

Министерство
образования и науки
Российской Федерации

Вестник МИТХТ

4/2012

август

Научно-технический
журнал

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

Учредитель
МИТХТ им. М.В. Ломоносова

Главный редактор:
проф. В.С. Тимофеев
Зам. главного редактора:
проф. А.К. Фролова
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

ЭКОЛОГО-ЭКОНОМИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ ХИМИЧЕСКИХ ТЕХНОЛОГИЙ

- Дюкарев В.А. Практический опыт московских университетов по созданию и развитию научно-технологических парков Самбурский Г.А., Кадаева А.Г. Социо-эколого-экономические аспекты выбора технологий водоподготовки для предприятий АПК республики Калмыкия 4

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

- Алексеев Б.В., Михайлов В.В., Овчинникова И.В. Ударные волны в релятивистском газе Назанский С.Л., Солохин А.В., Истомина О.Ю., Куйко А.В. Использование рециркуляции для увеличения селективности обратимых последовательных химических реакций 30

ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

- Корольков М.В., Беликов В.А., Глухан Е.Н., Кишнякина А.В. Термохимические аспекты гидролиза *O*-изобутил-*S*-2-(*N,N*-диэтиламино)этилтиолового эфира метилфосфоновой кислоты Нестерова Т.Н., Кошель Г.Н., Румянцева Ю.Б., Курганова Е.А., Востриков С.В., Шакур В.А. Цимолы. 1. Современное состояние процессов получения цимолов 44

ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ПРЕПАРАТОВ И БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

- Иванова Е.А., Токарева Ю.И., Морозова Н.Г., Маслов М.А., Чупин В.В. Синтез поликатионного гемини-амфифила на основе спермина Микулович Ю.Л., Сорокоумова Г.М., Селищева А.А., Швец В.И. Ингибирующее действие экзогенного кардиолипина на бактериальные ДНК-топоизомеразы I и II типа *in vitro* Морозова Н.С., Акмурзина В.А., Матвеев А.В., Миленцев А.Ю., Прохоров Д.И., Ружицкий А.О., Сорокоумова Г.М., Селищева А.А., Швец В.И. Определение неэтерифицированных жирных кислот в биологических образцах: различные способы пробоподготовки Мосина А.Г., Чувилин А.Н., Смирнов И.П., Гравкин В.Ф., Позмогова Г.Е. Анализ эффективности очистки НЕХ-олигонуклеотидов, полученных с использованием модифицированного метода деблокирования 54

ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

- Прямилова Е.Н., Чернышова О.В., Дробот Д.В. Анодное растворение рутения в обезвоженном метиловом спирте Хомутова Е.Г., Мальцева Н.А., Загородникова С.А. Каталитический тест-метод определения микроколичеств рутения на основе реакции окисления метилового оранжевого периодатом калия Шелонин Е.А., Хорт А.М., Яковенко А.Г., Гвелесиани А.А., Абрамова Е.Н. Особенности электрохимического полирующего травления моно-кристаллического кремния в неокислительном травителе 72

СИНТЕЗ И ПЕРЕРАБОТКА ПОЛИМЕРОВ И КОМПОЗИТОВ НА ИХ ОСНОВЕ

- Астахова Е.А., Хоанг Ким Бонг, Шеринев В.А., Резниченко С.В. Сравнение адсорбционных свойств оксида цинка и шунгита в связи с их действием в качестве активаторов серной вулканизации Зарубина А.Е., Пахомов К.С., Антипов Ю.В., Симонов-Емельянов И.Д. Влияние модификаторов на реологические свойства хлор-содержащего эпоксидного олигомера Марков А.В., Симонов-Емельянов И.Д., Прокопов Н.И., Ганиев Э.Ш., Анишин В.С., Марков В.А. Исследование технологических свойств жестких ПВХ-композиций с различными наполнителями Наумова Ю.А., Агаянц И.М., Никольский В.Г., Красоткина И.А., Кочетова О.Е., Демаков А.С., Жирова У.Г. Исследование влияния эластичных наполнителей на свойства эластомерных материалов Шалятин С.В., Гвоздев И.В., Симонов-Емельянов И.Д. Расчет и прогнозирование прочности многослойных полимерных армированных труб 88

СТРАНИЦЫ ИСТОРИИ

- Васичева Л.Г. Дело вековой давности об увольнении профессоров ЮБИЛЕЙ 116

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
23.08.2012 г. Формат 60x90/8.
Бумага офсетная.
Гарнитура Times.
Печать офсетная.
Уч.-изд. листов 4,7.
Заказ № 487.
Тираж 500 экз.

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

CONTENTS

ECOLOGICAL AND ECONOMIC PROBLEMS OF CHEMICAL TECHNOLOGIES

- Dyukarev V.A.* Practical experience of Moscow universities for the creation and development of science and technology parks 4
Samburskiy G.A., Kadaeva A.G. Social, ecological and economic aspects of choosing technologies of water conditioning for the agro-industrial complex of the Republic of Kalmykia 25

THEORETICAL BASES OF CHEMICAL TECHNOLOGY

- Alekseyev B.V., Ovchinnikova I.V.* Shock waves in relativistic gas 30
Nazanskiy S.L., Solokhin A.V., Istomina O.Yu., Kiyko A.V. Use of recycling flows for increasing the conversion and selectivity of reversible consecutive chemical reactions 37

CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF ORGANIC SUBSTANCES

- Korolkov M.V., Belikov V.A., Glukhan E.N., Kshnyaykina A.V.* Thermochemical investigation of hydrolysis of *O*-isobutyl-*S*-2-(*N,N*-diethylamino)ethylthionic ester of methylphosphonic acid 44
Nesterova T.N., Koshel G.N., Rumyantseva Yu.B., Kurganova E.A., Vostrikov S.V., Shakun V.A. Cymenes. 1. Modern state of processes for producing cymenes 49

CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF MEDICINAL COMPOUNDS AND BIOLOGICALLY ACTIVE SUBSTANCES

- Ivanova E.A., Tokareva Yu.I., Morozova N.G., Maslov M.A., Chupin V.V.* Synthesis of polycationic gemini-amphiphile based on spermine 54
Mikulovich Yu.L., Sorokoumova G.M., Selishcheva A.A., Shvets V.I. Inhibitory action of exogenous cardiolipin on the bacterial type I and II DNA topoisomerases *in vitro* 58
Morozova N.S., Akmurzina V.A., Matveev A.V., Milentyev A.Yu., Prokhorov D.I., Ruzhitsky A.O., Sorokoumova G.M., Selishcheva A.A., Shvets V.I. Determination of free fatty acids in biological samples: Different ways to preparing samples 63
Mosina A.G., Chuvilin A.N., Smirnov I.P., Travkin V.F., Pozmogova G.E. Analysis of efficiency of purification of HEX-oligonucleotides obtained by modified deblocking 72

CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF INORGANIC MATERIALS

- Pryamilova E.N., Chernyshova O.V., Drobot D.V.* Rhenium anodic dissolution in water-free methanol at different electrochemical parameters 75
Khomutova E.G., Maltseva N.A., Zagorodnikova S.A. Catalytic test-method for determination of ruthenium microquantities based on methyl orange oxidation with potassium periodate 81
Shelonin E.A., Kort A.M., Yakovenko A.G., Gvelesiani A.A., Abramova E.N. Specific features of electrochemical polishing etch of single crystal silicon in a non-oxidizing etching agent 84

SYNTHESIS AND PROCESSING OF POLYMERIC COMPOSITES

- Astakhova E.A., Hoang Kim Bong, Shershnev V.A., Reznichenko S.V.* Comparison of adsorption properties of zinc oxide and shungite related to their influence as an activator of sulfur vulcanization 88
Zarubina A.E., Pakhomov K.S., Antipov Yu.V., Simonov-Emelyanov I.D. The influence of modifiers on the rheological properties of a chlorine-containing epoxy resin 96
Markov A.V., Simonov-Emelyanov I.D., Prokopov N.I., Ganiev E.Sh., Anshin V.S., Markov V.A. Investigation of the technological properties of rigid PVC compositions with different fillers 100
Naumova Yu.A., Agayants I.M., Nikolsky V.G., Krasotkina I.A., Kochetova O.E., Demakov A.S., Zhirova U.G. Investigation of influence of elastic fillers on properties of elastomeric materials 106
Shalyapin S.V., Gvozdev I.V., Simonov-Emelyanov I.D. Calculation and prediction of the strength of multilayer polymeric reinforced pipes 111

HISTORY

- Vasicheva L.G.* A century ago case of the dismissal of professors 116

ANNIVERSARY

119

ПАМЯТИ В.С. ТИМОФЕЕВА



9 августа 2012 года на 78-ом году жизни после тяжелой продолжительной болезни скончался президент Московского государственного университета тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова, главный редактор журнала «Вестник МИТХТ» Владимир Савельевич Тимофеев.

В.С. Тимофеев – доктор технических наук, профессор, видный организатор российского образования и науки, известный педагог и ученый. Вся его научная, педагогическая и административная деятельность была связана с МИТХТ им. М.В. Ломоносова. В стенах нашего института им пройден путь от студента до профессора, заведующего кафедрой, ректора и президента МИТХТ. В.С. Тимофеев был действительным членом Российской и Международной инженерных академий, Международной академии наук высшей школы, Меж-

дународной академии наук «Экология, безопасность человека и природы».

В.С. Тимофеев являлся крупным ученым в области химической технологии органических продуктов. Им создана широко известная в нашей стране и за рубежом научная школа в области теоретических основ процессов разделения неидеальных смесей, рециркуляционных и совмещенных процессов, а также разработан системный подход к созданию химико-технологических комплексов с учетом ресурсо- и энергосбережения в технологиях основного органического синтеза. Он являлся автором более 350 научных трудов, пяти монографий, 40 авторских свидетельств и патентов, руководил работой диссертационного совета по защите докторских и кандидатских диссертаций, в течение 15 лет был председателем экспертного совета ВАК, членом комиссии РФФИ, членом редколлегии ряда научных журналов, в том числе журнала «Теоретические основы химической технологии» РАН, членом Научного совета РАН по научным основам химической технологии.

В.С. Тимофеев являлся крупным организатором учебной и научной работы высшей школы России, инициатором и организатором перехода высшего образования в нашей стране на многоуровневую систему подготовки кадров.

За большой вклад в сферу науки и системы высшего образования В.С. Тимофеев был отмечен правительственными наградами: орденом «За заслуги перед Отечеством» IV степени и рядом медалей, а также присвоением ему званий «Заслуженный деятель науки и техники РФ», «Почетный работник высшего профессионального образования РФ», «Почетный химик», «Почетный нефтехимик СССР». В 2007 году он был удостоен грамоты Государственной Думы Федерального Собрания РФ «За выдающийся вклад в развитие образования, науки и техники Российской Федерации», в 2010 году стал лауреатом премии Правительства Российской Федерации в области образования.

Вклад Владимира Савельевича в развитие нашего университета огромен. Это был прекрасный руководитель, доброжелательный человек, хороший друг и товарищ. Светлая память о Владимире Савельевиче Тимофееве сохранится на долгие годы.

*Ректорат МИТХТ им. М.В. Ломоносова
Редколлегия журнала «Вестник МИТХТ»*

ПРАКТИЧЕСКИЙ ОПЫТ МОСКОВСКИХ УНИВЕРСИТЕТОВ ПО СОЗДАНИЮ И РАЗВИТИЮ НАУЧНО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРКОВ

В.А. Дюкарев, помощник проректора по экономике

МИТХТ им. М.В. Ломоносова

e-mail: rico.consulting.dva@gmail.com

В работе рассматриваются вопросы организационно-экономического механизма создания и развития научно-технологических парков как среды обитания малых наукоемких фирм и инновационных предприятий. На примере двадцатилетнего опыта развития Научного парка МГУ им. М.В. Ломоносова, формирования инновационно-технологического комплекса МИТХТ им. М.В. Ломоносова описывается механизм создания, становления и развития научно-технологических парков применительно к московским университетам. Анализируются вопросы взаимодействия научных парков с малыми инновационными предприятиями, создаваемыми в системе высшей школы России. Дается краткий анализ источников финансирования деятельности научных парков: коммерческих банков, венчурных фондов, государственных ассигнований. Работа ориентирована на специалистов в области управления научно-техническим прогрессом.

The work deals with the organizational-economic mechanism of the creation and development of scientific and technological parks as habitats for small high-tech firms and innovative enterprises. With the 20 years of experience of development of the Science Park of Lomonosov Moscow State University and the formation of the innovative-technological complex of Moscow State University of Fine Chemical Technologies named after M. V. Lomonosov as examples, the mechanisms for the creation, establishment and development of scientific and technological parks is described. The article analyzes the interaction of science parks with small innovative enterprises being set up in the system of higher education in Russia. A brief analysis of the funding sources for science parks – commercial banks, venture capital funds, and public spending – is given. The work is aimed at professionals in the field of management of scientific and technical progress.

Ключевые слова: научно-технологический парк, малое инновационное предприятие, наукоемкая фирма, стартап, венчурный капитал, инновационный проект, МГУ, МИТХТ.

Key words: science and technology park, small innovation enterprises, knowledge-intensive company, start-up, venture capital, innovation project, Lomonosov Moscow State University (MSU), Lomonosov Moscow State University of Fine Chemical Technologies (MITHT).

Введение

Инновационный путь развития становится реальностью для современной России. В стране в настоящее время в практическом плане активно реализуются многие инновационные теории и наработки, отрабатываются различные механизмы оценки, внедрения и реализации инновационных проектов, интеграции науки и производства.

Следует отметить, что фундаментальные основы инновационных теорий были заложены еще австрийской математической школой (работы Визера, Бем-Баверка, Менгера, теория предельной полезности), Лозаннской школой (работы Вальраса, Парето, знаменитые «кривые безразличия»), теориями предельной производительности американского экономиста Кларка Кейнса и его последователей Р. Аллена, Самуэльсона, «новых оснований микроэкономики» (Ланкастер, Лейбенштейн), экономического роста и производственной функции, работах Й. Шумпетера, Н.Д. Кондрачева. Работы венгерского экономиста Бориса Санто (например, «Инновация как средство экономического развития»), на наш взгляд, являются лучшими в области фундаментальных исследований инновационных процессов. Заслуживал внимания ряд исследований ВНИИСИ, ЦИСН, ЦЭМИ. В 70–80-е годы прошлого столетия в СССР

создавались и активно развивались научно-производственные объединения, опытно-экспериментальные предприятия, межотраслевые научно-технологические комплексы (МНТК), были созданы академгородки, наукограды, сформированы основные приоритетные направления научно-технического прогресса (возможно, прообразы современных технологических платформ), запущена и в большей части реализована КП НТП СЭВ (ответ западноевропейской «Эврике»). С учетом западного опыта, накопленного в 50–80 годы XX века, начался процесс создания российских научно-технологических парков в Томске, Выборге, Саратове, Зеленограде, а в наиболее классическом виде – в МГУ им. М.В. Ломоносова на Ленинских горах [1].

В начале 2000 года в России уже действовало свыше 60 научно-технологических парков, в основном, в сфере высшей школы. Из них только 11 отвечали предъявляемым мировым стандартам, а в Мировой атлас Инноваций (издан Международным Союзом Инноваций WAINOVA), объединяющий свыше 700 научных, технологических, исследовательских парков и бизнес-инкубаторов по всему миру, от России в 2009 году был включен только Научный парк МГУ им. М.В. Ломоносова [2]. Тем не менее, создание и развитие научных парков стало неотъемлемой частью инновацион-

ного развития России и начало вызывать растущий интерес.

1. Понятие научно-технологического парка

Научные и технологические парки, как правило, представляют собой комплекс зданий и сооружений на территории, примыкающей к крупным университетам или научным центрам, и ориентированы в своем развитии на научно-технические фирмы. Научные парки обеспечивают, прежде всего, связь бизнеса и промышленности с университетами и стимулируют передачу технологий.

По сравнению с научными парками, на территории технологических парков ведется более интенсивная производственная деятельность, активно стимулируется рост предприятий-клиентов, а также передача технологий. Технологические парки, как правило, обладают многофункциональной (универсальной, если это касается конкретной отрасли промышленности), быстро переналаживаемой опытно-экспериментальной базой (производством).

Мы рассматриваем научно-технологический парк, которому присущи черты как научного, так и технологического парков.

Применительно к современным условиям существования российской вузовской, академической и отраслевой науки главной целью научно-технологического парка (НТП) является создание инфраструктуры, позволяющей вузу, институту, НИИ более эффективно реализовывать свой научно-исследовательский потенциал, доводить созданные в их стенах технологии до конечного продукта, формируя при этом устойчивые связи с предприятиями-клиентами, а также одновременно использовать более эффективно имеющиеся резервы по территориям и площадям (что немаловажно в условиях ужесточения системы налогообложения). НТП выступает своеобразным интерфейсом для имеющегося научно-исследовательского потенциала вуза, НИИ.

Таким образом, научно-технологический парк – это организационно-правовая, материально-техническая и экономическая среда жизнедеятельности малых наукоемких (инновационных) фирм, коллективов исследователей и разработчиков, ориентированных на крупный университет или институт.

2. Предпосылки для создания научно-технологического парка

Научно-технологические парки создаются и развиваются в местах естественного скопления крупных научно-исследовательских центров, университетских и академических городков, промышленных предприятий с учетом территориальной целостности таких образований.

Некоторые исследователи из Ассоциации научных парков Великобритании утверждают,

что научные парки могут быть виртуальными. Но физическое наличие недвижимости (зданий, сооружений, земельного участка – материальной собственности) делают научный парк более осязаемым и реальным. Поэтому важнейшей предпосылкой создания НТП является научно-исследовательский, технический, производственный потенциал НИИ, вуза, университета, а также находящихся рядом опытно-экспериментальных участков, заводов, предприятий, способных воспринять и реализовать результаты НИОКР. К предпосылкам создания НТП следует также отнести:

- наличие свободного участка земли для строительства НТП в непосредственной близости от НИИ, вуза, университета. Территориальная целостность и непосредственная близость НТП к заведениям науки облегчают взаимодействие учебно-образовательного, исследовательского и инновационного процессов;

- наличие в НИИ, вузе, университете перспективных проектов и научно-исследовательских разработок, требующих доработки и внедрения;

- наличие сотрудников НИИ, вузов и университетов, учредивших малые наукоемкие фирмы и стремящихся прибыльно реализовать результаты собственных научных разработок;

- наличие групп разработчиков и научно-технического персонала промышленных предприятий, НПО, покидающих предприятие, чтобы открыть свою фирму. Как правило, это – коллеги по конструкторскому бюро, научно-исследовательской лаборатории;

- преобразование ряда научно-технических организаций в инновационные, понимание необходимости реализации качественных структурных и материально-технических изменений в рамках научно-технологического парка;

- наличие группы инвесторов, обладающих необходимыми ресурсами или способностью привлечь таковые, а также разделяющих идеологию НТП;

- наличие квалифицированных менеджеров, способных материализовать идею НТП в течение трех-четырех лет;

- складывающаяся потребность конкретных фирм, коллективов разработчиков и исследователей в такой структуре как научный парк. Готовность прийти, работать, платить аренду, пользоваться предлагаемыми услугами, сервисом.

3. Основные составляющие научно-технологического парка

Анализ структуры многих НТП показывает их достаточную схожесть. Как правило, НТП представляют собой небольшой городок, состоящий из нескольких (а то и до двух-трех десятков) зданий и сооружений, находящихся непосредственно на территории НИИ, вуза или университета.

Центром НТП является дирекция, хорошо оборудованная и обеспеченная квалифицированным персоналом, выполняющая организационные, управленческие и секретарские функции для всех малых наукоемких фирм, входящих в состав НТП. В функции дирекции входят также обязанности по поддержанию НТП как стабильной и в то же время динамично развивающейся среды обитания для малых наукоемких и инновационных фирм.

В составе НТП можно выделить следующие основные составляющие:

- офисные помещения. Как правило, они сосредоточены в основном административном здании НТП, где располагается также и дирекция НТП;

- лабораторно-исследовательские, технологические корпуса;

- опытно-экспериментальные участки или многопрофильное, быстропереналаживаемое производство;

- образовательные корпуса;

- объекты инфраструктуры (АТС, блок питания, парковки, спортивный комплекс, библиотека, конференц-залы, гостиницы, социальные объекты);

- офисы фирм-спонсоров или ассоциированных членов НТП.

В зависимости от профиля или специфики НТП его состав может увеличиваться.

Важно не забывать, что НТП – это, прежде всего, среда обитания, инфраструктура, условия, правила и законы развития которой благоприятны и максимально удобны для малого предпринимательства и бизнеса в научно-технической и исследовательской сфере. Сюда идут или обращаются ученые и разработчики, исследователи и изобретатели, у которых подчас отсутствует опыт по ведению бизнеса, их ментальность требует адекватного отношения к себе со стороны администрации. Процесс «вживления» имеющихся знаний и идей в окружающую среду очень сложный и деликатный. Поэтому среда НТП должна быть максимально комфортной для таких людей.

К постоянной части НТП следует отнести исполнительную дирекцию, а также инвестиционные компании, связавшие себя с НТП в качестве учредителей, а также инвестиционными контрактами по развитию инфраструктуры НТП на длительную перспективу. К постоянной части НТП также следует отнести предприятия и организации, которые заключили длительные договора аренды зданий и земельных участков, находящихся в распоряжении НТП, а также построившие на территории НТП на правах собственности здания и сооружения. Как правило, в своем развитии парки опираются на данные предприятия и организации. При правильно выстроенных администрацией парка

с крупными фирмами договорных отношениях (главное, чтобы парк сохранил в таких отношениях свое лицо и не растворился в крупной фирме) НТП только выигрывает в развитии территории, инфраструктуры. Даже если НТП небольшой, солидное окружение в виде зданий и сооружений крупных инвесторов придает парку достаточно респектабельный вид. Например, многие, посетив ряд НТП Китая, Сингапура, отмечали их огромную территорию и размах, с которым построены объекты и сооружения парков. На самом деле, сами парки и их администрация занимают весьма небольшую территорию, просто в результате грамотной политики и умелого архитектурно-ландшафтного дизайна были привлечены крупные компании, построившие с учетом интересов НТП свои здания на территории парков. Это же можно сказать и в отношении части английских НТП.

К переменной части НТП относятся малые наукоемкие фирмы (seed – «компании для посева» и start-up – «только что возникшие компании»), которые выращиваются в рамках НТП (в среднем на протяжении 3–4-х лет) до стадии достаточно окрепшего предприятия, способного самостоятельно развиваться в дальнейшем вне рамок НТП. Для них НТП является своеобразным бизнес-инкубатором.

4. Механизм создания научно-технологического парка

В судьбе каждого НТП очень важным является состав учредителей, их способность разделять идеологию НТП, поступаться в ряде случаев и в определенные периоды времени своими интересами ради становления и развития НТП. Определяющей является и команда менеджеров, способных воплотить в жизнь идею создания НТП. Применительно к условиям России таких людей не так уж и много. Готовит таких специалистов не вуз, а сама жизнь.

Создать НТП – достаточно специфическая задача, решение которой сопряжено со многими неизвестными.

Интересна в этом отношении история создания НИ МГУ – одного из первых российских НИ. Когда российская Компания рискованных инвестиций начала проектировать в 1990 году создание НТП, выбор вначале был сделан в пользу площадки МИТХТ им. М.В. Ломоносова. В свое время Компания закупила в Польше двухэтажные лабораторные корпуса и после предварительных переговоров с руководством МИТХТ предполагала установить их на территории института в рамках создаваемого научного парка. Однако в то время у института были свои задачи по достройке собственных учебных корпусов, которые МИТХТ хотел увязать со строительством НТП. Это усложняло условия создания последнего. Кроме того, идея НТП в

то время не совсем была понятной для многих в институте. Компанией был также отвергнут вариант создания НТП на ВДНХ, хотя определенная логика в этом предложении была. Наконец, выбор был сделан в пользу МГУ им. М.В. Ломоносова, предложившим создать НТП на площадке, свободной от зданий и сооружений, находящейся рядом с главным зданием МГУ. Причем такое решение было принято в ходе обсуждения вопроса, совершенно не связанного с созданием НТП. Компания принимала участие в создании Ассоциации УНИСОН (Университеты, сотрудничество, образование), на котором были высказаны идеи по созданию среды обитания для предпринимательства в сфере вузовской науки. Сопоставив имеющиеся материальные и финансовые ресурсы Компании с предложениями Ассоциации, основными членами которой были МГУ и Компания, участники пришли к выводу о возможности создания НТП.

Надо отдать должное Миннауке РФ (В.А. Михайлову, Б.Г. Салтыкову), Московскому государственному университету в лице В.А. Садовниченко (тогда еще проректора), Н.И. Коротева и М.В. Рычева, настолько активно включившимся в процесс создания научного парка, что через два года состоялось торжественное открытие НП МГУ.

В истории НП МГУ были различные периоды развития, связанные с периодом становления в стране рыночной экономики. Только благодаря согласованной и выдержанной политике учредителей НП МГУ сумел завоевать ведущие позиции в «парковом движении» России.

А что же МИТХТ? Только спустя 15 лет Компания и уже не Институт, а Академия тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова пришли к выводу о необходимости создания научно-технологического парка. Для реализации идеи создания НТП не хватило одной из важнейших предпосылок – достаточной территории, ею пришлось поступиться взамен на достройку и строительство учебных корпусов МИТХТ. К этому времени в МИТХТ идея создания НТП уже нашла поддержку и понимание у руководства и Ученого совета Академии. Наконец, лучшим доказательством плодотворности идеи НТП выступил уже действующий НП МГУ.

Важнейшим условием создания НТП является воля и желание учредителей, помноженные на наличие материальных, финансовых ресурсов и территории, пригодной для создания НТП. Главным является определение источников финансирования НТП. При современной системе кредитования и страхования в России учредители при создании НТП, как правило, опираются на собственные ресурсы. В условиях

ужесточения содержания российской науки для многих директоров НИИ и ректоров вузов форма НТП является единственным выходом, чтобы легализовать скрытую сдачу в аренду свободных помещений и территорий. В то же время оболочка НТП заставляет институт со временем пересмотреть структуру арендаторов с тем, чтобы основные направления их деятельности совпадали с целями и задачами НТП. В противном случае институт может потерять и здания, и территорию.

НТП нельзя рассматривать как обычную коммерческую структуру, нацеленную только на получение прибыли. Во многих странах НТП рассматривается как неприбыльная организация, рассчитывающая на поддержку государства или соответствующих благотворительных фондов.

В современной России на такое рассчитывать не приходится. Российские НТП в подавляющем своем большинстве созданы в виде коммерческих предприятий и существуют исключительно за счет учредителей и результатов своей хозяйственной деятельности. Поэтому при создании НТП важное место занимает разработка технико-экономического обоснования (ТЭО) научно-технологического парка как самокупаемого инвестиционного объекта.

В ТЭО наиболее важным является раздел, связанный с размерами инвестиций, сроками и источниками их окупаемости. Во времена СССР приемлемой считалась «народнохозяйственная рентабельность» не ниже 15%. То есть объект должен окупиться на седьмой год после сдачи в эксплуатацию. С учетом современных темпов строительства (2–3 года) срок окупаемости затрат по НТП составляет 9–10 лет. Поэтому учредителям НТП необходимо иметь терпение, выдержку и понимание того, что период создания и становления НТП достаточно длительный.

Не каждая фирма и организация в состоянии отвлечь значительные ресурсы (а современный НТП требует немалых средств) на такой срок. К этому следует добавить и неизбежные дополнительные издержки роста НТП. Издержки эти, как правило, связаны со спецификой участников НТП – малыми наукоемкими фирмами, группами ученых и изобретателей, решивших создать свое дело. Как показывает практика, одних желаний и стремлений у таких специалистов (даже при наличии полученных или привлеченных ресурсов) оказывается мало. Часто из-за отсутствия опыта предпринимательства, чрезмерных амбиций дело рассыпается, а фирма вынуждена уходить из НТП, потому что НТП даже при своей ориентации на вуз, НИИ или университет не может содержать на своих площадях фирму бесплатно. Надо открыто признать, что на первых стадиях своего раз-

вития НТП действует как «доходная площадка», основным источником доходов которой являются арендные платежи. Через эту первоначальную стадию своего развития прошли почти все парки.

Например, по данным Ассоциации научных парков Великобритании, в стране более 30% английских научных парков зарабатывает на существование только за счет аренды и не получает никаких государственных дотаций, грантов и субсидий.

Только окрепнув, НТП могут себе позволить пересмотреть состав своих участников (арендаторов) в сторону соответствия направлений их деятельности целям и задачам научных парков, устанавливая для участников парков дифференцированные арендные ставки в зависимости от размера и финансового положения наукоемких фирм и коллективов разработчиков, предлагать им практически бесплатно дополнительные услуги. Учредители должны понимать и это.

Бытует мнение, что НТП – это «доходные дома», что несовместимо с наукой и деятельностью наукоемких фирм. Это является совершенно ошибочной позицией. НТП – это, прежде всего, сфера обитания для научно-технических фирм и компаний, то место, где указанные фирмы за умеренную плату получают недорогой офис и минимальный спектр сервисных услуг: связь, копирование, почту, информационную базу, возможность контактов с аналогичными фирмами и др. В этой сфере малым фирмам легче встать на ноги по сравнению с тем, как если бы они пытались разместиться в других местах.

Когда НТП проходит стадию становления, то наряду с арендными платежами основным источником доходов парка становится выручка от предоставления услуг более высокого качества и содержания: участие НТП в проводимых фирмами НИОКР, соответственно, в получаемых прибылях пропорционально своей доле; оказание консультационных и посреднических услуг по продвижению результатов исследований и созданных технологий; помощь в организации, проведении научно-технических выставок или участие в этих выставках и др.

На стадии ТЭО учредители более реально и осязаемо определяют свою роль в создании и дальнейшем развитии НТП. Это находит отражение в формировании пакета правоустанавливающих документов и подготовке инвестиционного контракта, в результате реализации которого создаются объекты НТП и определяются доли каждого из учредителей и привлекаемых инвесторов.

Следует отметить важный момент в отношении земельного участка, зданий и сооружений, вовлекаемых в оборот в качестве вклада

при создании НТП учредителем (учредителями). Такой вклад учредителя как самостоятельного хозяйствующего субъекта подлежит оценке по рыночной стоимости, которая учитывается при подготовке ТЭО по созданию НТП.

В случае, если учредитель или учредители НТП являются федеральными учреждениями или предприятиями, то процедура вовлечения земельных участков, зданий и сооружений в хозяйственный оборот для создания НТП требует определения рыночной стоимости права долгосрочной аренды указанных участков, зданий и сооружений (так как федеральные учреждения, предприятия являются пользователями) и предварительного согласования полученной оценки с соответствующим федеральным органом управления и собственником – Росимуществом. Далее закон предусматривает выпуск распорядительного документа Росимущества об условиях вовлечения участков, зданий и сооружений в хозяйственный оборот и проведение конкурса по привлечению инвестора. По результатам конкурса – заключение инвестиционного контракта с победителем конкурса на строительство НТП. В настоящее время Правительством РФ наложен мораторий на такую процедуру вовлечения земельных участков как объектов федеральной собственности в хозяйственный оборот (известное Постановление Правительства РФ № 234 от 03.04.2008 г. с последующими актами).

Немаловажное значение имеет также этап разработки исходно-разрешительной документации, включающий в себя предпроектные предложения, разработку самого проекта, согласование проекта с местными инстанциями, включая получение технических условий, и т. д. При строительстве зданий и сооружений НТП важное значение имеет квалифицированный технический надзор со стороны Заказчика.

После сдачи НТП (как завершенного инвестиционного объекта) в эксплуатацию дирекцией научного парка, начинается работа по подбору и размещению участников парка, привлечению различных фирм и организаций, заинтересованных принять участие в эксплуатации объектов НТП, в установлении научных и деловых контактов с организациями, соответствующими профилю и направлениям деятельности НТП.

5. Деятельность научно-технологического парка. Стадия эксплуатации и развития

В НТП с момента его формирования должна быть создана благоприятная среда для обучения и приобретения сотрудниками НИИ, вуза и университета навыков и современных методов ведения бизнеса и предпринимательства в научно-технической сфере. Важнейшим моментом в рамках НТП является создание новых рабочих мест и возможности дальнейшего

трудоустройства выпускников вуза, университета, при которых создан НТП, а также условия для совместительства по профилю сотрудников НИИ, вуза, университета.

В идеале должна возникнуть среда обитания для ученых, исследователей университетов и институтов, с помощью которых был создан НТП, где существует возможность создать свою фирму или прийти с готовой фирмой, для проведения научно-исследовательских и опытно-конструкторских работ, в результате которых создаются и доводятся до стадии практического использования новые товары, услуги, технологии.

Путь от разработки нового изделия до его серийного производства в условиях НТП значительно облегчен, так как существенно сокращены длительные согласования, присущие крупным предприятиям и фирмам. Малые фирмы в условиях НТП могут оперативно получать требуемые консультации в области маркетинга, производства, финансов, патентования. В распоряжении фирм имеются лабораторные помещения, научно-исследовательская приборная база, а по ряду исследований – малое производство. Устанавливается тесная кооперация с отделами НИИ, вузов, университетов и предприятий, с одной стороны, и малыми фирмами, работающими по внедрению имеющихся разработок, с другой.

Так как на небольших территориях НТП сосредоточены ведущие научные центры, лаборатории, консультационные фирмы, мобильные венчурные компании, то сама обстановка в НТП способствует творческому поиску, постоянному обмену информацией, выработке новых идей на стыке различных отраслей науки, пусть не всегда связанных с основным профилем паркообразующего НИИ, вуза или университета. Это позволяет в ряде случаев получать синергический эффект от взаимодействия различных направлений НИОКР.

Иногда требуется просто объединить усилия коллективов, работающих независимо друг от друга, и создать новый продукт или результат, который каждый по отдельности коллектив не смог бы получить. Но для этого необходимо формировать и постоянно поддерживать банк данных о ведущихся разработках и разработчиках.

Формы взаимодействия могут быть самые различные: от встреч «без галстуков» руководителей фирм и компаний, работающих в составе НТП, создания деловых клубов по интересам, до принятия совместных решений по финансированию разработок, имеющих общие точки соприкосновения, или проектов НТП, направленных на совершенствование инфраструктуры или целых направлений деятельности НТП.

Важным моментом здесь является патенто-

образование и защита прав интеллектуальной собственности. Так как традиционные нормы университетских исследований требуют свободного обмена результатами исследований и их обсуждения, важно своевременно фиксировать авторские права, чтобы не вступить в коллизию интересов университета-вуза-НИИ, разработчика и фирмы, занимающейся внедрением результатов исследований.

В своем развитии НТП проходит две стадии. Первая (институциональная) включает создание инфраструктуры (строительство зданий и сооружений, дорог, коммуникаций), создание сервисных фирм, обустройство фирм, пришедших в НТП. В свою очередь, эта стадия может включать в себя несколько этапов. Так, например, в НП МГУ первая стадия развития прошла уже два этапа: на первом этапе сроком в пять лет было создано 4000 км² площадей, объем финансирования составил порядка 1.2 млн. долл. Второй этап составил уже два года, было введено в эксплуатацию новое здание Центра информационных технологий общей площадью 7000 м², а объем финансирования составил порядка 9.2 млн. долл. Аналогичную картину можно наблюдать в развитии Зеленоградского технопарка на базе МИЭТ: на первом этапе было построено несколько зданий, второй этап предусматривал строительство целой «технологической деревни» (порядка 20 тыс. м²).

Вторая (предпринимательская) стадия развития НТП обычно начинается спустя несколько лет и связана, как правило, с качественным и количественным ростом НТП, притоком внешних инвестиций, возникновением новых компаний, приростом территории НТП.

Период становления НТП может быть достаточно продолжительным: от 20 до 35 лет, хотя в современных условиях эти сроки могут быть сокращены.

6. НТП – статус специальных внедренческих зон. Реальность и перспективы

Важным моментом в создании и деятельности НТП является введение в законодательном порядке ряда финансовых и налоговых льгот, что особенно важно в условиях отсутствия государственных дотаций и субсидий. При этом должен быть определен государственный орган управления (например, Министерство образования и науки РФ), осуществляющий координацию деятельности со стороны государства в этом направлении.

Целесообразно придать научно-технологическим паркам статус свободных экономических зон со ступенчатым налогообложением их участников, например, в течение трех лет: первые два года с момента регистрации фирмы в НТП – полное освобождение от налогов,

третий год – наполовину, далее – налогообложение в полном объеме. При этом по истечении трех лет с момента регистрации в НТП инновационная фирма уходит из НТП (как свободной экономической зоны), если не сумеет начать новый инновационный проект, отвечающий критериям высокотехнологичного проекта. Указанные критерии должны разрабатываться Министерством образования и науки РФ и в соответствии с ними должна осуществляться деятельность НТП как свободной экономической зоны. Министерство должно определять отношение той или иной тематики к инновационной или высокотехнологичной, делегировать указанное право исполнительной дирекции НТП для распространения последней на тот или иной коллектив, фирму экономических льгот.

Возможно введение и такой меры: увязать уменьшение налогооблагаемой прибыли путем инвестирования всей прибыли или ее части в высокотехнологичный проект (разрешить относить на себестоимость затраты на НИОКР), отвечающий требованиям Министерства образования и науки РФ, либо в развитие материально-технической базы фирмы в период ее нахождения в НТП, либо в сам НТП. Использовать при создании НТП здания и территории гибнущих или неперспективных, упадочных НИИ и вузов, используя право перераспределения федеральной собственности в пользу НТП. Либо создавать на их основе так называемые «грюндерские центры». При этом Правительство РФ должно делегировать Министерству образования и науки РФ право регистрации по указанным объектам недвижимости договоров аренды (субаренды), а также права собственности на указанные НИИ и вузы. Как показывает практика, Федеральное агентство по управлению федеральным имуществом РФ (Росимущество) не в состоянии справиться с такого рода деятельностью, так как помимо вопросов собственности необходимо принятие взвешенных решений по рациональному перепрофилированию имеющегося научно-исследовательского потенциала НИИ и вузов, его увязке с новыми направлениями научно-технического прогресса, имеющимися научными заделами, требующими соответствующей материально-технической базы.

22 июля 2005 года был принят федеральный закон № 116-ФЗ «Об особых экономических зонах в Российской Федерации» и создано Федеральное агентство по управлению особыми экономическими зонами. В части инновационной деятельности было предусмотрено создание технико-внедренческих зон (ТВЗ). Для компаний, работающих в составе ТВЗ, были введены налоговые преференции, предусмотрено отнесение расходов на НИОКР на себестоимость, таможенные льготы на ввоз исследовательского

оборудования и экспорт высокотехнологичной продукции. На уровне регионов РФ предусмотрено освобождение резидентов ТВЗ от налогов на пять лет.

Применительно к научно-технологическим паркам в настоящее время изучается вопрос использования или распространения режима ТВЗ. Важно, чтобы при этом под маркой внедрения в таких зонах не создавались «отверточные» производства по выпуску автомобилей, электронной техники и другой продукции по западной технологии. Автор в свое время ознакомился с работой подобных предприятий в рамках свободных экономических зон на юге Китая. Необходимо, чтобы режим таких ТВЗ поддерживал только передовые отечественные технологии с тем, чтобы они быстро внедрялись в производство.

7. Механизм финансирования развития научно-технологического парка

Стартовым капиталом для создания и начальной деятельности любого НТП являются средства учредителей, либо их возможности в виде земельного участка, зданий, сооружений, оборудования. Стартовый капитал в виде уставного фонда, как правило, невелик и его недостаточно для реализации целого ряда задач, возникающих при создании НТП.

Поэтому важной составляющей в системе финансирования НТП являются средства инвесторов, различных фондов и гранты. Не последнюю роль играют и государственные ресурсы.

Например, Б. Санто трактует технологический парк как несомокупаемое, неприбыльное учреждение с государственной или иной централизованной поддержкой, которое создается там, где крупные университеты, исследовательские институты и находящиеся поблизости промышленные предприятия обеспечивают для этого специальные знания и заинтересованность [3]. В России научно-технологическим паркам государственные ассигнования практически не выделяются. Поэтому учредителям парков приходится проявлять точный и грамотный расчет, чтобы, с одной стороны, привлечь на выгодных условиях дополнительные ресурсы для развития НТП, а с другой стороны, не поставить НТП в зависимость от инвесторов.

