. 5. Зависимости значений D и V_{adv} от времени отжига при 200°C для системы ПА-12/ОБ.

Еще более серьезные проблемы с измерениями межфазных натяжений возникли с системами, включавшими высокомолекулярные эластомеры. На рис. 6 приведены микрофотографии формы волокна ПА-12, помещенного в матрицу каучука СКИ-3. Очевидно, что отжиг системы в течение 1 часа при 200°C не привел к сколько-нибудь заметному сокращению волокна. Таким образом, волокно ПА-12, которое охотно растягивалось в сферическую каплю в среде термопластов или олигополибутадиена, практически не реагировало на продолжительный отжиг, будучи помещенным в матрицу высокомолекулярного эластомера.

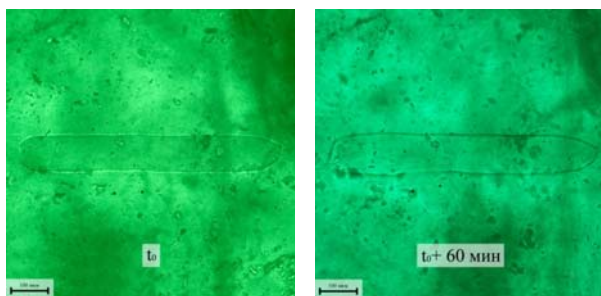


Рис. 6. Микроснимки, иллюстрирующие отсутствие стягивания волокна ПА-12, помещенного в среду СКИ-3, в процессе отжига при 200°C в течение 60 мин.

Подобная ситуация сохранялась также в системе эластомер/эластомер, когда волокно СКМС-30 помещали в среду низковязкого ОБ (рис. 7).

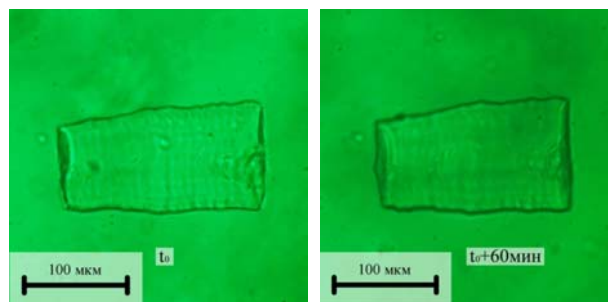


Рис. 7. Отжиг волокна СКМС-30 в среде олигобутадиена при 200°C в течение 60 мин.

Таким образом, можно констатировать, что стягивания волокна в каплю не происходит как в случае эластомерного волокна, так и эластомерной матрицы независимо от природы использованной альтернативной фазы.

Полученные в работе результаты измерений межфазного натяжения для исследованных полимерных систем в сравнении с имеющимися литературными и расчетными значениями приведены в табл. 2. Они свидетельствуют о хорошей воспроизводимости результатов для систем термопласт/термопласт. Абсолютные значения межфазного натяжения в целом неплохо коррелируют с экспериментальными данными, имеющимися в литературе.

Причины, по которым не удалось измерить межфазные натяжения в системах на основе эластомеров, пока не совсем понятны. Из представленных микрофотографий на рис. 6 и 7 создается впечатление, что эластомерная фаза не проявляла текучести даже в том случае, когда волокно СКМС-30 было погружено в низковязкую фазу олигобутадиена (рис. 7). Возможно, что выбранные образцы эластомеров оказались частично сшитыми в результате длительного хранения и/или из-за длительного термического воздействия в процессе измерений. Напомним, что в полимеры не вводили антиоксиданты, которые могли повлиять на измеряемые значения межфазного натяжения.

Таблица 2. Сравнение полученных в работе значений σ_{12} (мН/м) с литературными и расчетными данными (200°C)

№	Дисперсная фаза (капля)	Дисперсионная среда	σ_{12}	Литературные экспериментальные данные σ_{12} ; [источник]
1	ПП	ПЭНП	$1.1 \pm 2.8\%$	1.1 (150°C) [10]; 1.23 (190°C) [25]
2	ПП	ПС	$6.5 \pm 2.1\%$	5.1 (150°C) [10]; 5.0 [21]; 6.5 [23]
3	ПС	ПЭНП	$4.7 \pm 2.2\%$	4.8 [10]; 5.1 [26]; 4.7 [27]
4	ПА-12	ПЭНП	$11.4 \pm 1.4\%$	-
5	ПА-12	ПС	$19.3 \pm 2.7\%$	-
6	ПА-12	ТПУ	$18.4 \pm 1.6\%$	-
7	ПА-12	ОБ	$2.1 \pm 5.4\%$	-
8	ПА-12	СКИ-3	-	-
9	СКМС-30	ОБ	-	-

ЛИТЕРАТУРА:

1. Мирошников Ю.П., Лу Денчун. Межфазные эффекты при течении бинарных смесей полимеров с коаксиальной фазовой структурой // Механика композиц. материалов и конструкций. 1994. Т. 30. № 2. С. 170–176.
2. Мирошников Ю.П., Волошина Ю.Н., Козлова Г.С. Особенности процессов диспергирования в многокомпонентных полимерных системах // Высокомолек. соедин. 1989. Т. 31. № 10. С. 767–771.
3. Мирошников Ю.П., Волошина Ю.Н. Влияние межфазного взаимодействия на степень дисперсности бинарных смесей несовместимых полимеров // Высокомолек. соедин. 2000. А 42. № 2. С. 253–261.
4. Штер Й., Мирошников Ю.П. Влияние подвижности межфазной границы раздела на коалесценцию частиц дисперсной фазы в процессе переработки расплавов смесей 20/80 СКЭПТ/ПП // Вестник МИТХТ. 2007. Т. 2. № 4. С. 60–65.
5. VanOene H. Modes of dispersion of viscoelastic fluids in flow // J. Colloid Interface Sci. 1972. V. 40. № 3. P. 448–467.
6. Hobbs S.Y., Dekkers M.E.J., Watkins V.H. Effect of interfacial forces on polymer blend morphologies // Polymer. 1988. V. 29. № 29. P. 1598–1602.
7. Мирошников Ю.П. Прогнозирование и дизайн фазовой морфологии смесей полимеров // Вестник МИТХТ. 2011. Т. 6. № 5. С. 53–64.
8. Miroshnikov Yu.P., Letuchyĭ M.A., Lemstra P.J., Govaert-Spoelstra A.B., Engelen Y.M.T. Morphology of multiphase polymer blends: Continuous phase formation in ternary systems // Polym. Sci. Ser. A. 2000. V. 42. № 7. P. 1200–1212.
9. Ву С. Межфазная энергия, структура поверхностей и адгезия между полимерами / В кн.: Полимерные смеси / Под ред. Д. Пола и С. Ньюмена. – М.: Мир, 1981. Т. 1. Гл. 6.
10. Wu S. Surface and interfacial tensions of polymers, oligomers, plasticizers, and organic pigments / In: Polymer Handbook / Eds. J. Brandrup, E.N. Immergut. Chap. 6. – New York: Wiley, 1989. P. 411–434.
11. Пугачевич П.П., Бегляров Э.М., Лавыгин И.А. Поверхностные явления в полимерах. – М.: Химия, 1982. 200 с.
12. Ван Кревелен Д.В. Свойства и химическое строение полимеров. – М.: Химия, 1976. С. 103–105.
13. Princen H.M., Zia I.Y.Z., Mason S.G. Measurement of interfacial tension from the shape of a rotating drop // J. Colloid Interface Sci. 1967. V. 23. № 1. P. 99–107.
14. Мирошников Ю.П., Каминский М.Л., Кулезнев В.Н. Исследование устойчивости анизометричных капель дисперсной фазы в вязкоупругих полимерных эмульсиях // Коллоидный журн. 1979. Т. 41. № 6. С. 1112–1119.
15. Матвиенко А.Н., Мирошников Ю.П. Измерение межфазного натяжения в расплавах смесей полимеров // Вестник МИТХТ. 2007. Т. 1. № 5. С. 68–73.
16. Chappellear D.C. Interfacial tension between molten polymers // Polym. Prepr. 1964. V. 5. № 2. P. 363–371.
17. Elemans P.H.M., Janssen J.M.H., Meijer H.E.H. The measurement of interfacial tension in polymer/polymer systems: The breaking thread method // J. Rheol. 1990. V. 34. № 8. P. 1311–1325.
18. Rayleigh L. On the instability of a cylinder of viscous liquid under capillary force // Phil. Mag. 1892. V. 34. № 207. P. 145–154.
19. Tomotika S. On the instability of a cylindrical thread of a viscous liquid surrounded by another viscous fluid // Proc. Roy. Soc. (London). 1935. V. A150. P. 302–318.
20. Carrere C.J., Cohen A. J. Evaluation of the interfacial tension between high molecular weight polycarbonate and PMMA resins with the imbedded fiber retraction technique // J. Rheol. 1991. V. 35. P. 205–212.
21. Tjahjadi M., Ottino J.M., Stone H.A. Estimating interfacial tension via relaxation of drop shapes and filament breakup // AIChE J. 1994. V. 40. № 3. P. 385–394.
22. Luciani A., Champagne M.F., Utracki L.A. Interfacial tension coefficient from the retraction of ellipsoidal drops // J. Polym. Sci. Phys. 1997. V. 35. P. 1393–1403.
23. Demarquette N.R. Evaluation of experimental techniques for determining interfacial tension between molten polymers // Int. Mater. Rev. 2003. V. 48. № 4. P. 247–269.
24. Son Y., Migler K.B. Interfacial tension measurement between immiscible polymers: Improved deformed drop retraction method // Polymer. 2002. V. 43. P. 3001–3006.
25. Hemmati M., Nazokdast H., Panahi H.S. Study on morphology of ternary polymer blends. II. Effect of composition // J. Appl. Polym. Sci. 2001. V. 82. P. 1129–1137.
26. Reignier J., Favis B.D. Control of the subinclusion microstructure in HDPE/PS/PMMA ternary blends // Macromolecules. 2000. V. 33. P. 6998–7008.
27. Luzinov I., Pagnoulle C., Jérôme R. Dependence of phase morphology and mechanical properties of PS/SBR/PE ternary blends on composition: transition from core-shell to triple-phase continuity structures // Polymer. 2000. V. 41. P. 3381–3389.