Как правило, инвесторы при наличии земельного участка или территории, предоставленной учредителями НТП под развитие парка, предлагают инвестиции на долевой основе: 25–50% – доля НТП (территория, месторасположение, коммуникации), 75–50% – доля инвесторов (финансовые ресурсы). Вложение средств осуществляется либо под гарантии учредителей, в редких случаях – банков или страховых компаний. Если территория под

развитие научного парка достаточно велика, учредители и администрация парка имеют больше возможностей для маневра по условиям привлечения ресурсов, связывая их с длительностью сроков аренды, размерами арендных платежей. Можно, например, сдать часть земельного участка под чисто коммерческие проекты с условием прокладки инженерно-технических коммуникаций по всей территории НТП. Это даст возможность осуществлять дальнейшее строительство зданий и сооружений под цели и задачи самого НТП.

Как показывает практика, местные управы и префектуры (в отличие от той же Англии) участвуют редко в создании НТП, так как земля, на которых находятся НИИ и вузы, является, в основном, федеральной.

В качестве правовой базы для привлечения инвестиционных ресурсов чаще всего используется инвестиционный контракт или договор простого товарищества.

Инвестиционный контракт представляет собой договор, как правило, между учредителями НТП и инвесторами (сторонами инвестиционного контракта), согласованный с федеральными (муниципальными) органами управления или утверждаемый соответствующим постановлением (распоряжением) властей. Все зависит от того, на чьей по принадлежности территории осуществляется строительство НТП. Проще, когда земля – частная собственность, длительных согласований не требуется. В любом случае, отличие инвестиционного контракта от любого рода договоров и соглашений заключается в факте его регистрации (согласования) в соответствующих органах управления, так как это связано с созданием новой собственности и ее учете и планировании в дальнейшем.

Неотъемлемыми понятиями **инвестиционного контракта** являются:

инвестиционный проект – совокупность организационно-технических мероприятий по созданию инвестиционного объекта (НТП) с использованием вложений собственного и (или) привлекаемого капитала (инвестиций) от различных источников в объекты, здания НТП, инженерные сооружения и прочие в форме проведения подготовительных, предпроектных, строительных (ремонтных), пуско-наладочных работ, ввода объекта в эксплуатацию;

инвестиционный объект – совокупность (комплекс) зданий и сооружений (с указанием их количества, общих площадей и основного функционального назначения);

инвестор – юридическое или физическое лицо, которое от своего имени или группы юридических и физических лиц направляет собственные, заемные и (или) привлеченные средства на реализацию инвестиционного про-

екта. Как правило, в инвестиционном контракте наряду с указанием конкретных инвесторов оговаривается возможность расширения группы инвесторов. Это связано с тем, что в период реализации инвестиционного проекта (как правило, реализация проекта занимает 3–4 года) финансовые возможности инвесторов могут меняться, иногда в худшую сторону. Чтобы не ставить под угрозу весь инвестиционный проект, обладать возможностью определенного маневра, гибко менять источники финансирования, такая оговорка целесообразна;

земельный участок – территория, переданная под развитие НТП. Как правило, с этим понятием увязывается наличие или принятие ряда документов (государственных актов), свидетельствующих о праве собственности или праве пользования землей;

распорядительный документ – акт органа или должностного лица, который в соответствии с действующим законодательством является достаточным основанием для реализации тех или иных мероприятий в рамках реализации инвестиционного проекта;

строительная площадка – свободный земельный участок с расположенными на нем строениями (или без таковых), предоставляемый на период строительства для ведения строительных работ на основании заключенного договора аренды земельного участка (либо на условиях по усмотрению собственника);

общая площадь объекта – общая площадь помещений в комплексе зданий и сооружений НТП, в том числе: площадь полезная, площадь общего пользования (лестничные клетки, площадки, лифты и т. п.), площадь помещений инженерного назначения, подвальных помещений, чердаков, встроенно-пристроенных помещений, парковок, гаражей и др.;

пусковой комплекс – часть инвестиционного проекта, здание (сооружение), законченное строительством и предъявляемое приемной комиссией по приемке объекта в эксплуатацию в соответствии с проектно-сметной документацией, утвержденной и согласованной сторонами инвестиционного контракта в установленном порядке;

учетная регистрация – государственная регистрация в органах по регистрации соответствующих помещений в соответствии с действующим законодательством инвестиционных контрактов по строительству объектов (подобных объектам НТП), дополнительных соглашений и изменений к ним, а также договоров о привлечении финансовых средств дополнительных инвесторов в строительство, заключенных в рамках настоящего инвестиционного контракта в соответствии с действующими на момент такой регистрации распорядительными документами.

Основными разделами инвестиционного контракта являются предмет и правовое обоснование контракта, имущественные права сторон (оговариваются доли и обязательства по инвестированию), сроки и содержание этапов работ по контракту, права, обязанности и функции сторон, гарантии, уступки прав по контракту, порядок изменения, дополнения и прекращения контракта, разрешение споров и сроки действия.

Важным вопросом является выбор организации заказчика с детальным определением его функций и обязательств. Так как через заказчика идет основное финансирование инвестиционного проекта, в целях снижения финансовых рисков инвесторы часто выбирают заказчика из своего числа.

Наряду с инвестиционным контрактом часто используется *договор простого товарищества*. Этот договор применяется в случае, когда не требуется согласования или регистрации в структурах государственного управления, так как участники (товарищи) договора обладают правами собственности или правами аренды на длительный срок по отношению к вносимым в договор вкладам, ресурсам, земельным участкам, зданиям и сооружениям.

В рамках указанного договора товарищи обязуются соединить свои вклады и вести совместную некоммерческую деятельность без образования юридического лица для финансирования строительства, ведущегося силами сторонних подрядных организаций объектов и сооружений НТП на земельном участке, выделенном парку или переданном парку на условиях длительной аренды.

Например, при строительстве НП МГУ лабораторные корпуса, закупленные и поставленные Компанией рискованных инвестиций на площадку МГУ, на момент монтажа оказались некомплектными из-за неудовлетворительного хранения. Чтобы найти выход из сложившейся ситуации, администрация НП МГУ приняла решение о привлечении инвесторов по доукомплектации и отделочным работам внутри указанных корпусов. Привлечение инвесторов было осуществлено в рамках договоров простого товарищества без образования юридического лица, причем один из товарищей по договоренности вел ряд договоров о совместной деятельности и учитывал их в консолидированном балансе своей организации с соответствующими налоговыми отчислениями. Это потребовало большей нагрузки на бухгалтерию, но задача была решена. Аналогичная правовая схема была выбрана при строительстве здания Центра информационных технологий НП МГУ и успешно реализована за два с небольшим года.

В результате совместного финансирования товарищами создается общая долевая собственность. Размеры долей товарищей в постро-

енном и сданном в эксплуатацию здании определяются в пропорциональном соответствии стоимостей, фактически осуществленных товарищами, первоначальных вкладов (взносов) к общей стоимости профинансированного по договору простого товарищества строительства здания. При этом стоимость доли каждого товарища должна быть равна стоимости его первоначального вклада (взноса). Если имеются отклонения от наполнения доли в ходе строительства здания, то размер доли пересчитывается по фактически внесенным средствам, а недовнесенная часть компенсируется другим товарищем (товарищами), либо вновь привлекаемым участником договора. В современной практике бухгалтерского учета вопрос долевого инвестирования достаточно отработан. Поэтому договор простого товарищества представляет собой гибкий инструмент, что в условиях увеличения числа ведомственных барьеров и согласований чрезвычайно важно.

8. Практический опыт создания и деятельности Научного парка МГУ им. М.В. Ломоносова

Научный парк МГУ – один из первых в России научно-технологических парков – был создан в 1992 году МГУ им. М.В. Ломоносова и Компанией рискованных инвестиций при активном содействии Миннауки России. Впоследствии в развитии НП МГУ значительную роль сыграл Фонд содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере.

При создании НП МГУ были учтены все требования, предъявляемые к современным научно-технологическим паркам:

- территориальная целостность с МГУ. Строительство парка осуществлялось на отдельной, свободной от каких-либо строений площадке, с «нуля», по собственному проекту. Руководством МГУ была выделена площадка в 1 га с перспективой дальнейшего развития, благоприятной инфраструктурой, включая выход на магистрали Москвы;

- наличие в непосредственной близости такого крупного университета как МГУ и его близость к ряду НИИ, опытно-экспериментальным центрам РАН и предприятиям;

- существование в МГУ целого ряда малых наукоемких фирм, научных коллективов, групп исследователей на факультетах и кафедрах, стремящихся внедрить имеющиеся перспективные разработки и достижения и требующих соответствующей среды для своего развития;

- наличие в Университете критической массы перспективных проектов и разработок, готовых к внедрению;

- наличие инвесторов, располагающих ресурсами и разделяющих идеологию научного парка;

- наличие квалифицированных менеджеров как в Университете, так и у инвесторов, спо-

собных материализовать идею научного парка в кратчайшие сроки.

В какой-то степени создание НП МГУ опережало формирование в полном объеме необходимых предпосылок: не было в требуемом количестве профессиональных кадров, научные фирмы только начинали формироваться, коммерциализация и венчурные фонды имеющихся идей и разработок отсутствовали. В Университете работала привычная схема: защита диплома, аспирантура, защита кандидатской диссертации, выезд на работу за рубеж. Поэтому создание НП совпало с началом организации инновационно-предпринимательской деятельности в МГУ и ломкой привычных стереотипов.

Главной целью создания НП МГУ являлась всесторонняя поддержка начинающих предпринимателей, выходцев Университета, работающих в научно-технической сфере, а также малых наукоемких и высокотехнологичных компаний, ориентированных на МГУ, в доведении разрабатываемой им продукции до стадии коммерческой реализации и продвижении на рынок. Лозунг «Мы помогаем людям и идеям» был характерным для развития НП МГУ. На основе инициативного предложения НП МГУ и Университета в 2006 году успешно прошел первый в России Фестиваль науки, а впоследствии – второй, третий, четвертый, пятый Фестивали науки в рамках Москвы, а затем и всей Российской Федерации.

НП МГУ стал своеобразным интерфейсом

для Университета в расширении его влияния, а также связей с областями практического внедрения полученных результатов НИОКР. За последние шесть лет в развитии НП МГУ наметилась интересная тенденция: фирмы НП МГУ тратят ежегодно до 20% своего оборота на финансирование НИОКР, осуществляемых на кафедрах, лабораториях и факультетах МГУ. Характерно нарастание этой тенденции с 2004 года по настоящее время. Это свидетельствует об использовании результатов научных, фундаментальных исследований, проводимых в МГУ, их продвижение на рынок через механизм НП МГУ. С другой стороны, мы наблюдаем интересный феномен взаимного развития Университета и НП МГУ (табл. 1 и 2).

За свою почти двадцатилетнюю историю развития НП МГУ успешно прошел стадию становления и зарекомендовал себя как самодостаточная структура. В настоящее время в НП МГУ эксплуатируется 11700 м² офисных, лабораторных, учебно-образовательных площадей, функционирует 41 научно-техническая фирма. В 2010 году в НП МГУ на «посевной» стадии находилось 14 компаний, на стадии start-up – 35 компаний, было 21 зрелых и 12 сервисных компаний. На территории Научного парка работает свыше 2500 сотрудников, более 20% которых – студенты и выпускники МГУ, что с точки зрения решения вопросов трудоустройства выпускников Университета является впечатляющим результатом.

Таблица 1. Финансово-экономические показатели деятельности НП МГУ

Показатели (млн. руб.)	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011
Оборот	21.312	27.554	29.555	33.748	42.658	46.328	47.802	52.683	58.438	58.438	69.272
Прибыль до налогообложения	3.022	0.120	2.618	3.824	6.596	5.347	5.418	8.588	9.936	9.051	13.323
Налог на прибыль	0.719	0.113	0.255	0.629	1.085	0.876	1.375	2.236	2.163	2.080	2.979
Прибыль к распределению	2.303	0.007	2.055	2.903	3.365	3.044	3.885	6.269	7.714	6.971	10.144

Основные направления деятельности фирм НП МГУ: производство программного обеспечения, информационные технологии, телеком-

муникации, лазерная медицина, экология, биотехнология, электроника – соответствуют современным научно-техническим приоритетам.

Таблица 2. Что получает Университет от деятельности НП МГУ

Показатели, млн. руб.	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010	ИТОГО
Прямые перечисления НП в МГУ	3.3157	4.5135	4.751	5.178	6.328	7.432	9.770	7.193	48.4812
Финансирование НИОКР в МГУ	14.688	23.000	6.667	6.542	11.046	21.552	21.552	23.501	128.548
Целевые взносы компаний НП в МГУ	1.4385	3.500	6.971	7.850	4.889	6.180	9.832	9.832	50.4925
Программы Фонда Содействия	24.063	71.0762	34.686	67.886	71.750	84.600	79.400	185.000	618.4612
Программы Минэкономразвития						34.000	110.000	150.000	294.000
Программы ГК «Роснано» и Фонды РВК								до 5000.000	5000.000
Программы Правительства Москвы						14.700	27.300	20.000	62.000
Фонд Сколково								56.500	56.500
ИТОГО:	43.5052	102.0897	53.075	7.456	94.013	168.464	257.854	5452.026	6258.4829

НП МГУ уже фактически сейчас является инновационным инкубатором. Например, малые наукоемкие фирмы «Комет», «Комплект Экология», «Подводный мир», «Редлаб», «Редцентр», получившие поддержку в рамках Научного парка, прошли за четыре-пять лет в своем развитии путь до предприятия среднего размера и ушли в свободное плавание, так как в рамках Парка им стало тесно. Фирма «Комет», не снижая объемов и темпов работ по направлениям своей основной деятельности, вне территории НП МГУ в 2004 году завершила строительство собственного административно-технического здания площадью более 5 тыс. м², соответствующего по уровню оснащения международным стандартам информационных технологий (телехаус). В настоящее время в НП МГУ «подрастают» еще 10 малых компаний.

Что получает малая фирма в рамках НП МГУ? Прежде всего, предоставление в аренду помещений офисного и научно-производственного назначения. При этом ставки арендной платы дифференцируются с учетом принадлежности фирмы к факультетам, кафедрам и лабораториям МГУ. Для сторонних организаций они менее льготные. Предоставляемые помещения обеспечены охраной, уборкой помещений, а также возможностью парковки. Фирма может воспользоваться конференц-залом, телекоммуникационными услугами (например, в НП МГУ практикуется проведение интернет-конференций на постоянной основе), переговорными комнатами, оргтехникой, услугами секретаря. В НП МГУ достаточно развиты консультационные услуги в области трансферта технологий, защиты прав интеллектуальной собственности, бизнеса в научно-технической сфере, ведения бухгалтерского учета и аудита, проведения научно-технических выставок. Если фирма нуждается в подборе стратегического партнера, привлечении средств для финансирования своих проектов, дирекция НП МГУ может оказать в этих вопросах содействие. В последнее время с помощью Научного парка активно развивается в МГУ программа «СТАРТ». Так, из поданных от разработчиков МГУ в 2004–2006 годах 119 проектов, 48 разработок были признаны победителями (40% успеха) с выделением соответствующего финансирования через Фонд содействия.

Перспективы развития НП МГУ

Начиная разговор о перспективах НП МГУ, необходимо рассмотреть ряд вопросов взаимодействия крупного университета и созданного с его участием Научного парка. Это, прежде всего, вопросы взаимоотношения университета и научного парка по вопросам земельных и имущественных отношений, механизмы привлечения инвесторов для развития инфраструктуры

парка, системы внутреннего управления научного парка и взаимоотношений с инновационными компаниями, расположенными в научном парке, вопросы интеллектуальной собственности и коммерциализации результатов НИОКР и технологий, созданных с использованием потенциала университета. Следует отметить, что в августе 2003 года при содействии Британского Совета делегация МГУ и НП МГУ ознакомилась с опытом Великобритании в области управления научными парками и инновационной деятельности в целом на примере инновационных центров, научных парков и университетов Кембриджа, Оксфорда и Лондона. Результаты поездки подтвердили, что концепция развития НП МГУ в целом соответствует современным европейским представлениям о принципах, методах и направлениях деятельности научных парков, условно разбитых на две группы.

К первой группе относятся парки при университетах, располагающих крупными (иногда до нескольких десятков гектаров) земельными участками. Университеты с помощью инвестиционных, страховых компаний и банков занимаются развитием инфраструктуры, ландшафтным планированием и дизайном указанных участков. В этом случае научные парки являются для университетов механизмом по развитию территории, приносящим денежный доход от сдачи в аренду построенных помещений или участков земли, выделяемых инвестиционным компаниям под строительство в собственность. К таким паркам, например, можно отнести парк колледжа Магдалены Оксфордского университета, парк Кембриджского университета.

Ко второй группе относятся парки, являющиеся прежде всего инструментом по активизации инновационной деятельности в университете и оказывающие содействие процессу передачи результатов исследований, накопленных университетами, в промышленность. В отличие от экстенсивного пути развития (получения арендной платы) основной эффект университет получает от интенсивной деятельности научного парка в виде заказов на НИОКР, поступающих от высокотехнологичных компаний, и доходов от деятельности инновационных компаний, работающих в научном парке.

Учредителями научных парков Великобритании, как правило, выступают университеты, агентства по региональному развитию, государственные организации, местные администрации, отвечающие за развитие инновационного предпринимательства, банки.

Финансирование развития парка осуществляется за счет средств учредителей, а также привлекаемых кредитов и инвестиций под залог существующей недвижимости. В дальнейшем

для развития инфраструктуры парка используются арендные платежи, получаемые от фирм-арендаторов, располагающихся на территории парка, либо средства, получаемые от сдачи в аренду земли компаниям для строительства собственных зданий на территории парка.

Размер фирм-арендаторов может быть самый разный, причем не все они могут быть созданы с участием университета. Среди них могут быть фирмы, отпочковавшиеся от крупных компаний или их научно-исследовательские подразделения.

Следует отметить, что государство вкладывает значительные ресурсы в создание системы коммерциализации университетских разработок. В Кембридже, Оксфорде и Лондоне при университетах функционируют принадлежащие университетам организации, специализирующиеся на коммерциализации результатов университетских разработок. Финансируются эти организации как университетами, так и за счет комиссии, получаемой от реализации разработок. При этом существенную часть указанного финансирования со стороны университетов берет на себя государство.

Вопросы интеллектуальной собственности в английских университетах решаются различными путями. В Лондоне и Оксфорде решением ученых советов владельцем интеллектуальной собственности является университет, а доходы от ее реализации делятся между автором, подразделением, в котором он работает, и университетом. Причем пропорции распределения зависят от суммы дохода. В университетах созданы такие условия, что ученому, в случае получения научного результата, имеющего коммерческую ценность, выгоднее идти в университетскую структуру или организацию по коммерциализации, чем искать возможности реализации указанного результата на стороне.

В то же время нельзя говорить, что НП МГУ развивается по английской схеме паркового движения. Научный парк Московского университета развивается своим путем с учетом условий современной России.

Прежде всего, перспектива НП МГУ связывается со второй, интенсивной стадией развития Научного парка. Растущим университетским фирмам требуются новые площади, так как старых явно не хватает, а перспективы по увеличению размеров территории отсутствуют. Кроме того, крупные компании, развивающие свой научно-исследовательский сектор, заинтересованы в интеграции с МГУ через вновь создаваемые фирмы в рамках Научного парка. В этой связи очень важно сохранить баланс интересов небольших и средних фирм, работающих в составе НП МГУ в настоящее время, с предложениями крупных фирм и инвесторов, заинтересованных участвовать в развитии НП МГУ.

Необходимо отчетливо понимать, что крупная фирма может войти в НП МГУ только небольшой составляющей, должна учитываться соразмерность всех участников НП. В противном случае произойдет перекос интересов в пользу большого участника, а сам парк может потерять свое многообразие форм и направлений деятельности. Учредители и администрация парка всегда должны быть осторожными в вопросах привлечения новых участников с точки зрения размеров и роли привлекаемого капитала, избегать монополизма или угрозы однобокого развития.

В настоящее время прорабатывается вопрос о дальнейшем развитии площадки НП МГУ путем реконструкции действующих лабораторных корпусов. Как минимум, это 2000 квадратных метров новых площадей.

Причем здесь могут различны подходы. Площадка может развиваться как за счет средств только учредителей, так и на долевой основе за счет средств фирм и организаций, выросших в условиях НП. Было бы правильным использовать тот и другой подходы. Привлечение фирм, прошедших путь становления вместе с НП МГУ и разделяющих его идеологию, только повысит их заинтересованность более плотно сотрудничать с парком, принесет в дальнейшее развитие НП новые черты и особенности, поднимет значимость и авторитет НП МГУ в глазах работающих на его территории фирм.

С учетом накопленного опыта, составной частью НП МГУ должен стать уже фактически сформированный инновационный бизнес-инкубатор, обеспечивающий общие условия для создания и периода становления малых наукоемких фирм. В рамках инкубатора фирма должна рассчитывать на недорогой офис, лабораторное помещение, склад, производственное помещение в соответствии с профилем своей деятельности. Наряду с секретарскими и административными услугами, фирма должна получить доступ в библиотеки, к компьютерным системам, телекоммуникациям МГУ, рассчитывать на недорогую помощь профессорско-преподавательского состава, аспирантов и студентов Университета. Важное место должны занять консультационные услуги по общему руководству, маркетингу, финансам, бухгалтерскому учету, праву; семинары по стратегии развития, рекламе, продвижению создаваемой продукции, ведению мелкого бизнеса, разработке делового плана, краткого ТЭО, технике получения банковских кредитов, финансовых субсидий, анализу оборота наличности, лицензированию, патентованию, управлению прибыльностью фирмы, ее персоналом. Фирма должна научиться работать и устанавливать связи с банками, венчурными компаниями, фондами,

отраслевыми и федеральными ведомствами. В настоящее время в Инкубаторе Научного парка уже зарегистрировано 13 компаний клиентов.

Следует помнить, что поддержка клиентов до стадии зрелости отнюдь не исключает и выстраивания с ними чисто коммерческих отношений (например, взимание арендных платежей за занимаемые помещения, оплата (пусть небольшая) предоставляемых услуг). Это не только дисциплинирует малую фирму, но и вырабатывает в ней устойчивую жизненную позицию опираться на собственные возможности и силы.

Управляющая команда инкубатора играет чрезвычайно важную роль в процессе становления молодых фирм. С одной стороны, это – отличное знание предпринимательства и развития бизнеса, с другой стороны – буквально «педагогические» навыки преподавания, внедрения, обучения этим знаниям начинающих предпринимателей. Необходимо отметить, что в НП МГУ постоянно идет процесс обучения и повышения квалификации сотрудников исполнительной дирекции НП.

Развиваясь в таких условиях, малая наукоемкая фирма более предрасположена к успеху в своем дальнейшем развитии.

Часто идут споры о продолжительности инкубационного периода. Исходя из сложившегося опыта НП МГУ, поддержка малых наукоемких предприятий в бизнес-инкубаторе может составлять от трех до пяти лет.

Эффективность работы инкубатора в конечном итоге нужно оценивать по числу компаний и фирм, успешно прошедших стадию становления и продолживших самостоятельную работу вне стен бизнес-инкубатора. Это создает положительную репутацию для инкубатора и его привлекательность для новых создаваемых фирм.

Информационный банк данных новых разработок и разработчиков. Его наличие в составе НП МГУ позволит устранить возможный параллелизм в исследованиях или сосредоточить усилия ряда фирм, занимающихся сходной тематикой исследований, на достижении конечного результата.

Инновационная биржа – служба, устраняющая разрыв между венчурными фондами и разработчиками, нуждающимися в финансировании. Это может быть организовано следующим образом. Венчурные компании (фонды) регистрируются (интегрируются) в системе научного парка, заполняя анкету и давая основную информацию о себе и о том, какого они хотят разработчика или исследователя, платят абонентскую плату за внесение в систему на один год. Вся информация предоставляется на строго конфиденциальной основе. Аналогичная информация о научно-технических разработках, про-

ектах и технологиях вводится также в систему. Когда система подбирает сопряженный вариант, биржа посылает венчурному фонду описание разработки, идеи разработчика или фирмы, финансовый план и краткое ТЭО. До этого момента весь процесс конфиденциален, имена венчурного фонда и разработчика закодированы. Если получается удачная связка, биржа представляет заинтересованные стороны, передает необходимую информацию и, соответственно, получает комиссионное вознаграждение от такой сделки. В НП МГУ как и в ряде зарубежных парков такая служба организована в виде Центра по трансферту технологий.

НП МГУ и венчурный капитал

С 2010 года НП МГУ начал сотрудничать с рядом фондов Российской венчурной компании (РВК): Фондом посевных инвестиций, Фондом биофармацевтических инвестиций и Фондом инфраструктурных инвестиций. Не исключается появление на площадке Научного парка и других структур РВК. Появление венчурных фондов на площадке НП МГУ в какой-то степени отражает попытки создания «экосистемы венчурных компаний посевного цикла». По словам Я.В. Рязанцева, топ-менеджера РВК, «задача таких фондов – максимально сканировать наиболее привлекательные инновационные проекты применительно к МГУ и его Научному парку». Пока идет процесс «притирки» между НП МГУ и структурами РВК, стороны хотят выявить общие точки соприкосновения и совпадения интересов своего развития. Во всяком случае, фирмы Научного парка достаточно сдержанно относятся к возможности реализации собственных инновационных проектов через фонды РВК, условия которых недостаточно комфортные. В какой-то степени произошла переоценка роли и значения венчурных фондов и капиталистов, венчурного инвестирования в инновационном развитии. Возможно, по словам генерального директора РВК И.Р. Агамирзяна, «нам еще только предстоит научиться пользоваться этим инструментом» [4].

НП МГУ в настоящее время привлекает многих своей атмосферой поиска, предпринимательства в науке, определенным комфортом для создаваемых стартапов, малых инновационных предприятий и наукоемких фирм. Две с половиной тысячи сотрудников, ежедневно вращающихся в НП МГУ и в Университете, представляют уже другую категорию исследователей, предпринимателей, менеджеров.

В этой связи уместно привести мнение Агамирзяна, что «венчурный капитал – необходимое, но далеко не достаточное условие инновационного развития, ... это только инструмент, нужный для развития определенного типа компаний на определенном этапе их роста. Центром разви-

тия, необходимым условием инновационного прорыва является технологическое предпринимательство, наличие класса креативных и внутренне свободных людей, обладающих видением будущего и не боящихся рисковать и делать ошибки, – потому что научиться можно только на своих собственных ошибках» [5].

В последнее время возник ряд публикаций по заказу Российской венчурной компании в части формирования методологических подходов к инновационной деятельности, описанию основных элементов инновационной инфраструктуры, включая механизм создания и развития НТП [4, 5].

НП МГУ и развитие прилегающих территорий

Именно дух новаторства, присущий атмосфере НП МГУ, явился побудительным мотивом для развития инновационных процессов на прилегающих к НП территориях МГУ. Так, например, в непосредственной близости от Научного парка на базе вивария и оранжерейного корпуса Биофака МГУ создается инновационный инкубатор. Аналогичные процессы развиваются на факультете почвоведения МГУ.

С учетом новых задач, стоящих перед факультетом почвоведения МГУ, одним из перспективных направлений в его деятельности является создание на его основе экотехнопарка МГУ как сферы обитания малых инновационных предприятий. Территориальное соседство с НП МГУ органично дополнит имидж Университета в данной области, позволит обустроить и развить участок территории, закрепленный за факультетом почвоведения МГУ. В то же время принципиальным отличием экотехнопарка от НП МГУ будет усиление технологической направленности его деятельности в области агротехнологии, биотехнологии, средств защиты и повышения плодородия почв. Концепция создания экотехнопарка будет существенно отличаться от концепции создания НП МГУ:

- вначале будет создан ряд малых инновационных предприятий (МИП), ориентированных на результаты интеллектуальной деятельности факультета почвоведения. При этом создаваемые МИПы в максимальной степени будут соответствовать понятиям «start-up» и ориентироваться на механизмы по их поддержке (программы Фонд содействия, средства заинтересованных инвесторов, фонды РВК);

- создаваемые МИПы с учетом предоставляемых Правительством РФ льгот и прав будут обладать большими возможностями по созданию лабораторий и опытно-экспериментальных участков (производств) для отработки и внедрения разрабатываемых технологий;

- приборная и экспериментальная база

МИПов придаст создаваемому на их основе экотехнопарку определенную технологическую направленность, позволит лучше связать результаты НИОКР с конкретными возможностями предприятий и ускорить их внедрение, производство и сбыт;

- создание и развитие МИПов органично перерастет в стадию формирования среды их обитания: создание экотехнопарка.

В начале 2012 года уже создано малое инновационное предприятие «Экотерра МГУ» с привлечением исследователей факультета почвоведения МГУ. Например, разработка препаратов в рамках указанного МИП ориентирована на повышение урожайности сельскохозяйственных культур и по своей эффективности превосходит имеющиеся аналоги в 1.5–2 раза, давая прибавку в урожайности от 30 до 50%. Эта уникальная разработка представляет практический интерес для отечественных и зарубежных крупных агрофирм и готова к практическому внедрению. По сути, создан новый класс стимуляторов роста растений.

9. Научно-технологический парк МИТХТ им. М.В. Ломоносова. Стадия создания

Следует отметить, что в условиях разворота государства в сторону повышения статуса и роли технологических вузов – основы для обучения и подготовки инженерно-технических кадров страны, придание научным паркам технологической составляющей является чрезвычайно актуальным.

С учетом опыта создания и деятельности Научного парка МГУ рассмотрим вопрос о создании инфраструктуры, обладающей возможностью лабораторных исследований, опытно-экспериментальных участков, отработкой новых промышленных технологий и образцов создаваемого оборудования на базе одного из московских вузов – Московского государственного университета тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова (МИТХТ). Часто МИТХТ называют «вторым» МГУ. Тем любопытнее провести некоторые параллели в перспективах развития инновационной инфраструктуры «первого», большого МГУ (которые мы достаточно подробно рассмотрели) и «второго» МГУ – МИТХТ.

Следует отметить, что у МИТХТ – небольшого профильного вуза – патентная активность в расчете на одного сотрудника в несколько раз выше, чем у МГУ [6].

В настоящее время прорабатывается вопрос о строительстве по принципу государственно-частного партнерства многофункционального комплекса (МФК) под цели и задачи научно-технического и образовательного обмена. Будет создана инновационная инфраструктура, включающая офисные помещения, конференц-залы,

постоянно действующий выставочный комплекс, исследовательские и сертификационные лаборатории, небольшую современную гостиницу, подземные парковки, АТС, современные средства связи – все условия для работы наукоемких фирм и малых инновационных предприятий, созданных с участием МИТХТ. С участием Инновационно-технологического центра МИТХТ (ИТЦ МИТХТ) предполагается строительство нескольких лабораторно-исследовательских и технологических корпусов, которые наряду с МФК органически войдут в формируемый университетский кампус на Юго-Западе Москвы и создадут основу для будущего научно-технологического парка МИТХТ. Формируемый вокруг технологического университета парк создаст благоприятную среду обитания для инновационных фирм и предприятий, студентов, аспирантов и преподавателей МИТХТ, мечтающих открыть или создать свое дело с учетом имеющихся знаний, опыта и ноу-хау рядом со своим местом учебы и работы.

НТП МИТХТ будет дополнять возможности кафедр, факультетов МИТХТ, ориентированных на зеленую химию, биотехнологию, фармацевтику, малотоннажные химию и производства, полимеры и современные конструкционные материалы. В НТП будут проходить различные семинары, конференции в рамках научно-технического сотрудничества и получаемых научных грантов. Уже сейчас в МИТХТ существует острая потребность в маркетинговых услугах, бухгалтерии, разработке ТЭО под имеющиеся проекты, подготовке договоров и контрактов на прикладные НИОКР. НТП поможет восполнить этот пробел.

Чем будет примечателен научно-технологический парк МИТХТ? Прежде всего, своей технологической направленностью, ориентацией на конкретные отрасли национальной экономики, инженерно-технологической составляющей. Уже сейчас в МИТХТ имеются потенциальные возможности создания постоянно действующей научно-технической выставки действующих установок и приборов, созданных и разработанных для реализации различных химико-технологических процессов. Создание такой выставки позволит не только демонстрировать практические разработки МИТХТ, но и создавать условия для наглядной агитации инновационной деятельности, рекламы готовых к внедрению и продаже технологий. Несомненно, в будущем НТП МИТХТ внесет свое своеобразие в показатели и характеристики уже действующих научно-технологических парков и комплексов России.

В настоящее время в МИТХТ созданы и функционируют ИТЦ МИТХТ, а также четыре МИПа. В стадии формирования находится еще два МИПа, один из которых – Инновационно-

образовательный центр по естествознанию, целью которого будет являться разработка и внедрение оригинальных современных микролабораторий по химии, физике, биологии, естествознанию с мультимедийным методическим обеспечением для естественнонаучных дисциплин в общеобразовательных школах, включая возможности дистанционного и надомного обучения. Создаваемые МИПы активно привлекают в качестве разработчиков, исследователей студентов, аспирантов и преподавателей МИТХТ, что создает дополнительные рабочие места и формирует практические навыки работы в конкретных отраслях экономики. Взаимное использование результатов исследований и обмен информацией МИПов может вызывать синергический эффект, приводящий к созданию совершенно новых продуктов (например, использование ПНЖК в составе льняного масла тонкой очистки при разработке рецептуры дезинфектантов).

Активная работа МИТХТ по формированию инновационной инфраструктуры наглядно подтверждает право самостоятельного существования небольших технологических университетов, демонстрирует их стремление найти свое место в структуре отраслевой экономики России наряду с крупными вузами.

Важным сходством между МИТХТ и МГУ (применительно к его Химическому факультету) является активизация деятельности двух университетов в формировании кластера «зеленая химия». Представляется, что развитие исследований в данной области придаст инновационному движению университетов большую технологическую направленность, максимальную ориентацию на конкретные нужды экономики, существенно сократит цикл от НИОКР до внедрения технологий в производство и реализацию конечной продукции на рынке.

10. Зеленая химия как перспективное направление развития научно-технологических парков МГУ и МИТХТ

В МГУ зеленая химия имеет мощную базу и поддержку в лице академика В.В. Лунина, декана Химического факультета, и самого факультета. Достаточно сказать, что вторая международная конференция сторонников зеленой химии успешно прошла в сентябре 2008 года на базе Химфака МГУ. Интересные работы проводятся академиком М.П. Кирпичниковым в области биоинженерии.

В МИТХТ зеленая химия консолидируется в практической реализации двух направлений под научным руководством профессора В.Ф. Третьякова:

- применение возобновляемых ресурсов растительного происхождения (не нефти) в химических процессах;

- будущие экологически безопасные «зеленые» источники энергии.

Следует отметить, что многие компании и крупные исследовательские центры России в рамках реализации указанных направлений рассматривают МИТХТ как перспективного партнера с возможностью проведения НИОКР, создания технологий и технологической оснастки и подготовки специалистов соответствующего профиля.

Инновационные исследования МИТХТ направлены на создание технологий в области биотоплива из возобновляемой растительной массы; непищевой биомассы из микроводорослей – с участием Ассоциации «АСПЕКТ».

Чрезвычайно перспективным представляется активное использование лубяных культур (льна и масличной конопли – традиционных российских культур) в качестве альтернативного сырья хлопку. Разрабатываемая с участием МИТХТ пилотная технологическая линия предусматривает комплексную (безотходную) переработку стебля и семени льна (конопли). Внедрение указанной технологии может привести к принципиальному технологическому переоснащению ряда льнокомбинатов и пеньковых фабрик [7].

Наряду с переработкой растительной массы для зеленой химии чрезвычайно актуальной является проблема комплексной утилизации отходов растительного происхождения. Например, для стран, сеющих и производящих рис, глобальной проблемой является утилизация рисовой шелухи. Рисовая шелуха содержит до 20% кремнезема. В России, в Институте химии Дальневосточного отделения РАН разработана технология выделения кремнезема из рисовой шелухи (для фармацевтики), а в качестве побочных продуктов – получение ксилита для диабетиков и рисового масла. Практически безотходная технология. В этом же направлении работает ООО «Микроэлемент» (г. Краснодар, Россия), немецкая компания Evonik – производитель высококачественного микрокремнезема под торговой маркой AEROSIL.

При доработке указанной технологии возможно получение поликристаллического кремния. В этом направлении в России проводились исследования ВНИИ химической технологии Минатома, однако далее наработки нескольких экспериментальных килограммов дело не пошло. В то же время компания Thermal Technology (США) путем соединения процесса карботермического восстановления с технологией пиролиза биомассы создала технологию переработки рисовой шелухи в кремний солнечного качества, являющегося основным материалом для солнечной энергетики. Пожалуй, сейчас это – самое впечатляющее инновационное достижение в решении проблем утилизации рисовой шелухи.

В итоге предложено несколько подходов по переработке рисовой шелухи с ее практически полной утилизацией. Указанной технологией затронуты фармацевтика и медицина, биология, строительство, химико-металлургический комплекс, новые материалы, производство электроэнергии, солнечная энергетика.

Дальнейшие исследования в данном направлении могут быть продолжены исследователями МГУ и МИТХТ в кооперации с другими вузами и НИИ.

11. Научно-технологические парки и малые инновационные предприятия

Как уже отмечалось, в вузах начался процесс по созданию и развитию малых инновационных предприятий (МИПов). В какой-то степени вначале этот процесс носил характер «компанийщины», МИПы создавались для улучшения отчетности вузов, «на всякий случай» в расчете на возможное централизованное финансирование. На самом деле не все так однозначно.

В настоящее время одним из источников привлечения средств в вузах является поиск сотрудниками кафедр потенциальных заказчиков на проведение различных НИОКР, участие в проводимых тендерах и конкурсах различных фондов, министерств, ведомств и организаций. Заключение договоров осуществляется через НИЧ вуза, структура использования договорных денег следующая: 20% – накладные расходы вуза, 80% – заработная плата с начислениями (до 34.2%), приобретение расходных материалов. Закупка приборов или обновление приборной базы вуза по заключенным через НИЧ договорам практически не осуществляется, равно как и текущий ремонт лабораторных помещений.

Существует негласное требование кафедр и НИЧ к сотрудникам вуза о заключении договоров на максимальную сумму с тем, чтобы не возиться с «мелочевкой». Крупные договоры (заказы) выставляют НИЧ и кафедры на заседаниях Ученого совета вуза в более привлекательном свете. Тем не менее, структура распределения договорных средств одинакова для всех договоров, что для «мелочевки» крайне накладно, а иногда просто невыгодно.

Если исполнение договора требует участия как минимум двух кафедр, нередко возникает спор: за какой кафедрой будет числиться для «галочки» договор. Часто итогом спора является неподписание заказчиком договора с вузом вообще.

Система авансовых, промежуточных и завершающих платежей заказчиками по заключенным договорам вынуждена подстраиваться под требования федерального казначейства, где

находятся счета вуза, включая проблемы завершения финансового года, переходящих остатков по невыполненной части договоров, ожидания открытия операций в новом финансовом году. Это создает определенные неудобства в осуществлении расчетов и соответствующего контроля за ними.

В ходе исполнения договоров возникает потребность в дополнительном финансировании, закупках, продажах готовых образцов или опытной партии созданной продукции, что невозможно в соответствии с договорами, заключаемыми через НИЧ. То есть текущая деятельность по исполнению договоров требует оперативного финансового и бухгалтерского обеспечения, которое не в состоянии (по объективным причинам) обеспечить НИЧ и бухгалтерия вуза.

Система набора договоров через НИЧ в итоге не работает на формирование:

- а) критической массы НИОКР определенной направленности, результаты которых должны оформляться патентами или «ноу-хау»;
- б) приборно-исследовательской базы, ядра специалистов по определенным направлениям;
- в) сети постоянных заказчиков и клиентов – всем тем, чем в итоге должна обраться кафедра современного вуза.

Заключение договоров носит спорадический характер и фактически отдано на откуп сотрудникам, которым иногда важно для отчетности принести любой договор, не утруждая себя заглянуть чуть на перспективу.

На преодоление этой ситуации были направлены шаги государства по созданию и деятельности малых инновационных предприятий с участием вузов. Однако пока действенных экономических рычагов, материальных льгот и стимулов для участников МИП вузы не увидели.

Прежде всего, доля вуза в соответствии с определенным порядком должна составлять не менее 33.4% в уставном фонде создаваемого МИПа. Для сравнения, в том же Стэнфорде – структурообразующем университете Кремниевой долины определен порядок, при котором университетская доля составляет 3–5% от акций создаваемого стартапа на момент создания [5]. В Колумбийском университете – от 5 до 15% [8].