КРИТЕРИАЛЬНЫЕ ПАРАМЕТРЫ ОЦЕНКИ РАСТВОРОВ ПОЛИМЕРОВ ДЛЯ ЭЛЕКТРОФОРМОВАНИЯ ВОЛОКОН

А.В. Петров, аспирант, И.Д. Симонов-Емельянов, заведующий кафедрой,

*Ю.Н. Филатов, руководитель НТЦ

кафедра Химии и технологии переработки пластмасс и полимерных композитов,

МИТХТ им. М.В. Ломоносова

*ГНЦ РФ НИФХИ им. Л.Я. Карпова

e-mail: petrovand1985@rambler.ru

Исследована возможность оценки высокоэластического состояния растворов полимеров и олигомеров по критериальным параметрам и зависимостям. Установлено, что высокоэластичность растворов полимеров способствует волокнообразованию при электроформовании. В качестве критериев использовали безразмерные значения приведенной вязкости и приведенной концентрации, а также число узлов физической сетки зацеплений макромолекул.

The possibility of estimating the high-elasticity state of solutions of polymers and oligomers by criterial parameters and dependencies was studied. It was found that the high elasticity of polymer solutions facilitates fiber formation in electroforming. The criteria used are dimensionless values of reduced viscosity and of reduced concentration, as well as the number of nodes in the physical entanglement of the macromolecules.

Ключевые слова: электроформование, поли-N-винилпирролидон, фенолформальдегидные олигомеры, растворы полимеров, характеристическая вязкость, вязкость, молекулярная масса, полимерные волокна.

Key words: electrospinning, poly(N-vinyl pyrrolidone), phenol-formaldehyde oligomers, polymer solutions, intrinsic viscosity, viscosity, molecular weight, polymer fibers.

Создание нетканых полимерных материалов на основе микроволокон и нановолокон, получаемых методом электроформования из растворов, является одним из перспективных направлений развития полимерного материаловедения.

Для разработки устойчивого процесса электроформования волокон требуется определить ряд необходимых и достаточных характеристик раствора, таких как динамическая вязкость раствора (η), критическая концентрация полимера ($c_{кр}$) и молекулярная масса ($M_{кр}$), концентрация порога перекрывания (c^*), время релаксации раствора (θ_z) и электропроводность (γ) [1]. В работе [2] приведены данные по этим характеристикам для поли-N-винилпирролидона (ПВП) с разными молекулярными массами.

На рис.1 приведена зависимость критической концентрации раствора ($c_{кр}$) ПВП в этаноле от молекулярной массы (ММ).

Можно предположить, что с ММ ≥ 400 тыс. (молекулярная масса – M^*) процесс электроформования волокон из раствора ПВП в этаноле будет устойчивым. Однако наличие только этих данных, как было показано ранее [1, 2], не гарантирует стабильности, непрерывности и устойчивости процесса электроформования волокон из растворов полимеров с заданными молекулярными характеристиками (ММ, ММР).

Теоретически можно показать, что для обеспечения устойчивого процесса электроформования необходимо, чтобы раствор полимера в условиях высокоскоростной деформации обла-

дал высокоэластическими свойствами и упругостью, которые обеспечиваются высокомолекулярной природой полимера и пространственной сеткой физических зацеплений макромолекул в объеме.

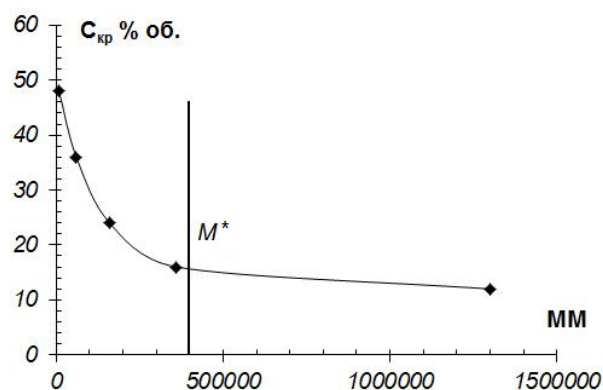


Рис. 1. Зависимость критической концентрации раствора ПВП в этаноле от молекулярной массы.

Для полимеров установлено, что плато высокоэластичности появляется при их деформировании, только начиная с определенной ММ (M_3), и протяженность его возрастает с ее увеличением (M_4 и M_5) (рис.2) [3]. Полимеры с молекулярной массой M_1 и M_2 не обладают высокоэластическими свойствами.

Для растворов полимеров, высокоэластичность также будет зависеть от ММ полимера, критической концентрации раствора и появления физической сетки зацеплений с определенной концентрацией узлов. Однако

получить зависимости, аналогичные кривым, представленным на рис. 2, в явном виде для растворов полимеров не удастся, и возникает задача описания реологического поведения растворов полимеров в комплексных приведенных координатах, по которым можно было бы судить о появлении у растворов высокоэластических и упругих свойств.

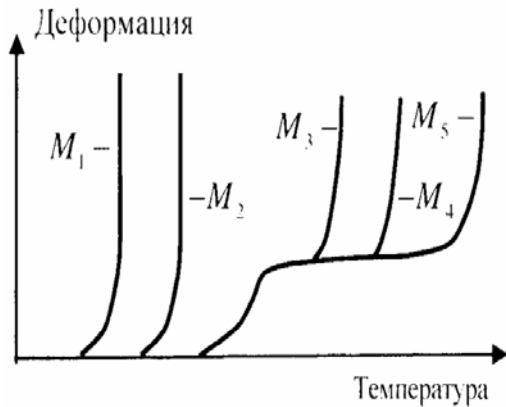


Рис. 2. Термомеханические кривые полимеров с разными молекулярными массами одного полимергомологического ряда ($M_1 < M_2 < M_3 < M_4 < M_5$) [3].

В работе [4] авторы указали на возможность представления реологических свойств растворов полимеров в приведенных координатах уравнения Мартина (1), что позволяет описать зависимость вязкости растворов полимеров от концентрации единой кривой для каждого полимера в любом хорошем растворителе с учетом взаимодействия полимера и растворителя в полуразбавленных и концентрированных растворах полимеров:

$$\lg \left(\frac{\eta - \eta_s}{\eta_s c [\eta]} \right) = 0.43 K_M c [\eta], \quad (1)$$

где η – вязкость раствора полимера, η_s – вязкость растворителя, c – концентрация полимера в растворе, $[\eta]$ – характеристическая вязкость полимера, K_M – константа Мартина, которая характеризует меру взаимодействия полимера и растворителя в полуразбавленных и концентрированных растворах полимеров, где комплекс $c[\eta]$ или $K_M c[\eta]$ – приведенная концентрация, а $\{(\eta - \eta_s)/(\eta_s c[\eta])\}$ – приведенная вязкость [1, 5]. Характеристическую вязкость находят как:

$$[\eta] = k \bar{M}_w^\alpha, \quad (2)$$

где k и α – эмпирические константы, $\bar{M}_w$ – молекулярная масса полимера.

Для построения зависимости в таких координатах достаточно знать коэффициенты k и α уравнения Марка-Куна-Хаувинка (2), константу Мартина (K_M) для выбранного растворителя и зависимость динамической

вязкости от концентрации полимера $\eta = f(c)$. В дальнейшем прогнозировать вязкость полимера от его концентрации в любом хорошем растворителе, можно зная только молекулярную массу M и характеристическую вязкость $[\eta]$ полимера, а также константу Мартина K_M .

Ниже приведены значения этих характеристик для растворов ПВП с разными M в этаноле:

M	K_M	$[\eta]$, см ³ /г
8000	0.15	8.2
60000	0.15	16.6
160000	0.20	29.1
360000	0.33	51.9
1300000	0.33	71.5

Константа Мартина возрастает с увеличением M и характеристической вязкости раствора полимера.

Ранее в работе [6] были предприняты попытки использования константы Мартина применительно к процессу электроформования волокон для описания межмолекулярного взаимодействия между полимером и растворителем в полуконцентрированных растворах, а также для оценки качества получаемых волокон [7].

Однако был сделан вывод о том, что характеристической вязкости раствора полимера недостаточно для построения универсальной кривой для полуразбавленных растворов полимеров, так как этот параметр отвечает только за конформацию макромолекул в выбранном растворителе и не отражает в явном виде межмолекулярное взаимодействие между полимером и растворителем.

В данной работе рассматривается вопрос о возможности применения безразмерных приведенных критериев и критериальных зависимостей для оценки высокоэластичности и концентрации узлов сетки физических зацеплений растворов полимеров и проектирования устойчивых процессов электроформования волокон.

В работе использовали поли-*N*-винилпирролидон с разными молекулярными массами (8000, 60 тыс., 160 тыс., 360 тыс. и 1300 тыс.) и растворы в этиловом спирте, а также фенолоформальдегидные олигомеры (ФФО) марок СФ-340А и ЯРБ с молекулярной массой ~ 500-800. Ранее [2] было показано, что ПВП хорошо растворим в этиловом спирте. Вязкость раствора полимера определяли на вискозиметре Гепплера, характеристическую вязкость – на вискозиметре Убеллоде. Характеристическую вязкость $[\eta]$ находили из уравнения Хаггинса (3):

$$\frac{\eta - \eta_s}{\eta_s} \cdot \frac{1}{c} = [\eta] + K_H [\eta]^2 \cdot c, \quad (3)$$

где K_H – константа Хаггинса.

В дальнейшем для краткости будем представлять выражение относительной вязкости (η_s/η_s) как η_{sp} .

Электроформование волокон из растворов ПВП разной концентрации проводили на капиллярной установке, описанной в работе [1].

Полученные экспериментальные данные по реологии растворов ПВП в этиловом спирте, предназначенные для электроформования волокон [8] нами впервые были представлены в виде критериальной зависимости вязкости растворов ПВП от концентрации в приведенных координатах, согласно рекомендациям работы [4].

На рис. 3 показаны зависимости в приведенных координатах $lg[\eta_{sp}/(c[\eta])]$ от $K_m c[\eta]$ для растворов ПВП с разной молекулярной массой и фенолоформальдегидных олигомеров (ФФО) марки СФ-340А и ЯРБ. Представленная критериальная зависимость позволяет оценить поведение растворов полимеров при деформировании с учетом ММ полимера, межмолекулярного взаимодействия и их концентрации, что позволяет судить о проявлении высокоэластических свойств и упругости растворов в процессе течения.

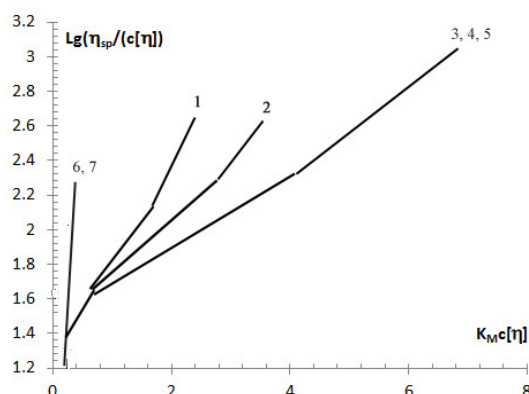


Рис. 3. Зависимость $lg[\eta_{sp}/(c[\eta])]$ для растворов ПВП с разной молекулярной массой и фенолоформальдегидных олигомеров (ФФО) марки СФ-340А и ЯРБ от $K_m c[\eta]$. ПВП: 1 – 8000, 2 – 60 тыс.; 3 – 160 тыс.; 4 – 360 тыс. и 5 – 1300 тыс.; 6 и 7 – ФФО марок СФ-340А и ЯРБ (ММ = 500 – 800).

Данные представленные в приведенных координатах (рис. 3) по своей форме напоминают кривые, представленные на рис. 2 для деформирования полимеров с разными ММ [3]. Можно предположить, что растворы полимеров с молекулярными массами выше некоторой молекулярной массы (M^*) будут обладать высокоэластичностью.

По форме кривых 1 и 2 можно полагать, что ФФО с небольшими ММ (500 - 800) не обладают высокоэластическими свойствами (полностью отсутствует плато высокоэластичности), и процесс электроформования будет неустойчив. Экспериментально доказано, что из растворов

ФФО с данными ММ не удастся получить непрерывные и штапельные волокна, а формируются только капли, размер которых определяется вязкостью растворов.