НИЧи ряда вузов подошли к процессу создания МИПов формально. Создание МИПов напоминало план по продразверстке. Не принимались во внимание принцип совместимости команды проекта, ее изначальная ориентация на успех, наличие квалифицированных менеджеров. А ведь инновационный процесс нельзя запустить в приказном порядке. Как показывает выборочная статистика, по состоянию на конец июля 2011 года вузами было создано 1048 МИПов, из которых реально начали функционировать не более трети [6].

12 августа 2011 года принято Постановление Правительства РФ № 677, предусматривающее льготный режим аренды для МИПов: 1-й год – 40%, 2-й год – 60%, 3-й год – 80%, 4-й год и далее – 100% ставки арендных платежей применительно к месторасположению вуза. В части налога на прибыль снижение не предполагается.

Следует отметить, что еще в 80-е годы прошлого столетия в КНР на Пекинской электронной улице (подобие научно-технологической внедренческой зоны) для ассоциированных членов-участников предусматривалось в качестве экономического стимула снижение налога на прибыль с выходом на 100-процентное налогообложение в течение 5 лет с момента регистрации в указанной зоне. Этот опыт пытались внедрить в рамках проводимых экономических экспериментов с участием ГКНТ СССР, но не получилось.

Минобрнауки поручено вести Реестр МИПов, которым будет предоставлено право заключения договоров аренды на льготных условиях и для которых будет снижен объем страховых платежей до 14%, но при условии перехода на УСН. В то же время такой избирательный подход Минфина не дает части МИПов, выбравших обычную систему налогообложения (так как не все готовы иметь дело с фирмами на «упрощенке» из-за отсутствия НДС), воспользоваться указанной льготой по страховым отчислениям.

На наш взгляд, более кардинальным было бы решение освободить МИПы вузов от налогов на срок до 5 лет с правом соответствующих федеральных органов управления и контроля приостанавливать налоговые каникулы в отношении малых инновационных предприятий, не соответствующих в своей деятельности заявленным при их создании критериям.

Создаваемые МИПы заинтересованы прежде всего в ведущих вузах, обладающих репутацией в научном мире, а также способных обеспечить работу МИПов квалифицированными кадрами, включая студентов и аспирантов, привлекаемых для работы на договорных условиях. МИП заинтересовано также получить от вузов юридический адрес и заключить (с учетом готовящихся поправок в законодательство) договор аренды на льготных условиях, включая обеспечение телефонии и условий отправки и получения корреспонденции.

В свою очередь, вуз, приняв участие в создании МИП, получает возможность:

- пропорционально своей доле участвовать в будущих прибылях предприятия;
- с учетом заключенного договора аренды получать устойчивые арендные платежи;
- вовлечь в хозяйственный оборот пустующие площади, которые будут обустроены МИП

и соответствующим образом оснащены;

- осуществить модернизацию основных фондов и приборной базы без привлечения дополнительных бюджетных ассигнований со стороны вуза;

- создать условия для части студентов, аспирантов и сотрудников вуза для дополнительного заработка по профилю своей деятельности в рамках договоров совместительства с МИП на создаваемых новых рабочих местах;

- сформировать устойчивую систему заключения с кафедрами вуза договорных работ по тематике, представляющей практический интерес для МИП. Такой положительный опыт уже имеется у фирм, расположенных в НП МГУ.

МИП возьмет на себя все вопросы, связанные с реализацией заключаемых договоров на выполнение НИОКР: вопросы заработной платы, закупку расходных материалов, приобретение приборов, ремонт арендуемых помещений, сбыт и продажу готовой продукции, патентование и сертификацию полученных результатов. Созданный МИП с учетом хозяйственной самостоятельности сумеет более быстро накопить научно-исследовательский потенциал по определенным направлениям с учетом опыта продвижения продукции на рынки сбыта и проводимой коммерческой работой.

Таким образом, вуз опосредованно расширит круг потенциальных партнеров и договорных отношений вуза в соответствии с быстро меняющимися запросами современных рынков сбыта направлениями деятельности МИП.

С учетом статуса МИП интересно их участие в программе «Старт» Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере: МИП, созданный с участием вуза и заинтересованного инвестора, может рассматриваться как компания «start-up» с возможностью соответствующего финансирования в течение 3-х лет. Привлекаемый инвестор в этом случае должен обеспечить в соответствии с условиями программы «Старт» паритетное финансирование.

В результате вуз получит не просто МИПы, а компании «start-up», обеспеченные финансированием со стороны заинтересованных инвесторов и Фонда содействия. КПД такого механизма гораздо выше, чем традиционные договора через НИЧ. В то же время создание МИПов не является альтернативой сложившейся практике заключения договоров через НИЧ. Оно более последовательно и логично в рамках долгосрочной стратегии развития вуза.

Создаваемые МИПы – это потенциальные участники научно-технологических парков как наиболее комфортной среды обитания на стартовом периоде их деятельности. В той же Кремниевой долине тысячи стартапов находят место для начала своего пути в бизнесе. Поэ-

тому для вуза, уже имеющего научно-технологический парк, МИПы являются хорошим материалом для пополнения и ротации находящихся в парке наукоемких фирм. Для вуза, который не располагает научно-технологическим парком, процесс создания МИПов является одной из важнейших предпосылок создания такого парка или инновационного инкубатора. В какой-то степени часть площадей вуза, сдаваемая МИПам в аренду, с учетом их ротации становится зоной обитания МИПов, своеобразным научно-технологическим парком без создания юридического лица.

Наконец, создаваемые МИПы (как стартапы) – это один из потенциальных объектов финансирования со стороны венчурных фондов и капиталистов под долю или часть акций создаваемого предприятия. «У стартапа нет прошлого, нет истории, нет ресурсов – есть только несколько предпринимателей, поставивших все на успех своей новой компании. Термин «венчурный капитал» говорит сам за себя: это финансирование некоего приключения. В случае успеха участники получают колоссальную прибыль. Начальный риск достаточно велик, и инвесторы надеются, что в случае удачи он оправдается с лихвой. Это и отличает такую форму финансирования от банковского займа, где возврат на вложенные средства гораздо ниже, но и риск несравнимо меньше» [5].

12. Научно-технологические парки, малые инновационные предприятия и коммерческие банки

Попытки увязать или перепрофилировать возможности банковской системы к проблемам научно-технического прогресса, инновационного развития страны начали предприниматься специализированными банками СССР в конце 1980-х годов и увенчались созданием целой сети так называемых инновационных коммерческих банков (Ленинградский инновационный банк, Московский акционерный инновационный банк, Инкомбанк и др.). Однако дальше присутствия определения «инновационный» в названии банков реорганизация банковской системы не пошла. Механизм кредитования НИОКР практически не был запущен, специализированные и коммерческие банки не хотели рисковать средствами клиентов и собственными ресурсами при рассмотрении возможности финансирования науки. Достаточно сказать, что НП МГУ за всю историю своего развития так и не сумел воспользоваться кредитами коммерческих банков ввиду жестких условий предоставления. Даже реконструкция зданий НП МГУ рассматривается через призму финансовых возможностей учредителей и части полученной чистой прибыли НП. Что касается

бизнес-инкубатора, создаваемого на базе Биофака МГУ, то речь идет о централизованном финансировании.

Рассматривая кредитную заявку инновационного предприятия (как правило, без должного обеспечения, а также с высокой долей риска неудачи), коммерческий банк автоматически в соответствии с предписаниями, инструкциями и нормативами ЦБР обязан был сформировать в 100% объеме и направить в ФОР средства под потенциальный невозврат. Естественно, банки не хотели, прежде всего, рисковать, а во-вторых, уменьшать средства на своем корсчете путем резервирования в ФОР. В этой ситуации государство должно было разделить риски с банками, если оно действительно было заинтересовано в кредитовании инновационной деятельности. Жесткая детализация банковских нормативов и контроль за их соблюдением со стороны Центрального банка России окончательно подавили попытки некоторых банков включить в свой портфель кредитования перспективные инновационные разработки.

Государство пыталось компенсировать недостатки и неспособность банковской системы к поддержке инноваций, реализуемых в основном через малые наукоемкие фирмы, путем создания инновационных фондов (Инновационный фонд при ГКНТ СССР, Компания рискованных инвестиций, Фонд содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере и др.). Однако это не привело к созданию целостной системы финансовой поддержки малого бизнеса, осуществляющего научно-техническую, инновационную деятельность. В последние два года с учетом зарубежного опыта (в основном, американского) стали активно формироваться и развиваться венчурные фонды, компании и институты развития (Российская венчурная компания и ее фонды, Фонд Сколково, венчурные «ангелы»), ориентированные на перспективные научные исследования и разработки с долей риска.

Название венчурных фондов (например, Фонд посевных инвестиций РВК: посев в виде инвестиций в инновационные проекты предполагает риск неудач, отсюда – не все посеянное может взойти) остается только декларацией. Система отбора проектов по предложенным показателям, а также условия привлечения частного инвестора (как правило, в статусе венчурного партнера) достаточно жесткая и практически исключает риски для Фонда. Критерии отбора проектов не совсем понятны, многие очевидно выгодные для национальной экономики с экономической и стратегической точки зрения проекты венчурными фондами не принимаются. Возможно, дело в отсутствии у менеджеров венчурных фондов производствен-

ного опыта, делового чутья, знания людей. А ведь «...венчурный инвестор ищет решение проблемы, устранение которой способно принести много денег. Венчурный капиталист практически не инвестирует в идею или в технологию. Он инвестирует в людей, способных реализовать эту идею или технологию» [5]. Чаще всего менеджеры фондов ссылаются на неудовлетворительные сводные интегральные показатели проекта, на общеизвестность предлагаемой к решению через фонд научно-технической проблемы, отсутствие инновационной составляющей. В этой связи хотелось бы отметить со ссылкой на того же Эрве Лебре, что «у инвесторов помимо удач бывают и промахи. Промах – это проект, которому отказали в инвестициях, а он стал чрезвычайно успешным. Это лишний раз подтверждает тот факт, что рационального анализа инвестиционных возможностей проекта недостаточно» [5]. Многие венчурные фонды, копируя опыт Кремниевой долины, ориентированы на «мягкие» технологии, не учитывая особенностей отраслевого развития России, не пытаются обременять себя конкретными проблемами технологического перевооружения предприятий. А ведь реализация инновационного проекта связана иногда и с капиталовложениями в площадку. Отсюда некая искусственность использования данного финансового инструмента в национальной экономике. Если вкратце оценить деятельность венчурных фондов в России, то она носит скорее клубный характер и больше напоминает попытки создания некой привилегированной биржи с игроками. Например, оценивая тот же проект Сколково, на который ориентировано большинство венчурных фондов в России, профессор Массачусетского технологического института Лорен Грэм отмечает, что «закрытый город противоречит идее открытой, технологически активной экономики» [9].

Наряду с развитием венчурного финансирования в условиях финансового кризиса наблюдается тенденция снижения рядом коммерческих банков объемов кредитования под залог товара в обороте и поиск новых форм обеспечения. Возможно, мы говорим о попытках кредитования под залог интеллектуальной собственности совместно со страховыми компаниями. Идет выработка критериев оценки предлагаемых к кредитованию через банк инновационных проектов, причем одним из основных критериев является наличие команды проекта, способной реализовать его в кратчайшие сроки с максимальной отдачей. Как отмечает Элизабет Антеби, «меня гораздо больше восхищают люди, способные реализовать идею, чем те, кому она впервые пришла в голову. Мечтатели не становятся богачами» [5]. Надо бы добавить еще наличие определенной среды и времени

реализации идеи.

Например, идея создания поисковой информационной системы применительно к нормативно-правовой и законодательной базе начала активно прорабатываться во ВНИИЭПРАНТ ГКНТ СССР еще в 1980-е годы. Но не было соответствующих ЭВМ, автоматизированных систем ввода и считывания информации, а самое главное – соответствующей среды для мотивированной работы разработчиков. В результате такая система «выстрелила» в США, в Кремниевой долине в 1997 году в рамках стартапа Пейджа и Грина, стремительно переросшего в Google.

Для многих малых и средних предприятий в условиях стагнации именно инновации явились реальной возможностью подняться при соответствующей финансовой поддержке. К сожалению, государство своевременно не отреагировало на формирование такой тенденции в виде предоставления финансовых и страховых льгот, а также создания более доступной системы кредитования со стороны коммерческих банков России.

Следует отметить, что 70% малых инновационных предприятий (МИП) создано в сфере высшей школы. Принятие Федерального закона от 02.08.2009 г. № 217-ФЗ «О внесении изменений в отдельные законодательные акты Российской Федерации по вопросам создания бюджетными научными и образовательными учреждениями хозяйственных обществ в целях практического применения (внедрения) результатов интеллектуальной деятельности», других законодательных актов активизировало и в значительной степени расширило нормативно-правовую базу для предоставления МИПам определенных льгот по отчислению в фонды обязательного страхования, а также возможности льготной аренды необходимых площадей, основных фондов и оборудования вузов. Логичным продолжением явилось бы принятие государством комплекса мер в банковской сфере, направленных на стимулирование инновационного процесса, хотя бы в части компенсации рисков при кредитовании инноваций и уменьшении отчислений в ФОР. Решение этого вопроса относится к компетенции Минобрнауки, Минфина, ФНС России, ЦБР, возможно путем принятия совместных решений указанных ведомств и кардинально изменила бы ситуацию по кредитованию инновационного процесса в лучшую сторону.

Но лед тронулся. Ряд коммерческих банков активно рассматривает новые формы кредитования малых наукоемких фирм и инновационных образований. Так, например, создание малых инновационных предприятий и экотех-

нопарка на базе факультета почвоведения МГУ предполагается осуществить под возможности учредителей, а также с привлечением банковских кредитов.

Заключение

Научно-технологические парки – это не панацея от всех трудностей инновационного развития России, а всего лишь элемент инновационной инфраструктуры, часть экономического механизма по ускорению внедрения новых идей, результатов НИОКР. В разных странах НТП называются по-разному: научные парки, технопарки, исследовательские парки, научно-технологические, индустриальные парки. Но суть у них одна: содействие интеграции науки и производства, сокращению пути от разработки до ее практического внедрения и реализации на рынке.

В деятельности научных парков России начали интегрироваться венчурные фонды и капиталисты. Коммерческие банки пытаются развивать новые подходы в кредитовании малых наукоемких фирм и инновационных образований.

В отличие от стартового периода создания и развития научных парков, когда ощущалась острая нехватка в наукоемких фирмах, современный этап паркового движения характеризуется процессом создания малых инновационных предприятий (МИП), созданных с участием вузов. В этой связи научные парки для МИПов – наиболее благоприятная и подготовленная среда обитания.

МИПы в качестве стартапов представляют определенный интерес для инвестирования со стороны венчурных фондов и капиталистов. Эти финансовые вложения могут создать мультипликационный эффект для развития научно-технологических парков как среды обитания МИПов.

Наряду с научными парками формируется тенденция по созданию научно-технологических парков, в большей степени ориентированных на отработку и внедрение промышленных технологий, приборов, оборудования, технологической оснастки, создание малотоннажных установок и производств. Большой вес и значение в создании НТП приобретают технологические университеты, такие как МИТХТ, и связанные с ними предприятия и производственные объединения, опытно-экспериментальные производства, располагающие многофункциональным и быстро перенастраиваемым парком оборудования. НТП являются алгоритмом по преобразованию ряда традиционно тяжелых промышленных зон в современные технологические инфраструктуры с применением передовых технологий и технических решений.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Дюкарев В.А. Венчурный капитал и инновации. – М.: ЦИСН, 1999. 128 с.
2. WAINOVA ATLAS of INNOVATIONS: Science/technology/research parks and business incubators in the world. – Barselona: WAINOVA, 2009. 572 p.
3. Санто Б. Инновация как средство экономического развития. / Пер. с венг. – М.: Прогресс, 1990. 296 с.
4. Инновации: ключ на старт. Экосистема венчурных компаний посевого цикла: состояние и перспективы / ООО «Наутех». Коллектив авторов. – М.: ИД Компьютерра. Бизнес-журнал. 2010. 288 с.
5. Лебре Эрве. Стартапы. Чему мы еще можем поучиться у Кремниевой долины / Пер. с англ. М.А. Адамян, А.А. Данишевская, Н.С. Брагина. – М.: ИД «Корпоративные издания», 2010. По заказу ОАО «Российская венчурная компания». 216 с.
6. Колесников А.Н. Треть малых предприятий при вузах существует лишь на бумаге. STRF: Интернет-СМИ. 02.08.2011 г.
7. Дюкарев В.А., Кочаров С.А., Ходырев В.И. Зеленая химия: применение возобновляемых ресурсов в химических процессах (проектный подход) // Вестник МИТХТ. 2012. Т. 7. № 3. С. 77–88.
8. Бабкина Е.В., Сергеев В.А. Тройная спираль инновационного развития: опыт США и Европы, возможности для России // Инновации. 2011. № 12 (158). С. 68–78.
9. Venture business news. Вестник инноваций и венчурного бизнеса. 2011. № 3 (12).

СОЦИО-ЭКОЛОГО-ЭКОНОМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ВЫБОРА ТЕХНОЛОГИЙ ВОДОПОДГОТОВКИ ДЛЯ ПРЕДПРИЯТИЙ АПК РЕСПУБЛИКИ КАЛМЫКИЯ

Г.А. Самбурский, доцент, *А.Г. Кадаева, научный сотрудник

кафедра Эколого-экономического анализа технологий МИТХТ им. М.В. Ломоносова

*Южный научный центр РАН, г. Элиста

e-mail: gesamb@yandex.ru

Показаны возможные аспекты развития АПК республики Калмыкия во взаимосвязи с дефицитом воды в регионе. Рассмотрена принципиальная схема локальной установки водоочистки, показаны экономические, экологические и технологические преимущества.

Possible aspects of development of livestock business of the Republic of Kalmykia in interrelation with deficiency of water in the region are shown. A schematic diagram of local installation of water purification is considered. Economic, ecological and technological advantages are shown.

Ключевые слова: водоочистка, ультрафильтрация, обратный осмос, эколого-экономическая эффективность.

Key words: water purification, ultra filtration, reverse osmosis, ecological and economic efficiency.

Республика Калмыкия является одним из самых засушливых регионов Российской Федерации. Годовое количество осадков здесь колеблется от 210 до 340 мм, а испарение с водной поверхности составляет 1000–1100 мм. В связи с чем, вопрос обеспечения водными ресурсами является жизненно важным. Ежегодная потребность в воде составляет в среднем от 600 до 800 млн. м³, из них лишь 50 млн. м³ поступает из собственных водоисточников. Характеристика

рек республики приведена в табл. 1.

Основным источником питания малых рек являются талые воды, дождевое питание их незначительно. Практически весь поверхностный сток, формируемый в республике, остается на ее территории. Основная доля стока аккумулируется в прудах и водохранилищах, где теряется на испарение и фильтрацию. Вода рек и озер республики сильно минерализована [1].

Таблица 1. Количество и протяженность рек на территории Республики Калмыкия

Градация рек, водотоков	Длина рек, км	Число единиц	%	Суммарная длина рек, км	%
Мельчайшие	<10	2	1.4	18.8	0.4
Самые малые	10–25	87	63.5	1390.4	34.7
Малые	26–100	41	29.9	2078.4	51.7
Средние	101–500	4	2.9	202.4	5.0
Большие	>500	3	2.3	318.0	8.1
Всего:		137	100	4007.9	100

В Калмыкии питьевую воду и техническую воду получают из 956 скважин, 2017 колодцев и 334 искусственных водоемов; 40% населения постоянно испытывают острейший ее дефицит. Среднесуточный уровень потребления воды на одного городского жителя в два раза, а сельского – от 3 до 10 раз ниже среднероссийских показателей, причем в Яшкульском, Приютненском, Черноземельском районах составляет всего 7–10 литров. Из 246 населенных пунктов Калмыкии только 56 (23%) снабжаются водопроводной водой, остальные вынуждены использовать для хозяйственно-питьевых нужд воду, доставляемую автотранспортом.

Ежегодно среднее удельное водопотребление на хозяйственно-питьевые нужды по республике составляет до 70 л/сутки (в то время как в Российской Федерации по 275 л/сутки), т.е. в 4 раза ниже среднероссийского уровня. Особенно низкое водопотребление в сельской местности, которое в сельских муниципальных

образованиях достигает 25 л/сутки, что также в несколько раз ниже среднероссийского уровня. Усредненный показатель водопотребления на одного человека в сутки в несколько раз ниже расчетной нормы, вследствие незначительных запасов водных ресурсов в республике в целом.

Покрытие дефицита водных ресурсов Калмыкии из внешних источников производится с помощью пяти обводнительно-оросительных систем, строительство и эксплуатация которых способствовала в свое время решению ряда экономических и социальных задач на территории республики. В этом плане наиболее наглядно внедрение и использование орошаемого земледелия в сельскохозяйственном производстве. На ранних стадиях развития мелиорации земель в республике основной задачей был прирост орошаемых площадей, а, в конечном счете, получение дополнительной продукции. С ростом орошаемых площадей и дополнительной сельскохозяйственной продукции, когда возрас-

тают и возможные ущербы природной среде, вопрос всеокупающего дополнительного чистого дохода не всегда кажется очевидным. В таких случаях возникает необходимость в учете других социальных факторов. В условиях Калмыкии освоение новых орошаемых земель было направлено не только на получение дополнительной сельскохозяйственной продукции, но и на обеспечение, улучшение условий быта сельского жителя, подъема производственной деятельности и жизненного уровня населения республики.

В настоящее время одним из основных направлений социально-экономической политики республики является развитие животноводства. В Республике Калмыкия насчитывается 496.9 тыс. голов крупного рогатого скота, основная доля которого представлена калмыцкой мясной породой, и свыше 2.2 млн. голов овец. Особенности калмыцкого скота, наличие об-

ширных пастбищных территорий позволяют широко использовать малозатратные технологии пастбищного животноводства, создавать условия для развития устойчивой системы мясного животноводства.

Программа развития мясного животноводства Республики Калмыкия на 2011–2020 годы разработана на основе Доктрины продовольственной безопасности Российской Федерации, утвержденной Указом Президента Российской Федерации от 30 января 2010 г. № 120, постановления Правительства Республики Калмыкия от 2 ноября 2007 г. № 395 «О Программе развития сельского хозяйства и регулирования рынков сельскохозяйственной продукции, сырья и продовольствия Республики Калмыкия на 2008–2012 годы». Ожидаемые показатели социально-экономической эффективности программы представлены в табл. 2 [2, 3].

Таблица 2. Показатели социально-экономической эффективности реализации программы развития мясного животноводства в Республике Калмыкия, млн. руб.

Показатели	Годы			2020 к 2011 гг.	
	2011	2015	2020	+/-	%
1. Объем производства мяса скота и птицы, тыс. тонн в живой массе	99.5	144.8	186.4	+86.9	190
2. поголовье скота и птицы, в том числе:	500.0	521.0	630.0	+130.0	126
- крупного рогатого скота, тыс. голов					
- овец, тыс. голов	2250	2730.0	3480.0	+1230	154
- лошадей, тыс. голов	25.0	30.0	40.0	+20	180
- свиней, тыс. голов	20.0	30.0	41.0	+21	205
- птицы, тыс. голов	502	1020	1500.0	+998	300
3. Валовой доход отрасли	5166	7878	11184	+6018	220
4. Чистая прибыль отрасли	774.9	1181.7	1677.6	+902.7	220
5. Дополнительные рабочие места, чел.		3249	9267	+9267	

Развитие животноводства для Калмыкии традиционно имело и имеет в настоящее время огромное значение. Мясное животноводство и калмыцкий скот – это важнейший социальный фактор, основа экономического благосостояния калмыцкого народа. В то же время животноводство имеет достаточно высокий удельный расход воды на единицу продукции (в среднем на 1 кг мяса необходимо до 5 м³ воды), что вызывает необходимость, в условиях нарастающего дефицита водных ресурсов, оптимизировать технологии водоподготовки. Данные, представленные в докладе об экологической ситуации в Калмыкии [4], показывают практическую трудность развития животноводства по причине дефицита воды. Более 80% проб питьевой воды в городах республики не отвечает нормативным требованиям по физико-химическим показателям, 30% – по микробиологическим. Питьевая вода г. Элисты и райцентров республики не соответствует современным гигиеническим нормативам по органолептическим показателям, содержанию фтора, неорганических веществ 1 и 2 класса опасности. Доведению основных параметров питьевой

воды до соответствия требованиям по основным показателям препятствуют техническая изношенность действующих систем водоснабжения и водоотведения, отсутствие необходимого комплекса очистных сооружений, обеззараживающих установок и, как следствие, недостаточная водоподготовка и устаревшие методы обработки воды.

Потенциальные эксплуатационные ресурсы разведанных подземных вод составляют не более 170 тыс. м³/сутки. Степень освоения разведанных запасов очень низкая. Практически во всех месторождениях наблюдается повышенная минерализация (от 1.6 до 10 г/л) и жесткость воды (от 10 до 12 мг-экв/л), часто вода не удовлетворяет требованиям по микробиологическому показателю и не может быть использована в пищевой промышленности. Сброс загрязненных сточных вод в Калмыкии составляет 86.3% от общего количества сточных вод, поступающих на территорию региона. Все источники поверхностных вод Калмыкии высокоминерализованы и химически загрязнены. Техногенными источниками загрязнения водных ресурсов республики являются прилегаю-

щие к Калмыкии предприятия топливно-энергетического, металлургического, химического и сельскохозяйственного комплексов Волгоградской, Астраханской областей и Ставропольского края. Наблюдается аккумуляция загрязняющих веществ через грунтовые воды по всей территории республики. Качество воды в источниках не позволяет использовать ее для питья без предварительной очистки по специальным технологиям, что в данный момент обеспечить невозможно в силу отсутствия необходимого комплекса очистных сооружений, обеззараживающих установок.

Проведенный анализ существующих технологий водоподготовки, а также данные по качеству вод, доступных в Калмыкии, позволяют сделать вывод о возможности применения локальных методов деминерализации воды имеющих водоисточников. Данный анализ был основан, главным образом, на изучении современных разработок по проектированию и эксплуатации локальных установок водоочистки для сельского хозяйства [5–7], а также на возможности модернизации существующих водоочистных систем [8, 9].

Локальные установки небольшой производительности позволяют существенно сократить расходы на строительство инженерных коммуникаций, а современный блочно-модульный принцип построения установок водоподготовки и водоочистки дает возможность варьировать производительность модулей. Предлагаемые нами технологические решения в целом основаны на интегрированных мембранных технологиях, позволяющих с требуемой степенью проводить очистку минерализованных вод. Также возможна организация практически бессточного водоснабжения и водоотведения, что в условиях формирующихся согласно ФЗ № 416 «О водоснабжении и водоотведении» требованиям чрезвычайно актуально. Обобщенная схема водоочистных технологий представлена на рис. 1, где изображены основные типы источников (слабосоленые поверхностные или подземные воды, солоноватые воды среднего содержания и морская вода), потребители (промышленность, сельское хозяйство, муниципально-бытовое хозяйство) и технологии (фильтрация, обессоливание, биологическая очистка).

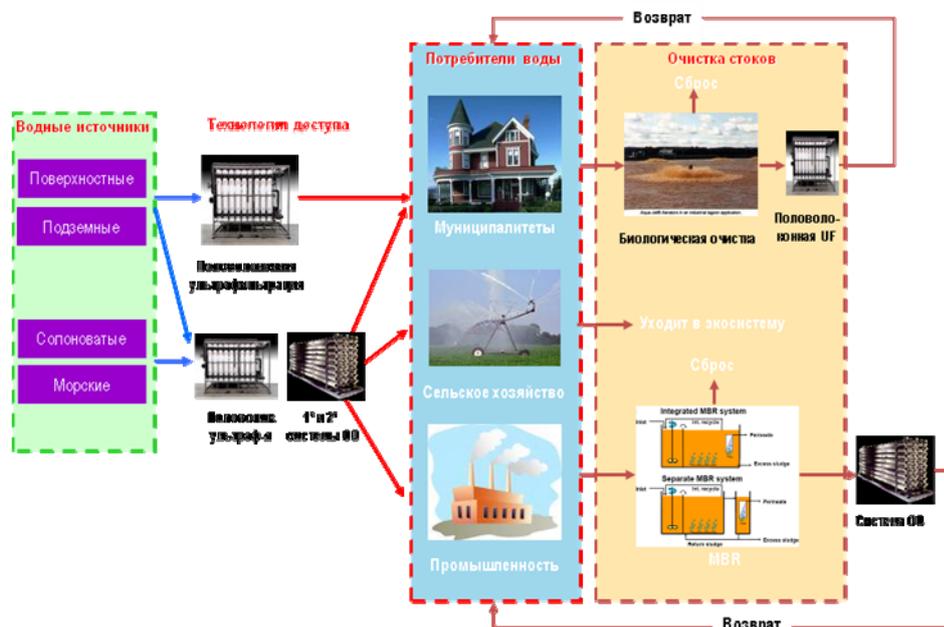


Рис. 1. Современные технологии подготовки воды.

Дополнительным и весьма значительным преимуществом мембранного разделения служит постоянство качества получаемой очищенной воды, отсутствие реагентного хозяйства и, соответственно, достаточно простая автоматизация процесса очистки.

Установка для подготовки глубоко деминерализованной воды (рис. 2) обеспечивает минимальный объем отходов и включает в себя узлы: предварительной механической очистки или микрофильтрации, ультрафильтрации, одно- или двухступенчатого обратного осмоса. Исходная вода последовательно проходит через

эти модули, обессоливается и подается потребителям. Для сокращения объема стоков могут быть установлены дополнительные узлы ультрафильтрации и обратного осмоса.

Для обеспечения длительной стабильной эксплуатации обратноосмотических и ультрафильтрационных установок необходимо, чтобы вода, поступающая на мембраны, соответствовала определенным нормам, устанавливающим предельное содержание в ней компонентов (загрязнений), способных нарушить нормальную работу мембранного элемента [10]. Эффективность различных методов предвари-

тельной очистки представлена в табл. 3. Как видно из рис. 2 и табл. 3, основной функцией установок ультрафильтрации является предварительная очистка воды перед подачей ее на установки обратного осмоса. Ультрафильтрация в большинстве случаев позволяет получить воду необходимого качества [7].

Для сокращения объема сточных вод, образующихся при очистке воды, стоки с установок ультрафильтрации и обратного осмоса могут подвергаться дополнительному концентрированию. Концентрат от установки ультрафильтрации, содержащий механические взвеси, органические и микробиологические загрязнения, поступает на специальный модуль ультрафильт-

рации УФ-С, где происходит концентрирование извлеченных загрязнений, которые выводятся в дренаж. Очищенная вода используется для обратной промывки модуля МФ. Концентрат солей от обратного осмоса первой ступени ОО-1 поступает в модуль сокращения объема стоков ОО-С. Он представляет собой специализированный модуль обратного осмоса, рассчитанный на работу с растворами солей средней концентрации при их дополнительном концентрировании. Полученный концентрат извлеченных солей выводится в дренаж. Очищенная вода возвращается на вход модуля обратного осмоса первой ступени и используется для обратной промывки модуля ультрафильтрации.

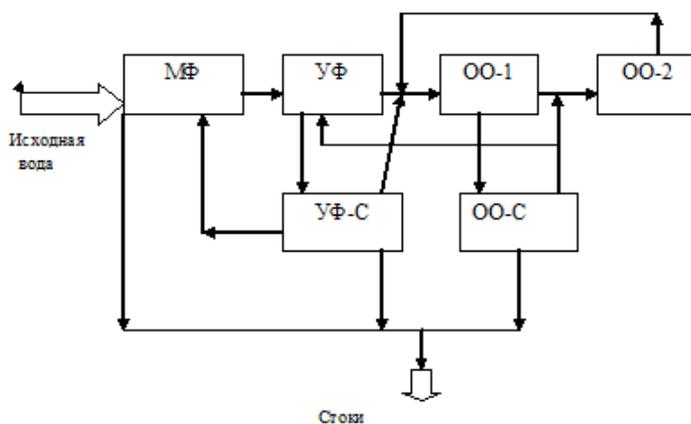


Рис. 2. Принципиальная схема комплексной мембранной установки для подготовки глубоко деминерализованной воды при минимальном объеме отходов: МФ – блок механической фильтрации; УФ – блок ультрафильтрации; ОО-1, ОО-2 – блоки обратного осмоса первой и второй ступени; УФ-С – блок концентрирования стоков блока ультрафильтрации; ОО-С – блок концентрирования стоков блоков обратного осмоса.

Использование ультрафильтрации для очистки воды перед установками деминерализации (обратным осмосом или ионным обменом) имеет значительные экономические, экологические и качественные преимущества перед механическими фильтрами, осветлительными установками, основанными на принципах коагуляции или реагентного осаждения, поскольку последние являются источником экологически вредных отходов – шламов – с нерациональным использованием водных и энергетических ресурсов. Качество фильтрата после установок ультрафильтрации по мутности, содержанию взвешенных веществ, железа, коллоидов и органики очень стабильно, практически не зависит от колебаний качества исходной воды и значительно (от 2 до 10 раз) превосходит качество воды, полученной при использовании классических осветлителей.

Использование установок обратного осмоса позволяет без использования реагентов снизить минерализацию воды в 30–50 раз. При этом сбрасываемые в окружающую среду стоки имеют солесодержание до 1 г/л, что соответствует экологическим нормам. Кроме этого, при использовании комплексных мембранных систем

минимизируется потребление реагентов в технологическом цикле и не образуются высокоминерализованные стоки, сброс которых ограничен. Исключаются затраты на нейтрализацию стоков. При этом количество концентратов мембранных установок может быть сокращено при использовании дополнительных модулей УФ-С и ОО-С. Использование комплекса мембранных установок позволяет сократить эксплуатационные затраты. В данном случае надо вести речь о меньшей материалоемкости, меньшей стоимости оборудования, строительства очистных сооружений и эксплуатации в рамках всего жизненного цикла. Так, себестоимость водоподготовки с использованием реагентной системы и осветлительных фильтров составляет не менее 2–2.5 руб./м³, а себестоимость подготовки воды на установке ультрафильтрации – до 1–1.5 руб./м³. Аналогично стоимость деминерализации одного кубометра воды с минерализацией 600 мг/л ионообменным методом составляет 14 руб./м³, а с последовательным использованием обратного осмоса – не более 5 руб./м³.

Современные технические решения, основанные, в первую очередь, на мембранных

методах водоподготовки, являются для потребителей альтернативой, позволяющей не только минимизировать эксплуатационные затраты на

водоподготовку, но и снизить негативное воздействие антропогенного фактора на окружающую среду.

Таблица 3. Эффективность методов очистки воды перед установкой обратного осмоса в зависимости от природы загрязнений [10]

Методы предочистки	Эффективность удаления загрязнений											
	CaCO ₃	CaSO ₄	BaSO ₄	SrSO ₄	CaF ₂	SiO ₂	Коллоиды	Fe	Al	Бактерии	Окислитель	Органика
Подкисление	▲							☼				
Ингибирование	☼	▲	▲	▲	▲	☼						
Умягчение ИО	▲	▲	▲	▲	▲							
Снижение щелочности ИО	☼	☼	☼	☼	☼							
Известкование	☼	☼	☼	☼	☼	☼	☼	☼				☼
Предварительная отмывка	☼					☼	☼	☼	☼	☼		☼
Оптимизация параметров		☼	☼	☼	☼	▲						
Механическая фильтрация						☼		☼	☼			
Окисление+фильтрация							☼	▲				
Коагуляция в потоке							☼	☼	☼			☼
Коагуляция+флокуляция						☼	▲	☼	☼			▲
Микро/ультрафильтрация						▲	▲	☼	☼	☼		▲
Картриджная фильтрация						☼	☼	☼	☼	☼		
Хлорирование										▲		
Дехлорирование											▲	
Ударная дезинфекция										☼		
Предварительная дезинфекция										☼		
Фильтрация на угле										☼	▲	▲

▲ – наиболее эффективно; ☼ – удовлетворительный результат.

ЛИТЕРАТУРА:

- Кадаева А.Г. Повышение эффективности использования поверхностных вод для орошения на примере Республики Калмыкия // Водоочистка. Водоподготовка. Водоснабжение. 2012. № 4. С. 40–51.
- Программа развития мясного животноводства Республики Калмыкия на 2011–2020 годы. [Электронный ресурс] URL <http://gov.kalmregion.ru/>
- Постановление Правительства РФ от 17.12.2010 № 1042 «Об утверждении Правил распределения и предоставления субсидий из федерального бюджета бюджетам субъектов Российской Федерации на поддержку экономически значимых региональных программ развития сельского хозяйства субъектов Российской Федерации» (в редакции постановления Правительства Российской Федерации от 28.07.2011 № 628, от 22.02.2012 № 138).
- Доклад об экологической ситуации в Республике Калмыкия [Электронный ресурс] URL <http://www.kalmpriroda.ru/docladi.html>
- Irrigation – water management, pollution and alternative strategies / Ed. by I. García-Garizábal, R. Abrahao. – Croatia: Rijeka, 2012. 244 p.
- Каталог перспективных ресурсноэкономичных технологий и технических средств для очистки дренажных и сбросных вод гидромелиоративных систем. – М.: Россельхозакадемия, 2007. 89 с.
- Долгов Е.А. Проблема очистки воды – мировые тренды // Водоочистка. Водоподготовка. Водоснабжение. 2011. № 9. С. 4–11.
- Пупырев Е.И. Об инновациях в области водоснабжения и водоотведения // Водоочистка. Водоподготовка. Водоснабжение. 2010. № 9. С. 4–12.
- Самбурский Г.А. Эколого-экономический подход к оптимизации водоочистных сооружений // Вестник МИТХТ. 2012. Т. 7. № 1. С. 93–95.
- Пантелеев. А.А., Рябчиков Б.Е., Хоружий О.В., Громов С.Л., Сидоров А.Р. Технологии мембранного разделения в промышленной водоподготовке. – М.: ДеЛи плюс, 2012. 429 с.

УДАРНЫЕ ВОЛНЫ В РЕЛЯТИВИСТСКОМ ГАЗЕ

Б.В. Алексеев, заведующий кафедрой, В.В. Михайлов, преподаватель,

И.В. Овчинникова, доцент

кафедра Физики МИТХТ им. М.В. Ломоносова

e-mail: boris.vlad.alexeev@gmail.com

Рассматривается задача о распространении ударных волн в ультрарелятивистской среде. На основе нелокальной релятивистской гидродинамической теории получена система уравнений для ударных волн. Численное решение этих уравнений позволило проанализировать структуру переходного слоя ударных волн при различных условиях.

The problem of shock waves propagation in ultra-relativistic media is considered. A system of transport equations for shock waves is obtained on the basis of the non-local relativistic hydrodynamic theory. Numerical solution of these equations is applied for analyzing the structure of the transition layer using different boundary conditions.

Ключевые слова: релятивистские гидродинамические уравнения, нелокальные уравнения Алексеева, ударные волны.

Key words: relativistic hydrodynamic equations, non local Alexeev equations, shock waves.

Введение

Задача о распространении ударных волн в газовой среде является классической задачей гидродинамики, позволяющей проверить справедливость различных кинетических теорий. В работе [1] структура переходного слоя ударной волны исследована на основе обобщенного нерелятивистского уравнения Больцмана, показано, что нелокальная гидродинамика дает хорошее совпадение с данными эксперимента. В работах [2], [3] было выведено обобщенное уравнение Больцмана для релятивистской среды, на основе которого получена соответствующая система нелокальных гидродинамических уравнений [4]. Данная система нелокальных уравнений, в отличие от известных локальных теорий [5], позволила получить имеющие фи-

зический смысл результаты при решении задачи о распространении волн малой амплитуды в релятивистской среде [6]. В настоящей работе на основе указанной системы нелокальных уравнений мы рассмотрим задачу о распространении ударных волн в релятивистской среде.

1. Система уравнений для релятивистских ударных волн

Будем решать одномерную стационарную задачу. Пусть R – локальная система покоя, связанная с данным физически бесконечно малым объемом.

Выпишем систему обобщенных релятивистских уравнений Эйлера [4] для этого случая.