До значения параметра $K_m c[\eta] \leq 0.85$ кривые, полученные для ПВП разных молекулярных масс, сливаются в одну, что подтверждает отсутствие высокоэластических свойств у данных растворов полимеров. Далее с увеличением $K_m c[\eta] > 0.85$ кривые расходятся и появляется плато высокоэластичности, протяженность которого увеличивается в ростом ММ полимера. Для растворов ПВП с ММ = 8000 (кривая 3) плато практически не образуется и формирование волокон невозможно, для ММ = 60 тыс. (кривая 4) плато высокоэластичности слабо выражено и получение непрерывных волокон достаточно проблематично, однако можно получать штапельные волокна при $K_m c[\eta] \geq 2$.

Для растворов ПВП в этиловом спирте, начиная с ММ более 160 тыс., кривые 5, 6 и 7 сливаются (ММ = 160 тыс., 360 тыс. и 1300 тыс.) в одну и на ней появляется протяженное плато высокоэластичности, аналогично кривым на рис. 2 для M_3 , M_4 и M_5 . Методом электроформования из растворов ПВП с ММ 160 – 1300 тыс. были получены непрерывные волокна, при этом устойчивость процесса возрастала с увеличением ММ и при ММ = 1300 тыс. достигала своего оптимума. Наличие высокоэластичности у растворов полимеров с заданной концентрацией и молекулярной массой обеспечивает устойчивость технологического процесса электроформования волокон из растворов полимеров, что подтверждается экспериментальными данными, полученными в работе [2].

Следовательно, между термомеханической кривой (рис. 2) и кривой вязкости представленной в приведенных координатах (рис. 3) для растворов полимеров имеется определенная логическая связь, которая позволяет описывать явления, связанные с молекулярной массой полимера и появлением высокоэластических свойств у растворов полимеров.

Высокоэластичность растворов полимеров определяется строением молекулярной цепи, молекулярной массой, формированием физической сетки зацеплений макромолекул и концентрацией узлов, рассчитанной на молекулярную массу между узлами сетки зацеплений (M_e).

Так, в работе [7] было предложено оценивать число узлов (n_e)_s сетки зацеплений макромолекул в растворе по формуле:

$$(n_e)_s = \frac{M_w}{M_e} \varphi, \quad (4)$$

где φ – концентрация полимера, об. д.; M_e – средняя молекулярная масса отрезка цепи

между зацеплениями; M_w – молекулярная масса полимера.

В свою очередь M_e связана с $M_{кр}$ следующим соотношением [8]:

$$M_{кр} = aM_e. \quad (6)$$

Тогда число узлов сетки в растворе полимера можно выразить через $M_{кр}$ как

$$(n_e)_s = \frac{M_w}{M_{кр}} a \varphi, \quad (4)$$

где a – эмпирический коэффициент, для большинства гибкоцепных полимеров $a = 2.2 - 2.5$ [9] и $M_{кр}$ для ПВП ≈ 56 тыс.

По количеству узлов сетки зацеплений, приходящихся на M_e , были выделены три области структурообразования полимерной сетки в растворе [6]:

- область 1 при $0 < (n_e)_s \leq 2$ – формирование двумерной структуры сетки;
- область 2 при $2 < (n_e)_s \leq 3.5$ – начало формирования трехмерной сетки в объеме;
- область 3 при $(n_e)_s > 3.5$ – образование трехмерной (объемной) сетки зацеплений.

Экспериментально показано, что при электроформовании из растворов полимеров в 1-ой области образуются только капли, во 2-ой области – короткие волокна (штапельные) и капли; в 3-ей области – непрерывные полимерные волокна.

На рис. 4 показаны расчетные и экспериментальные зависимости числа узлов сетки зацеплений приходящихся на M_e для растворов ПВП в этаноле от концентрации полимера.

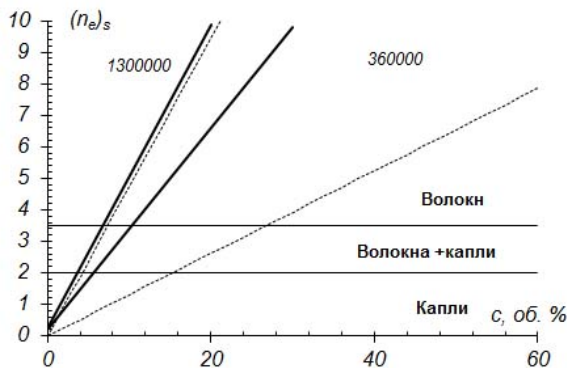


Рис. 4. Расчетные и экспериментальные зависимости числа узлов сетки зацеплений от концентрации ПВП в растворе этанола от концентрации полимера при разных молекулярных массах (пунктирная линия – расчет, сплошная линия – эксперимент).

Наилучшее совпадение расчетных и экспериментальных результатов для растворов ПВП наблюдается при больших ММ ($M = 1300$ тыс.). Как показано на рис. 4 при $M = 1300$ тыс. и концентрации полимера в растворе равной 7-8 % процесс электроформования полимерных волокон из раствора будет устойчив, что полностью подтверждается экспериментом.

С уменьшением молекулярной массы ПВП ($MM \leq 360$ тыс.) экспериментальные и расчетные данные не совпадают. Так экспериментально показано, что при данной ММ непрерывные волокна можно получить уже при концентрации 10-12 об. %, а по расчету только при ~ 28 об. %, что по-видимому, связано с уменьшением M_e при снижении ММ полимера.

В работе [6] экспериментально показано, что при условии $M_w/M_{кр} > 7$, процесс электроформования практически всегда устойчив, так как при этом выполняется условие $(n_e)_s > 3.5$. Для ПВП с ММ 1300 тыс. отношение собственной молекулярной массы к $M_{кр}$ равно 23 и для 360 тыс. – 6.3. Условие $M_w/M_{кр} > 7$ начинает выполняться для растворов ПВП при $M = 400$ тыс. – 7.1, что соответствует молекулярной массе M^* , определенной по данным рис. 1.

Как было показано в работе [2], для электроформования волокон лучше всего использовать полимеры с высокими молекулярными массами (более M^*), что также хорошо согласуется с литературными данными [2, 3, 4, 8] и полностью подтверждается практикой.

Таким образом, о появлении у растворов полимеров высокоэластичности можно судить и по количеству числа узлов сетки зацеплений $[(n_e)_s \geq 3.5]$, что позволяет упростить прогнозирование составов растворов полимеров для электроформования.

Рассмотрим применимость установленных критериальных параметров к растворам ПВП с ММ=1300 тыс. в этаноле, из которого получают непрерывные волокна методом электроформования.

В табл. 1 приведены значения параметров в приведенных координатах и числа узлов физической сетки зацеплений $(n_e)_s$ для растворов ПВП разных концентраций. Как видно из полученных данных критериальные параметры, установленные двумя независимыми методами, позволяют четко определить концентрационные границы растворов полимеров, пригодных для электроформования непрерывных волокон.

Таким образом, было показано, что о появлении у растворов полимеров с разной ММ и концентрации высокоэластических свойств и упругости можно судить по зависимостям, построенным в приведенных координатах

$$\lg[\eta_{sp}/(c[\eta])] = f(K_m c[\eta])$$

по аналогии с термомеханической кривой для полимеров с различной ММ.

Установлены необходимые и достаточные критериальные параметры для растворов ПВП в этаноле ($\lg[\eta_{sp}/(c[\eta])] \geq 1.9$; $K_m c[\eta] \geq 2$; $(n_e)_s \geq 3.5$) для формирования непрерывных волокон методом электроформования из растворов и экспериментально подтверждена возможность их практического использования.