Уравнение неразрывности

$$\frac{d}{dx} \left\{ m_0 n_R \gamma_0 v_0 - \tau_0 \frac{\partial}{\partial x} \left[(n_R e + p_R) \gamma_0^2 \left(\frac{v_0}{c} \right)^2 + p_R \right] \right\} = 0. \quad (1)$$

Уравнение движения

$$\frac{d}{dx} \left\{ (n_R e + p_R) \gamma_0^2 \left(\frac{v_0}{c} \right)^2 + p_R - \right. \\ \left. - \frac{\tau_0}{m_0} \frac{d}{dx} \left[(\gamma_0 v_0)^3 m_0^2 n_R \left(\frac{3K_3(\zeta)}{\zeta K_2(\zeta)} + 1 \right) + 3\gamma_0^3 \left(\frac{v_0}{c} \right) m_0 c p_R \frac{K_3(\zeta)}{K_2(\zeta)} \right] \right\} = 0. \quad (2)$$

Уравнение энергии

$$\frac{d}{dx} \left\{ (n_R e + p_R) \gamma_0^2 \left(\frac{v_0}{c} \right) - \frac{\tau_0}{m_0} \frac{d}{dx} \left[\gamma_0^3 v_0^2 m_0^2 c n_R \left(\frac{3K_3(\zeta)}{\zeta K_2(\zeta)} + 1 \right) + \left(\gamma_0^3 + 2\gamma_0^3 \left(\frac{v_0}{c} \right)^2 \right) m_0 c p_R \frac{K_3(\zeta)}{K_2(\zeta)} \right] \right\} = 0, \quad (3)$$

здесь v_0 – скорость движения данного физически бесконечно малого объема среды относительно системы наблюдателя E, n_R – концентрация частиц в системе R, p_R – давление в системе R, e – энергия, приходящаяся на одну частицу в системе R, m_0 – масса покоя частицы, c – скорость света в вакууме,

$$\gamma_0 = \frac{1}{\sqrt{1 - \frac{v_0^2}{c^2}}}. \quad (4)$$

Введем параметр $\zeta = \frac{m_0 c^2}{kT}$, где k – постоянная Больцмана, T – температура среды. В уравнения (1)–(3) входит также τ_0 – параметр нелокальности, характеризующий эффективную вязкость в системе и равный, в частности, собственному времени между столкновениями частиц. В данной статье принимаем $\tau_0 = const$.

В уравнениях (1)–(3) $K_2(\zeta)$ и $K_3(\zeta)$ – модифицированные функции Бесселя [5], определяемые как

$$K_n(\zeta) = \left(\frac{\zeta}{2}\right)^n \frac{\Gamma\left(\frac{1}{2}\right)}{\Gamma\left(n+\frac{1}{2}\right)} \int_1^\infty e^{-\zeta y} (y^2 - 1)^{n-1/2} dy. \quad (5)$$

Проинтегрируем уравнения (1) – (3) по x . Получим

$$m_0 n_R \gamma_0 v_0 = \tau_0 \frac{d}{dx} \left((n_R e + p_R) \gamma_0^2 \left(\frac{v_0}{c}\right)^2 + p_R \right) + C_1, \quad (6)$$

$$(n_R e + p_R) \gamma_0^2 \left(\frac{v_0}{c}\right)^2 + p_R = \frac{\tau_0}{m_0} \frac{d}{dx} \left((\gamma_0 v_0)^3 m_0^2 n_R \left(\frac{3K_3(\zeta)}{\zeta K_2(\zeta)} + 1 \right) + 3\gamma_0^3 \left(\frac{v_0}{c}\right) m_0 c p_R \frac{K_3(\zeta)}{K_2(\zeta)} \right) + C_2, \quad (7)$$

$$(n_R e + p_R) \gamma_0^2 \left(\frac{v_0}{c}\right) = \frac{\tau_0}{m_0} \frac{d}{dx} \left(\gamma_0^3 v_0^2 m_0^2 c n_R \left(\frac{3K_3(\zeta)}{\zeta K_2(\zeta)} + 1 \right) + \left(\gamma_0^3 + 2\gamma_0^3 \left(\frac{v_0}{c}\right)^2 \right) m_0 c p_R \frac{K_3(\zeta)}{K_2(\zeta)} \right) + C_3. \quad (8)$$

здесь C_1, C_2, C_3 – постоянные интегрирования.

Будем рассматривать систему уравнений (6)–(8) в ультрарелятивистской среде. Ультрарелятивистская среда является предельным случаем релятивистской среды при $\zeta = \frac{m_0 c^2}{kT} \ll 1$. Это соотношение может выполняться для очень высоких температур или малых масс покоя частиц (например, для нейтрино). При $\zeta \ll 1$ для модифицированных функций Бесселя имеем [5]

$$K_2(\zeta) \approx \frac{2}{\zeta^2}, \quad K_3(\zeta) \approx \frac{8}{\zeta^3}. \quad (9)$$

Учтем также, что

$$\zeta = \frac{m_0 c^2}{kT} = \frac{m_0 n_R c^2}{kT n_R} = \frac{\rho_R c^2}{p_R}. \quad (10)$$

$$p_R \left(4\gamma_0^2 \left(\frac{v_0}{c}\right)^2 + 1 \right) = \frac{12\tau_0}{c} \frac{d}{dx} \left(\frac{p_R^2}{\rho_R} \frac{v_0}{c} \gamma_0^3 \left(\left(\frac{v_0}{c}\right)^2 + 1 \right) \right) + C_2. \quad (14)$$

$$p_R \gamma_0^2 \left(\frac{v_0}{c}\right) = \tau_0 \frac{d}{dx} \left(\frac{p_R^2}{c \rho_R} \gamma_0^3 \left(1 + 5 \left(\frac{v_0}{c}\right)^2 \right) \right) + C_3. \quad (15)$$

Введем безразмерные переменные

$$\hat{v} = \frac{v_0}{c}, \quad \hat{\rho} = \frac{\rho_R}{\rho_{R0}}, \quad \hat{p} = \frac{p_R}{p_{R0}}, \quad \hat{x} = \frac{x}{x_0}. \quad (16)$$

Кроме того, введем безразмерный параметр

$$A = \frac{\tau_0 p_{R0}}{c \rho_{R0} x_0}. \quad (17)$$

Тогда получим безразмерную систему уравнений для ударных волн в ультрарелятивистской среде в виде

$$\hat{\rho} \frac{\hat{v}}{\sqrt{1-\hat{v}^2}} = A \frac{d}{d\hat{x}} \left(\hat{p} \frac{1+3\hat{v}^2}{1-\hat{v}^2} \right) + C_1 \quad (18)$$

$$\hat{p} \frac{1+3\hat{v}^2}{1-\hat{v}^2} = 12A \frac{d}{d\hat{x}} \left(\frac{\hat{p}^2 \hat{v} (1+\hat{v}^2)}{\hat{\rho} (1-\hat{v}^2)^{3/2}} \right) + C_2 \quad (19)$$

$$\hat{p} \frac{\hat{v}}{1-\hat{v}^2} = A \frac{d}{dx} \left(\frac{\hat{p}^2 (1+5\hat{v}^2)}{\hat{\rho} (1-\hat{v}^2)^{3/2}} \right) + C_3 \quad (20)$$

Обозначим индексом «b» («before») решения до ударной волны и индексом «a» («after») решения после ударной волны. Поскольку «до» и «после» ударной волны возмущения нет, решения $\hat{p}, \hat{\rho}, \hat{v}$ в этих областях не зависят от координаты и все производные по x обращаются в нуль. Тогда из (18)-(20) следуют условия:

$$\hat{\rho}_b \frac{\hat{v}_b}{\sqrt{1-\hat{v}_b^2}} = \hat{\rho}_a \frac{\hat{v}_a}{\sqrt{1-\hat{v}_a^2}} = C_1, \quad (21)$$

$$\hat{p}_b \frac{3\hat{v}_b^2 + 1}{1-\hat{v}_b^2} = \hat{p}_a \frac{3\hat{v}_a^2 + 1}{1-\hat{v}_a^2} = C_2 \quad (22)$$

$$\hat{p}_b \frac{\hat{v}_b}{1-\hat{v}_b^2} = \hat{p}_a \frac{\hat{v}_a}{1-\hat{v}_a^2} = C_3 \quad (23)$$

Полученные уравнения (21)-(23) совпадают с известными релятивистскими условиями Ренкина – Гюонио [5].

Если $\hat{v} \ll 1$, то есть скорость движения среды относительно системы наблюдателя E мала, то условия (21)-(23) принимают вид

$$\hat{\rho}_b \hat{v}_b = \hat{\rho}_a \hat{v}_a = C_1 \quad (24)$$

$$\hat{\rho}_b \hat{v}_b = \hat{\rho}_a \hat{v}_a = C_1, \quad (25)$$

$$\hat{p}_b \hat{v}_b = \hat{p}_a \hat{v}_a = C_3, \quad (26)$$

откуда следует $\hat{p}_b = \hat{p}_a$, $\hat{v}_b = \hat{v}_a$, $\hat{v}_b = \hat{v}_a$, то есть при $\hat{v} \ll 1$ в ультрарелятивистской среде ударная волна не возникает.

Рассмотрим теперь произвольные значения скорости \hat{v} . Если $p_a \gg p_b$, то есть плотность энергии позади волны существенно превышает плотность энергии впереди, то из (22) следует, что $\hat{v}_b \approx 1$ ($v_{0b} \approx c$). Соответственно из (21) имеем $\rho_a \gg \rho_b$, то есть плотность позади волны также существенно возрастает.

Разделим (22) на (23), получим

$$\frac{3\hat{v}_b^2 + 1}{\hat{v}_b} = \frac{3\hat{v}_a^2 + 1}{\hat{v}_a}. \quad (27)$$

Положим $\hat{v}_b \approx 1$, имеем

$$3\hat{v}_a^2 - 4\hat{v}_a + 1 = 0, \quad (28)$$

$$\hat{v}_a = 1, \quad \hat{v}_a = \frac{1}{3}. \quad (29)$$

Возникновению ударной волны отвечает второе решение. Таким образом, имеем

$$\hat{v}_b \approx 1, \quad \hat{v}_a = \frac{1}{3}, \quad (30)$$

или

$$v_{0b} \approx c, \quad v_{0a} = \frac{c}{3}. \quad (31)$$

Проанализируем возможные значения постоянной A в ультрарелятивистском случае. Выражение (17) для постоянной A с помощью (10), может быть записано как

$$A = \frac{\tau_0 P_{R0}}{c \rho_{R0} x_0} = \frac{\tau_0 c}{x_0 \zeta_0}, \quad (32)$$

где

$$\zeta_0 = \frac{\rho_{R0} c^2}{P_{R0}}. \quad (33)$$

В соответствии с теорией относительности, энергия E частицы, движущейся со скоростью v , определяется по формуле

$$E = m_0 c^2 / \sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}. \quad (34)$$

Условно приравняв E и среднюю энергию ϵ , приходящуюся на одну частицу в ультрарелятивистском случае (11), получим

$$\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}} = \frac{m_0 c^2}{3kT}, \quad (35)$$

$$\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}} = \frac{\xi}{3}. \quad (36)$$

При $\xi \ll 1$ из (36) следует, что $v \approx c$. Тогда можно сказать, что в ультрарелятивистском случае частицы «в среднем» движутся со скоростью, близкой к скорости света. Тогда $\tau_0 c \approx l_0$, где l_0 – длина свободного пробега частицы.

Отношение l_0 к характерному размеру задачи x_0 есть число Кнудсена Kn . Таким образом, безразмерную постоянную A можно приближенно записать в виде

$$A \approx Kn / \zeta_0. \quad (37)$$

Выберем параметр $\zeta_0 \ll 1$, например, $\zeta_0 \approx 0.1$. Тогда

$$A \approx 10Kn. \quad (38)$$

2. Численные расчеты структуры релятивистских ударных волн

Перейдем к численному решению системы уравнений (18–20). Численные расчёты, позволившие проанализировать зависимость параметров потока от начальных значений скорости и числа Kn , были произведены следующим образом:

1. Для упрощения расчетов было осуществлено преобразование системы уравнений (18 – 20) к следующему виду (путем дифференцирования по \hat{x} :

$$\begin{aligned} \frac{d}{d\hat{x}} \left(\hat{\rho} \frac{\hat{v}}{\sqrt{1-\hat{v}^2}} \right) &= A \frac{d^2}{d\hat{x}^2} \left(\hat{p} \frac{1+3\hat{v}^2}{1-\hat{v}^2} \right), \\ \frac{d}{d\hat{x}} \left(\hat{p} \frac{1+3\hat{v}^2}{1-\hat{v}^2} \right) &= 12A \frac{d^2}{d\hat{x}^2} \left(\frac{\hat{p}^2 \hat{v}(1+\hat{v}^2)}{\hat{\rho} (1-\hat{v}^2)^{3/2}} \right), \\ \frac{d}{d\hat{x}} \left(\hat{p} \frac{\hat{v}}{1-\hat{v}^2} \right) &= A \frac{d^2}{d\hat{x}^2} \left(\frac{\hat{p}^2 (1+5\hat{v}^2)}{\hat{\rho} (1-\hat{v}^2)^{3/2}} \right). \end{aligned} \quad (39)$$

2. Исходя из предыдущих преобразований, граничные условия были приняты в следующем виде:

$$\begin{aligned} \hat{v}(0) &= u_b, \quad \hat{v}(L) = u_a, \\ \hat{P}(0) &= \hat{p}_b, \quad \hat{P}(L) = \hat{p}_a, \\ \hat{\rho}(0) &= \hat{\rho}_b, \quad \hat{\rho}(L) = \hat{\rho}_a. \\ \left(\frac{\partial \hat{v}}{\partial \hat{x}} \right)_{\hat{x}=0} &= 0, \quad \left(\frac{\partial \hat{v}}{\partial \hat{x}} \right)_{\hat{x}=L} = 0, \\ \left(\frac{\partial \hat{P}}{\partial \hat{x}} \right)_{\hat{x}=0} &= 0, \quad \left(\frac{\partial \hat{P}}{\partial \hat{x}} \right)_{\hat{x}=L} = 0, \\ \left(\frac{\partial \hat{\rho}}{\partial \hat{x}} \right)_{\hat{x}=0} &= 0, \quad \left(\frac{\partial \hat{\rho}}{\partial \hat{x}} \right)_{\hat{x}=L} = 0; \end{aligned} \quad (40)$$

здесь L – выбранная ширина расчетного интервала ($L=10$).

Значения параметров при некоторых режимах течения и соответствующие значения констант C_1, C_2, C_3 (см. (18-20)) на расчётных границах приведены в таблице. Граничные условия определялись в соответствии с условиями Ренкина-Гюгонио (21-23). Условия до ударной волны имеют вид $\hat{p}_b = 1, \hat{\rho}_b = 1$.

3. Основная численная схема, используемая в расчетах – центральные разности. При формировании расчётных схем уравнений (39) использовались аппроксимации второго порядка точности вида:

$$\begin{aligned} \frac{\partial f}{\partial x} &= \frac{f_{i+1}^k - f_{i-1}^k}{2dx}, \\ \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} &= \frac{f_{i+1}^k - 2f_i^k + f_{i-1}^k}{dx^2}. \end{aligned} \quad (41)$$

4. Использование демпфирования, (впервые введенное Б.В. Алексеевым при итеративном

численном решении краевых задач [7]) ликвидирует колебательную неустойчивость. Впоследствии подобный метод использовался неоднократно многими авторами и является проверенным инструментом при расчётах, в частности, обобщённых уравнений Больцмана и обобщённых уравнений гидродинамики Б.В. Алексеева [1]. В данных расчётах применялись разные величины демпфера – от 2 до 15 %, это связано с различным поведением расчётных схем при различных значениях используемых констант. При увеличении параметра A и, следовательно, числа Кнудсена в большей мере проявляются элементы колебательной неустойчивости разностной схемы, что требует существенного увеличения числа итераций.

Задача решалась при малых числах Kn , то есть для режимов, дающих возможность статистического описания состояния гидродинамической системы. В соответствии с (38), расчеты проводились при различных значениях постоянной A от 0.00001 до 0.1. Скорость потока до ударной волны изменяли от $\hat{v}_b = 0.9990$ до $\hat{v}_b = 0.3337$ (с шагом 0.007), то есть было просчитано 1000 точек при каждом значении A . При скоростях \hat{v}_b , меньших $\frac{1}{3}$, проводить рас-

четы было не нужно, поскольку при этих скоростях мы получаем решения, зеркально симметричные уже полученным (см. (30)), то есть волна сжатия сменяется волной разрежения. Результаты численных расчетов структуры ударной волны при $A=0.001$ для режимов течения, приведенных в таблице 1, показаны на рис. 1–14. Интервал изменения безразмерной координаты был выбран $[0,10]$, однако расчеты показали, что для наблюдения структуры переходного слоя ударной волны достаточно привести результаты в интервале $[4, 6]$ (см. рис. 1 – 4). Поэтому в дальнейшем для удобства наблюдения результаты приводятся в интервале $[4, 6]$. Это замечание относится только к форме представления результатов, поскольку использование чрезмерно узкого исходного интервала численного интегрирования приводит к разрушению численной схемы. Отметим, что масштаб по оси ординат одинаков для рис. 1 – 6, но увеличен для рис. 7-10 и еще раз увеличен для рис. 11–14. Необходимость увеличения масштаба связана с быстрым уменьшением высоты ударной волны при уменьшении граничной скорости.

Граничные условия и постоянные C_1, C_2, C_3 для различных режимов течения

	До скачка			После скачка			Константы интегрирования		
	Скорость потока	Давление	Плотность	Скорость потока	Давление	Плотность	C_1	C_2	C_3
1	0.9990	1.00	1.00	0.3337	1331.000 3	63.1270	22.3439	1998.000 5	499.7499
2	0.9664	1.00	1.00	0.3449	37.3205	10.2253	3.7577	57.4807	14.6116
3	0.8665	1.00	1.00	0.3847	7.6993	4.1643	1.7356	13.0490	3.4765
4	0.7333	1.00	1.00	0.4546	2.7680	2.1130	1.0784	5.6520	1.5861
5	0.5834	1.00	1.00	0.5713	1.0427	1.0319	0.7183	3.0640	0.8845
6	0.5801	1.00	1.00	0.5746	1.0191	1.0143	0.7122	3.0286	0.8743

Из полученных графиков (рис.1-14) видно, что ширина переходного слоя ударной волны существенно уменьшается при уменьшении начальной скорости потока. Будем считать шириной переходного слоя

$$\delta = |x_{\max} - x_{\min}|, \quad (42)$$

где $\hat{v}(x_{\min}) = 0.99$, $\hat{v}(x_{\max}) = 1.01\hat{v}_a$.

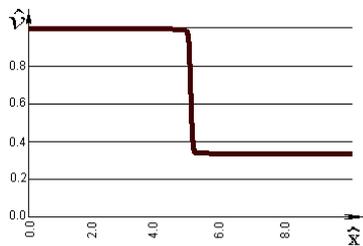


Рис. 1. Изменение скорости потока по фронту ударной волны, на интервале $\hat{x} \in [0;10]$. Скорость до скачка 0.9990с. $A=0.001$.

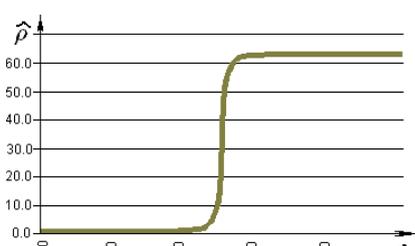
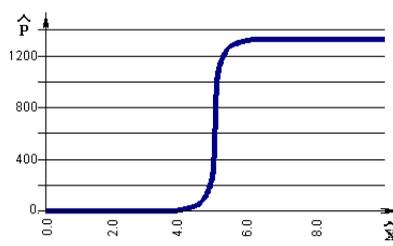


Рис. 2. Изменение плотности (а) и давления (б) потока по фронту ударной волны, на интервале $\hat{x} \in [0;10]$. Скорость до скачка 0.9990с. $A=0.001$.

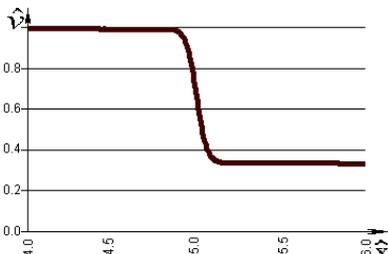


Рис. 3. Изменение скорости потока по фронту ударной волны, на интервале $\hat{x} \in [4;6]$. Скорость до скачка 0.9990с. $A=0.001$.

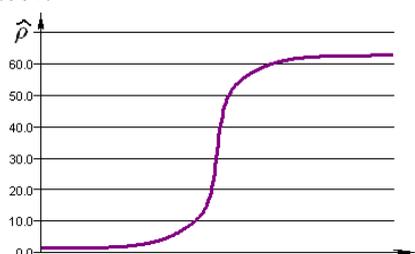
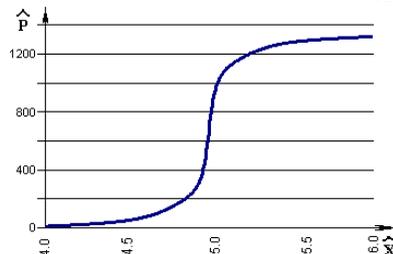


Рис. 4. Изменение плотности (а) и давления (б) потока по фронту ударной волны, на интервале $\hat{x} \in [4;6]$. Скорость до скачка 0.9990с. $A=0.001$.

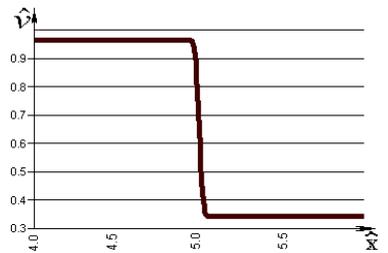


Рис. 5. Изменение скорости потока по фронту ударной волны, на интервале $\hat{x} \in [4;6]$. Скорость до скачка 0,9664с. $A=0,001$.

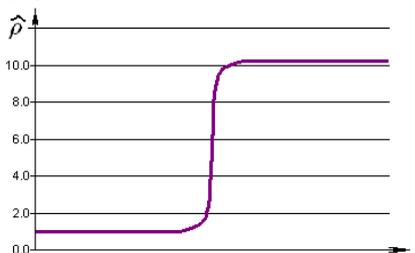
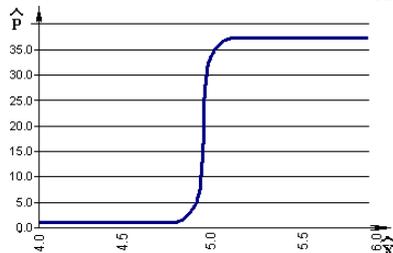


Рис. 6. Изменение плотности (а) и давления (б) потока по фронту ударной волны, на интервале $\hat{x} \in [4;6]$. Скорость до скачка 0.9664с. $A=0.001$.

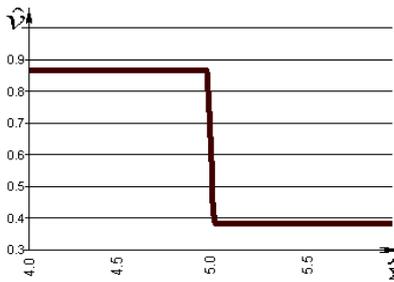


Рис. 7. Изменение скорости потока по фронту ударной волны, на интервале $\hat{x} \in [4;6]$. Скорость до скачка 0.8665с. $A=0.001$.

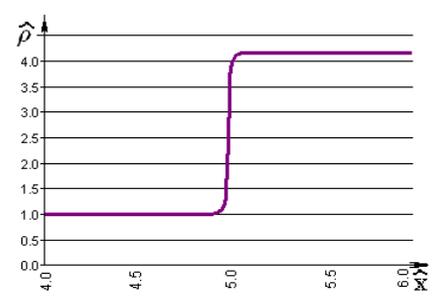
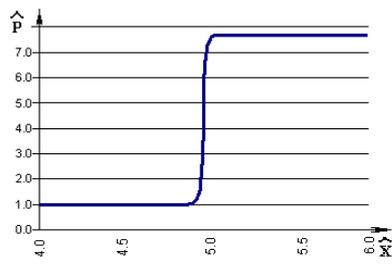


Рис. 8. Изменение плотности (а) и давления (б) потока по фронту ударной волны, на интервале $\hat{x} \in [4;6]$. Скорость до скачка 0.8665с. $A=0.001$.

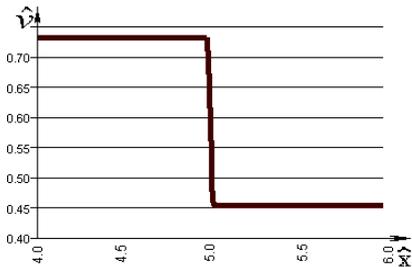


Рис. 9. Изменение скорости потока по фронту ударной волны, на интервале $\hat{x} \in [4;6]$. Скорость до скачка 0.7333с. $A=0.001$.

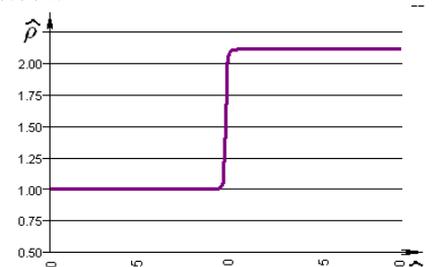
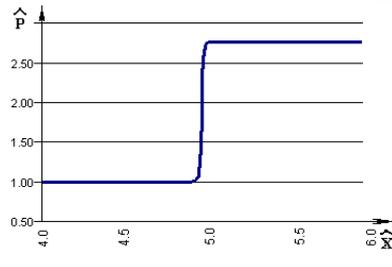


Рис. 10. Изменение плотности (а) и давления (б) потока по фронту ударной волны, на интервале $\hat{x} \in [4;6]$. Скорость до скачка 0.7333с. $A=0.001$.

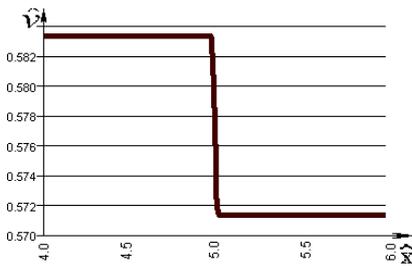


Рис. 11. Изменение скорости потока по фронту ударной волны, на интервале $\hat{x} \in [4;6]$. Скорость до скачка 0,5834с. $A=0,001$.

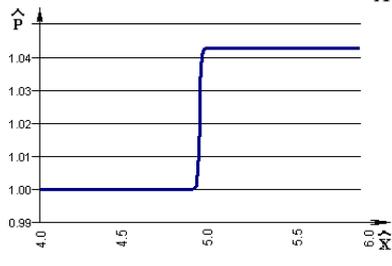


Рис. 12. Изменение плотности (а) и давления (б) потока по фронту ударной волны, на интервале $\hat{x} \in [4;6]$. Скорость до скачка 0,5834с. $A=0,001$.

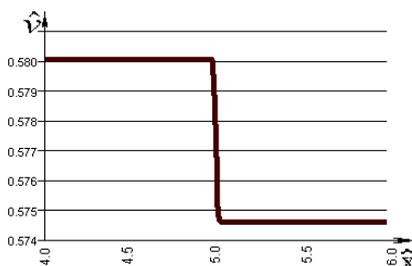


Рис. 13. Изменение скорости потока по фронту ударной волны, на интервале $\hat{x} \in [4;6]$. Скорость до скачка 0.5801с. $A=0.001$.

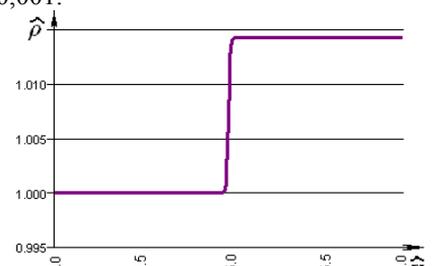
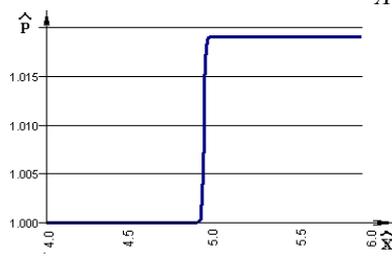


Рис. 14. Изменение плотности (а) и давления (б) потока по фронту ударной волны, на интервале $\hat{x} \in [4;6]$. Скорость до скачка 0.5801с. $A=0.001$.

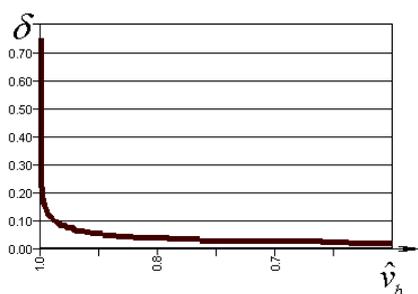


Рис.15. Зависимость ширины переходного слоя δ от скорости волны до скачка \hat{v}_b для расчетов с параметром $A=0.001$.

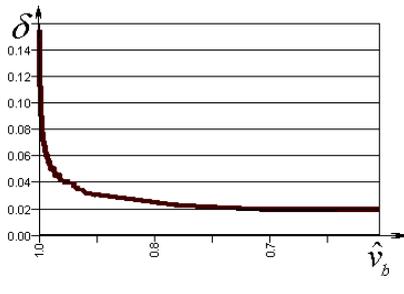


Рис.16. Зависимость ширины переходного слоя δ от скорости волны до скачка \hat{v}_b для расчетов с параметром $A=0.00001$.

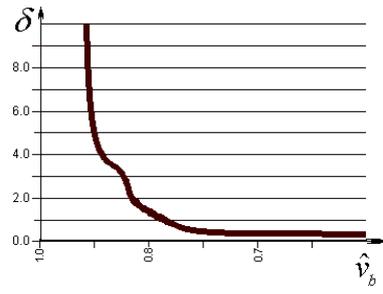


Рис.17. Зависимость ширины переходного слоя δ от скорости волны до скачка \hat{v}_b для расчетов с параметром $A=0.1$.

Аналогичные графики зависимости ширины переходного слоя δ от скорости \hat{v}_b при $A=0.00001$ и при $A=0.1$ приведены на рис. 16 и 17. Так же, как и на рис.15, на рис. 16 и 17 наблюдается возрастание ширины переходного слоя при увеличении скорости потока. Из рис. 17 видно, что при достаточно больших числах Кнудсена ($A=0.1$) ширина переходного слоя становится очень большой, достигая при скорости потока $\hat{v}_b \approx 0.85$ ширины расчетного интервала $[0;10]$, то есть, чтобы наблюдать

ударные волны при еще больших скоростях, надо увеличивать расчетный интервал. Кроме того, при таких больших числах Кнудсена могут проявляться флуктуации физического, а не численного происхождения.

Таким образом, полученные нелокальные релятивистские уравнения позволяют рассчитать структуру фронта ударной волны в ультра-релятивистской среде, проанализировать зависимость ширины переходного слоя от скорости набегающего потока и числа Кнудсена.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Alexeev B.V. Generalized Boltzmann physical kinetics. – Amsterdam: Elsevier, 2004. 368 p.
2. Алексеев Б.В., Овчинникова И.В. К обобщенной релятивистской кинетической и гидродинамической теории // Вестник МИТХТ. 2010. Т. 5. № 2. С. 3–17.
3. Алексеев Б.В., Овчинникова И.В. Квантовая релятивистская гидродинамика. Ч. 1. – М.: ИПЦ МИТХТ, 2010. 64 с.
4. Алексеев Б.В., Овчинникова И.В. Квантовая релятивистская гидродинамика. Ч. 2. – М.: ИПЦ МИТХТ, 2011. 55 с.
5. Cercignani C., Kremer G.M. The relativistic Boltzmann equation: Theory and applications. – Basel, Boston, Berlin: Birkhäuser Verlag, 2002. 384 p.
6. Балашов А.И., Овчинникова И.В. К вопросу о распространении плоских гармонических волн малой амплитуды в ультра-релятивистской среде // Вестник МИТХТ. 2011. Т. 6. № 3. С. 91–99.
7. Алексеев Б.В. Ламинарный пограничный слой у сублимирующей поверхности // Журн. вычисл. математики и математ. физики. 1964. Т. 4. № 3. С. 512–524.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ РЕЦИРКУЛЯЦИИ ДЛЯ УВЕЛИЧЕНИЯ СЕЛЕКТИВНОСТИ ОБРАТИМЫХ ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНЫХ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

С.Л. Назанский, доцент, А.В. Солохин, профессор,

О.Ю. Истомина, аспирант, А.В. Кийко, студент

кафедра Химии и технологии основного органического синтеза МИТХТ им. М.В. Ломоносова
e-mail: nazanski@yandex.ru

В работе показана возможность использования рециркуляции реагента и побочного продукта для достижения высоких значений конверсии и селективности на примере обратимых последовательных химических реакций. Получены аналитические выражения для зависимостей конверсии и селективности от потока рецикла, которые подтверждены численным моделированием.

With reversible consecutive reactions as an example the ability of the reactant and side product recycling to achieve high values of conversion and selectivity is studied. Analytical expressions for conversion and selectivity via recycle flow rate are obtained. The numerical simulation confirms the obtained theoretical results.

Ключевые слова: рециркуляционные системы, математическое моделирование, конверсия, селективность.

Key words: recycled systems, mathematical simulation, conversion, selectivity.

Известно, что увеличение значений конверсии и селективности сложных химических реакций возможно за счет использования катализаторов, выбора температурного и гидродинамического режимов в реакторе, а так же соответствующего выбора соотношения реагентов в питании [1, 2]. Однако, в ряде случаев влияние указанных факторов носит разнонаправленный характер, что не позволяет достигать в системе одновременно высоких значений конверсии и селективности [3, 4]. В связи с этим, в работе рассмотрена возможность использования рециркуляции реагентов [5, 6] и продуктов побочных реакций [7] для увеличения конверсии и селективности на примере двух обратимых последовательных реакций типа $A \leftrightarrow B$ и $B \leftrightarrow C$, в которых вещество В является целевым продуктом, а вещество С – побочным, при следующем распределении температур кипения зеотропной реакционной смеси: $t_A^0 < t_C^0 < t_B^0$. В этом случае, для потенциальной возможности одновременного достижения высоких значений конверсии и селективности может быть предложена рециркуляционная схема (рис. 1), состоящая из реактора и ректификационной колонны.

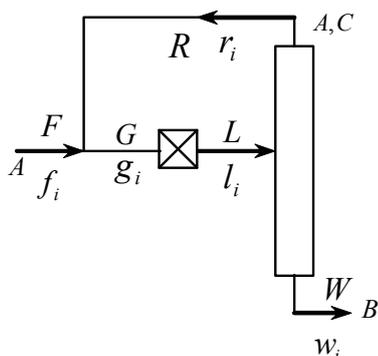


Рис. 1. Рециркуляционная система.

Проведем качественный анализ возможных стационарных состояний рециркуляционной схемы (рис. 1) с использованием понятий линий изоскоростей [8], положение которых в концентрационном треугольнике Гиббса в случае использования закона действующих масс, записанного относительно мольных долей [10], определяется уравнением

$$|W_A| = k_1^+ x_A - k_1^- x_B = \text{const} \quad (1)$$

или с учетом нормировки $x_A + x_B + x_C = 1$.

$$|W_A| = k_1^+ (1 - x_B - x_C) - k_1^- x_B = \text{const}, \quad (2)$$

где W_A – скорость реакции по реагенту А; кмоль/(м³ ч), x_A , x_B и x_C – мольные доли компонентов А, В и С; k_1^+ , k_1^- и k_2^+ , k_2^- – константы скоростей первой и второй реакций соответственно, кмоль/(м³ ч).

Уравнение (2) может быть преобразовано к виду

$$\frac{(k_1^+ - \text{const})}{(k_1^+ + k_1^-)} - \frac{k_1^+}{(k_1^+ + k_1^-)} x_C = x_B, \quad (3)$$

откуда следует, что линии изоскорости расщедования реагента А представляют собой прямые параллельные линии (рис. 2). Очевидно, что линии нулевой изоскорости (штрихпунктирные линии на рис. 2) должны проходить через точку, соответствующую химически равновесному составу $x_p = [x_{pA}, x_{pB}, x_{pC}]$ и располагаться в области, в которой скорости первой и второй реакции имеют разные знаки (рис. 3). Границами этой области являются линии нулевых изоскоростей первой и второй реакций

$$W_1 = k_1^+ x_A - k_1^- x_B = 0; \quad (4)$$

$$W_2 = k_2^+ x_B - k_2^- x_C = 0.$$

Так как производительность реактора по

реагенту равна произведению скорости химической реакции на объем реактора, то аналогичным образом можно использовать понятие линии изопроизводительности [8].

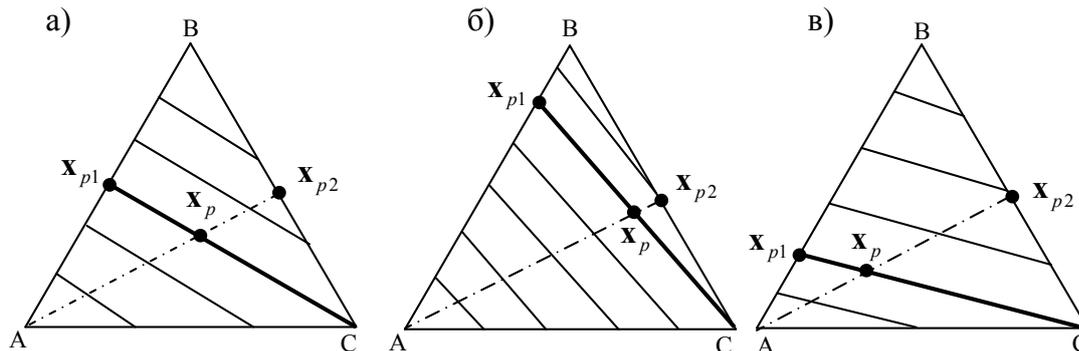


Рис. 2. Расположение линий изоскоростей расходования реагента А в зависимости от соотношения констант скоростей реакций: а) $k_1^+ = k_1^-$; б) $k_1^+ > k_1^-$; в) $k_1^+ < k_1^-$.
(жирная прямая линия – линия нулевой скорости превращения реагента А; штрихпунктирная – линия нулевой скорости образования продукта С).

$\mathbf{x}_{p1} = [x_{p1A}, x_{p1B}, x_{p1C}]$ – химически равновесный состав для первой реакции:

$\mathbf{x}_{p2} = [x_{p2A}, x_{p2B}, x_{p2C}]$ – химически равновесный состав для второй реакции.

Очевидно, что линия изопроизводительности совпадает с некоторой линией изоскорости химической реакции. В частности, положение линии изопроизводительности, обеспечивающей полную конверсию реагента А, определяется из условия

$$P_{A100\%} = |W_A|V = V k_1^+ (1 - x_B - x_C) - V k_1^- x_B = f_A \quad (5)$$

где $P_{A100\%}$ – производительность, обеспечивающая 100% конверсию, кмоль/ч; V – объем реактора, м³; f_A – мольный поток реагента на входе в систему, кмоль/ч.

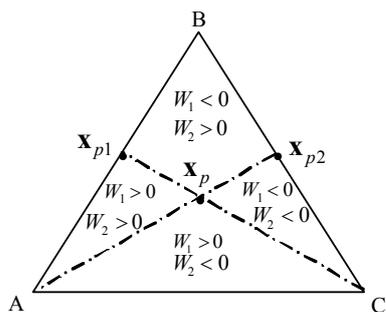


Рис. 3. Линии нулевых изоскоростей по реагенту А и продукту С.

Рассмотрим эволюцию стационарных состояний рециркуляционной системы (рис. 1) при изменении потока рецикла R (кмоль/ч) от нуля до бесконечности. Будем считать, что величина объема реактора V позволяет получать в системе полную конверсию и селективность ($V > V_{\min}$) [7]. Ректификационная колонна имеет бесконечную высоту (бесконечное

число теоретических тарелок) и работает в режиме бесконечного орошения (режим (∞/∞)). Данное допущение позволяет утверждать, что продуктовые потоки могут состоять из чистых компонентов, т.е. реализуются четкие и полуклетчатые разделения [9].

Для упрощения анализа примем, что $k_1^+ = k_1^- = k_2^+ = k_2^- = 50$ кмоль/(м³ ч), и, следовательно, константы равновесия первой и второй реакции $K_{p1} = K_{p2} = 1$. При $R=0$ состав на выходе из реактора $\mathbf{x}_l = [x_{lA}, x_{lB}, x_{lC}]$ расположен в области положительных значений скоростей обеих реакций и совпадает с составом на выходе из системы $\mathbf{x}_w = [x_{wA}, x_{wB}, x_{wC}]$ (рис. 4а). В соответствии с принятым допущением о режиме ∞/∞ , рецикл состоит из чистого легко кипящего реагента А. При увеличении потока рецикла точка \mathbf{x}_l смещается в сторону линии изопроизводительности, обеспечивающей 100% конверсию реагента, а состав куба \mathbf{x}_w смещается в направлении стороны треугольника В-С, что приводит к увеличению конверсии и селективности (рис.4б). При некотором значении потока рецикла $R = R_{\min1}$ (рис. 4в) состав в реакторе \mathbf{x}_l попадает на линию заданной изопроизводительности (выполняется условие (5)), и в системе достигается 100% конверсия (состав \mathbf{x}_w лежит на стороне треугольника В-С). Селективность при этом меньше 100%.

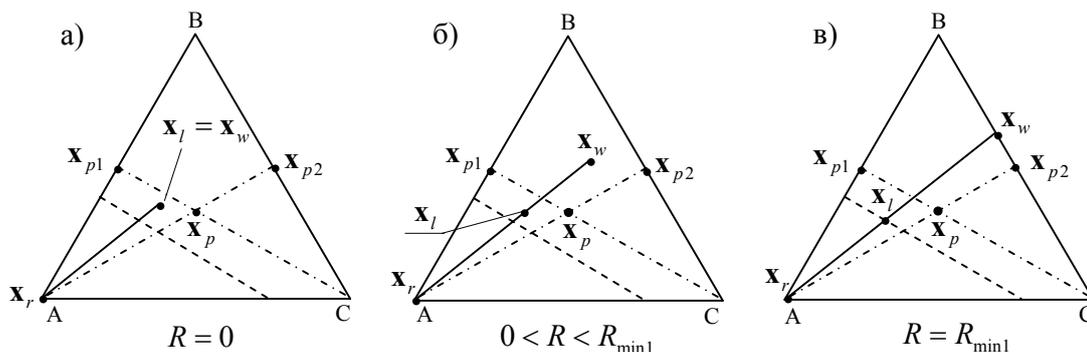


Рис. 4. Эволюция стационарных состояний в зависимости от потока рецикла.
(прямая сплошная линия – линия материального баланса ректификационной колонны; пунктирная линия – линия изопродуктивности, соответствующая полной конверсии)

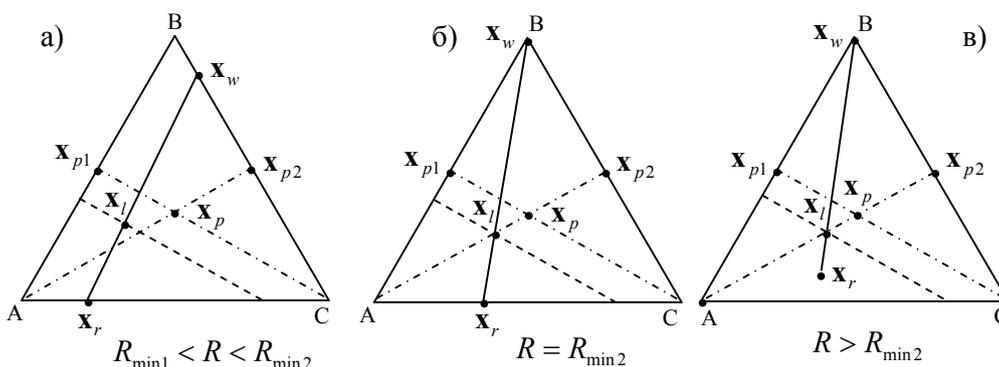


Рис. 5. Эволюция стационарных состояний системы в зависимости от потока рецикла.
(прямая сплошная линия – линия материального баланса ректификационной колонны; пунктирная линия – линия изопродуктивности, соответствующая полной конверсии).

Следует отметить, что при $0 \leq R \leq R_{\min 1}$ поток рецикла состоит только из реагента А. При дальнейшем увеличении потока рецикла ($R > R_{\min 1}$) в него начинает попадать средне кипящий продукт С, что приводит к развороту линии материального баланса колонны (рис. 5а). Состав в реакторе x_l смещается по линии изопродуктивности в сторону линии нулевой скорости побочной реакции, а состав кубового продукта x_w – в сторону продукта С, что приводит к увеличению селективности. При $R = R_{\min 2}$ состав в реакторе x_l попадает на линию нулевой скорости побочной реакции (А – x_{p2}), и в рециркуляционной системе реализуется стационарное состояние, соответствующее 100% конверсии и 100% селективности (рис. 5б). При дальнейшем увеличении величины рецикла (рис. 5в) состав $x_r = [x_{rA}, x_{rB}, x_{rC}]$ стремится к составу в реакторе x_l и при $R \rightarrow \infty$ достигает его. Таким образом, рециркуляция реагента и побочного продукта теоретически (в рамках принятых допущений) позволяет достигать в системе стационарного состояния со 100% конверсией и селективностью.

Для проверки полученных качественных результатов проведем численный анализ возможных стационарных состояний рециркуляционной системы (рис. 1).

С учетом введенных выше допущений может быть записана следующая система уравнений материального баланса:

для смесителя

$$\begin{aligned} g_A &= f_A + r_A \\ g_B &= f_B + r_B \\ g_C &= f_C + r_C, \end{aligned} \tag{6}$$

для реактора

$$\begin{aligned} g_A - l_A + P_A &= 0 \\ g_B - l_B + P_B &= 0 \\ g_C - l_C + P_C &= 0, \end{aligned} \tag{7}$$

для колонны

$$\begin{aligned} l_A &= r_A + w_A \\ l_B &= r_B + w_B \\ l_C &= r_C + w_C, \end{aligned} \tag{8}$$

и для системы в целом

$$\begin{aligned} f_A - w_A + P_A &= 0 \\ f_B - w_B + P_B &= 0 \\ f_C - w_C + P_C &= 0, \end{aligned} \tag{9}$$

где f_i, g_i, r_i, l_i, w_i – мольные потоки i -го компонента в соответствии с рис. 1, кмоль/ч; P_i – производительность реактора по i -му компоненту, кмоль/ч, равная

$$\begin{aligned} P_A &= -VW_1 = -P_1 \\ P_B &= VW_1 - VW_2 = P_1 - P_2 \\ P_C &= VW_2 = P_2, \end{aligned} \quad (10)$$

где V – объем реактора; W_1 и W_2 скорости первой и второй реакций; P_1 и P_2 – производительности реактора по первой и второй реакциям:

$$P_1 = VW_1 = Vk_1^+ x_A - Vk_1^- x_B \quad (11)$$

$$P_2 = VW_2 = Vk_2^+ x_B - Vk_2^- x_C,$$

$$x_A = l_A/L \quad x_B = l_B/L \quad x_C = l_C/L, \quad (12)$$

$$x_A = \frac{f_A + r_A - P_1}{L}, \quad x_B = \frac{f_B + r_B + P_1 - P_2}{L}, \quad x_C = \frac{f_C + r_C + P_2}{L}, \quad (16)$$

подстановка которых в (11) дает систему уравнений:

$$P_1 = \frac{V}{L} [k_1^+ (f_A + r_A - P_1) - k_1^- (f_B + r_B + P_1 - P_2)] \quad (17)$$

$$P_2 = \frac{V}{L} [k_2^+ (f_B + r_B + P_1 - P_2) - k_2^- (f_C + r_C + P_2)].$$

К полученным уравнениям добавим условие нормировки по потоку рецикла:

$$r_A + r_B + r_C = R, \quad (18)$$

а также и выражение для потока на выходе из реактора

$$L = R + f_A + f_B + f_C, \quad (19)$$

которое получено из (14) с учетом (18). При заданных значениях объема реактора V , констант скоростей $k_1^+, k_1^-, k_2^+, k_2^-$, потоков компонентов на входе в систему f_A, f_B, f_C , а также потока рецикла R уравнения (17), (18) и (19) содержат 6 неизвестных: производительности P_1 и P_2 , потоки компонентов в рецикле r_A, r_B, r_C и поток на выходе из реактора L . Таким образом, получена система из 4-х уравнений с шестью неизвестными. В связи с этим, для получения единственного решения данная система должна быть дополнена двумя уравнениями. В силу принятых допущений о бесконечной эффективности ректификационной колонны по разделению, этими уравнениями могут быть условия четких (получетких) разделений или условия полной конверсии реагента А и 100%-й селективности. Условия четких разделений записываются в виде равенства

где L – суммарный мольный поток на выходе из реактора, кмоль/ч, равный

$$L = l_A + l_B + l_C \quad (13)$$

или с учетом неизменности суммы мольных потоков на входе и выходе из реактора

$$L = f_A + f_B + f_C + r_A + r_B + r_C. \quad (14)$$

Тогда материальный баланс для реактора (7) с учетом уравнений (6) и (10) переписывается

$$\begin{aligned} f_A + r_A - l_A - P_1 &= 0 \\ f_B + r_B - l_B + P_1 - P_2 &= 0 \\ f_C + r_C - l_C + P_2 &= 0. \end{aligned} \quad (15)$$

Выражая из (15) мольные потоки на выходе из реактора l_A, l_B и l_C , и подставляя их в (12) получим выражения для мольных долей компонентов в реакторе

нулю концентраций определенных компонентов в продуктовых потоках колонны. Условия по конверсии и селективности записываются с использованием значений производительностей (аналогично (5)).

Рассмотрим режим неполной конверсии. Будем считать, что на вход в систему подается только реагент А ($f_B = f_C = 0$). Тогда в режиме неполной конверсии ($0 \leq R < R_{\min 1}$) рецикл должен содержать только легко кипящий реагент А, т.е.

$$r_B = 0 \quad r_C = 0, \quad (20)$$

откуда, с учетом (18) следует, что

$$r_A = R, \quad (21)$$

т.е. мольный поток компонента А в рецикле известен. В этом случае неизвестными являются только производительности по реакциям P_1 и P_2 . Подставляя (20) и (21) в (17) получим

$$\begin{aligned} P_1 &= \frac{V}{L} [k_1^+ (f_A + R - P_1) - k_1^- (P_1 - P_2)] \\ P_2 &= \frac{V}{L} [k_2^+ (P_1 - P_2) - k_2^- P_2] \end{aligned} \quad (22)$$

При заданной величине рецикла R поток на выходе из реактора L известен в соответствии с (19) и (21)

$$L = R + f_A. \quad (23)$$

Система (22) линейна относительно неизвестных P_1 и P_2 и может быть преобразована к матричному виду $\mathbf{Ax} = \mathbf{b}$, где

$$\mathbf{A} = \begin{bmatrix} 1 + \frac{V(k_1^+ + k_1^-)}{L} & -\frac{Vk_1^-}{L} \\ -\frac{Vk_2^+}{L} & 1 + \frac{V(k_2^+ + k_2^-)}{L} \end{bmatrix} \quad \mathbf{b} = \begin{bmatrix} Vk_1^+ \\ 0 \end{bmatrix} \quad \mathbf{x} = \begin{bmatrix} P_1 \\ P_2 \end{bmatrix}. \quad (24)$$

При условии невырожденности матрицы коэффициентов \mathbf{A} может быть найден вектор неизвестных \mathbf{X}

$$\mathbf{x} = \mathbf{A}^{-1}\mathbf{b}. \quad (25)$$

При некотором значении потока рецикла $R = R_{\min 1}$ в системе достигается полная конверсия и при дальнейшем увеличении потока рецикла ($R_{\min 1} \leq R \leq R_{\min 2}$) в него начинает попадать средне кипящий продукт С. Тогда к системе уравнений (17)-(19) можно дописать два

$$\mathbf{A} = \begin{bmatrix} \frac{Vk_1^+}{L} & \frac{Vk_1^-}{L} \\ -\frac{Vk_2^-}{L} & \left(1 + \frac{Vk_2^+}{L} + \frac{Vk_2^-}{L}\right) \end{bmatrix} \quad \mathbf{b} = \begin{bmatrix} f_A \left(1 + \frac{Vk_1^-}{L}\right) \\ \frac{Vk_2^+ f_A}{L} - \frac{Vk_2^- R}{L} \end{bmatrix} \quad \mathbf{x} = \begin{bmatrix} r_A \\ P_2 \end{bmatrix}, \quad (29)$$

где поток на выходе из реактора L определяется выражением (23).

При значении рецикла $R = R_{\min 2}$ в системе при полной конверсии достигается 100% селективность (рис. 5 б). В данном случае протекание побочной реакции полностью подавлено, т.е.

$$P_2 = 0 \quad (30)$$

и обе производительности реакций становятся известными величинами ($P_1 = f_A$, $P_2 = 0$). При $R > R_{\min 2}$ в состав рецикла входят все три компонента реакционной смеси (рис. 5 в), по-

$$\mathbf{A} = \begin{bmatrix} \frac{V(k_1^+ + k_1^-)}{L} & \frac{Vk_1^-}{L} \\ -\frac{Vk_2^+}{L} & -\frac{V(k_2^+ + k_2^-)}{L} \end{bmatrix} \quad \mathbf{b} = \begin{bmatrix} f_A + Vk_1^- \\ -Vk_2^+ \end{bmatrix} \quad \mathbf{x} = \begin{bmatrix} r_A \\ r_C \end{bmatrix}, \quad (32)$$

при этом поток L (при заданном R) определяется из (23).

Таким образом, из (25) в зависимости от величины потока рецикла R (либо с использованием уравнений (22), либо (29), либо (32), а также (23)) могут быть найдены значения неизвестных при закрепленных значениях всех остальных переменных (f_i, k_i^+, k_i^-, V). Из (9) и (10) могут быть найдены мольные потоки компонентов на выходе из системы, а из (18) и (28) – недостающие мольные потоки компонентов в рецикле. Делением мольных потоков w_A , w_B и w_C на полный поток W могут быть найдены значения концентраций x_{wA} , x_{wB} и x_{wC} соот-

недостающих уравнения. Условие по разделению

$$r_B = 0. \quad (26)$$

и условие полной конверсии принимает вид:

$$P_1 = f_A. \quad (27)$$

При этом нормировка по рециклу (18) принимает вид

$$r_C = R - r_A. \quad (28)$$

Подставляя (26), (27) и (28) в систему (17), получим новую систему линейных уравнений в матричном виде $\mathbf{Ax} = \mathbf{b}$, для которой

токи которых r_i ($i = A, B, C$) являются неизвестными. Подставляя (30) и (27) в (17), получим новую систему уравнений:

$$\begin{aligned} f_A &= \frac{V}{L} [k_1^+ r_A - k_1^- (r_B + f_A)] \\ 0 &= \frac{V}{L} [k_2^+ (r_B + f_A) - k_2^- r_C] \end{aligned} \quad (31)$$

Выражая из (18) значение r_B и подставляя его в (31), получим систему линейных уравнений $\mathbf{Ax} = \mathbf{b}$ относительно r_A и r_C , в которой:

ответственно на выходе из системы, а также величины конверсии и селективности

$$\gamma = |P_A|/f_A = P_1/f_A, \quad (33)$$

$$S = P_B/|P_A| = (P_1 - P_2)/P_1. \quad (34)$$

На рис. 6 и 7 представлены результаты расчета конверсии и селективности по формулам (33) и (34) с использованием матричных форм систем уравнений (24), (29), (32), выполненные с использованием таблиц Excel, при $f_A = 1$ кмоль/ч, $k_1^+ = k_1^- = k_2^+ = k_2^- = 50$ кмоль/(м³ ч) и двух различных значениях объема реактора ($V = 0.1$ м³ и $V = 0.2$ м³). Из рисунков видно, что при наращивании величины рецикла до $R_{\min 1}$ конверсия увеличивается до 100%.

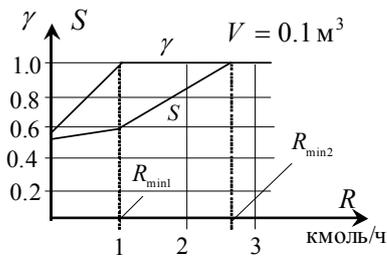


Рис. 6. Зависимость конверсии γ и селективности S от величины потока рецикла.

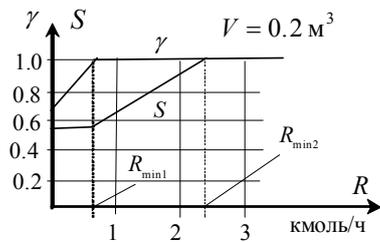


Рис. 7. Зависимость конверсии γ и селективности S от величины потока рецикла.

Селективность при этом также растет, но незначительно. При дальнейшем увеличении рецикла наблюдается рост селективности до ее максимального значения 100% при $R = R_{\min 2}$. Из рисунков 6 и 7 видно, что увеличение объема реактора приводит к уменьшению значений потоков рецикла $R_{\min 1}$ и $R_{\min 2}$, необходимых для достижения полной конверсии и селективности. Обобщенные результаты аналогичных расчетов при различных значениях объема представлены на рис. 8, из которого следует, что для каждого значения объема реактора существуют три диапазона изменения рецикла, каждый из которых соответствует различным наборам значений конверсии и селективности.

На рис. 9-11 представлены результаты численного моделирования стационарных состояний рециркуляционной схемы (рис. 1) при

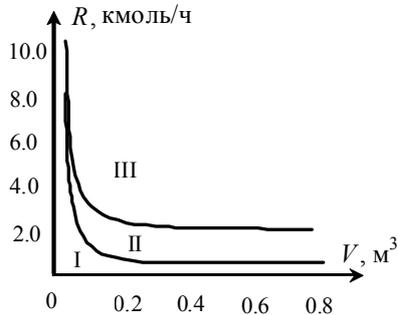


Рис. 8. Зависимость величин потока рецикла от объема реактора.
(области: I – $\gamma < 100\%$, $S < 100\%$;
II – $\gamma = 100\%$, $S < 100\%$;
III – $\gamma = 100\%$, $S = 100\%$).

На рис. 10 и 11 представлены результаты расчетов при различных значениях орошения и высоты колонны (числа теоретических тарелок). Из представленных данных следует, что увеличение парового числа (рис. 10) и высоты колонны (рис. 11) приводит к возрастанию селективности, и существует набор конструктивных и режимных параметров, при которых реализуются практически 100%-я конверсия и

конечных значениях высоты колонны и конечных величинах потока орошения. Моделирование проводилось при следующих исходных данных: $f_A = 1$ кмоль/ч, $k_1^+ = k_1^- = k_2^+ = k_2^- = 50$ кмоль/(м³ ч), $V = 0.1$ м³, высота колонны – 20 теоретических тарелок, тарелка питания – 10-я, паровое число – 8, относительные летучести компонентов постоянны: $\alpha_{AB} = 3$, $\alpha_{CB} = 1.732$. Из рис. 9 видно, что при величине рецикла 0.98 кмоль/ч в системе достигается практически полная конверсия реагента А. Максимальное значение селективности составляет 97% при величине рецикла 3.3 кмоль/ч. Очевидно, что увеличение селективности может быть достигнуто за счет повышения эффективности ректификационной колонны по разделению.

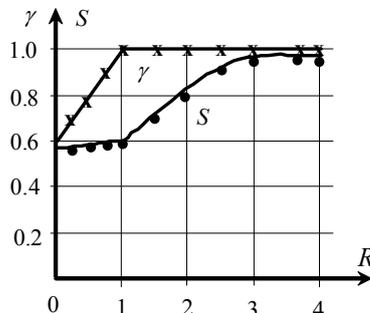


Рис. 9. Зависимость конверсии и селективности от рецикла при конечной эффективности по разделению.

селективность (рис. 11). Таким образом, для рассмотренного случая распределения температур кипения компонентов реакционной смеси использование рециркуляции реагента и побочного продукта позволяет обеспечивать достижение практически полной конверсии и 100% селективности при протекании последовательной обратимой реакции.

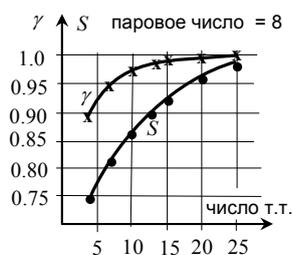


Рис. 10. Зависимость конверсии и селективности от числа теоретических тарелок.

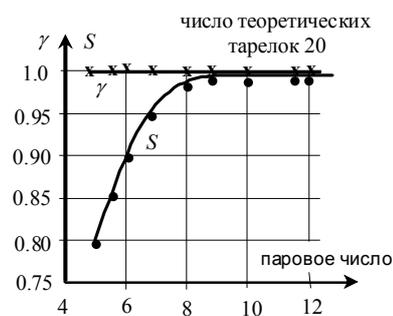


Рис. 11. Зависимость конверсии и селективности от величины парового числа.

В более сложном случае, когда целевой продукт является средне кипящим компонентом реакционной смеси ($t_A^0 < t_B^0 < t_C^0$), могут быть предложены две принципиальные рециркуляционные схемы (рис. 12), включающие две

ректификационные колонны и отличающиеся друг от друга последовательностью выделения компонентов из реакционной смеси. Обе схемы потенциально позволяют достигать полной конверсии и 100%-й селективности.

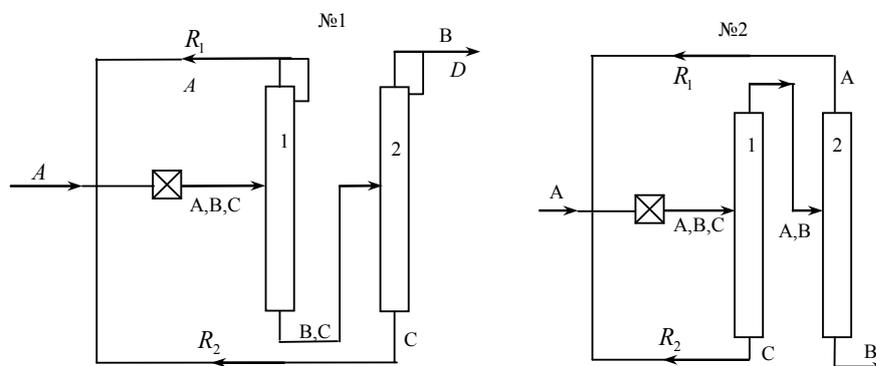


Рис. 12. Рециркуляционные схемы для обеспечения полной конверсии и 100% селективности.

Следует отметить, что указанный подход не исключает поиск оптимального температурного режима и селективного катализатора [4], использование которого

будет способствовать снижению потоков рецикла и объема реактора, необходимых для достижения высоких значений конверсии и селективности.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Ливеншпиль О. Инженерное оформление химических процессов. – М.: Химия, 1969. 621 с.
2. Закгейм А.Ю. Общая химическая технология. Введение в моделирование химико-технологических процессов. – М.: Логос, 2009. 302 с.
3. Солохин А.В., Назанский С.Л., Миляева Т.В. Анализ влияния констант скоростей на фазовый портрет динамической системы для случая параллельных химических реакций // Теор. основы хим. технологии. 2010. Т. 44. № 5. С. 528–535.
4. Солохин А.В., Назанский С.Л., Миляева Т.В. Анализ влияния констант скоростей на фазовый портрет динамической системы для случая последовательных химических реакций // Теор. основы хим. технологии. 2010. Т. 44. № 6. С. 681–686.
5. Нагиев М.Ф. Этюды о химических системах с обратной связью. – М.: Наука, 1971. 90 с.
6. Дуев С.И., Бояринов А.И., Кафаров В.В. Исследование режимов с полным использованием исходных и промежуточных реагентов в системе реактор–узел разделения // Системный анализ процессов хим. технологии. 1979. Вып. 106. С. 96–101.
7. Солохин А.В., Назанский С.Л., Миляева Т.В. Использование рециркуляции для увеличения селективности сложных химических реакций // Теор. основы хим. технологии. 2011. Т. 45. № 3. С. 284–288.
8. Солохин А.В. Системный анализ рециркуляционных и совмещенных реакционно-ректификационных процессов: дис. ... д-ра техн. наук. – М., 1996. 262 с.
9. Серафимов Л.А. Термодинамико-топологический анализ и проблемы разделения многокомпонентных полиазеотропных смесей // Теор. основы хим. технологии. 1987. Т. 21. № 1. С. 74–82.
10. Солохин А.В., Назанский С.Л., Тимофеев В.С. Работа проточного реактора в условиях химического равновесия // Теор. основы хим. технологии. 2009. Т. 43. № 5. С. 575–579.

ТЕРМОХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ГИДРОЛИЗА *O*-ИЗОБУТИЛ-*S*-2-(*N,N*-ДИЭТИЛАМИНО)ЭТИЛТИОЛОВОГО ЭФИРА МЕТИЛФОСФОНОВОЙ КИСЛОТЫ

М.В. Корольков, начальник научно-исследовательского отделения,
В.А. Беликов, ведущий научный сотрудник, **Е.Н. Глухан**, начальник отдела,
А.В. Кшняйкина, научный сотрудник

Федеральное государственное унитарное предприятие «Государственный научно-исследовательский институт органической химии и технологии»
e-mail: korolkov@gosniokht.ru

Методом дифференциальной сканирующей калориметрии проведено исследование процесса гидролиза *O*-изобутил-*S*-2-(*N,N*-диэтиламино)этилтиолового эфира метилфосфоновой кислоты. Определен тепловой эффект процесса при эквимольном соотношении реагентов, составляющий от 68.0 до 72.3 кДж/моль в зависимости от содержания примесей в исходном продукте. Установлено, что максимум интенсивности тепловыделения наблюдается в области температур 70–80°C при степени разложения вещества ~57.2%. Результаты выполненных исследований были положены в основу технологии уничтожения Ви-Икс в корпусах боеприпасов, реализованной на объектах по уничтожению химического оружия в Российской Федерации.

The hydrolysis of methylphosphonic acid *O*-isobutyl-*S*-2-(*N,N*-diethylamino)ethylthionic ester was studied by differential scanning calorimetry. It was found that at the equimolecular ratio of the reactants the heat effect of the process changes from 68.0 to 72.3 kJ/mol depending on impurities concentration in the initial product. It was shown that maximum heat flow is observed at 70–80°C, and the degree of decomposition of the initial substance ~57.2%. The results of the investigations were used for the development of technology for chemical weapons destruction plants in Russian Federation.

Ключевые слова: *O*-изобутил-*S*-2-(*N,N*-диэтиламино)-этилтиоловый эфир метилфосфоновой кислоты, каталитический гидролиз, тепловой эффект, дифференциальная сканирующая калориметрия.

Key words: *O*-isobutyl-*S*-2-(*N,N*-diethylamino)ethylthionic ester of methylphosphonic acid, catalytic hydrolysis, heat effect, differential scanning calorimetry.

Введение

Среди способов уничтожения химического оружия технология гидролитического разложения Ви-Икс (*O*-изобутил-*S*-2-(*N,N*-диэтиламино)этилтиолового эфира метилфосфоновой кислоты) занимает особое место. Уникальность технологии состоит в том, что ее реализация не требует извлечения данного ОВ (отравляющее вещество) из корпуса боеприпаса, то есть отсутствует самая опасная стадия – стадия снаряжения химического боеприпаса и передачи ОВ по технологическим линиям.

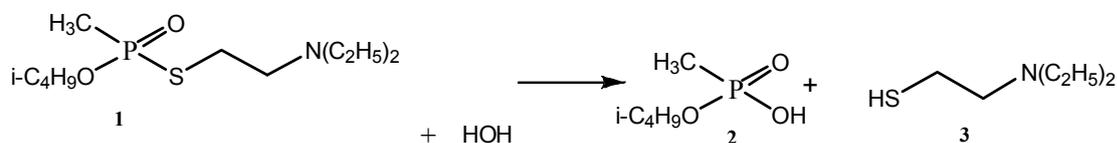
Суть технологии гидролитического разложения заключается в том, что нейтрализующий реагент подается непосредственно в корпус боеприпаса, который становится реактором. Одним из важнейших ограничений реактора-боеприпаса является свободный объем, в который нужно поместить реагент. Для обеспечения безопасных условий хранения количество добавляемого агента не должно превышать 7% от всего объема боеприпаса. В качестве других требований к процессу предъявляются следующие:

- высокая степень разложения ОВ;
- отсутствие в качестве продуктов реакции высокотоксичных веществ и газов;
- подвижность реакционной массы;
- проведение процесса в нормальных условиях.

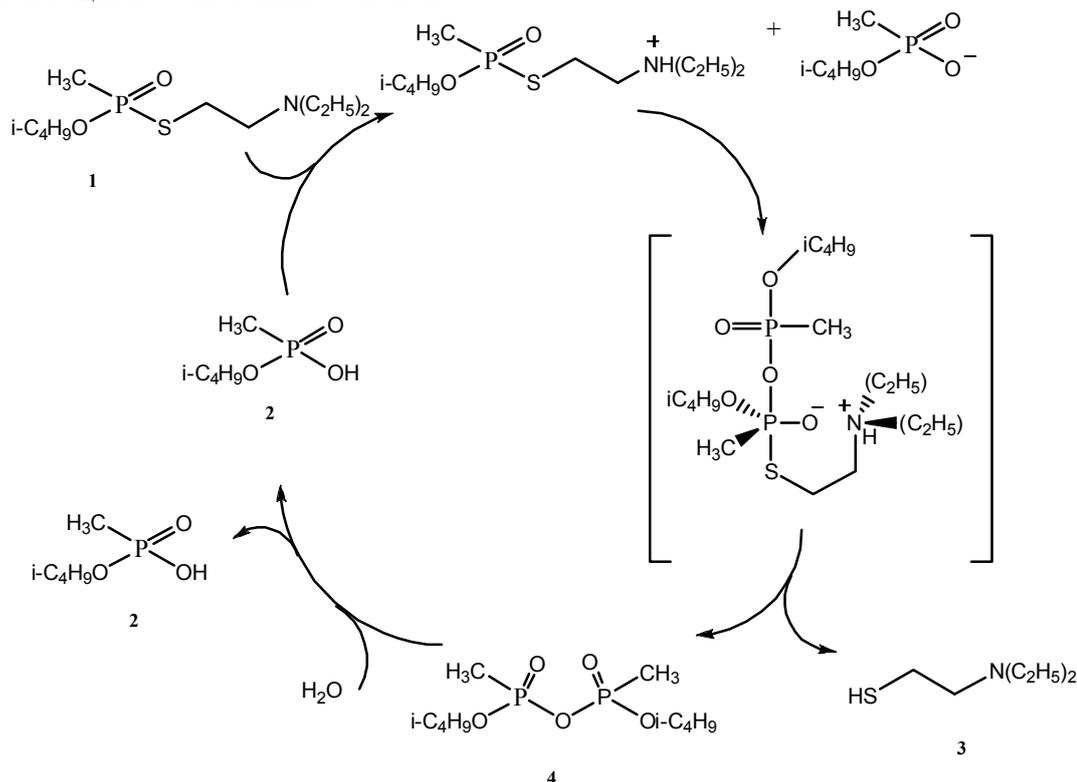
Проведенные в Федеральном государственном унитарном предприятии «Государственный научно-исследовательский институт органической химии и технологии» (ФГУП «ГосНИИОХТ») исследования показали, что всем этим требованиям отвечает процесс гидролитического разложения Ви-Икс водой [1–4].

В этом процессе вода является инициатором механизма каталитического гидролиза. В системе протекают следующие химические превращения:

- реакция гидролиза *O*-изобутил-*S*-2-(*N,N*-диэтиламино)этилтиолового эфира метилфосфоновой кислоты (1), приводящая к образованию *O,O'*-изобутилового эфира метилфосфоновой кислоты (2) и *N,N*-диэтиламиномеркаптана (3):



– ряд химических превращений, начинающихся с взаимодействия Ви-Икс с кислым эфиром **2** и протекающих в соответствии со схемой:



Особенностью рассматриваемого процесса является то, что он проводится при температуре окружающей среды и соотношениях исходных реагентов, близких в эквимольным. Установлено, что на скорость процесса влияют продукты разложения Ви-Икс, в первую очередь, кислый эфир **2** и аминамеркаптан **3**: первый служит катализатором процесса, второй – его ингибитором.

Для организации промышленного производства по уничтожению химического оружия было необходимо провести изучение физико-химических основ этого процесса, в том числе, его термодинамических особенностей.

Анализ литературных данных показал, что процесс гидролитического разложения Ви-Икс никогда ранее не был предметом термодинамического исследования. Это можно объяснить тем, что скорость гидролиза Ви-Икс в разбавленных водных растворах составляет более 100 суток [4, 5], поэтому долгое время считалось, что эта реакция не может представлять практический интерес для уничтожения данного ОВ.

Механизм реакции каталитического гидролиза был предметом изучения некоторых работ [2–5], однако количественные данные, пригодные для создания промышленных производств, отсутствовали.

Поэтому задачами настоящего исследования были:

– определение тепловых эффектов реакции взаимодействия Ви-Икс с водой при эквимольном соотношении реагентов;

– изучение влияния продуктов разложения Ви-Икс **2** и **3** на этот процесс.

Экспериментальная часть

Термохимические измерения проводили методом ДСК (дифференциальная сканирующая калориметрия) с использованием высокочувствительного микрокалориметра *micro DSC III* фирмы Setaram.

Учитывая чрезвычайно низкую скорость гидролиза Ви-Икс при температуре окружающей среды, калориметрические измерения проводились в режиме линейного нагревания реакционной смеси.

Для автокаталитических процессов, к которым можно отнести гидролитическое разложение Ви-Икс, такой вариант проведения экспериментов является предпочтительным, поскольку он позволяет, во-первых, повысить точность измерений за счет отделения по шкале времени теплового эффекта основной реакции от побочных эффектов, появляющихся при смешивании реагентов в начале процесса; во-вторых, влиять на скорость процесса и добиваться полноты его завершения в рамках отведенного для измерений времени (не более 6 ч).

Процесс проводили в герметичных калориметрических ячейках «batch mixing» – микро-реакторах объемом 1 см³, выполненных из инертного материала (специальной стали), в режиме линейного нагревания при скорости сканирования 0.25 град./мин для диапазона температур 20–95°C.

В качестве реагентов использовали образцы Ви-Икс различного состава, дистиллированную воду и кислый эфир **2**.

Воду в количестве 8–15 мг помещали в нижнюю часть микрореактора, равномерно распределяя реагент по всей поверхности дна ячейки. Туда же вводили образец Ви-Икс в количестве 120–200 мг с таким расчетом, чтобы обеспечить близкое к эквимолярному соотношение Ви-Икс : H_2O .

Содержание основного вещества в образцах составляло 92.1–96.0% мас., содержание продуктов разложения Ви-Икс было следующим: кислый эфир **2** – 0–5.5%, аминамеркаптан **3** – 0–0.5%, диизобутиловый эфир пирометилфосфоновой кислоты (**4**) – 2–4.5%.

Перемешивание смеси проводили однократно в начале процесса при температуре 25°C. После завершения процесса, о чем можно было судить по возвращению калориметрической кривой на базовую линию (с учетом изменения теплоемкости изучаемой системы), определяли состав образующейся реакционной массы.

Количество взятого на исследование вещества определяли весовым методом с погрешностью 0.01 мг; погрешность измерения теплового эффекта не превышала 0.001 Дж; отклонение от заданного режима сканирования не превышало 0.001 град./мин.

Помимо сканирующей микрокалориметрии, в исследовании были задействованы методы ЯМР (ядерный магнитный резонанс) и ГХ (газовая хроматография). Методом ЯМР определяли составы взятых на исследование образцов, методом ГХ – составы образцов вещества и продуктов гидролиза. Для этих целей в работе использовали ЯМР-спектрометр Avance-400

фирмы Bruker с рабочей частотой для ^{31}P , равной 162 МГц, и газовый хроматограф HP-6890 фирмы Hewlett Packard с масс-селективным детектором HP-5973. Относительная погрешность результатов измерения обоими методами не превышала 25%.

Для исследования влияния кислого эфира на процесс его содержание в реакционной смеси искусственно увеличивали до 11%, для чего необходимое количество кислого эфира **2** вводили в зону реакции из дозатора, расположенного в верхней части калориметрической ячейки. Для изучения влияния других примесей использовали образцы с пониженным содержанием Ви-Икс.

Результаты и их обсуждение

В ходе термохимического исследования было установлено, что процесс детоксикации Ви-Икс водой в выбранных условиях проведения измерений имеет степень конверсии не менее 99.9% и является экзотермическим.

Результаты аналитических исследований показали, что остаточное содержание Ви-Икс в образцах не превышало 0.02%, а основные продукты реакции составляли: кислый эфир **2** – 42–54 %, аминамеркаптан **3** – 34–43%.

Типичная кривая тепловыделения при гидролизе Ви-Икс для образцов вещества с низким содержанием кислого эфира **2** представлена на рис. 1. Расположенные в диапазоне температур 55–80°C, эти кривые характеризуются асимметричностью, что объясняется ускорением процесса за счет постоянного повышения температуры, наличием четко выраженного максимума пика тепловыделения эффекта и слабым (близким к фоновому излучению) тепловым потоком на завершающем этапе процесса.

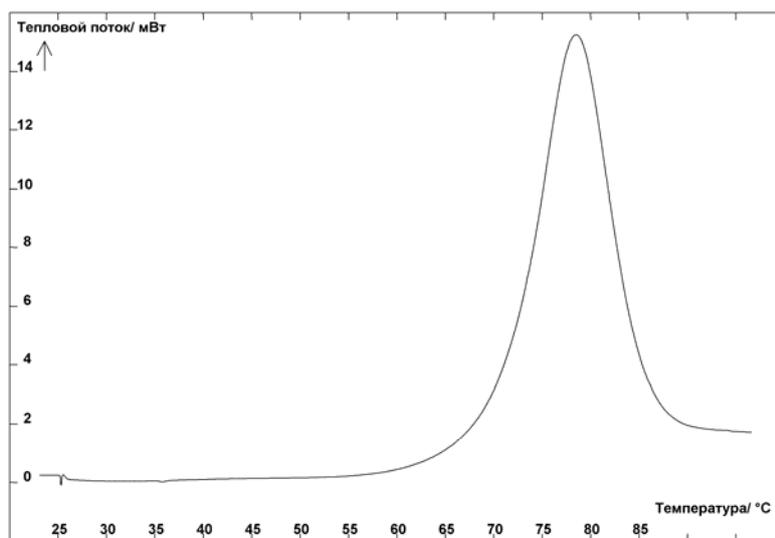


Рис. 1. Экспериментальная кривая тепловыделения при гидролизе Ви-Икс водой: содержание в реакционной смеси кислого эфира **2** менее 0.05%; масса Ви-Икс 116.6 мг, масса воды 9.7 мг. Максимальная температура достигает 351.5 К (78.5°C). Скорость нагрева 0.25 град./мин. Количество выделенного тепла – 271.1 Дж/г.

На рис. 2 представлена типичная кривая тепловыделения при гидролизе Ви-Икс для образцов с высоким содержанием кислого эфира **2**.

Расположенные в диапазоне температур 40–80°C кривые характеризуются меньшей интенсивностью тепловыделения, более высокой асимметричностью, что, с одной стороны, можно объяснить более ранним стартом реакции протони-

рования вещества **1** за счет присутствия в исходной смеси кислого эфира **2**, а с другой стороны – более длительным протеканием реакций за счет влияния ингибитора аминокaptaна **3**.

Результаты измерения основных термодимических характеристик процесса приведены в таблице.

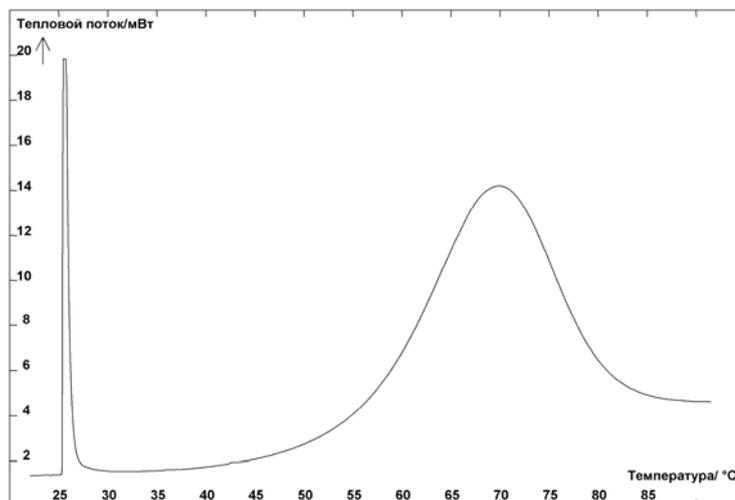


Рис. 2. Экспериментальная кривая тепловыделения при гидролизе Ви-Икс водой: содержание в реакционной смеси кислого эфира **2** 11.1%; масса Ви-Икс 177.6 мг; масса воды 12.6 мг. Максимальная температура достигает 343.0 К (70°C). Скорость нагрева 0.25 град./мин. Количество выделенного тепла – 251.1 Дж/г.