Таблица 1. Характеристики растворов ПВП с ММ = 1300 тыс. для электроформования волокон

Электроформование волокон	Характеристики растворов ПВП в этаноле			
	с, об. %	$lg[\eta_{sp}/(c[\eta])]$	$K_{mc}[\eta]$	$(n_e)_s$
не формируются	3.0	1.63	0.85	2
формируются	7.0	1.9	2.0	3.5
формируются	11.0	2.2	3.5	5

ЛИТЕРАТУРА:

1. Филатов Ю.Н. Электроформование волокнистых материалов (ЭФВ-процесс). – М.: Нефть и газ, 1997. 231 с.
2. Петров А.В., Лукашевич А.Д., Бакеева И.В., Симонов-Емельянов И.Д., Филатов Ю.Н. Влияние молекулярной массы поли-N-винилпирролидона на получение ультратонких волокон методом электроформования из растворов // Вестник МИТХТ. 2011. Т. 6. №. С. 34–39.
3. Тагер А.А. Физико-химия полимеров. – М.: Научный мир, 2007. 576 с.
4. Vinogradov G.V., Malkin A.Ya., Blinova N.K., Srgeyenko S.I., Zabugina M.P., Titkova L.V., Yanovsky Yu.G., Shalganova V.G. Peculiarities of flow and viscoelastic properties of solutions of polymers with a narrow molecular-weight distribution // Eur. Polymer J. 1973. V. 9. P. 1231–1249.
5. Малкин А.Я., Исаев А.И. Реология: концепции, методы, приложения. – СПб.: ЦОП «Профессия», 2010. 560 с.
6. Shenoy S.L., Bates W.D., Frisch H.L., Wnek G.E. Role of chain entanglements on fiber formation during electrospinning of polymer solutions: good solvent, non-specific polymer-polymer interaction limit // Polymer. 2005. V. 46. P. 3372–3384.
7. Son W.K., Youk J.H., Lee T.S., Park W.H. The effects of solution properties and polyelectrolyte on electrospinning of ultrafine poly(ethylene oxide) fibers // Polymer. 2004. V. 45. № 9. P. 2959–2966.
8. Gupta P., Elkins C., Long T.E., Wilkes G.L. Electrospinning of linear homopolymers of poly-(methyl methacrylat): Exploring relationships between fiber formation, viscosity, molecular weight and concentration in good solvent // Polymer. 2005. V. 46. P. 4799–4810.
9. Аскадский А.А., Кондращенко В.И. Компьютерное материаловедение полимеров. Т. 1. Атомно-молекулярный уровень. – М.: Научный мир, 1999. 544 с.

СИСТЕМНЫЕ АСПЕКТЫ АВТОМАТИЗАЦИИ ПРИРОДООХРАННОЙ ДЕЯТЕЛЬНОСТИ НА ПРЕДПРИЯТИЯХ НЕФТЕГАЗОВОГО КОМПЛЕКСА В УСЛОВИЯХ КРАЙНЕГО СЕВЕРА

В.И. Равикович, профессор, М.В. Баюкин, старший преподаватель,

Л.Л. Капитонова, аспирант

кафедра Эколого-экономического анализа технологий

МИТХТ им. М.В. Ломоносова

e-mail: luisa.87@mail.ru

Предложен системный подход к автоматизации природоохранной деятельности на предприятиях нефтегазового комплекса в условиях Крайнего Севера, построена функциональная модель системы производственного экологического мониторинга.

In this article the systematic approach to the automation of environmental activities in the oil and gas companies in the Far North is proposed, and on the basis of this approach the functional model of the system of industrial ecological monitoring was built.

Ключевые слова: системный подход, природно-техническая система, «узкие места», экологическая безопасность, системные факторы, автоматизация природоохранной деятельности, система производственного экологического мониторинга, функциональная модель.

Key words: systematic approach, natural-technical system, «bottle necks», environmental safety, systemic factors, automation of environmental protection, system of industrial ecological monitoring, functional model.

В настоящее время предприятия нефтегазового комплекса являются бюджетобразующими для страны, и, как отмечал в интервью руководитель Комитета по энергетике РФ И.Д. Грачев, главным условием развития России будет энергетическая составляющая [1].

Последние годы связаны с активной разработкой нефтегазовых месторождений Арктики и строительством нефтеперерабатывающих комплексов на территории Крайнего Севера, отличающейся уникальными природно-климатическими условиями. Очевидно, что условия Крайнего Севера требуют исключительного подхода к проектированию и строительству инженерных сооружений, особого внимания к вопросам обеспечения экологической безопасности на объектах нефтегазового комплекса. В связи с этим применение системного подхода, заключающегося в выявлении всех аспектов, влияющих на промышленную и экологическую безопасность (системных аспектов), и их учете при разработке комплексных автоматизированных систем управления природоохранной деятельностью приобретает все большую остроту и актуальность.

В XXI веке необходимость автоматизации управленческой деятельности является очевидной. Для решения управленческих задач на протяжении XX века создавались различные методологии производственного и функционального управления (MRP, ERP, CSRP системы), а в конце столетия – программные продукты, реализующие данные методики. И как результат эволюции данных методологий в последние несколько лет за рубежом появились так называемые Environmental ERP (Environmental Enterprise Resource Planning) системы [2], которые охватывают вопросы защиты окружающей среды и рационального использования ресурсов на предпри-

ятии. Однако в России подобного рода разработки являются закрытыми, носят внутриотраслевой характер, осуществляются для крупных предприятий нефтегазовой отрасли различными научно-производственными фирмами в зависимости от конкретных целей и с учетом специфики предприятия. Комплексная автоматизированная система управления природоохранной деятельностью может включать в себя программно-аппаратные комплексы для решения широкого спектра управленческих задач, а именно: 1) для обеспечения экологической безопасности – автоматизированные системы мониторинга, системы поддержки принятия решений на основе данных мониторинга; 2) для подготовки отчетной природоохранной документации для сдачи в соответствующие исполнительные органы государственной власти – программные комплексы и т.д.

Анализ научной литературы показывает, что разработки систем обеспечения экологической безопасности начинались в 90-х годах XX века, о чем свидетельствует диссертационная работа Б.И. Белинского [3], посвященная разработке подобной системы регионального уровня. Далее разработке информационно-алгоритмического обеспечения производственного экологического мониторинга (ПЭМ) и систем поддержки принятия решений в системе эко-контроллинга, информационно-управляющей системы ПЭМ для повышения эффективности принятия решений на предприятиях газовой отрасли посвящены работы А.М. Погорелого [4], С.А. Кауфмана [5] и Шестернева Н.Р. [6]. Результаты подобных разработок для химической отрасли отражены в работах Д.Е. Фридриха [7], Р.Р. Кантюкова [8]. И как результат эволюции научных исследований в данной области – методологические основы создания распределенных информационных систем

ПЭМ и экологической безопасности (В.И.Равинович [9]). Можно сделать вывод, что первая область исследована достаточно полно, в то время как вторая область остается по-прежнему не исследованной, нет теоретических основ, разработанных алгоритмов сбора, обработки и представления информации для подготовки отчетной природоохранной документации и других управленческих задач в области охраны окружающей среды. В качестве первооткрывателя в данной области можно отметить диссертационную работу Д.А.Салмана [10], в которой представлена функциональная модель системы управления охраной окружающей среды в соответствии с требованиями международных стандартов серии ISO 14000. Также следует отметить, что особенности ПЭМ в условиях Крайнего Севера с учетом специфики территории рассматривались лишь частично [9].

Таким образом, новизна данного подхода к рассмотрению проблемы автоматизации заключается в том, что в рамках него:

- проводится системный анализ предприятий нефтегазового комплекса как сложной природно-технической системы [11], выявляются ее «узкие места», обусловленные спецификой региона и влияющие на экологическую безопасность,
- «узкие места» учитываются при разработке функциональных моделей системы ПЭМ, разрабатывается функциональная модель комп-

лексной системы управления охраной окружающей среды (СУООС), алгоритмы сбора, обработки и представления информации в подобной системе, включающей в себя экомониторинг, подготовку отчетной документации, управление ресурсами, управление жизненным циклом продукции и т.д.

На рис. 1 приведена структурная схема системного анализа предприятий нефтегазового комплекса как сложной природно-технической системы, на которой выделены цель, объект управления, основные факторы управления или системные факторы, $x(t)$ – закон управления, в данном случае это, например, установление нормативов допустимого воздействия на окружающую среду и контроль за их соблюдением, $x_{\text{треб}}$ – требуемые значения регулируемых параметров (значения нормативов воздействия и качества окружающей среды, показатели экологического риска), x_i – фактические значения регулируемых параметров, Δx – рассогласование между $x_{\text{треб}}$ и x_i . Интегральная оценка системных факторов на основе критериев экологической безопасности позволила выявить «узкие места» системы: уязвимые компоненты природной среды и возможность возникновения аварий вследствие развития криогенных геологических процессов, и сформировать контур обратной связи в виде совокупности управленческих воздействий, корректирующих закон управления $x(t)$ [12] с целью уменьшения Δx .



Рис. 1. Структурная схема системного анализа природно-технической системы «объекты нефтегазового комплекса – окружающая среда».

Рассмотрим подробнее назначение и примеры разработки функциональных моделей системы производственного экологического мониторинга, являющейся основой комплексной системы управления природоохранной деятельностью, с учетом всех выявленных системных аспектов и «узких мест» природно-технической системы «объекты нефтегазового комплекса – окружающая среда».

Производственный экологический мониторинг рассматривается в качестве одного из инструментов, обеспечивающих экологическую безопасность производственных объектов. Система производственного экологического мониторинга – автоматизированная информационно-измерительная система регулярных наблюдений, оценки и прогноза состояния окружающей среды в зоне воздействия

на нее эксплуатируемых объектов [13].

На рис. 2 представлена контекстная диаграмма функциональной модели системы ПЭМ (диаграмма нулевого уровня), которая дает обобщенное представление о функциях, которые выполняет система: это наблюдение за состоянием окружающей среды (ОС), контроль негативных воздействий на ОС, ввод и хранение

данных наблюдений в базе данных (БД) и анализ данных. Объектами наблюдений являются компоненты окружающей среды (атмосфера, поверхностные воды, почвы, геологическая среда) и виды воздействий промышленных объектов на окружающую среду (выбросы ЗВ в атмосферу, сбросы сточных вод, шумовое воздействие, отходы).

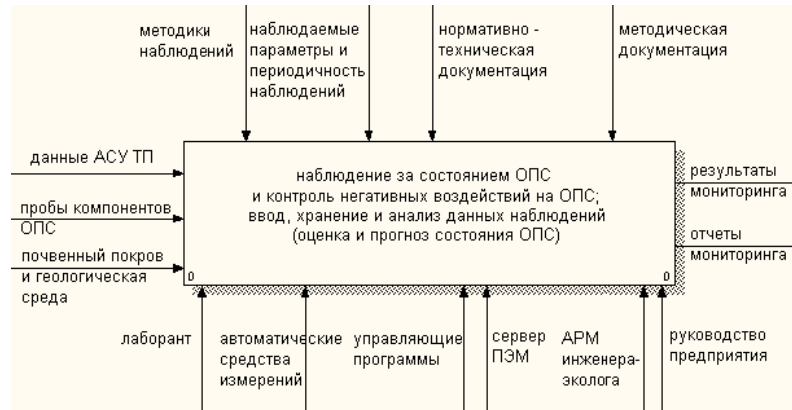


Рис. 2. Контекстная диаграмма функциональной модели системы ПЭМ в стандарте IDEF0.

При разработке функциональной модели следует обратить особое внимание на наиболее значимые виды воздействий промышленных объектов и наиболее уязвимые компоненты ОС, характерные для территории Крайнего Севера, это: почвы, геологическая среда, поверхностные воды и сбросы сточных вод.

Наблюдения за почвами проводятся периодическими визуальными наблюдениями и с помощью отбора проб и их последующего анализа в лабораториях, за геологической средой – визуальными и дистанционными наблюдениями, за поверхностными водами – с помощью отбора проб и их последующего анализа, за стоками – с помощью автоматических средств измерений, интегрированных с АСУ ТП. Поэтому

на входе модели обозначены компоненты ОС, их пробы и данные АСУ ТП, при этом элементами, осуществляющими функции системы являются как автоматические программно-аппаратные средства измерений и ввода информации в БД (автоматические средства измерений, управляющие программы), так и должностные лица предприятий (руководство предприятия) и работники лабораторий (лаборант). В качестве информации, управляющей процессами наблюдения и анализа результатов наблюдений служат нормативно-техническая, методическая документация, перечень наблюдаемых параметров и периодичность наблюдений. И как результат выполнения всех функций на выходе системы – результаты и отчеты мониторинга.

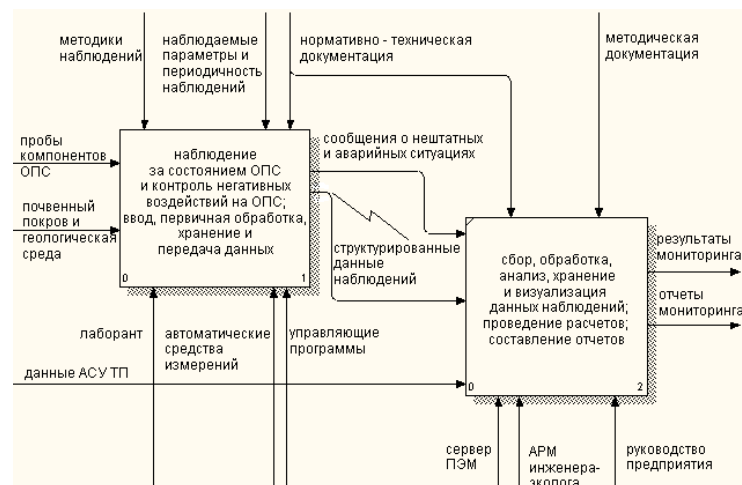


Рис. 3. Диаграмма функциональной модели системы ПЭМ первого уровня в стандарте IDEF0.

По функциональному признаку можно провести декомпозицию системы ПЭМ на 2 подсистемы: информационно-измерительную сеть (ИИС) и информационно-управляющую подсистему (ИУП), в результате получается диаграмма IDEF0 первого уровня (рис. 3, блок № 1 и блок № 2, соответственно). Далее, для более детального рассмотрения процессов, происходящих

в результате получается диаграмма IDEF0 первого уровня (рис. 3, блок № 1 и блок № 2, соответственно). Далее, для более детального рассмотрения процессов, происходящих

в ИИС, можно провести декомпозицию первого блока, в результате получается диаграмма функциональной модели ИИС в стандарте IDEF0 (рис. 4).

На первом этапе в ИИС проводятся наблюдения, ввод информации в локальную БД, ее хранение в БД. Следует отметить, что здесь также проводится первичная обработка данных управляющими программами на предмет превышения предельно-допустимых концентраций (ПДК) загрязняющих веществ в атмосфере, почвах, поверхностных водах и наличия экстремально высоких концентраций. Данная функция позволяет оперативно реагировать на изменяю-

щуюся ситуацию и принимать обоснованные решения по предотвращению аварийных ситуаций. В случае превышения ПДК и наличия экстремально высоких концентраций, выводятся сообщения о нештатных и аварийных ситуациях, информация поступает из ИИС в ИУП. Также из измерительной сети в информационно-управляющую подсистему поступают структурированные данные наблюдений для последующего анализа, из АСУ ТП – данные для проведения расчетов. На основе проведенных анализов данных и расчетов составляются отчеты (отчеты мониторинга).