Термодимические характеристики процесса каталитического гидролиза Ви-Икс

№ п/п	Мольные соотношения реагентов (по отношению к Ви-Икс, 1.00)		Термодимические характеристики процесса		
	H ₂ O	кислый эфир 2	T _{макс} , °C	Q _г , Дж/г Ви-Икс	ΔH _г , кДж/моль
1	1.04	0.00	79.0	265.1	– 70.9
2	1.18	0.00	80.0	278.2	– 74.4
3	1.04	0.00	77.8	264.3	– 70.7
4	1.24	0.00	78.4	271.1	– 72.5
5	0.96	0.00	75.8	251.1	– 67.1
6	1.15	0.05	70.5	251.8	– 67.3
7	1.13	0.06	77.5	250.2	– 66.9
8	1.11	0.11	72.6	248.4	– 66.4
9	1.05	0.25	69.9	251.1	– 67.1
10	1.18	0.44	67.8	256.7	– 68.6

Одной из таких характеристик является температура, соответствующая максимуму пика тепловыделения (T_{макс}). Из таблицы видно, что при содержании в исходной смеси кислого эфира **2** менее 0.05 %, а других примесей не более 4% наибольшая интенсивность тепловыделения при скорости линейного нагрева 0.25 град./мин приходится на область температур 70–80°C. Полученные в этих условиях средние значения T_{макс} процессов гидролитического разложения Ви-Икс водой составили соответственно 78.8±0.9°C.

Увеличение содержания примесей в образцах Ви-Икс, а также добавление в реакционные смеси кислого эфира **2** приводит к уширению

пика теплового эффекта (главным образом в его левой части) с одновременным снижением его интенсивности и смещением в область более низких температур. В условиях экспериментов № 8–10 снижение температуры максимума пика тепловыделения достигало 10–12 градусов, что свидетельствует о существенном влиянии примесей на скорость процесса.

В ходе исследований было установлено, что энтальпии гидролитического разложения для образцов реакционных смесей с содержанием кислого эфира **2** менее 0.05% и других примесей не более 4% составляют ΔH_г = –72±2 кДж/моль.

Для образцов Ви-Икс, содержащих 0.2% и выше кислого эфира **2**, при наличии в них не

менее 7% других примесей, наблюдалось не зависящее от количества дополнительно добавляемого в реакционную смесь кислого эфира **2** снижение величины теплового эффекта на 4–5 кДж/моль. Характерно, что этот показатель оставался неизменным даже при большом содержании в реакционной смеси кислого эфира **2** (16%) и других примесей (19.4%). Это означает, что для образцов технического Ви-Икс независимо от их состава тепловой эффект гидролитического разложения Ви-Икс является величиной постоянной. Полученная методом ДСК средняя величина энтальпии гидролитического разложения технического Ви-Икс составляет $\Delta H_r = -68 \pm 1$ кДж/моль.

Еще одним показателем, характеризующим динамику развития процессов детоксикации Ви-Икс водой, является степень гидролитического разложения при максимальной интенсивности тепловыделения (X_{\max}), которая соответствует максимальной скорости реакции. Этот показатель можно рассчитать по формуле:

$$X_{\max} = \frac{Q_{\max}}{Q_r},$$

где Q_{\max} – количество измеренного прибором тепла в момент времени, соответствующий максимальной интенсивности тепловыделения, т. е. в момент времени, соответствующий температуре T_{\max} ; Q_r – тепловой эффект реакции.

Результаты расчетов показали, что при выбранной скорости линейного нагрева степень гидролитического разложения Ви-Икс в точке, соответствующей максимуму пика на калори-

метрической кривой, не зависит ни от значения T_{\max} , ни от состава исходной смеси и составляет в среднем 57.2%.

Выводы

Каталитический гидролиз *O*-изобутил-*S*-2-(*N,N*-диэтиламино)этилтиолового эфира метилфосфоновой кислоты водой является экзотермическим процессом. При содержании в исходной смеси не более 0.05% кислого эфира **2** и других примесей не более 4% тепловой эффект процесса составляет ~72.3 кДж/моль. При большем содержании примесей тепловой эффект снижается и составляет ~68.0 кДж/моль.

Установлено, что максимум интенсивности тепловыделения наблюдается в области температур 70–80°C при степени разложения Ви-Икс ~57.2%.

Для образцов вещества с малым количеством примесей максимальная температура разогрева составляет 79°C; при содержании примесей 7% и более снижение температуры максимума пика тепловыделения может достигать 10–12 градусов, что свидетельствует об их существенном влиянии на скорость каталитического гидролиза Ви-Икс.

Результаты выполненных исследований были положены в основу разработанной в ФГУП «ГосНИИОХТ» технологии уничтожения Ви-Икс в корпусах боеприпасов, реализованной на объектах по уничтожению химического оружия в пос. Марадьковский Кировской области, пос. Леонидовка Пензенской области и в г. Почеп Брянской области.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Шелученко В.В., Бардов В.В. Есть такая технология! // Химия и жизнь. 1994. № 11. С. 70–74.
2. Уткин А.Ю., Петрунин В.А., Капашин В.П. Совершенствование технологий уничтожения химического оружия в Российской Федерации // Федеральные и региональные проблемы уничтожения химического оружия. 2005. № 5-6. С. 194–201.
3. Глухан Е.Н., Уткин А.Ю. Математическое моделирование процесса гидролитического разложения вещества типа VX в корпусах боеприпасов // Хим. пром. сегодня. 2005. № 3. С. 23–27.
4. Александров В.Н., Емельянов В.И. Отравляющие вещества. – М.: Воениздат, 1990. 271 с.
5. Munro N.B., Talmage S.S., Griffin G.D. The sources, fate and toxicity of chemical warfare agent degradation products // Environ. Health Persp. 1999. V. 107. № 12. P. 933–974.

ЦИМОЛЫ. 1. СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ПРОЦЕССОВ ПОЛУЧЕНИЯ ЦИМОЛОВ

Т.Н. Нестерова, доцент, *Г.Н. Кошель, профессор,

*Ю.Б. Румянцева, аспирант, *Е.А. Курганова, младший научный сотрудник,

С.В. Востриков, аспирант, В.А. Шакун, студент

Самарский государственный технический университет,

*Ярославский государственный технический университет

e-mail: koshelgn@ystu.ru

Проанализированы методы получения цимолов, базирующиеся на использовании нефтехимического сырья – толуола, пропилена/изопропилового спирта. Сделан вывод о том, что в настоящее время отсутствуют совершенные технологии получения индивидуальных цимолов, а гетерогенно-каталитические процессы требуют серьезной доработки.

The article analyzes methods for the preparation of cymenes based on using petrochemical raw materials: toluene and propylene/isopropanol. It is concluded that at present advanced technologies for the production of individual cymenes are absent, and the heterogeneous catalytic processes require significant improvement.

Ключевые слова: цимол, крезол, алкилирование, изомер, переалкилирование.

Key words: cymene, cresol, alkylation, isomer, transalkylation.

В последнее время вопросу получения цимолов (изопропилтолуолов – ИПТ) уделяется значительное внимание. Это, прежде всего, связано с тем, что цимолы приобретают большое практическое значение для синтеза крезолов, высокоэффективных антиоксидантов, фталевых кислот, ароматизаторов и др. [1]. Кроме того, использование цимолов в нефтехимическом синтезе позволяет расширить сырьевую базу получения алкилароматических углеводородов, предполагающее к тому же замену бензола на менее дефицитный толуол. Информация, касающаяся методов получения цимолов, носит противоречивый характер [2]. В этой связи, большой научный и технический интерес представляет анализ современного состояния и перспектив развития процессов получения цимолов. Для получения цимолов из нефтехимического сырья в настоящее время используются две технологии [1] алкилирования толуола пропиленом, которые по принципиальным позициям аналогичны технологиям получения изопропилбензола, но, в то же время, отличаются от последних более широким многообразием реакций, приводящих к образованию моно- и ди-изопропильных производных толуола. В первой алкилирование осуществляется на каталитическом комплексе на основе хлористого алюминия, во второй (SPA-технология) – на «твердой» фосфорной кислоте.

Процесс на $AlCl_3$ реализован в системе жидкость–газ при низких температурах (60–80°C), соотношение получаемых цимолов близко к равновесному (3% *o*-цимола – 2-ИПТ, 64% *m*-цимола – 3-ИПТ и 33% *n*-цимола – 4-ИПТ). Во избежание накопления *o*-цимола (трудно окисляемого и препятствующего окислению *m*- и *n*-цимолов [1–3]) смесь цимолов после окисления в соответствующие *m*- и *n*-

гидропероксиды возвращается в реактор алкилирования, где *o*-цимол изомеризуется на $AlCl_3$.

SPA-процесс является газофазным и характеризуется неравновесным распределением изомеров (40% *o*-цимола, 25% *m*-цимола и 35% *n*-цимола). Разделение полученной смеси цимолов (процесс Сутех) осуществляется на молекулярных ситах 13X и позволяет получать кондиционные *m*- и *n*-цимолы, а их окислением – соответствующие крезолы. *o*-Цимол изомеризуется в отдельном технологическом блоке.

Каждая из технологий имеет важные достоинства. На наш взгляд, основными из них являются: в первой технологии – возможность осуществления реакций алкилирования–переалкилирования в одном реакторе, а во второй – решение проблемы разделения изомеров с близкими температурами кипения ($\Delta T_b = 2-3$ град. [4]).

Из всей совокупности имеющейся информации выделяются процессы, которые названы в литературе гомогенным алкилированием. Фактически это гомофазные процессы с использованием кислот Льюиса и растворителей особой группы. Эти процессы протекают в условиях кинетического контроля. То есть, они характеризуются тем, что соотношение концентраций образующихся цимолов определяется многими факторами: соотношением реакционных способностей атомов в различных положениях ароматического ядра в молекуле толуола, статистическими факторами, стерическими затруднениями, природой реагента, строением переходного состояния. Тем не менее, состав ИПТ не столь разнообразен, как этого можно было бы ожидать.

На рис. 1 приведены результаты жидкофазного гомогенного алкилирования толуола, полученные двумя коллективами с интервалом в двадцать два года [5, 6].

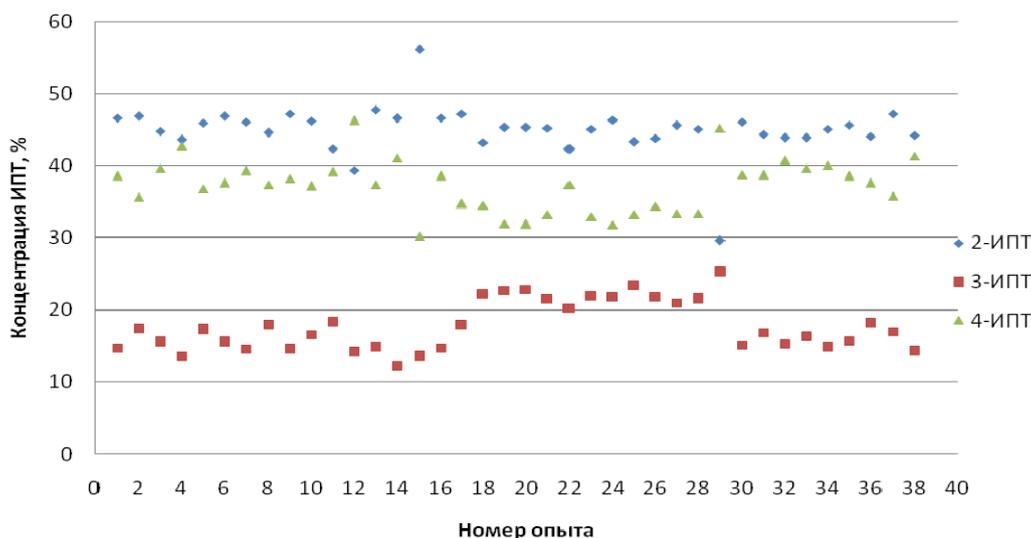


Рис. 1. Результаты экспериментов по жидкофазному гомогенному алкилированию толуола при 298 К: эксп. № 1–15 и 30–38 – по данным работы [5]; эксп. № 16–29 – по данным работы [6]. Катализаторы, растворители и алкилирующие агенты указаны ниже в таблице.

Номер опыта	Катализатор	Растворитель	Алкилир. агент	Номер опыта	Катализатор	Растворитель	Алкилир. агент
1	AlCl ₃	нитрометан	C ₃ H ₇ Br	20	AlCl ₃	нитрометан	C ₃ H ₇ Cl
2	GaCl ₃	--"	--"	21	--"	--"	C ₃ H ₇ O ₂ SC ₆ H ₅
3	FeCl ₃	--"	--"	22	SbF ₅	--"	C ₃ H ₇ OSOCI
4	TiCl ₄	--"	--"	23	AlCl ₃	--"	C ₃ H ₇ OOCFCF ₃
5	SnCl ₄	--"	--"	24	--"	--"	<i>n</i> -C ₃ H ₇ OSO ₂ -C ₆ H ₄ CH ₃
6	AgClO ₄	--"	--"	25	--"	SO ₂ (263 К)	C ₃ H ₇ OSO ₂ F
7	AgBF ₄	--"	--"	26	--"	--"	C ₃ H ₇ OSO ₂ CF ₃
8	AgPF ₆	--"	--"	27	BF ₃	<i>n</i> -гексан	C ₃ H ₇ F
9	AgSbF ₆	--"	--"	28	--"	циклогексан	--"
10	AgAsF ₆	--"	--"	29	GaBr ₃	толуол	C ₃ H ₇ Br
11	AlCl ₃	тетраметилен-сульфон	--"	30	AlCl ₃	нитрометан	CH ₃ CH=CH ₂
12	SnCl ₄	--"	--"	31	FeCl ₃	--"	--"
13	AgSbF ₆	--"	--"	32	SnCl ₄	--"	--"
14	AlCl ₃	SO ₂	--"	33	CuCl ₂	--"	--"
15	TiCl ₄	CS ₂	--"	34	H ₂ SO ₄ , 100%	--"	--"
16	AlCl ₃	нитрометан	--"	35	HClO ₄ , 70%	--"	--"
17	AlCl ₃	нитрометан	--"	36	HF	--"	--"
18	BF ₃	--"	C ₃ H ₇ F	37	H ₂ SO ₄ , 100%	тетраметилен-сульфон	--"
19	AlCl ₃	--"	C ₃ H ₇ Cl	38	--"	SO ₂	--"

Спектр катализаторов, алкилирующих агентов и растворителей весьма широк. Единственным, что объединяет эти масштабные работы, является природа растворителей. Почти все использованные растворители образуют комплексы с кислотами Льюиса и таким образом гомогенизируют систему в целом. При этом общая эффективность системы снижается, и реакции переалкилирования и изомеризации в таких средах практически не протекают.

Диапазоны варьирования концентраций ИПТ в смесях изомеров составили (опыты № 15 и 29 исключены как не удовлетворяющие

общему требованию к растворителям избранного в исследовании типа): **39–48%** для **2-ИПТ**, **12–23%** для **3-ИПТ**, **32–46%** для **4-ИПТ**.

Несмотря на то, что процессы, осуществляемые на «твердой» фосфорной кислоте, реализуются на минеральной кислоте в газовой фазе при существенно более высоких температурах, состав изомерных цимолов практически не отличается от полученного при гомогенном алкилировании на кислотах Льюиса. Примером тому служат сведения по SPA-процессу, приведенные выше, или данные, полученные в работе [7] при алкилировании толуола пропиленом.

При изменении соотношения пропилен/толуол от 1/6 до 6/1 (моль/моль) и температуры – от 433 до 493 К состав цимолов оставался неизменным (рис. 2).

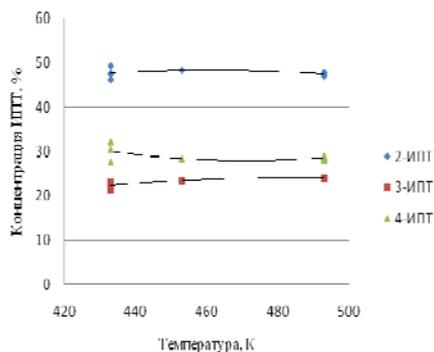


Рис. 2. Состав изопропилтолуолов при алкилировании толуола пропиленом на «твердой» фосфорной кислоте.

Переход к более активным каталитическим системам сопровождается изомеризацией цимолов с увеличением концентрации термодинамически более стабильных изомеров.

Считается [8], что для цимолов доля внутримолекулярной миграции изопропильной группы составляет 14%, доля межмолекулярной миграции – 86%. При определении этих соотношений в качестве катализатора использованы комплексы на основе хлористого алюминия.

Экспериментальные данные, полученные при алкилировании толуола изопропиловым спиртом на концентрированной серной кислоте [9] или на активных гетерогенных контактах с преобладанием кислотных центров Бренстеда [10], показывают, что вклад внутримолекулярной миграции изопропильных заместителей существенно выше (рис. 3). При этом 2-ИПТ начинает превращаться в 3-ИПТ, который обладает наибольшей термодинамической стабильностью в группе изомеров. В результате состав смеси изменяется, концентрация 3-ИПТ увеличивается. Однако на протонных кислотах равновесие изомеризации ИПТ не достигается, реакционная масса представлена смесью всех трех изомеров в сопоставимых количествах.

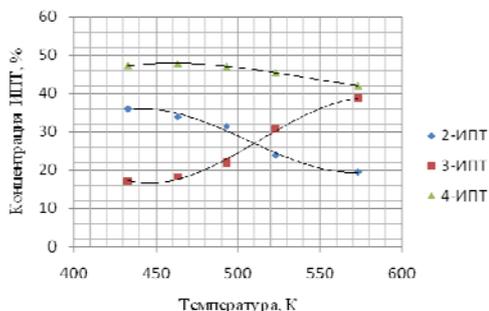


Рис. 3. Концентрация изопропилтолуолов при алкилировании толуола изопропиловым спиртом на персульфатированных цирконии и алюминии, носитель – гексагональный мезопористый кремний.

На этом фоне несколько неожиданной представляется обратная тенденция – снижения концентрации 3-ИПТ (рис. 4) с ростом кислотности катализаторов при парофазном алкилировании толуола изопропилацетатом на цеолитах, приготовленных авторами, и на коммерческих контактах [11].

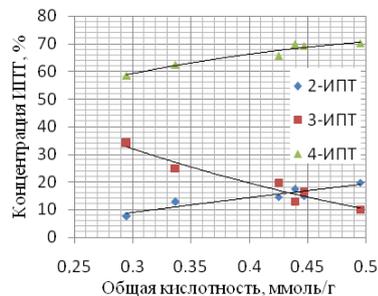


Рис. 4. Зависимость концентрации изопропилтолуолов от общей кислотности катализаторов алкилирования толуола изопропилацетатом при 473 К.

Аналогично в работе [11] приводятся экспериментальные факты существенного снижения концентрации 3-ИПТ в смеси изомеров при повышении температуры в диапазоне 473–548 К. Такая тенденция отмечена для всех девяти мезопористых цеолитов и мезопористых контактов МСМ-41, изученных авторами.

Результаты, приведенные в [12], также представляются аномальными. Соотношение концентраций для 4-ИПТ/2-ИПТ изменялось от 3.07 до 1.16, снижаясь при повышении температуры. Алкилирование толуола изопропанолом было выполнено на цеолитах Al-МСМ-41 двух модификаций (с Si/Al = 93 и 104) в диапазоне 498–598 К с объемной скоростью 0.5 ч⁻¹. В продуктах алкилирования группа ИПТ представлена преимущественно 2-ИПТ и 4-ИПТ.

И термодинамика, и кинетика процесса предполагают обратную направленность, что подтверждается результатами многих групп исследователей.

Так, изучено алкилирование толуола пропиленом при 520 К на молекулярных ситах (пяти модификаций) различной активности [13]. В контактном газе присутствовали все изомеры ИПТ в сопоставимых количествах. Соотношение концентраций для 4-ИПТ/2-ИПТ изменялось от 2.38 до 4.08 в ряду с повышением активности катализатора, для 3-ИПТ/4-ИПТ – от 0.61 до 1.39 соответственно, приближаясь к равновесным соотношениям концентраций ИПТ в каждом случае.

Авторы [14] сообщают, что алкилирование толуола пропиленом на цеолитах МСМ-22 и МСМ-58 протекает с практическим достижением равновесия позиционной изомеризации изопропилтолуолов. На МСМ-22/1 и МСМ-58 получены смеси ИПТ составов 4.7; 67.0; 28.3%

и 4.9; 66.3; 28.8% для 2-ИПТ, 3-ИПТ и 4-ИПТ соответственно.

Особое место в гетерогенно-каталитических процессах занимают работы, направленные на селективное получение *n*-цимола.

Авторам работы [2] удалось модификацией цеолитов принципиально изменить ситуацию в отношении селективности алкилирования толуола изопропиловым спиртом. Если на немодифицированных катализаторах каждый из изомеров представлен десятками процентов, то после модификации процесс протекает селективно в отношении 4-ИПТ. В лучших опытах концентрация 4-ИПТ в группе изомеров достигала 97-98%. Для модификации катализатора использован прием изменения липофильности его поверхности путем обработки ее цетилпиридиний бромидом перед нанесением фосфорной кислоты. Аргументация эффективности использованного приема и полученные результаты выглядят вполне убедительными. Остается сожалеть, что все катализаторы показали снижение активности с увеличением времени их работы. Для модифицированных катализаторов указанный тренд более существенен. В течение 8 ч степень конверсии толуола снижалась вдвое. Сведений о результатах пробега катализаторов после их регенерации не приводится.

В работах [15, 16] сообщается о получении *n*-цимола с селективностью, превышающей 90%, алкилированием толуола пропиленом на цеолитах HZSM-5 (Si/Al = 25) в среде сверхкритического CO₂. Несмотря на то, что достоинства подобных технологий очевидны по части снижения скорости отложения кокса на катализаторе и, как следствие, увеличения продолжительности его пробега, сведений, приведенных авторами для рассматриваемого конкретного процесса, явно недостаточно, чтобы можно было сделать определенные выводы в отношении его основных характеристик.

Несмотря на общие положительные результаты использования гетерогенных контактов в процессах алкилирования толуола, сохраняются достаточно серьезные проблемы, и сопряжены они с довольно быстрым закоксовыванием катализаторов.

В работе [17] изучено алкилирование толуола пропиленом на четырех модификациях сильнокислотных цеолитов. Результаты свидетельствуют о том, что их активность достаточно быстро падает. Соотношения 4-ИПТ/2-ИПТ и 3-

ИПТ/4-ИПТ через 15 мин работы катализатора составляют 4.60–4.96 и 1.92–2.14 соответственно, что близко к равновесным значениям. Однако через 135 мин работы катализаторов это уже 2.76–2.98 и 0.97–1.11 соответственно, то есть увеличилась относительная концентрация 2-ИПТ и 4-ИПТ.

Соотношение мощностей производств изопропилбензола и цимолов побуждает исследователей рассматривать переалкилирование ИПБ на толуол в качестве альтернативы алкилированию толуола. Спектр таких работ не широк. Однако имеются определенные сведения как по газофазным процессам на гетерогенных контактах [18–20], так и по жидкофазным процессам на кислотах Льюиса [21]. В условиях гетерогенного катализа с использованием цеолитов различной кислотности показано, что во всех случаях селективность процесса по цимолам невелика, наряду с основным превращением протекают реакции деалкилирования, крекинга и изомеризации с образованием *n*-пропилбензолов, идет отложение кокса на катализаторе. На хлористом алюминии процесс протекает с высокими скоростями, требуемая селективность по сумме цимолов обеспечивается соотношением реагентов. В смеси цимолов преобладают *meta*- и *para*-изомеры, что указывает на приближение системы к равновесию. Определенное несовершенство технологий получения цимолов и неясность перспектив развития гетерогенно-каталитических процессов инициируют поиск иных технологических решений.

Примером тому служит работа [22], посвященная применению ионных жидкостей для алкилирования толуола пропиленом. При газофазном алкилировании авторами продемонстрировано сохранение эффективности катализатора с высокой кислотностью Льюиса в течение 210 ч его работы в условиях непрерывного процесса при 403 К. Селективность процесса по сумме цимолов превысила 95%, избирательность по *m*-изомеру в группе цимолов достигала 80%.

Таким образом, анализ современного состояния процессов получения цимолов, позволяет сделать вывод о том, что в настоящее время отсутствуют совершенные технологии получения индивидуальных цимолов, а гетерогенно-каталитические процессы требуют серьезной доработки.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Perego C., Ingallina P. Recent advances in the industrial alkylation of aromatics: New catalysts and new processes // *Catalysis Today*. 2002. V. 73. P. 3–22.
2. Ghiaci M., Abbaspur A., Arshadi M., Aghabarari B. Internal versus external surface active sites in ZSM-5 zeolite Part 2: Toluene alkylation with methanol and 2-propanol catalyzed by modified and unmodified H₃PO₄/ZSM-5 // *Appl. Catalysis A: General*. 2007. V. 316. P. 32–46.

3. Franck H.-G., Stadelhofer J.W. Industrial aromatic chemistry. Raw materials, processes, products. – Berlin: Springer, 1987. 486 p.
4. www.nist.gov. NIST Chemistry WebBook. NIST Standard Reference Database Number 69.
5. Olah G., Flood S.H., Kuhn S.J., Moffatt M.E., Overchuck N.A. Aromatic substitution. XVI. Friedel-Crafts isopropylation of benzene and methylbenzenes with isopropyl bromide and propylene // J. Am. Chem. Soc. 1964. V. 86. № 6. P. 1046–1054.
6. DeHaan F.P., Delker G.L., Covey W.D., Ahn J., Cowan R.L., Fong Chi H., Kim Gia Y., Kumar A., Roberts M.P., Schubert D.M., Stoler E.M., Suh Young J., Tang M. Electrophilic aromatic substitution. 9. A kinetic study of the Friedel-Crafts isopropylation reaction in nitromethane // J. Org. Chem. 1986. V. 51. № 9. P. 1587–1590.
7. Sakuneka T.M., de Klerk A., Nel R.J.J., Piena A.D. Synthetic jet fuel production by combined propene oligomerization and aromatic alkylation over solid phosphoric acid // Ind. Eng. Chem. Res. 2008. V. 47. P. 1828–1834.
8. Липович В.Г., Полубенцева М.Ф. Алкилирование ароматических углеводородов. – М.: Химия, 1985. 271 с.
9. Иванова А.А., Кошель Г.Н., Курганова Е.А., Румянцева Ю.Б., Хренова В.В. Синтез цимолов алкилированием толуола изопропиловым спиртом // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2011. Т. 54. № 9. С. 27–29.
10. Yadav G.D., Purandare S.A. Vapor phase alkylation of toluene with 2-propanol to cymenes with a novel mesoporous solid acid UDCaT-4 // Microporous & Mesoporous Materials. 2007. V. 103. P. 363–372.
11. Savidha R., Pandurangan A. Isopropylation of toluene: A comparative study of microporous zeolites and mesoporous MCM-41 materials // Appl. Catalysis A: General. 2004. V. 276. P. 39–50.
12. Selvaraj M., Pandurangan A., Seshadri K.S., Sinha P.K., Krishnasamy V., Lal K.B. Comparison of mesoporous Al-MCM-41 molecular sieves in the production of p-cymene for isopropylation of toluene // J. Mol. Catalysis A: Chem. 2002. V. 186. P. 173–186.
13. Cejka J., Krejci A., Zilkova N., Dedecek J., Hanika J. Alkylation and disproportionation of aromatic hydrocarbons over mesoporous molecular sieves // Microporous & Mesoporous Materials. 2001. V. 44-45. P. 499–507.
14. Cejka J., Krejci A., Zilkova N., Kotrla J., Ernst S., Weber A. Activity and selectivity of zeolites MCM-22 and MCM-58 in the alkylation of toluene with propylene // Microporous & Mesoporous Materials. 2002. V. 53. P. 121–133.
15. Yu Chih-Chieh, Tan Chung-Sung. Production of *para*-cymene from alkylation of toluene with propylene in supercritical CO₂ over shape-selective HZSM-5 pellets // Ind. Eng. Chem. Res. 2007. V. 46. P. 4421–4425.
16. Kuo Te-Wen, Tan Chung-Sung. Alkylation of toluene with propylene in supercritical carbon dioxide over chemical liquid deposition HZSM-5 pellets // Ind. Eng. Chem. Res. 2001. V. 40. № 22. P. 4724–4730.
17. Prokesova P., Zilkova N., Mintova S., Bein Th., Cejka J. Catalytic activity of micro/mesoporous composites in toluene alkylation with propylene // Appl. Catalysis A: General. 2005. V. 281. P. 85–91.
18. Mavrodinova V., Popova M., Pál-Borbély G., Mihályi R.M., Minchev Ch. Transalkylation of toluene with cymene over zeolites Y dealuminated in solid-state. Part I. Effect of the alteration of Broensted acidity // Appl. Catalysis A: General. 2003. V. 248. P. 181–196.
19. Mavrodinova V., Popova M., Mihályi R.M., Pál-Borbély G., Minchev Ch. Transalkylation of toluene with cymene over zeolites Y dealuminated in solid-state Part II. Effect of the introduced Lewis acid sites // Appl. Catalysis A: General. 2003. V. 248. P. 197–209.
20. Odedairo T., Al-Khattaf S. Alkylation and transalkylation of alkylbenzenes in cymene production over zeolite catalysts // Chem. Eng. J. 2011. V. 167. P. 240–254.
21. Орешин М.М. Исследование физико-химических закономерностей реакции переалкилирования гомологов бензола в присутствии хлористого алюминия: дис. ... канд. хим. наук. – М., 1965. 120 с.
22. Joni J., Haumann M., Wasserscheid P. Continuous gas-phase isopropylation of toluene and cumene using highly acidic Supported Ionic Liquid Phase (SILP) catalysts // Appl. Catalysis A: General. 2010. V. 372. P. 8–15.

СИНТЕЗ ПОЛИКАТИОННОГО ГЕМИНИ-АМФИФИЛА НА ОСНОВЕ СПЕРМИНА

Е.А. Иванова, аспирант, Ю.И. Токарева, студент,
Н.Г. Морозова, доцент, М.А. Маслов, доцент, *В.В. Чупин, профессор

кафедра Химии и технологии биологически активных соединений

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

*Институт биоорганической химии

им. академиков М.М. Шемякина и Ю.А. Овчинникова РАН

e-mail: mamaslov@mail.ru

Осуществлен синтез поликатионного гемини-амфифила на основе 1,2-ди-*O*-тетрадецил-*rac*-глицерина и природного полиамина – спермина.

The synthesis of a polycationic gemini-amphiphile based on 1,2-di-*O*-tetradecylglycerol and a natural polyamine – spermine – was carried out.

Ключевые слова: катионные липиды, системы доставки, спермин.

Key words: cationic lipids, delivery systems, spermine.

Генная терапия является перспективным подходом для лечения заболеваний, обусловленных генетическими дефектами, а также для терапии и профилактики приобретенных заболеваний, таких как рак, сердечно-сосудистые заболевания, ревматоидный артрит. В качестве терапевтических молекул в генной терапии используются различные виды нуклеиновых кислот (НК) – ДНК, РНК и олигонуклеотиды. В последние два десятилетия активно разрабатываются методы переноса терапевтического генетического материала в клетки с использованием вирусных или невирусных систем доставки [1–4]. Применение синтетических невирусных систем, например, на основе катионных амфифилов, является предпочтительным, поскольку данные системы более безопасны и просты в обращении, а также доступны в необходимых количествах. Кроме того, молекулы катионных амфифилов могут быть химически модифицированы для увеличения эффективности переноса генетического материала, а также снижения токсичности [5].

Структура катионного амфифила представляет собой комбинацию двух основных доменов – гидрофобного и гидрофильного катионного, которые соединяются спейсерными группами с помощью химической связи определенного типа (линкера). Для повышения эффективности переноса НК проводятся модификации структуры катионных амфифилов, которые включают изменение компоновки структурных единиц и природы катионного или гидрофобного доменов, варьирование спейсерных и линкерных групп. В монокатионных амфифилах в качестве катионных доменов чаще всего используют третичные или четвертичные производные алифатических или гетероциклических азотистых оснований [6, 7]. Поликатионные амфифилы, содержащие в качестве катионного домена природные или синтетические полиамины [8–10], представляют собой альтернативу монокатионным амфифилам. Поликатионные амфифилы

формируют липосомы с большей плотностью поверхностного заряда, что способствует как лучшей компактизации генетического материала, так и накоплению его в эукариотических клетках [11]. Особый интерес представляют гидрофобные производные низкомолекулярных природных полиаминов – спермина или спермидина, которые обладают низкой токсичностью, неиммуногенны и просты в получении. На сегодняшний день на основе спермина созданы эффективные коммерческие препараты для трансфекции эукариотических клеток [12–15].

Уникальность молекулы спермина состоит в наличии симметрии, что позволяет создавать на его основе как классические амфифилы «голова-хвост», так и гемини-амфифилы – соединения симметричной структуры, в которых два гидрофобных домена связаны через спейсерные группы с гидрофильным доменом. Ранее нами была разработана стратегия синтеза как классических амфифилов, так и гемини-амфифилов на основе спермина, в основу которой положена реакция Фукуямы [16, 17]. Полученные с помощью данной стратегии поликатионные гемини-амфифилы содержали в качестве гидрофобного домена остаток холестерина и эффективно доставляли различные типы нуклеиновых кислот в эукариотические клетки [18]. Известно, что в качестве гидрофобных доменов также могут использоваться остатки диглицеридов алкильного и ацильного типов. Было показано, что в ряду производных глицерина с насыщенными длинноцепными углеводородными остатками амфифилы с тетрадецильными заместителями наиболее эффективно доставляют НК в эукариотические клетки [8]. В данной работе нами осуществлен синтез поликатионного гемини-амфифила с гидрофобным доменом на основе 1,2-ди-*O*-тетрадецил-*rac*-глицерина.

Для реализации стратегии на первом этапе было получено бромпроизводное 1,2-ди-*O*-тетрадецил-*rac*-глицерина **4**, в котором спейсерная группа соединена с диглицеридом карбамоильной связью (рис. 1).

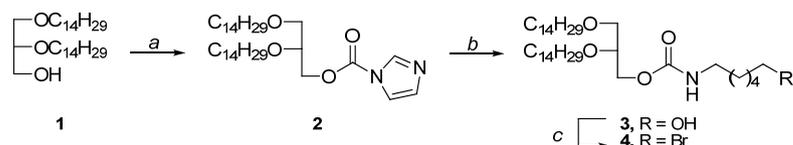


Рис. 1. Синтез бромпроизводного диглицерида **4**. Реагенты и условия:
 а) CDI, Et₃N, 40°C; б) HO(CH₂)₆NH₂, 40°C; в) CBr₄, Ph₃P, 24°C.

Исходный 1,2-ди-*O*-тетрадецил-*rac*-глицерин (**1**) обрабатывали *N,N'*-карбонилдиимидазолом в присутствии триэтиламина в среде безводного хлористого метилена. Полученный имидазолид **2** далее вводили во взаимодействие с 6-аминогексан-1-олом, что приводило к гидроксипроизводному **3** с выходом 80%. Замену гидроксильной группы в соединении **3** на атом

брома осуществляли действием тетрабромметана в присутствии трифенилфосфина, и после колоночной хроматографии бромид **4** был получен с выходом 85%.

Для проведения реакции Фукуямы по описанной ранее методике [16] был получен симметричный, защищенный 2-нитробензолсульфонильными группами, спермин **5** (рис. 2).

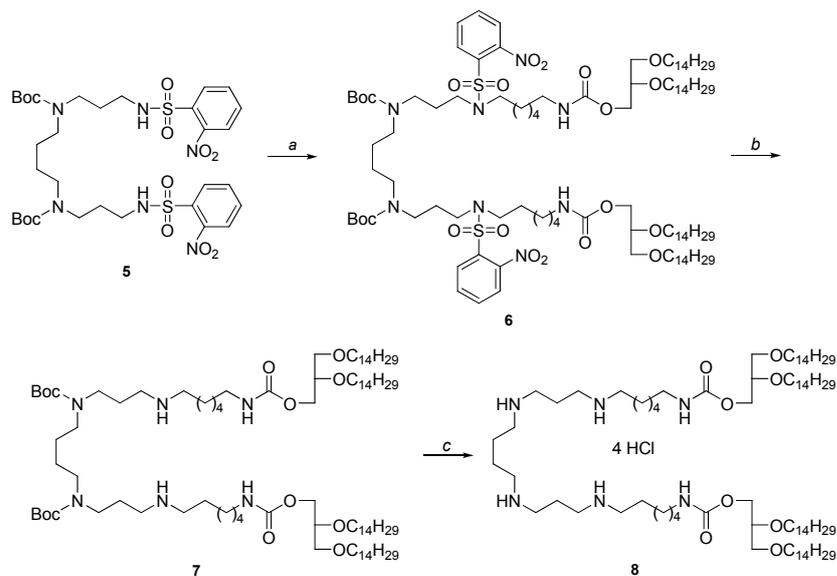


Рис. 2. Получение поликатионного гемини-амфифила **8**. Реагенты и условия:
 а) бромид **4**, Cs₂CO₃, ДМФА, 60°C; б) PhSH, K₂CO₃, ДМФА, 24°C; в) 4 М HCl в диоксане, 24°C.

Ключевым этапом синтеза симметричного поликатионного амфифила **8** явилось *N*-алкилирование бис-сульфонамида **5** бромпроизводным диглицерида **4** в присутствии Cs₂CO₃ в среде безводного ДМФА. После хроматографической очистки соединение **6** было выделено с выходом 44% и охарактеризовано данными масс-спектрометрии, ¹H- и ¹³C-ЯМР-спектроскопии. На завершающем этапе осуществляли последовательное деблокирование аминогрупп в соединении **6**. Сначала проводили удаление 2-нитробензолсульфонильной защитной группы действием тиофенола в присутствии K₂CO₃, получая после колоночной хроматографии на силикагеле соединение **7** с выходом 69%. Последующее удаление *трет*-бутоксикарбонильной защиты достигалось обработкой соединения **7** 4 М HCl в диоксане в течение 2 ч, после чего гемини-амфирил **8** осаждали из смеси хлороформ–этанол (1:1) с количественным выходом, его структура была подтверждена данными ЯМР-спектроскопии и масс-спектрометрии.

Таким образом, нами был синтезирован поликатионный гемини-амфирил, содержащий

в качестве гидрофобного домена остаток 1,2-ди-*O*-тетрадецил-*rac*-глицерина, а в качестве катионного – остаток спермина. Гидрофобные домены присоединены к полиамину через гексаметиленовые спейсеры с помощью карбамильной связи.

Экспериментальная часть

В работе были использованы растворители и реагенты отечественного (Химмед, Реахим) и зарубежного (Merck, Fluka, Aldrich, Acros) производства. Триэтиламин, дихлорметан кипятили над гидридом кальция и перегоняли непосредственно перед реакцией. ДМФА выдерживали над прокаленными молекулярными ситами 4 Å. Синтезы исходных соединений были проведены по известным методикам: 1,2-ди-*O*-тетрадецил-*rac*-глицерин (**1**) [19], 4,9-ди-(*трет*-бутоксикарбонил)-1,12-бис(2-нитрофенилсульфониламино)-4,9-диазадодекан (**5**) [16].

Тонкослойную хроматографию проводили на пластинках Kieselgel 60 F₂₅₄ и Kieselgel RP-18 F₂₅₄S (Merck). Обнаружение пятен на хроматограммах осуществляли действием хлора с по-

следующим проявлением раствором бензидина [20], реагентом «фосформолибденовая кислота – церий(IV) сульфат» с последующим прогреванием [21] и в УФ-свете (254 нм). Колонную хроматографию осуществляли на силикагеле Kieselgel 60 (40-63 мкм, Merck). Спектры ^1H - и ^{13}C -ЯМР регистрировали на импульсном Фурье-спектрометре Bruker DPX-300 в CDCl_3 , если не указано другое (внутренний стандарт SiMe_4). Значения химических сдвигов (δ) приведены в миллионных долях (м.д.), КССВ (J) – в Герцах (Гц). Масс-спектры получали на время-пролетном масс-спектрометре Bruker Ultraflex (Bruker Daltonics) методом лазерно-десорбционной ионизации с использованием 2,5-дигидроксibenзойной кислоты в качестве матрицы.