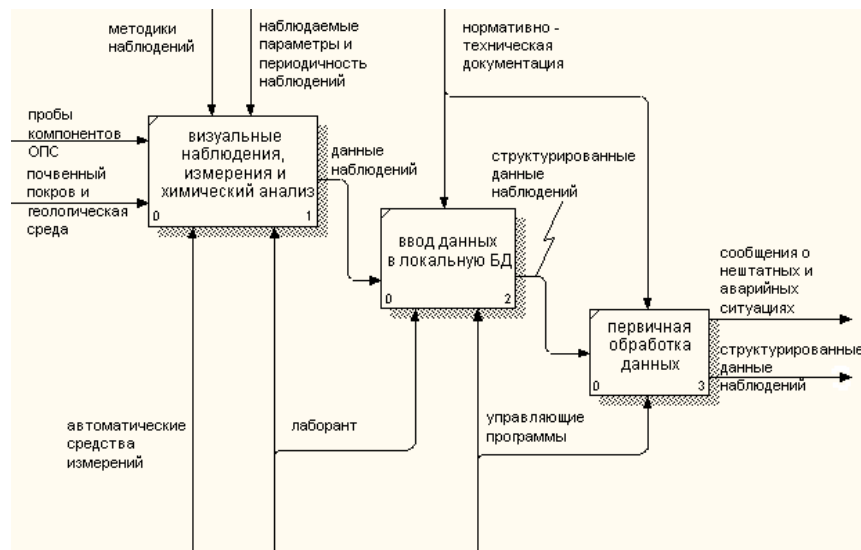


Рис. 4. Диаграмма функциональной модели ИИС в стандарте IDEF0

Результаты ПЭМ используются в целях:

- контроля соответствия воздействия эксплуатируемых объектов на компоненты природной среды предельно допустимым нормативным нагрузкам;
- контроля соответствия состояния компонентов природной среды санитарно-гигиеническим и экологическим нормативам;
- разработки и внедрения мер по обеспечению экологической безопасности и охране окружающей среды в зоне ответственности объекта.

Практическая значимость предложенного подхода к рассмотрению проблемы автоматизации заключается в том, что на его основе:

- разработана функциональная модель системы производственного экологического мониторинга предприятий нефтегазового комплекса, выделены информационные потоки в системе. Результаты применимы для любых объектов нефтегазового комплекса Крайнего Севера.
- могут быть получены оценки современного состояния и прогноз развития экологической ситуации в районе влияния объектов нефтегазовой отрасли.
- могут быть разработаны основные направления экологической деятельности в процессе строительства и эксплуатации объектов нефтегазового комплекса в условиях Крайнего Севера.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Грачев И.Д. Главным условием развития России будет энергетическая составляющая // Безопасность труда в промышленности. 2012. № 4. С. 5–9.
2. Environmental ERP: The Natural Progression of ERP. – Enviance, March 2010. P. 2–7.
3. Белинский Б.И. Информационные модели принятия решений для интеллектуальной системы экологической безопасности Астраханского газоперерабатывающего комплекса: автореф. дис. канд. техн. наук. – М., 1998. 23 с.
4. Погорелый А.М. Информационно-алгоритмическое обеспечение производственного экологического химического мониторинга газотранспортного предприятия: автореф. дис. канд. техн. наук. – М., 2007. 20 с.
5. Кауфман С.А. Информационное обеспечение поддержки принятия решений в системе экоконтроллинга газотранспортного предприятия: автореф. дис... канд. техн. наук. – М., 2004. 24 с.
6. Шестернев Н.Р. Система производственного мониторинга для подготовки решений по

экологической безопасности газопроводов (на примере системы газопроводов Заполярное-Уренгой): автореф. дис... канд. техн. наук. – М., 2004. 23 с.

7. Фридрих Д.Е. Системный анализ экологической безопасности предприятий по производству технического углерода (на примере Сосногорского ГПЗ): дис... канд. техн. наук. – М., 2009. – С. 4–9, 103, 107, 108, 113.

8. Кантюков Р.Р. Информационная поддержка системы эко-контроллинга предприятий химического профиля: на примере ОАО «Нижекамск нефтехим»: автореф. дис... канд. техн. наук. – М., 2009. 24 с.

9. Равикович В.И. Методологические основы создания распределенных информационных систем производственного экологического мониторинга и экологической безопасности предприятий химического профиля: дис... доктора техн. наук. – М., 2009. 266 с.

10. Салман Д.А. Исследование и разработка системы управления охраной окружающей среды промышленного предприятия на примере стекольного завода: автореф. дис... канд. техн. наук. – Владимир, 2007. 23 с.

11. http://www.giswelland.com/promo/1/natural_and_technical_systems.htm

12. Волкова В.Н. Системный анализ и принятие решений: Словарь-справочник, Учеб. пособие для вузов / Под ред. В.Н. Волковой, В.Н. Козлова. – М.: Высшая школа, 2004. 616 с.

13. Об охране окружающей среды : Федер. закон [принят Гос. Думой 10.01.2002] № 7-ФЗ.

УПРАВЛЕНИЕ ОРГАНИЗАЦИОННЫМ РАЗВИТИЕМ И СОЦИО-ЭКОЛОГО-ЭКОНОМИЧЕСКИ УСТОЙЧИВОЕ РАЗВИТИЕ ХИМИЧЕСКИХ ПРЕДПРИЯТИЙ

С.И. Степнова, аспирант

кафедра Экономики и организации производства МИТХТ им. М.В. Ломоносова

e-mail: sistepnova@yandex.ru

Рассматривается управление организационным развитием как важный фактор социо-эколого-экономически устойчивого развития предприятий, в том числе химических. Раскрывается содержание управления организационным развитием.

There is considered management of organizational development as an important factor of socio-ecological-economic sustainable development of enterprises, including chemical. There is disclosed the content of management of organizational development.

Ключевые слова: химическое предприятие, управление организационным развитием, устойчивое развитие, инновации, конкурентоспособность.

Key words: chemical company, management of organizational development, sustainable development, innovations, competitiveness.

В настоящее время не вызывает сомнения актуальность разработки инструментов управления, способствующих социо-эколого-экономически устойчивому развитию на мега-, макро- и микроуровнях. В работе [1], что в России социо-эколого-экономическая политика внедрения химико-технологических инноваций способствовала бы сохранению темпов роста производства при создании диверсифицированной экономики; экологической безопасности производства; формированию дополнительных рабочих мест; выравниванию уровня потребления для всех слоев населения; восстановлению образовательного потенциала и роли научных учреждений в обществе; прекращению наращивания объемов вывозимого сырья; выходу на мировой рынок с предложением «зеленых» технологий [1].

На первый план выходят вопросы: «Как способствовать процессам генерации инноваций?», «Как поднять производительность труда?», «Как поддержать развитие конкурентоспособной, инновационной, гуманистической экономики?».

На эти вопросы позволяет ответить управление организационным развитием (УОР) предприятия. Предлагается определять УОР (в качестве практики менеджмента) как деятельность высококвалифицированных специалистов, руководителей, других сотрудников, в случае необходимости внешних консультантов,

- осуществляемую с целью повышения и поддержания в долгосрочной перспективе адаптивности, эффективности, конкурентоспособности предприятия;

- включающую организационную диагностику, совершенствование организационной деятельности, контроль эффективности мероприятий в сфере организационного развития (ОР), закрепление и поддержание достигнутого уровня ОР;

- основанную на гуманистических принципах;
- предполагающую применение, главным образом, системного и ситуационного подходов.

УОР как направление практической деятельности появляется в 1950-е гг., как научное направление – в конце 1960-х гг. В современных условиях потребность в нем существенно возрастает. УОР позволяет предприятиям выживать в быстро меняющейся внешней среде, быть эффективными, конкурентоспособными как в краткосрочной, так и в долгосрочной перспективе, адекватно реагировать на изменения, предупреждать внутренние кризисные явления, решать задачи, связанные с недостаточным или, наоборот, слишком быстрым ростом, отсутствием устойчивости, сбалансированности, повышать качество управленческих решений и др.

Основными положениями, относящимися к УОР, являются:

- цель УОР – найти и реализовать возможности повышения эффективности организационной деятельности на уровнях организации в целом, групповом и индивидуальном;

- совершенствование организационной деятельности осуществляется специальными методами (около 50), в т.ч. через совершенствование человека; важно как профессиональное, так и личностное развитие;

- предполагается активное вовлечение в процесс изменений сотрудников предприятия, что снижает степень сопротивления изменениям, создает условия для максимального развития потенциала каждого работника организации;

- используется содействие консультантов, оказывающих помощь членам организации на всех этапах ОР; по отношению к предприятию консультант может быть внутренним или внешним; консультанты не управляют изменениями, они являются помощниками, катализаторами, агентами изменений;

- особое внимание уделяется разработке процесса перехода из текущего состояния к желаемому;

- изменения рассматриваются как постоянный непрерывный процесс;

- важнейшей основой УОР являются гуманистические ценности;
- необходим учет специфики предприятия, в т.ч. отраслевой;
- процесс организационного изменения происходит с учетом разработанной К. Левиным схемы «размораживание» – изменение – «замораживание» [2–5].

В настоящее время на химических предприятиях **особого внимания требуют вопросы** совершенствования организации управления персоналом, промышленной безопасности, финансового обеспечения, маркетинговой, инновационной деятельности. Следует отметить, что «в химической и нефтехимической промышленности из общего числа предприятий не более 20 % могут быть отнесены к инновационно-активным; выраженная тенденция к росту этого показателя пока не просматривается» [6].

Как было отмечено выше, при УОР **важен учет специфики предприятия**, отраслевых особенностей, специфики кадрового состава, этапа развития (варианты жизненных циклов предприятия предлагали И. Адизес, Л. Грейнер, Е.Н. Емельянов и С.Е. Поварницына, Г. Липпит и У. Шмидт и др.) и т.д.

К **основным особенностям химических предприятий** относятся: широкий ассортимент выпускаемой продукции при высоком уровне комбинирования и кооперирования производства, большое количество потребителей (различные отрасли промышленности), высокая внутриотраслевая технологическая зависимость производства, важность точной координации процессов, действий по стадиям производства, оптимальной организации технического контроля сырья, высокие требования к качеству сырья, значимость стандартизации, крупнотоннажность и интенсивность производства, большая единичная мощность и узкая специализация оборудования, жесткость его аппаратного оформления, многостадийность технологических процессов, непрерывность и необратимость процессов, высокий уро-

вень механизации и автоматизации производства, высокая техническая вооруженность труда, высокая материалоемкость продукции, многообразие применяемого сырья, высокая энерго- и водоемкость производства, использование токсичных, агрессивных, пожаро- и взрывоопасных веществ, нерациональность использования ресурсов при неполной загрузке мощностей, возможность повторного использования производственных отходов, отсутствие малопроизводительных и дорогостоящих операций механической обработки, относительно высокие сроки ввода производственных объектов в эксплуатацию. Сегодня особенно важно учитывать **особенности развития мировой химической индустрии**: преимущественное развитие наукоемких, сложных, малотоннажных производств в промышленно развитых странах; интенсивное развитие производства в странах Юго-Восточной Азии и богатых ресурсами углеводородного сырья государствах Среднего Востока, возрастание их доли в региональной структуре производства; особое внимание к ресурсосберегающим технологиям; создание стратегических альянсов (в т.ч. кластеров, учреждение совместных предприятий), использование системы патентования и лицензирования для завоевания ниш на национальном и мировом рынках, реформирование институциональной среды в направлении формирования крупных вертикально-интегрированных корпораций, глобализации бизнеса [7, 8].

Следует подчеркнуть, что **деятельность по организационному развитию должна быть тесно связана с целями в области повышения социальной, экологической и экономической устойчивости развития предприятия**.

В настоящее время УОР **предприятий, в том числе химических, заслуживает особого внимания**, т.к. способствует их социо-эколого-экономически устойчивому развитию, появлению столь нужных сегодня химико-технологических инноваций.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Дорофеев К.Н., Сухорукова С.М., Панова С.А. Социо-эколого-экономическая политика внедрения химико-технологических инноваций // Вестник МИТХТ. Т. 7. № 1. С. 84–86.
2. Cheung-Judge M. Organizational development: a practitioner's guide for OD and HR. – London: Kogan Page Limited, 2011. 328 p.
3. Silberman M. The consultant's big book of organization development tools. – New York: McGraw-Hill, 2003. 320 p.
4. Haneberg L. Organization development. Basics. – Baltimore: ASTD Press, 2005. 155 p.
5. Anderson D. Organization development: the process of leading organizational change. – Thousand Oaks: SAGE Publications, 2010. 374 p.
6. Тумин В.М., Тумина Т.А., Полярус А.В. Инвестиционные ресурсы для инновационного развития промышленных предприятий // Экономика и предпринимательство. 2012. № 3. С. 128–130.
7. Карасев Д.Н. Формирование и использование механизма контроллинга на предприятиях химической и нефтехимической промышленности: дис. ... канд. экон. наук. – М., 2009. 164 с.
8. Махалина О.М. Методология и методы решения проблем экономики и организации управления промышленными компаниями: автореф. дис. ... д-ра экон. наук. – М., 2011. 50 с.

Вестник МИТХТ

Журнал выходит один раз в два месяца и публикует обзоры и статьи по актуальным проблемам химической технологии и смежных наук. Журнал основан в 2006 году. Учредителем журнала является Московская государственная академия тонкой химической технологии имени М.В. Ломоносова (МИТХТ).

Журнал входит в Перечень ведущих рецензируемых научных журналов, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертации на соискание ученой степени доктора (кандидата) наук.

● К публикации принимаются материалы, содержащие результаты оригинальных исследований, в виде полных статей, кратких сообщений, а также авторские обзоры и прогноз-аналитические статьи по актуальным вопросам химической науки, в том числе по следующим разделам:

- Теоретические основы химической технологии
- Химия и технология органических веществ
- Химия и технология лекарственных препаратов и биологически активных соединений
- Синтез и переработка полимеров и композитов на их основе
- Химия и технология неорганических материалов
- Математические методы и информационные технологии в химии и химической технологии
- Эколого-экономические проблемы химических технологий.

- С правилами для авторов можно ознакомиться по адресу: www.mitht.ru/vestnik
 - Электронная версия журнала выходит с февраля 2006 г.
 - Хорошо подготовленные статьи выходят в свет не более чем через 4 месяца после поступления в редакцию.
 - Плата за публикации, в том числе с аспирантов, не взимается.
-

Журнал в розничную продажу не поступает. Он распространяется на территории Российской Федерации и стран СНГ по каталогу агентства «Роспечать», индекс **36924**. Подписка на журнал принимается в любом почтовом отделении.