[*rac*-2,3-Бис(тетрадецилокси)пропил]-имидазол-1-карбоксилат (2). К раствору 1,2-ди-*O*-тетрадецил-*rac*-глицерина (1) (1.0 г, 2.063 ммоль) в безводном дихлорметане (20 мл) добавили *N,N'*-карбонилдиимидазол (0.435 г, 2.681 ммоль) и безводный триэтиламин (0.43 мл, 3.094 ммоль). Реакционную смесь кипятили при перемешивании 11 ч. Затем промыли 3%-ной водн. HCl , водой до pH 7, сушили Na_2SO_4 , фильтровали, растворитель упарили. Получили 1.192 г техн. соединения 2.

[*rac*-2,3-Бис(тетрадецилокси)пропил]-*N*-(6-гидроксигексил)карбамат (3). К раствору соединения 2 (2.47 г, 4.27 ммоль) в безводном дихлорметане (35 мл) добавили 6-аминогексан-1-ол (0.75 г, 6.40 ммоль) и кипятили при перемешивании 2.5 ч. Реакционную смесь промыли 3%-ной водн. HCl , водой до pH 7, сушили Na_2SO_4 , фильтровали, растворитель упарили. Остаток хроматографировали на колонке с силикагелем, элюируя смесью петролейный эфир – этилацетат (3:1). Получили 2.14 г (80%) соединения 3. Найдено, %: C 72.60; H 12.17; N 2.13. $\text{C}_{38}\text{H}_{77}\text{NO}_5$. Вычислено, %: C 72.67; H 12.36; N 2.23. Спектр ЯМР ^1H (300 МГц): 0.85 (т, 6 H, J 6.6, 2 CH_2CH_3), 1.20-1.40 (м, 48 H, 2 $(\text{CH}_2)_{11}$, $(\text{CH}_2)_2$), 1.42-1.58 (м, 8 H, 3 OCH_2CH_2 , NHCH_2CH_2), 3.15 (дт, 2 H, J 6.3, J 6.7, NHCH_2), 3.37-3.64 (м, 9 H, $\text{OCH}_2\text{CHCH}_2$, 2 OCH_2CH_2 , CH_2OH), 4.06 (дд, 1 H, J 5.4, J 11.5) и 4.17 (дд, 1 H, J 4.0, J 11.5, $\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})$), 4.62-4.77 (м, 1 H, NH). Спектр ЯМР ^{13}C (75 МГц): 14.49, 23.07, 25.69, 26.42, 26.48, 26.78, 29.75, 29.88, 30.03, 30.08, 30.35, 30.39, 32.30, 32.96, 41.24, 63.12, 64.58, 70.79, 70.97, 72.16, 77.24, 156.84.

[*rac*-2,3-Бис(тетрадецилокси)пропил]-*N*-(6-бромгексил)карбамат (4). К охлажденному до 0°C раствору соединения 3 (0.500 г, 0.796 ммоль) и трифенилфосфина (0.376 г, 1.433 ммоль) в безводном дихлорметане (30 мл) добавили тетрабромметан (0.396 г, 1.194 ммоль). Реакционную смесь перемешивали 3 ч при 24°C , добавили метанол (10 мл), через 10 мин растворители упарили. Остаток хроматографировали на колонке с силикагелем, элюируя смесью петролейный эфир – этилацетат (10:1). Получили

0.471 г (85%) соединения 4. Найдено, %: C 65.95; H 11.14; N 1.91. $\text{C}_{38}\text{H}_{76}\text{BrNO}_4$. Вычислено, %: C 66.06; H 11.09; N 2.03. Спектр ЯМР ^1H (300 МГц): 0.85 (т, 6 H, J 6.9, 2 CH_2CH_3), 1.15-1.58 (м, 54 H, 2 $(\text{CH}_2)_{11}$, 2 OCH_2CH_2 , $\text{NHCH}_2(\text{CH}_2)_3$), 1.78-1.88 (м, 2 H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$), 3.14 (дт, 2 H, J 6.2, 6.9, NHCH_2), 3.36 (т, 2 H, J 6.8, CH_2Br), 3.38-3.63 (м, 7 H, $\text{OCH}_2\text{CHCH}_2$, 2 OCH_2CH_2), 4.06 (дд, 1 H, J 5.3, 11.4) и 4.18 (дд, 1 H, J 3.8, 11.4, $\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})$), 4.64-4.73 (м, 1 H, NH). Спектр ЯМР ^{13}C (75 МГц): 14.50, 23.07, 26.26, 26.42, 26.47, 28.17, 29.75, 29.87, 30.03, 30.07, 30.20, 30.39, 32.30, 32.99, 34.06, 41.26, 64.57, 70.75, 70.95, 72.15, 77.21, 156.77.

11,16-Ди-(трет-бутоксикарбонил)-7,20-бис(2-нитрофенилсульфонил)-1,26-бис(*rac*-[2,3-бис(тетрадецилокси)пропокси]карбониламино)-7,11,16,20-тетраазагексакозан (6). К раствору соединения 7 (0.201 г, 0.260 ммоль) в безводном ДМФА (5 мл) последовательно добавили Cs_2CO_3 (0.175 г, 0.536 ммоль) и бромид 4 (0.590 г, 0.854 ммоль). Реакционную смесь перемешивали 5 ч при 60°C , добавили хлороформ (8 мл), промыли водным раствором NaCl (3×3 мл), сушили Na_2SO_4 , фильтровали, упарили. Остаток хроматографировали на колонке, элюируя смесью хлороформ – метанол (25:0.1), увеличивая полярность до 18:0.1. Получили 0.230 г (44%) соединения 8. Спектр ЯМР ^1H (300 МГц): 0.81 (т, 12 H, J 6.7, 4 CH_3); 1.12-1.42 (м, 96 H, 4 $(\text{CH}_2)_{11}$, 2 $\text{N}(\text{CH}_2)_2(\text{CH}_2)_2(\text{CH}_2)_2\text{N}$), 1.32-1.56 (м, 38 H, 2 $\text{C}(\text{CH}_3)_3$, $\text{NCH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{N}$, 4 OCH_2CH_2 , 2 $\text{NCH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$) 1.81-1.56 (м, 4 H, 2 $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 2.95-3.15 (м, 12 H, 4 $\text{CH}_2\text{N}(\text{Boc})$, 2 CH_2NHCO); 3.15-3.29 (м, 8 H, 4 NCH_2); 3.32-3.70 (м, 14 H, 2 OCH_2CH , 4 OCH_2CH_2); 4.01 (дд, 2 H, J 5.3, 11.5) и 4.12 (дд, 2 H, J 4.3, 11.5, 2 $\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})$); 4.58-4.79 (м, 2 H, 2 NHCO); 7.50-7.70 (м, 6 H) и 7.85-7.99 (м, 2 H, 2 C_6H_4). ^{13}C -ЯМР-спектр (75 МГц): 14.25, 22.82, 26.18, 26.24, 26.26, 26.35, 27.50, 28.03, 28.59, 29.49, 29.63, 29.76, 29.79, 29.82, 29.97, 30.15, 32.05, 40.98, 44.67, 45.17, 47.22, 64.35, 70.58, 70.73, 71.91, 77.01, 79.64, 124.28, 130.83, 131.75, 133.59, 133.65, 148.16, 155.54, 156.52.

11,16-Ди-(трет-бутоксикарбонил)-1,26-бис-*rac*-[2,3-бис(тетрадецилокси)пропокси]-карбониламино)-7,11,16,20-тетраазагексакозан (7). К раствору соединения 8 (0.200 г, 0.100 ммоль) в ДМФА (5 мл) при перемешивании добавили K_2CO_3 (27.6 мг, 0.199 ммоль), а затем PhSH (0.103 мл, 1.000 ммоль). Через 1 ч реакционную массу профильтровали через Celite® 545, промыли метанолом, растворитель упарили. После хроматографии на силикагеле в системе хлороформ – метанол (70:1 → 5:1) получили 112.7 мг (69%) соединения 7. Масс-спектр, m/z : 1623.710 [$M + 2\text{H}$] $^+$. Спектр ЯМР ^1H (300 МГц): 0.81 (т, 12 H, J 6.7, 4 CH_3); 1.10-1.34 (м, 96 H, 4 $(\text{CH}_2)_{11}$, 2 $\text{NCH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 1.34-1.68 (м, 38 H, 2 $\text{C}(\text{CH}_3)_3$, $\text{NCH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{N}$, 4 OCH_2CH_2 , 2 $\text{NHCH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 1.69-2.00

(м, 4 Н, 2 NCH₂CH₂CH₂N), 2.50-2.78 (м, 8 Н, 4 NHCH₂); 2.99-3.30 (м, 12 Н, 4 CH₂N(Вос), 2 CH₂NHCO); 3.31-3.64 (м, 14 Н, 2 OCH₂CH, 4 OCH₂CH₂); 4.01 (дд, 2 Н, J 5,4, 11,4) и 4,11 (дд, 2 Н, J 4,2, 11,4, 2 CH₂OC(O)); 4.81 (уш. т, 2 Н, J 5,6, 2 NHCO); 4.89-5.43 (м, 2 Н, 2 NH). Спектр ЯМР ¹³C (75 МГц): 14.12, 22.70, 26.09, 26.15, 26.44, 26.74, 28.48, 29.38, 29.53, 29.68, 29.72, 29.87, 30.07, 31.95, 40.92, 44.41, 47.05, 49.14, 64.26, 70.56, 70.62, 71.80, 76.97, 79.83, 156.4.

1,26-Бис{гас-[2,3-бис(тетрадецилокси)-пропоксикарбониламино]-7,11,16,20-тетра-азагексакозан тетрагидрохлорид (8)}. К раствору соединения **7** (112.7 мг, 0.069 ммоль) в 4 мл дихлорметана добавили 4 М HCl в диоксане (4 мл) и перемешивали 2 ч при 24°C. Раство-

рители удалили в вакууме, остаток осаждали из смеси хлороформ–этанол (1:1). Получили 85.37 мг (91%) соединения **8** в виде аморфного вещества бежевого цвета. Масс-спектр, *m/z*: 1426.753 [*M* – 4HCl + H]⁺. Спектр ЯМР ¹H (300 МГц): 0.81 (т, 12 Н, J 6,7, 4 CH₃), 1.10-1.39 (м, 96 Н, 4 (CH₂)₁₁, 2 NCH₂CH₂(CH₂)₂CH₂CH₂N), 1.40-1.55 (м, 12 Н, 4 OCH₂CH₂, 2 OCONHCH₂CH₂); 1.58-1.73 (м, 4 Н, NCH₂(CH₂)₂CH₂N), 2.04-2.16 (м, 4 Н, 2 NCH₂CH₂CH₂N), 2.85-3.10 (м, 20 Н, 2 CH₂NHCO, 8 CH₂N), 3.33-3.62 (м, 14 Н, 4 OCH₂CH₂, 2 OCH₂CH), 3.98 (дд, 2 Н, J 5,4, 11,4) и 4.05 (дд, 2 Н, J 4,2, 11,4, 2 CH₂OC(O)).

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 10-03-00995-а.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Zhang S.B., Xu Y.M., Wang B., Qiao W.H., Liu D.L., Li Z.S. Cationic compounds used in lipoplexes and polyplexes for gene delivery // *J. Control. Release*. 2004. № 100. P. 165–180.
2. El-Aneed A. An overview of current delivery systems in cancer gene therapy // *J. Control. Release*. 2004. № 94. P. 1–14.
3. Klink D., Schindelbauer D., Laner A., Tucker T., Bebok Z., Schwiebert E.M., Boyd A.C., Scholte B.J. Gene delivery systems—gene therapy vectors for cystic fibrosis // *J. Cyst. Fibros*. 2004. № 3. P. 203–212.
4. Rolland A. Gene medicines: The end of the beginning? // *Adv. Drug Deliv. Rev*. 2005. № 57. P. 669–673.
5. Zabner J. Cationic lipids used in gene transfer // *Adv. Drug. Del. Rev*. 1997. № 27. P. 17–28.
6. Kearns M.D., Donkor A.-M., Savva M. Structure-transfection activity studies of novel cationic cholesterol-based amphiphiles // *Mol. Pharm*. 2008. V. 5. P. 128–139.
7. Bajaj A., Mishra S.K., Kondaiah P., Bhattacharya S. Effect of the headgroup variation on the gene transfer properties of cholesterol based cationic lipids possessing ether linkage // *Biochim. Biophys. Acta*. 2008. V. 1778. P. 1222–1236.
8. Martin B., Sainlos M., Aissaoui A., Oudrhiri N., Hauchecorne M., Vigneron J.-P., Lehn J.-M., Lehn P. The design of cationic lipids for gene delivery // *Curr. Pharm. Design*. 2005. № 11. P. 375–394.
9. Маслов М.А., Сычева Е.В., Морозова Н.Г., Серебренникова Г.А. Катионные амфилипы липидной и нелипидной природы в генной терапии // *Изв. АН. Сер. хим*. 2000. № 3. С. 385–400.
10. Miller A.D. Cationic liposomes for gene therapy // *Angew. Chem., Int. Ed*. 1998. № 37. P. 1768–1785.
11. Stewart L., Manvell M., Hillery E., Etheridge C.J., Cooper R.G., Stark H., van Heel M., Preuss M., Alton E.W.F.W., Miller A.D. Physico-chemical analysis of cationic liposome–DNA complexes (lipoplexes) with respect to *in vitro* and *in vivo* gene delivery efficiency // *J. Chem. Soc., Perkin Trans*. 2001. № 2. P. 624–632.
12. Behr J.P., Demeneix B.A., Loeffler J.P., Perez-Mutul J. Efficient gene transfer into mammalian primary endocrine cells with lipopolyamine-coated DNA // *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*. 1989. № 86. P. 6982–6986.
13. Lee E.R., Marshall J., Siegel C.S., Jiang C., Yew N.S., Nichols M.R., Nietupski J.B., Ziegler R.J., Lane M., Wang K.X., Scheule R.K., Harris D.J., Smith A.E., Cheng S.H., Detailed analysis of structures and formulations of cationic lipids for efficient gene transfer to the lung // *Hum. Gene Ther*. 1996. № 7. P. 1701–1717.
14. Hawley-Nelson P., Ciccarone V., Gebeyehu G., Jesse J., Felgner P. L. Lipofectamine reagent: A new, higher efficiency polycationic liposome transfection reagent // *Focus*. 1993. № 15. P. 73–79.
15. Петухов И.А., Маслов М.А., Морозова Н.Г., Серебренникова Г.А. Синтез поликатионных липидов на основе холестерина и спермина // *Изв. АН. Сер. хим*. 2010. № 1. С. 254–261.
16. Petukhov I.A., Maslov M.A., Morozova N.G., Serebrennikova G.A. Convenient synthesis of polycationic amphiphiles by the Fukuyama reaction // *Mendeleev Commun*. 2009. № 19. P. 250–252.
17. Maslov M.A., Kabilova T.O., Petukhov I.A., Morozova N.G., Serebrennikova G.A., Vlassov V.V., Zenkova M.A. Novel cholesterol spermine conjugates provide efficient cellular delivery of plasmid DNA and small interfering RNA // *J. Control. Release*. 2011. doi:10.1016/j.jconrel.2011.11.023.
18. Аникин М.В., Ушакова И.П., Серебренникова Г.А., Евстигнеева Р.П. Синтез 1,2-ди-О-алкилглицеринов с использованием алильной защитной группы. – Черкассы, 1987. – Деп. ОНИИТЭИХим. – №915-хп87.
19. Донсон Р., Эллиот Д., Эллиот У., Джонс К. Справочник биохимика. – М.: Мир, 1991.
20. Kritchevsky D., Kirk M.R. Detection of steroids in paper chromatography // *Arch. Biochem. Biophys*. 1952. V. 35. P. 346–351.

ИНГИБИРУЮЩЕЕ ДЕЙСТВИЕ ЭКЗОГЕННОГО КАРДИОЛИПИНА НА БАКТЕРИАЛЬНЫЕ ДНК-ТОПОИЗОМЕРАЗЫ I И II ТИПА IN VITRO

Ю.Л. Микулович, аспирант, Г.М. Сорокоумова, доцент,

А.А. Селищева, ведущий научный сотрудник, В.И. Швец, заведующий кафедрой
кафедра Биотехнологии и бионанотехнологии МИТХТ им. М.В. Ломоносова
e-mail: studentka_msu@mail.ru

Исследовано влияние «пустых» липосом, приготовленных из кардиолипина (липида, входящего в состав цитоплазматической мембраны бактерий и внутренней митохондриальной мембраны эукариот), на топоизомеразу I и ДНК-гиразу (топоизомераза II) из *Escherichia coli in vitro*. Установлено, что экзогенный кардиолипин ингибирует реакцию релаксации суперскрученной ДНК, катализируемую топоизомеразой I, и две реакции, катализируемые ДНК-гиразой: 1) релаксацию сверхспирализованной ДНК (в отсутствие АТФ), и 2) суперспирализацию релаксированной ДНК (в присутствии АТФ). Полученные результаты, наряду с ранее установленным нами бактерицидным действием кардиолипина на *Mycobacterium tuberculosis* и *Escherichia coli*, позволяют предположить, что топоизомеразы могут быть мишенями кардиолипина.

The influence of empty liposomes composed of cardiolipin (lipid which is a component of the bacterial cytoplasmic membrane and eukaryotic internal mitochondrial membrane) on Escherichia coli topoisomerase I and DNA gyrase (topoisomerase II) in vitro was investigated. Cardiolipin was found to inhibit the reaction of DNA relaxation catalyzed by topoisomerase I and both reactions catalyzed by DNA gyrase, namely DNA relaxation (in the absence of ATP) and DNA supercoiling (in the presence of ATP). On the basis of the results obtained along with the bactericidal action of cardiolipin on Mycobacterium tuberculosis and Escherichia coli earlier found by us we suppose that topoisomerases could be the targets of cardiolipin.

Ключевые слова: кардиолипин, ингибирующее действие, бактериальные ферменты, топоизомераза I, ДНК-гираза, релаксированная ДНК, суперскрученная ДНК.

Key words: cardiolipin, inhibitory action, bacterial enzymes, topoisomerase I, DNA gyrase, relaxed DNA, supercoiled DNA.

Введение

Существует несколько механизмов действия известных на сегодняшний день антибиотиков: 1) нарушение синтеза клеточной стенки (пенициллины, ванкомицин), 2) нарушение синтеза белка (аминогликозиды, макролиды), 3) повреждение цитоплазматической мембраны (полимиксины, грамицидин), 4) нарушение синтеза нуклеиновых кислот (фторхинолоны, противоопухолевые антибиотики). Так, мишенью широко распространенных фторхинолонов является ДНК-гираза [1], фермент репликативного аппарата, относящийся к топоизомеразам II типа; мишенью противоопухолевых препаратов является топоизомераза I [2]. Однако недостаток всех антибиотиков заключается в развитии устойчивости к ним микроорганизмов, потому создание новых антибактериальных препаратов не теряет своей актуальности до сих пор. Перспективными представляются менее токсичные препараты на основе природных компонентов, например, липида кардиолипина (КЛ), который обладает, как нами было показано, антибактериальными свойствами в отношении *Mycobacterium tuberculosis* как чувствительного [3], так и резистентных штаммов [4].

Известно, что кардиолипин – минорный компонент цитоплазматической мембраны (не более 10% мол. от общего количества липидов) большинства грамположительных и грамотрицательных бактерий, а также внутренних мемб-

ран митохондрий и хлоропластов эукариот [5], где его основная роль, по-видимому, заключается в поддержании функционирования ключевых мембранных белков. КЛ напрямую связывается с ними благодаря наличию в структуре белков специфичных амфипатичных мотивов, содержащих большое количество основных аминокислотных остатков, которые предпочтительно взаимодействуют с анионными липидами. Такое взаимодействие приводит к конформационным изменениям в структуре белков, что сказывается на их активности.

Научная литература богата разнообразными сведениями о роли КЛ в клетке *Escherichia coli* и других бактериях [5–12]. Так, этот липид способствует синтезу ДНК с помощью ДНК-полимеразы III в *E. coli* [6], однако роль КЛ в этой реакции не была установлена. Кроме того, КЛ взаимодействует с компонентами дыхательной цепи: сукцинатдегидрогеназой, форматдегидрогеназой N (FdnGHI), нитратредуктазным комплексом (NarGHI) [7], белками транслокационного комплекса SecYEG [8], мультилекарственными белками-переносчиками [9].

КЛ располагается в мембране неравномерно, образуя домены в центральной части клетки и у ее полюсов в момент клеточного деления [10], что имеет огромное значение при выборе и узнавании центра деления амфифильными белками клеточного цикла, например, DnaA (инициация репликации ДНК в *oriC*) [11], MinD (часть

MinCDE-системы, предотвращающей позиционирование дивисомы у полюсов *E. coli*) [13] и FtsA (бактериальный актин, который является белком-линкером для белка FtsZ (бактериальный тубулин), отвечающий за нацеливание Z-кольца на центральный мембранный домен).

Таким образом, в норме КЛ присутствует во всех бактериальных клетках и выполняет важнейшую роль в регуляции белков, прежде всего репликации ДНК и клеточного деления. Однако экзогенно добавленный КЛ, по данным публикации [13], ингибирует топоизомеразу I из *E. coli in vitro*.

Целью данной работы являлось исследование влияния экзогенного КЛ на ДНК-топоизомеразу I и II типа из *E. coli in vitro*.

Результаты и их обсуждение

ДНК-топоизомеразы – это ферменты репликативного аппарата, которые принимают участие практически во всех жизненно важных процессах клетки (репликация ДНК, транскрипция, репарация и рекомбинация) и обнаружены у всех про- и эукариот, а также некоторых вирусов [14]. Топоизомеразы катализируют реакцию релаксации ДНК, введение в ДНК отрицательных и положительных супервитков, а также могут осуществлять реакции сщепления/расщепления молекул ДНК и способствовать ренатурации комплементарных колец одноцепочечных молекул ДНК. Все топоизомеразы относят к ферментам класса изомераз и подразделяют на два основных типа (I и II) в соответствии с механизмом их действия. Ферменты типа I временно расщепляют только одну цепь ДНК и «протягивают» одну цепь через разрыв во второй цепи ДНК, при этом они не требуют присутствия энергетических кофакторов. Ферменты типа II производят временный двуцепочечный разрыв, «протягивают» один участок двухцепочечной ДНК через другой, гидролизуют АТФ, то есть являются АТФ-зависимыми [14].

ДНК-гираза (топоизомераза II типа) – бактериальный фермент, способный вносить отрицательные супервитки в замкнутые кольцевые ДНК, используя энергию АТФ. В регуляции топологического состояния хромосомной ДНК у бактерий также участвуют ДНК-топоизомеразы I типа, которые релаксируют отрицательные супервитки и тем самым оказывают на ДНК действие, противоположное действию ДНК-гиразы. Совместное действие двух данных типов ферментов и их клеточная регуляция обеспечивает поддержание нужного уровня топологического состояния генома, необходимого для проявления активности различных ферментов, взаимодействующих с ДНК.

В данной работе исследовали влияние экзогенного КЛ на активность топоизомеразы I (топо I) и ДНК-гиразы из *E. coli in vitro*. Ранее в работе [13] было исследовано влияние КЛ

только на топоизомеразу I *E. coli* и обнаружено ингибирующее действие высоких концентраций КЛ. Мы решили проверить эти данные, а также впервые исследовали действие КЛ на ДНК-гиразу. Реакции проводили в микропробирках при 37°C, реакционная смесь содержала ферменты в соответствующем буфере, состав которых описан в экспериментальной части, липосомы, приготовленные из КЛ. Началом реакции служило добавление субстрата, то есть ДНК. Релаксацию ДНК, катализируемую топоизомеразой I и ДНК-гиразой в отсутствие АТФ, проводили в течение 1.5 ч, используя суперскрученную форму ДНК; суперскручивание ДНК, катализируемое ДНК-гиразой в присутствии АТФ, проводили в течение 30 мин, используя релаксированную форму ДНК. О действии липида на ферментативную активность судили по наличию полос, соответствующих суперскрученной и релаксированной формам ДНК (рис. 1, 2), после проведения электрофореза продуктов реакции в 0.9% агарозном геле. О нормальном протекании реакции свидетельствовало наличие на электрофореграмме нескольких полос, расположенных между двумя крайними состояниями ДНК (суперскрученной и релаксированной) – это так называемые топоизомеры ДНК – в случае не полностью прошедшей реакции (рис. 1) или же наличие одной полосы, соответствующей крайней форме ДНК, отличающейся от исходно взятой, в случае полностью завершённой реакции (рис. 2). Вывод об ингибировании реакции липидом КЛ делался на основании наличия на электрофореграмме полосы, соответствующей исходной форме ДНК.

Таким путем установлено, что КЛ ингибировал релаксацию ДНК, катализируемую топоизомеразой I, в концентрации 200 мкМ при одновременном добавлении в реакционную смесь фермента, липида и субстрата (рис. 1).

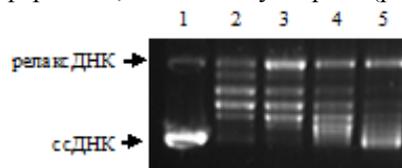


Рис. 1. Электрофореграмма продуктов реакции релаксации суперскрученной ДНК рUC19 топоизомеразой I (топо I) *E. coli*: дор. 1 – ссДНК; дор. 2 – ссДНК + топо I; дор. 3–5 – ссДНК + топо I в присутствии 30, 100 и 200 мкМ КЛ соответственно.

РелаксДНК – релаксированная форма ДНК, ссДНК – суперскрученная форма ДНК.

При этом на электрофореграмме была четко различима полоса, соответствующая суперскрученной ДНК (дорожка 5). Преинкубация КЛ с топоизомеразой I в течение 10 мин при 37°C с последующим добавлением в реакционную смесь суперскрученной ДНК и проведением

реакции в течение 1 ч снижала минимальную ингибирующую концентрацию КЛ до 30 мкМ (данные не приведены). Полученные нами результаты не совпадают с результатами, приведенными ранее [13], поскольку в цитируемой работе в случае с преинкубацией КЛ и фермента минимальная ингибирующая концентрация КЛ составляла 300 мкМ, что в 10 раз выше установленной нами.

В проведенных нами экспериментах с ДНК-гиразой обнаружено, что КЛ ингибирует релаксацию ДНК в концентрации 335 мкМ (рис. 2А,

дорожка 5), а суперскручивание ДНК – в концентрации 500 мкМ (рис. 2Б, дорожка 7). В качестве положительного контроля в обеих реакциях использовали ципрофлоксацин – известный ингибитор ДНК-гиразы, действие которого хорошо иллюстрируется рис. 2А и 2Б (дорожки 8). Как отрицательный контроль в реакции релаксации суперскрученной ДНК в отсутствие АТФ использовали фосфатидилхолин, который никак не влиял на активность фермента (рис. 2А, дорожка 7).

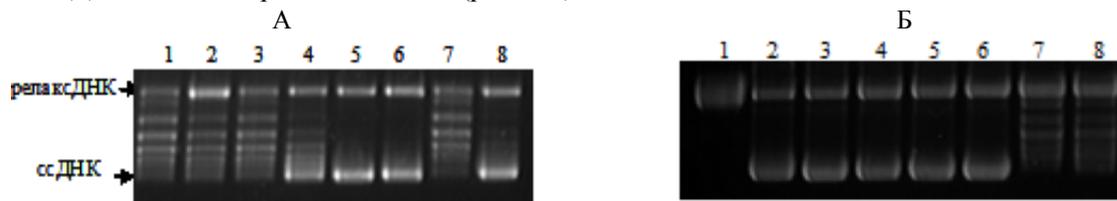


Рис. 2. Электрофореграммы продуктов реакций, полученных с использованием ДНК-гиразы: А – релаксация суперскрученной ДНК рUC19 (в отсутствие АТФ): дор. 1–8 – сскДНК + гиразы; дор. 2–6 – в присутствии 30, 100, 200, 335, 500 мкМ КЛ соответственно; дор. 7 – в присутствии 500 мкМ фосфатидилхолина; дор. 8 – в присутствии 4 мкМ ципрофлоксацина.

Б – суперскручивание релаксированной ДНК рUC19 (в присутствии АТФ): дор. 1 – релакс ДНК; дор. 2–8 – релаксДНК + гиразы; дор. 3–7 – в присутствии 30, 100, 200, 335, 500 мкМ КЛ соответственно; дор. 8 – в присутствии 4 мкМ ципрофлоксацина.

В реакциях, катализируемых топоизомеразами обоих типов, выделяют следующие четыре стадии: 1) связывание ДНК с ферментом; 2) разрезание ферментом одной или двух цепей ДНК (в зависимости от типа топоизомеразы); 3) протаскивание другой цепи ДНК через образовавшийся разрыв; 4) сшивание разрезанных концов ДНК. Фторхинолоны узнают комплекс, образуемый ДНК-гиразой и расщепленной ферментом ДНК, после второй стадии реакции и стабилизируют его. КЛ, по-видимому, действует на первом этапе реакции, поскольку есть сведения о том, что данный липид связывается

именно с ферментом [13, 14], но не приводит к накоплению стабилизированных кардиолипидом комплексов ДНК–ДНК-гиразы [16], как в случае с фторхинолонами. В пользу этого предположения свидетельствуют и наши данные, полученные при преинкубации КЛ с ферментом. Снижение ингибирующей концентрации говорит о том, что вероятнее всего КЛ связывается, во-первых, с ферментом и, по-видимому, конкурирует с ДНК за места связывания с топоизомеразой, так как имеет в своей структуре две отрицательно заряженные фосфатные группы (рис. 3).

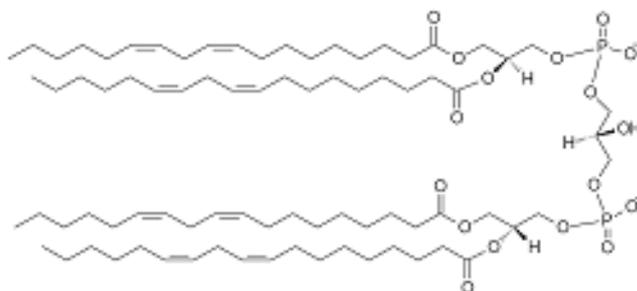


Рис. 3. Структурная формула КЛ из сердца быка.

Именно при больших концентрациях КЛ достигается «насыщение» фермента, когда топоизомераза уже не может больше связаться с ДНК. Во-вторых, КЛ, обладает высоким сродством преимущественно к ионам двухвалентных металлов [5], поэтому может взаимодействовать с ионами Mg^{2+} – кофактором топоизомераз – и инактивировать ферменты.

Таким образом, экзогенный КЛ является ингибитором топоизомераз из *E. coli* обоих

типов. Аналогичное действие характерно и для некоторых фторхинолонов (пемфлоксацин, ципрофлоксацин, норфлоксацин, офлоксацин): несмотря на первичную мишень – ДНК-гиразу, они также ингибируют релаксирующую активность топоизомеразы I из *E. coli* [17].

Полученные нами результаты могут объяснить в некоторой степени бактерицидные свойства КЛ в отношении *Mycobacterium tuberculosis* [3, 18], так как в этом патогене присутствуют только одна

топо I и одна ДНК-гираза [15], в то время как для *E. coli* известны 4 топоизомеразы [14]: топо I и III, относящиеся к топоизомеразам I типа, а также топо IV и ДНК-гираза, принадлежащие к классу II топоизомераз. По-видимому, именно ингибирование КЛ единственной топоизомеразы I и ДНК-гиразы в *M. tuberculosis* может приводить к гибели клеток.

Экспериментальная часть

Материалы и методы

В работе использовали динатриевую соль кардиолипина из сердца быка, в состав которого входят остатки линолевой (~87%) и олеиновой (~8%) кислот (Avanti Polar Lipids, США); плазмиду pUC19 (Invitrogen, США); топоизомеразу I из *E. coli* (New England Biolabs, США); ДНК-гиразу, предоставленную доктором Энтоном Максвеллом (John Innes Centre, UK).

Реакции с топоизомеразами проводили в твердотельном термостате «Гном», рассчитанном на микропробирки типа «Eppendorf» (ДНК-технология, Россия) в Институте биологии гена РАН.

Получение и определение среднего размера липосом из кардиолипина

Липосомы из КЛ (большие одноламеллярные везикулы, БОЛВ) получали методом экструзии мультиламеллярных везикул (МЛВ) с помощью экструдера «LiposoFast Basic» (Avestin Inc., США) и поликарбонатных мембран с диаметром пор 100 нм (Whatman, США) [19]. Размер частиц определяли методом турбидиметрии [19]. Липосомы, используемые в работе, имели размер 168±210 нм, а их концентрация составляла 2.24 мг/мл.

Получение и выделение суперскрученной ДНК для реакций с топоизомеразой I и ДНК-гиразой

Суперскрученную плазмиду pUC19 получали и выделяли щелочным лизисом по протоколу с помощью QIAGEN Plasmid Maxi Kit [20].

Получение релаксированной ДНК для реакции с ДНК-гиразой в присутствии АТФ

Для получения релаксированной ДНК суперскрученную pUC19 обрабатывали топоизомеразой I *E. coli* в течение ночи в буфере, состав которого описан ниже (см. Реакция релаксации суперскрученной ДНК, катализируемая топоизомеразой I). Останавливали реакцию инактивированием фермента, нагревая реакционную смесь при 65°C в течение 20 мин.

Реакция релаксации суперскрученной ДНК, катализируемая топоизомеразой I

Реакционная смесь общим объемом 15 мкл содержала 2 мкг суперскрученной ДНК pUC19, 5 мкл липосом КЛ с концентрациями 90, 300 и 600 мкМ и 2.5 ед. акт. топоизомеразы I *E. coli* в буфере, имеющим следующий состав: 50 мМ ацетат натрия, 20 мМ трис-ацетат (рН 7.9), 10 мМ ацетат магния и 1 мМ дитиотреитол (ДТТ). Реакцию проводили при 37°C в твердотельном

термостате в течение 90 мин, после чего останавливали, добавляя к реакционной смеси 15 мкл STEB-буфера (40% сахара, 100 мМ трис-НСl, рН 7.5, 1 мМ ЭДТА, 2 мг/мл бромфенолового синего) и 15 мкл хлороформа. Продукты реакции анализировали методом электрофореза в 0.9% (w/v) агарозном геле в ТАЕ-буфере (40 мМ трис-ацетат, 1 мМ ЭДТА), не содержащем бромистого этидия, в течение 2 ч (70 В). По окончании фореза гель окрашивали в течение 30 мин в ванночке с водой, содержащей 10 мкг/мл бромистого этидия, гель промывали проточной водой, продукты реакции анализировали с помощью трансиллюминатора и программного обеспечения гель-документации (Хеликон, Россия).

Реакция релаксации суперскрученной ДНК, катализируемая ДНК-гиразой в отсутствие АТФ

Реакционная смесь общим объемом 15 мкл состояла из 2 мкг суперскрученной ДНК pUC19, 5 мкл липосом КЛ с концентрациями 90, 300, 600 мкМ, 1, 1.5 мМ и 3 ед. акт. ДНК-гиразы *E. coli* в буфере следующего состава: 35 мМ трис-НСl (рН 7.5), 24 мМ КСl, 4 мМ MgCl₂, 2 мМ ДТТ, 6.5% (w/v) глицерин и 0.1 мг/мл альбумин. Реакцию проводили при 37°C в твердотельном термостате в течение 90 мин, после чего останавливали, добавляя к реакционной смеси 15 мкл STEB-буфера и 15 мкл хлороформа. Продукты реакции анализировали, как описано для топоизомеразы I. В качестве положительного контроля использовали 4 мкМ ципрофлоксацин, в качестве отрицательного – 500 мкМ фосфатидилхолин.

Реакция суперскручивания релаксированной ДНК, катализируемая ДНК-гиразой в присутствии АТФ

Реакционная смесь объемом 15 мкл состояла из 2 мкг релаксированной ДНК pUC19 (см. Получение релаксированной ДНК для реакции с ДНК-гиразой в присутствии АТФ), 5 мкл липосом КЛ с концентрациями 90, 300, 600 мкМ, 1, 1.5 мМ и 1.5 ед. акт. ДНК-гиразы *E. coli* в буфере следующего состава: 35 мМ трис-НСl (рН 7.5), 24 мМ КСl, 4 мМ MgCl₂, 2 мМ ДТТ, 1.8 мМ спермидин, 1 мМ АТФ, 6.5% (w/v) глицерин и 0.1 мг/мл альбумин. Реакцию проводили при 37°C в твердотельном термостате в течение 30 мин, анализ продуктов реакции осуществляли по методике, описанной для топоизомеразы I. В качестве положительного контроля использовали 4 мкМ ципрофлоксацин.

Заключение

Таким образом, в ходе данной работы было установлено ингибирующее действие экзогенного КЛ (в виде липосом) на топоизомеразу I и ДНК-гиразу (топоизомеразу II) из *E. coli*, которые являются ферментами репликации, транскрипции, репарации и рекомбинации

ДНК. Эти ферменты могут быть мишенями КЛ, проявляющего бактерицидную активность в отношении различных микроорганизмов, в том числе *E. coli* и *M. tuberculosis*. Включение в липосомы из КЛ противотуберкулезных препаратов может снизить концентрацию используемого антибиотика и повысить эффективность бактерицидного действия липосомальной формы препарата на патогенные штаммы, резистентные к антибиотикам.

Авторы выражают благодарность доктору биологических наук Северинову К.В. и кандидату биологических наук Гилярову Д.А. (Институт биологии гена РАН) за консультацию и предоставление научно-исследовательской базы для проведения экспериментов.

Работа выполнена при финансовой поддержке и в рамках ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры России» на 2009-2013 гг. (госконтракт № 14.740.11.0120).

ЛИТЕРАТУРА:

1. Drlica K., Zhao X. DNA gyrase, topoisomerase IV, and the 4-quinolones // *Microbiol. Mol. Biol. Rev.* 1997. V. 61. P. 377–392.
2. Bailly C. Topoisomerase I poisons and suppressors as anticancer drugs // *Cur. Med. Chem.* 2000. V. 7. P. 39–58.
3. Андреевская С.Н., Смирнова Т.Г., Жогина Ю.А. Смирнова Д.И., Микулович Ю.Л., Сорокоумова Г.М., Черноусова Л.Н., Селищева А.А., Швец В.И. Влияние экзогенного кардиолипина на рост и жизнеспособность *Mycobacterium tuberculosis* H37Rv *in vitro* // Доклады академии наук. 2010. Т. 434. № 5. С. 705–708.
4. Смирнова Т.Г., Микулович Ю.Л., Андреевская С.Н., Сорокоумова Г.М., Черноусова Л.Н., Селищева А.А., Швец В.И. Лизопроизводные кардиолипина подавляют жизнеспособность чувствительного и резистентного штаммов *Mycobacterium tuberculosis* // *Биофарм. журн.* 2011. Т. 3. № 2. С. 19–27.
5. Lewis R.N.A.H., McElhaney R.N. The physicochemical properties of cardiolipin bilayers and cardiolipin-containing lipid membranes // *Biochim. Biophys. Acta.* 2009. V. 1788. P. 2069–2079.
6. Wickner W., Kornberg A. A holoenzyme form of deoxyribonucleic acid polymerase III // *J. Biol. Chem.* 1974. V. 249. P. 6244–6249.
7. Arias-Cartin R., Grimaldi S., Pommier J., Lanciano P., Schaefer C., Arnoux P., Giordano G., Guigliarelli B., Magalon A. Cardiolipin-based respiratory complex activation in bacteria // *Proc. Natl. Acad. Sci. USA.* 2011. V. 108. P. 7781–7786.
8. Gold V.A.M., Robson A., Bao H., Romantsova Tatyana, Duong F., Collinson I. The action of cardiolipin on the bacterial translocon // *Proc. Natl. Acad. Sci. USA.* 2010. V. 107. P. 10044–10049.
9. Charalambous K., Miller D., Curnow P., Booth P.J. Lipid bilayer composition influences small multidrug transporters // *BMC Biochem.* 2008. V. 9. P. 31–43.
10. Mileykovskaya E., Dowhan W. Visualization of phospholipid domains in *Escherichia coli* by using the cardiolipin-specific fluorescent dye 10-N-nonyl acridine orange // *J. Bacteriol.* 2000. V. 182. P. 1172–1175.
11. Sekimizu K. Interactions between DNA replication-related proteins and phospholipid vesicles *in vitro* // *J. Chem. & Phys. Lipids.* 1994. V. 73. P. 223–230.
12. Mileykovskaya E., Fishov I., Fu X., Corbin B.D., Margolin W., Dowhan W. Effects of phospholipid composition on MinD-membrane interactions *in vitro* and *in vivo* // *J. Biol. Chem.* 2003. V. 278. P. 22193–22198.
13. Mizushima T., Natori S., Sekimizu K. Inhibition of *Escherichia coli* DNA topoisomerase I activity by phospholipids // *Biochem. J.* 1992. V. 285. P. 503–506.
14. Бугреев Д.В., Невинский Г.А. Структура и механизм действия ДНК-топоизомераз IA-типа // *Успехи биол. химии.* 2009. Т. 49. С.129–158.
15. Nagaraja V. Regulation of DNA topology in mycobacteria // *Cur. Sci.* 2004. V. 86. № 1. P. 135–140.
16. Tamura H., Ikegami Y., Ono K., Sekimizu K., Andoh T. Acidic phospholipids directly inhibit DNA binding of mammalian DNA topoisomerase I // *FEBS.* 1990. V. 261. № 1. P. 151–154.
17. Tabary X., Moreau N., Dureuil C., Le Goffic F. Effect of DNA gyrase inhibitors pefloxacin, five other quinolones, novobiocin, and clorobiocin on *Escherichia coli* topoisomerase I // *Antimicrob. Agents Chemother.* 1987. V. 31. P. 1925–1928.
18. Сорокоумова Г.М., Андреевская С.М., Смирнова Т.Г., Петрова Е.Е., Жогина Ю.А., Калашникова Т.Ю., Черноусова Л.Н., Селищева А.А., Швец В.И. Влияние липосом различного липидного состава на рост *Mycobacterium tuberculosis* H37Rv *in vitro* // *Бюлл. эксп. биол. и мед.* 2009. Т. 148. № 11. С. 550–553.
19. Сорокоумова Г.М., Селищева А.А., Каплун А.П. Фосфолипиды. Методы их выделения, обнаружения и изучения физико-химических свойств липидных дисперсий в воде: учебн. пособие по биоорг. химии. – М.: ИПЦ МИТХТ, 2000. 68 с.
20. QIAGEN Plasmid Mini, Midi, Maxi, Mega, and Giga Kits for purification of ultrapure, transfection grade plasmid DNA. – QIAGEN® Plasmid Purification Handbook. 2005. 52 p.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ НЕЭТЕРИФИЦИРОВАННЫХ ЖИРНЫХ КИСЛОТ В БИОЛОГИЧЕСКИХ ОБРАЗЦАХ: РАЗЛИЧНЫЕ СПОСОБЫ ПРОБОПОДГОТОВКИ

Н.С. Морозова, аспирант, В.А. Акмурзина, аспирант,

А.В. Матвеев, аспирант, А.Ю. Миленцев, аспирант,

Д.И. Прохоров, научный сотрудник, *А.О. Ружицкий, научный сотрудник,

Г.М. Сорокоумова, доцент, А.А. Селищева, ведущий научный сотрудник,

В.И. Швеиц, заведующий кафедрой

кафедра Биотехнологии и бионанотехнологии МИТХТ им. М.В. Ломоносова

* Институт биохимии им. А.Н. Баха РАН

e-mail: morozova_natalia@mail.ru

В данной работе представлены подходы к пробоподготовке для определения незэтерифицированных жирных кислот в составе суммарного липидного экстракта плазмы крови человека методом газовой хроматографии.

Approaches to sample preparation for estimation of free fatty acids composition by gas chromatography are presented. These fatty acids are included in the total lipid extract of human plasma.

Ключевые слова: незэтерифицированные жирные кислоты, твердофазная экстракция, этерификация, переэтерификация, определение жирнокислотного состава, *N,N*-карбонилдиимидазол.

Key words: free fatty acids, solid-phase extraction, esterification, transesterification, evaluation of fatty acid composition, *N,N*-carbonyldiimidazole.

Введение

Интерес к количественному определению незэтерифицированных жирных кислот (НЭЖК) в биологических жидкостях и тканях обусловлен, прежде всего, их участием в жизненном цикле клеток в норме, а также патогенным воздействием на клетки их повышенных концентраций. С одной стороны, НЭЖК являются источником питания клеток наряду с глюкозой, с другой стороны, они способны связываться со специфическими рецепторами на поверхности клеток эукариот и влиять на метаболизм клеток. Например, при связывании с Toll-подобными рецепторами возможно развитие воспалительной реакции [1]. В цитозоле клеток эукариот и прокариот НЭЖК либо находятся в комплексе со специфическими белками, связывающими жирные кислоты (ЖК), либо в виде ацил-КоА участвуют в метаболизме других типов липидов [2].

Для количественного определения НЭЖК в плазме крови ранее применяли колориметрический метод, основанный на образовании комплекса ЖК с ионами кобальта и меди [3, 4], ферментативный метод [5] и метод газовой хроматографии (ГХ), который позволяет определить не только содержание НЭЖК, но и их состав [6]. ЖК анализируют методом ГХ, как правило, в виде метиловых эфиров, для чего предварительно необходимо провести реакцию этерификации ЖК различными способами [7]. Сложность определения НЭЖК в экстрактах биологических образцов (например, в плазме крови) заключается в том, что присутствующие

в составе липиды (нейтральные липиды, гликолипиды, фосфолипиды) могут подвергаться реакции переэтерификации в условиях проведения основной реакции этерификации НЭЖК с образованием метиловых эфиров, увеличивая тем самым содержание анализируемых метиловых эфиров жирных кислот (МЭЖК). Существует два пути решения этой проблемы. Один из них заключается в отделении НЭЖК с помощью тонкослойной хроматографии (ТСХ) или твердофазной экстракции (ТФЭ). Эффективность метода ТФЭ была доказана на смеси стандартов липидов разных классов и НЭЖК [8], а затем метод был применен для плазмы крови [9]. Другой путь – это подбор таких условий метилирования НЭЖК в составе суммарного липидного экстракта (СЛЭ) плазмы крови, когда не происходит переэтерификации липидов, входящих в его состав, например, моноацилглицеринов (МАГ), диацилглицеринов (ДАГ), триацилглицеринов (ТАГ), фосфолипидов (ФЛ) и пр. Для этого используют мягкие условия проведения реакции (низкую температуру, небольшое время проведения реакции, отсутствие кислых или основных катализаторов) и специальные метилирующие агенты (диазометан или *N,N*-карбонилдиимидазол) [10, 11].

Целью данной работы был поиск методов пробоподготовки, позволяющих количественно и качественно определять НЭЖК в составе суммарного липидного экстракта (СЛЭ) плазмы крови человека методом ГХ и/или ГЖХ-МС, и подбор условий для проведения селективной реакции этерификации НЭЖК в СЛЭ плазмы.

Результаты и их обсуждение

Подбор условий реакции этерификации НЭЖК. На первом этапе работы мы подбирали условия реакции этерификации НЭЖК на разных модельных системах с оценкой ее селективности. Исходя из анализа литературных данных [12] и на основании данных ТСХ СЛЭ плазмы крови были предложены следующие модельные смеси веществ.

Первая смесь веществ состояла из различных липидов (1-пальмитоил-2-линолеилфосфатидилхолин (16:0/18:2), эфир холестерина (18:0) и триолеилглицерин (18:1)) и НЭЖК (лауриновая кислота (12:0), арахионовая

кислота (20:4)), присутствующих в плазме крови. После проведения этерификации в условиях кислого катализа с серной кислотой анализировали МЭЖК методом ГХ. На полученной хроматограмме, приведенной на рис. 1, присутствовали пики не только МЭЖК (12:0) и (20:4), но и МЭЖК (16:0) и (18:2), что указывает на протекание побочной реакции переэтерификации ЖК в составе фосфатидилхолина. Кроме того, в образце присутствовали МЭЖК (18:0) и (18:1), образовавшиеся в результате реакции переэтерификации соответствующих эфиров холестерина и триацилглицерина.

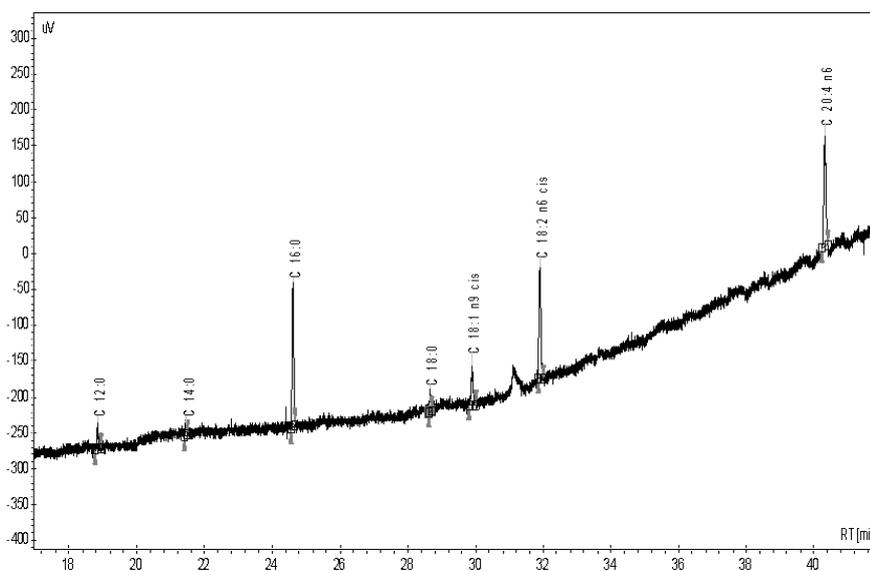


Рис. 1. Хроматограмма (метод ГХ) МЭЖК, полученных в результате реакции этерификации в условиях кислого катализа в присутствии серной кислоты смеси веществ: лауриновая (12:0) и арахионовая (20:4) кислоты, 1-пальмитоил-2-линолеилфосфатидилхолин (16:0/18:2), эфир холестерина (18:0) и триолеилглицерин (18:1).

Из литературных данных известно, что при проведении этерификации в условиях кислого катализа в безводной среде с использованием абсолютных растворителей реакция образования эфиров НЭЖК должна проходить без протекания побочной реакции переэтерификации [7]. С целью создания таких условий нами использовался метанольный раствор хлороводорода или генерация хлороводорода *in situ*, образующегося при взаимодействии ацетилхлорида с избытком метанола. При проведении реакции в описанных условиях на второй модельной смеси веществ, состоящей из миристиновой кислоты (14:0) и трипальмитоилглицерина (16:0), было показано, что помимо основной реакции с образованием МЭЖК также происходила переэтерификация трипальмитоилглицерина. При обоих температурных режимах (25 и 80°C) проведения этерификации среди продуктов реакции был обнаружен метиловый эфир пальмитиновой кислоты, кроме того, при комнатной температуре степень конверсии миристиновой кислоты была неполной (данные не приведены).

Таким образом, условия кислого катализа делают невозможным ни качественное, ни количественное определение НЭЖК в модельных смесях веществ, когда в состав пробы помимо НЭЖК входят и липиды. Поэтому на следующем этапе работы: 1) предварительно выделяли НЭЖК из СЛЭ плазмы крови с последующим проведением этерификации в кислых условиях; 2) подбирали условия для проведения селективной реакции этерификации НЭЖК в СЛЭ плазмы крови без предварительного выделения НЭЖК.

Выделение НЭЖК из липидного экстракта плазмы крови методом ТФЭ. К плазме крови добавляли метанол и муравьиную кислоту, затем проводили экстракцию хлороформом и смесью хлороформ-метанол. НЭЖК выделили из СЛЭ с помощью метода ТФЭ с использованием колонки с аминопропилсиликагелем. Анализ полученных фракций методом ТСХ в системах гексан-диэтиловый эфир-уксусная кислота (55:45:1) и хлороформ-метанол-вода (65:25:4) показал, что в первой фракции

содержатся нейтральные липиды, а именно, ди- и триацилглицерины, эфиры холестерина и холестерин, во второй фракции – НЭЖК и в третьей – фосфолипиды (рис. 2).

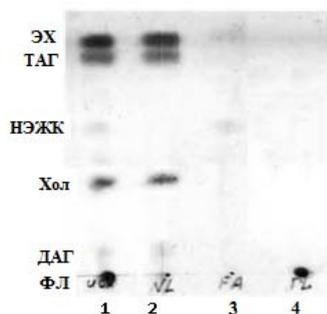


Рис. 2. ТСХ липидов в системе гексан–диэтиловый эфир–уксусная кислота (55:45:1). Проявление 10% H₂SO₄ в метаноле. Данные о составе проб 1–4 приведены далее в тексте.

Состав проб (рис. 2): 1 – смесь стандартных веществ; 2 – фракция 1 (ди- и триацил-

глицерины (ДАГ R_f 0.10) и ТАГ R_f 0.84); эфиры холестерина (ЭХ R_f 0.90) и холестерин (Хол R_f 0.36)); 3 – фракция НЭЖК (R_f 0.58); 4 – фракция фосфолипидов (R_f 0.00).

Количественный анализ МЭЖК методом ГХ. Количественное определение МЭЖК (полученных при этерификации НЭЖК, выделенных из плазмы крови методом ТФЭ) проводили методом ГХ с использованием калибровочных кривых стандарта Supelco 37 FAME Mix (рис. 3), концентрация каждого метилового эфира ЖК находится в диапазоне от 2 до 40 мкг/мл.

В таблице перечислены идентифицированные ЖК, среди которых преобладающими кислотами являются 16:0, 18:1, 18:0 и 18:2 (пальмитиновая, линолевая, олеиновая, стеариновая), что согласуется с литературными данными [13–15]. По введенному внутреннему стандарту (лауриновая кислота (12:0)) были рассчитаны потери на всех этапах, которые составили не более 15%.

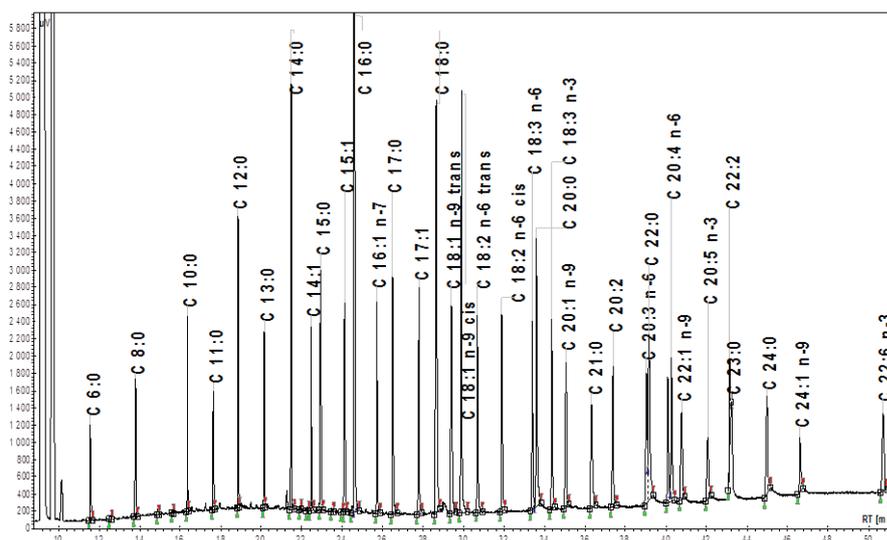


Рис. 3. Хромотограмма (метод ГХ) стандартов метиловых эфиров ЖК Supelco 37 FAME Mix.

Содержание НЭЖК в плазме крови доноров*			
НЭЖК	Содержание, мкмоль/л	НЭЖК	Содержание, мкмоль/л
Насыщенные	255.28 ± 56.19	Полиненасыщенные	57.11 ± 18.69
14:0	22.72 ± 9.39	18:2 n-6 t	2.54 ± 1.25
16:0	134.04 ± 29.20	18:2 n-6 c	31.89 ± 17.37
18:0	93.95 ± 18.04	18:3 n-3 c	1.31 ± 0.39
20:0	1.83 ± 0.38	20:2 n-6 c	1.06 ± 0.43
22:0	1.26 ± 0.24	20:3 n-6 c	2.36 ± 0.5 5
24:0	1.48 ± 0.5 4	20:3 n-3 c	3.02 ± 1.39
Мононенасыщенные	85.75 ± 33.13	20:4 n-6 c	2.95 ± 0.91
16:1 n-7 c	8.30 ± 2.85	20:5 n-6 c	1.95 ± 0.16
16:1 n-9 c	5.88 ± 4.08	22:2 n-6 c	2.76 ± 1.04
16:1 n-11 c	3.01 ± 0.62	22:4 n-6 c	1.47 ± 0.5 2
18:1 n-9 t	6.20 ± 3.56	22:5 n-6 c	3.89 ± 1.37
18:1 n-9 c	55.03 ± 27.99	22:6 n-3 c	1.90 ± 0.79
18:1 n-11 c	2.79 ± 2.19		
20:1	2.72 ± 2.15		
22:1	1.81 ± 0.38	Сумма НЭЖК	397.84 ± 84.23

* Статистическая обработка результатов проводилась с использованием программы «Statistica 8»

Использование в данной работе калибровок для МЭЖК с разным числом атомов углерода позволило корректно рассчитать общее содержание НЭЖК в плазме как сумму отдельных кислот, которое равнялось 0.4 ммоль/л, а нормальный диапазон содержания НЭЖК в плазме крови доноров находится в области 0.3–0.5 ммоль/л. Полученные значения хорошо согласуются с описанными в литературе результатами тех исследований, в которых проводили выделение фракции НЭЖК из суммарного экстракта [6], а также при использовании колориметрического и энзиматического методов.

Подбор условий этерификации карбоновых кислот в условиях нейтрального катализа с

использованием *N,N*-карбонилдимидазола. Выше нами было показано, что при проведении этерификации НЭЖК в составе модельных смесей в условиях кислого катализа, помимо основной реакции, проходит побочная реакция переэтерификации липидов. Поэтому нами был проведен анализ литературных данных с целью выявления способов этерификации карбоновых кислот в нейтральных условиях [7, 10, 11]. Поскольку использование диазометана сопряжено с определенными трудностями работы с данным веществом и сложностью аппаратного оформления, нами было принято решение использовать *N,N*-карбонилдимидазол (CDI) (рис. 4).

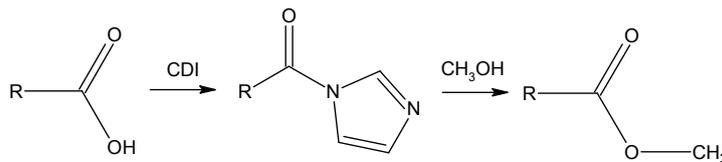


Рис. 4. Схема этерификации карбоновых кислот в условиях нейтрального катализа в присутствии *N,N*-карбонилдимидазола (CDI) [11].

Известно, что плазма крови человека содержит несколько типов липидов, таких как моно-, ди- и триацилглицерины, НЭЖК [16], холестерин и его эфиры, фосфолипиды [17], поэтому подбор условий этерификации НЭЖК проводили на модельной смеси веществ, близкой по составу плазме крови человека. В качестве НЭЖК была взята миристиновая кислота (14:0), также в смесь вошли дипальмитоилфосфатидилхолин (16:0), монолауроилглицерин (12:0), 1-стеароил-2-арахиноилглицерин (18:0/20:4),

1,3-диолеоилглицерин (18:1), триарахиноилглицерин (20:0). Реакцию этерификации карбоновых кислот проводили в нейтральных условиях с использованием CDI по варианту 1 (см. Экспериментальную часть). Анализ продуктов реакции осуществляли методом ГЖХ-МС (рис. 5).

Результаты эксперимента на модельной смеси показали, что все классы липидов, включенные в модельную смесь, подвергаются переэтерификации.

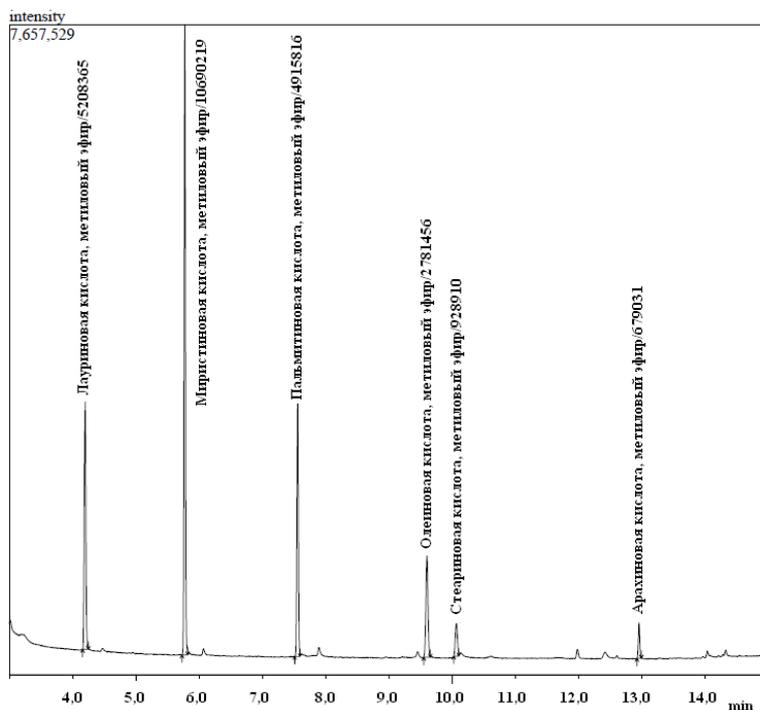


Рис. 5. Хроматограмма (метод ГЖХ-МС) продуктов реакции этерификации в нейтральных условиях с использованием CDI (вариант 1) смеси стандартных веществ: миристиновая кислота (14:0), дипальмитоилфосфатидилхолин (16:0), монолауроилглицерин (12:0), 1-стеароил-2-арахиноилглицерин (18:0/20:4), 1,3-диолеоилглицерин (18:1), триарахиноилглицерин (20:0) с образованием продуктов переэтерификации.

Исходя из литературных данных, свободные гидроксильные группы могут вступать в реакцию с имидзолидами кислот [18], поэтому мы использовали имидзолид

уксусной кислоты для защиты свободных гидроксильных групп липидов (рис. 6), после чего проводили этерификацию с помощью CDI (вариант 2).

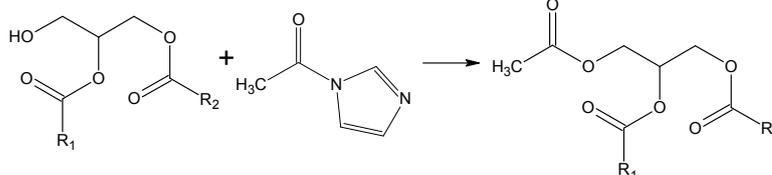


Рис. 6. Схема взаимодействия имидзолида уксусной кислоты с диацилглицерином.

После обработки реакционной смеси, с помощью ГХ было установлено отсутствие продуктов переэтерификации жирнокислотных остатков липидов, входящих в данную смесь (рис. 7).

Вместе с этим использование калибровочных растворов миристиновой кислоты при анализе образцов методом ГХ позволило рассчитать конверсию миристиновой кислоты, которая составила $96 \pm 4\%$.

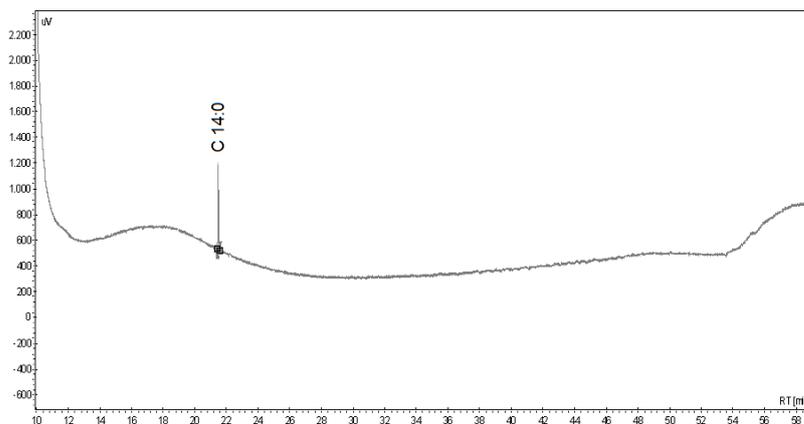


Рис. 7. Хроматограмма (метод ГХ) МЭЖК, полученных в результате реакции этерификации в условиях нейтрального катализа с использованием CDI (вариант 2) смеси стандартных веществ: миристиновая кислота (14:0), дипальмитоилфосфатидилхолин (16:0), монолауроилглицерин (12:0), 1-стеароил-2-арахидоноилглицерин (18:0/20:4), 1,3-диолеилглицерин (18:1), триарахидоноилглицерин (20:0).

Из полученных результатов видно, что этерификация в нейтральных условиях с использованием CDI с предварительной обработкой образцов имидзолидом уксусной кислоты позволяет проводить селективную реакцию этерификации НЭЖК, при этом не происходит переэтерификации жирнокислотных остатков, входящих в состав фосфо- и нейтральных липидов.

Следующим этапом работы было сравнение двух методов пробоподготовки для определения НЭЖК в составе СЛЭ плазмы крови: с предварительным выделением НЭЖК с помощью метода ТФЭ и последующей этерификацией в кислых условиях (рис. 8А) и без предварительного разделения СЛЭ, с этерификацией в нейтральных условиях с использованием CDI по варианту 2 (рис. 8Б).

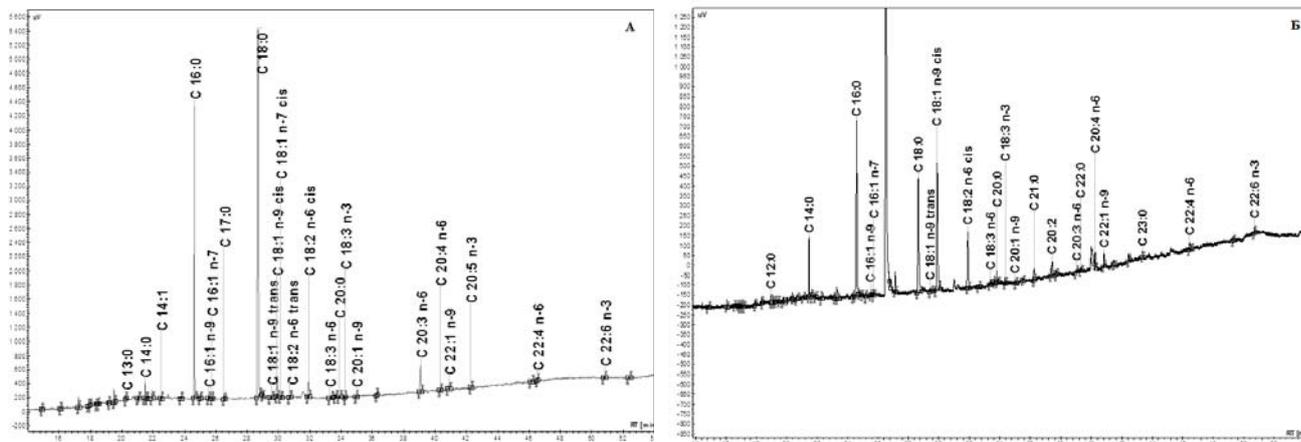


Рис. 8. Хроматограмма (метод ГХ) МЭЖК, полученных в результате этерификации НЭЖК из СЛЭ плазмы крови: А – с предварительным выделением НЭЖК методом ТФЭ, этерификация в кислых условиях; Б – без предварительного выделения НЭЖК, этерификация в условиях нейтрального катализа с использованием CDI (вариант 2) (в образец Б был введен внутренний стандарт – гептадекановая кислота (17:0)).

Сравнение двух подходов к пробоподготовке показало, что оба метода дают одинаковые результаты по качественному составу НЭЖК в плазме крови.

Экспериментальная часть

Реагенты. В работе использовали следующие органические вещества и растворители: изопропанол, метанол, хлороформ, гексан производства «Merck» (Германия); диэтиловый эфир, бензол, тетрагидрофуран, серная, уксусная и муравьиная кислоты отечественного производства; трифторуксусный ангидрид и 0.5 н. раствор хлороводорода в метаноле производства «Supelco» (США), ацетилхлорид производства «Fluka» (Швейцария); *N,N*-карбонилдиимидазол производства «Sigma» (США).

Абсолютирование метанола и тетрагидрофурана проводили по стандартным методикам.

Для метода ТСХ использовали пластины с нанесенным на них силикагелем TLC Silica gel 60 F₂₅₄ производства фирмы «Merck» (Германия).

В качестве стандартных веществ использовали синтетический препарат 95% чистоты производства «Acros Organics» (Бельгия): миристиновая кислота (14:0); препараты 99% чистоты производства «Fluka» (Швейцария): лауриновая (12:0) и арахидоновая (20:4) кислоты; дипальмитоилфосфатидилхолин (16:0) и 1-пальмитоил-2-линолеилфосфатидилхолин (16:0/18:2); монолауроилглицерин (12:0); 1-стеароил-2-арахидоноилглицерин (18:0/20:4); 1,3-диолеилглицерин (18:1); трипальмитоилглицерин (16:0); триолеилглицерин (18:1); триарахиноилглицерин (20:0); эфир холестерина (18:0); метиловый эфир миристиновой кислоты отечественного производства; смесь стандартов «Supelco 37 component FAME Mix», содержащую 37 метиловых эфиров жирных кислот (МЭЖК) производства «Supelco» (США).

Деионизованную воду с сопротивлением >18 МОм получали на установке УВОИ-МФ-7 производства «Медиана-Фильтр» (Россия).

Объект исследования. В качестве объекта исследования использовали плазму крови здоровых доноров.

Проведение газовой хроматографии (ГХ).

Качественный и количественный анализ МЭЖК проводили на хроматографе Varian 3900 (США), оборудованным капиллярной колонкой с покрытием для разделения МЭЖК (CP-selectCBforFAME, 100 м × 0.25 мм, Chrompack, США), позволяющим разделять различные изомеры жирных кислот. Объем вводимого образца 2 мкл. Применяли режим деления потока 1:25. Использовали следующую температурную программу: от 100 до 180°C со скоростью 10°C/мин, затем 180°C в течение 10 мин, далее от 180 до 220°C со скоростью 8°C/мин, затем 220°C в течение 10 мин, далее от 220 до 240°C со скоростью 8°C/мин и 240°C в течение 10 мин. В качестве газа-носителя использовали гелий с постоянной скоростью

потока 1 мл/мин. Температуры инжектора и пламенно-ионизационного детектора составляли 170 и 245°C соответственно. Времена выхода и концентрации индивидуальных МЭЖК были определены с применением стандарта Supelco 37 component FAME Mix.

Проведение газовой-жидкостной хроматографии – масс-спектрометрии (ГЖХ-МС). Качественный и количественный анализ МЭЖК проводили на хроматографе Agilent 6850 Series II Network GC System (США) с масс-спектрометрическим детектором Agilent 5975B inert XL MSD в режиме градиента температуры от 120 до 260°C. Температурные параметры хроматографа: термостат – 140°C; инжектор – 200°C; интерфейс – 210°C; детектор – 200°C. Для хроматографирования применяли капиллярную колонку HP-1 фирмы Agilent Technologies (США) с неполярной привитой неподвижной фазой (100% диметилполисилоксан), диаметр – 0.32 мм, длина – 30 м, толщина привитой фазы – 0.25 мкм. Начальная температура термостата 120°C (продолжительность термостатирования 3 мин), затем она увеличивалась с градиентом 20°C в минуту до 260°C (4–10 минута) и удерживалась при данной температуре в течение 3 минут. Общее время хроматографирования составляло, таким образом, 13 мин. Скорость потока газа-носителя (гелий) составляла 1.0 мл/мин, объем вносимой в инжектор пробы 1 мкл. Ввод пробы осуществлялся без деления потока (Splitless). Температура на инжекторе – 280°C, температура источника ионизации – 230°C, температура трансферлайна – 280°C, температура квадруполя – 150°C. Масс-спектрометр работал в режиме ионизации типа «электронный удар» (EI) с энергией ионизирующих электронов 70 эВ, в режиме мониторинга по полному ионному току (Fullscan).

Этерификация карбоновых кислот в условиях кислого катализа с использованием серной кислоты. Смесь веществ: лауриновая кислота (12:0) (100 мкг, 0.5 ммоль), арахидоновая кислота (20:4) (100 мкг, 0.33 ммоль), 1-пальмитоил-2-линолеилфосфатидилхолин (16:0/18:2) (100 мкг, 0.14 ммоль), эфир холестерина (18:0) (100 мкг, 0.15 ммоль) и триолеилглицерин (100 мкг, 0.11 ммоль) обрабатывали 15% раствором конц. серной кислоты в абс. метаноле в течение 1 ч при температуре 62°C. Анализ продуктов реакции этерификации проводили методом ГХ.

Этерификация карбоновых кислот в условиях кислого катализа с использованием метанольного раствора хлороводорода. К раствору миристиновой кислоты (14:0) (50 мг, 0.22 ммоль) и трипальмитоилглицерина (16:0) (14 мг, 0.017 ммоль) в 0.5 мл абс. бензола прибавляли 200 мкл трифторуксусного ангидрида и 200 мкл 0.5 н. раствора HCl в метаноле.

Реакцию проводили как при комнатной температуре, так и при 80°C в течение 1 ч. Растворители удаляли под вакуумом на роторном испарителе. Образцы анализировали методами ТСХ и ГЖХ-МС, для чего их растворяли для первого метода в 1 мл хлороформа, для второго – в 1 мл бензола. Объем анализируемой пробы 2 мкл. ТСХ проводили в системе хлороформ, проявляли в парах йода (жирные кислоты (миристиновая и пальмитиновая) – R_f 0.17; трипальмитоилглицерин – R_f 0.42; МЭЖК (миристиновой и пальмитиновой) – R_f 0.73), в качестве стандартов были использованы исходные реагенты и метиловый эфир миристиновой кислоты.

Этерификация карбоновых кислот в условиях кислого катализа с генерацией хлороводорода *in situ*. К раствору миристиновой кислоты (14:0) (50 мг, 0.22 ммоль) и трипальмитоилглицерина (16:0) (14 мг, 0.017 ммоль) в 0.5 мл абс. метанола прибавляли 20 мкл (0.282 ммоль) ацетилхлорида. Реакцию проводили как при комнатной температуре, так и при 80°C в течение 1 ч. Растворители удалили под вакуумом на роторном испарителе. Образцы анализировали с помощью ТСХ и ГЖХ-МС, как описано в предыдущей методике.

Получение суммарного липидного экстракта (СЛЭ) плазмы крови. Для количественной оценки потерь на стадиях пробоподготовки в образцы плазмы крови вводили внутренний стандарт – лауриновую кислоту (12:0) (из расчета 12 мкг лауриновой кислоты (0.06 ммоль) на 100 мкл плазмы крови). Далее к 100 мкл плазмы добавляли 2 мл метанола и 1 мл 0.05 % водного раствора муравьиной кислоты, интенсивно перемешивали 1 мин с последующей обработкой в ультразвуковой ванне («Bandelin», Sonogex, Германия) в течение 5 мин. Затем добавляли 4 мл хлороформа и продолжали перемешивание в течение 5 мин. Смесь центрифугировали 10 мин при комнатной температуре и 500 g, супернатант отбирали, к остатку добавляли 6 мл смеси хлороформ-метанол (2:1) и 1 мл деионизированной воды, перемешивали в течение 5 мин, обрабатывали ультразвуком 5 мин, центрифугировали в тех же условиях. Второй супернатант отбирали и объединяли с предыдущим. К объединенному экстракту добавляли 0.5 объема 1% NaCl, перемешивали 10 мин, центрифугировали. Нижний хлороформный слой отбирали и удаляли растворитель под вакуумом на роторном испарителе («Heidolph», Германия) при 35°C. Из 100 мкл плазмы получили 0.55±0.08 мг СЛЭ.

Проведение твердофазной экстракции (ТФЭ). Для разделения полученного СЛЭ плазмы использовали картридж BondElut 1CCLRC-NH2 («VarianInc», США), содержащий 500 мг аминопропилсиликагеля. СЛЭ после экстракции пробы плазмы крови растворяли в 60 мкл

хлороформа. Колонку промывали 4 мл хлороформа и наносили 50 мкл СЛЭ. Элюцию проводили последовательно 5 мл смеси хлороформ-изопропанол (2:1), 5 мл смеси диэтиловый эфир-уксусная кислота (98:2) и 5 мл метанола [8]. Полученные фракции после удаления растворителей на роторном испарителе анализировали методом ТСХ в системах гексан-диэтиловый эфир-уксусная кислота (55:45:1) и хлороформ-метанол-вода (65:25:4). Проявление проводили раствором 10% H₂SO₄ в метаноле. В качестве стандартов были использованы жирные кислоты и различные липиды.

Получение метиловых эфиров НЭЖК (МЭЖК) плазмы крови. Фракцию НЭЖК плазмы, полученную после ТФЭ, обрабатывали 15% раствором конц. серной кислоты в метаноле в течение 60 мин при температуре 62°C. Реакционную смесь охлаждали до комнатной температуры и нейтрализовали 3 мл 6 мМ водного раствора K₂CO₃. Полученные МЭЖК экстрагировали 2 мл гексана. Органическую фазу отбирали, упаривали и растворяли в 200 мкл гексана перед анализом. Анализ проводили методом ГХ с использованием стандартов Supelco 37 component FAME Mix.

Этерификация карбоновых кислот в нейтральных условиях катализа с использованием N,N-карбонилдиимидазола (CDI).
Вариант 1. К раствору смеси: монолауроилглицерин (12:0) (2.7 мг, 0.010 ммоль), 1-стеароил-2-арахидоноилглицерин (18:0/20:4) (5 мг, 0.008 ммоль), 1,3-диолеилглицерин (18:1) (2.4 мг, 0.004 ммоль), триарахиноилглицерин (20:0) (2.7 мг, 0.003 ммоль), дипальмитоилфосфатидилхолин (16:0) (2.8 мг, 0.004 ммоль), миристиновая кислота (14:0) (2.8 мг, 0.012 ммоль) в 0.5 мл абс. тетрагидрофурана (ТГФ) прибавляли 1.15 экв. (по миристиновой кислоте) CDI, растворенного в 100 мкл абс. ТГФ. Реакцию проводили при комнатной температуре 25°C в течение 0.5 ч. Далее добавили 0.5 мл абс. метанола, перемешали и оставляли при комнатной температуре 25°C на 0.5 ч. Органические растворители удалили под вакуумом на роторном испарителе. Образцы анализировали методом ГЖХ-МС. Для построения калибровочной кривой использовали растворы метилового эфира миристиновой кислоты известных концентраций (21, 28, 43 мкг/мл).

Этерификация карбоновых кислот в нейтральных условиях катализа с использованием N,N-карбонилдиимидазола (CDI).
Вариант 2. К раствору смеси: монолауроилглицерид (12:0) (5 мг, 0.018 ммоль), 1-стеароил-2-арахидоноилглицерид (18:0/20:4) (5 мг, 0.008 ммоль), 1,3-диолеиноилглицерид (18:1) (5 мг, 0.008 ммоль), триарахиноилглицерид (20:0) (5 мг, 0.005 ммоль), дипальмитоилфосфатидилхолин (16:0) (5 мг, 0.007 ммоль), мирис-

тиновая кислота (14:0) (2 мг, 0.009 ммоль), растворенной в 0.5 мл абс. ТГФ, и отдельно к раствору 200 мкл СЛЭ плазмы крови в 0.5 мл абс. ТГФ прибавляли по 2 экв. (по мирис-тиновой кислоте) имидазолида уксусной кислоты (полученного из 63 мкл (1.05 ммоль) ледяной уксусной кислоты и 200 мг (1 ммоль) CDI, растворенного в 5 мл абс. ТГФ за 10 мин до внесения в реакционную смесь). Реакцию проводили при комнатной температуре 25°C в течение 0.5 ч, затем прибавляли по 1.15 экв. (по мирис-тиновой кислоте) CDI, растворенного в 100 мкл абс. ТГФ. После перемешивания оставляли при комнатной температуре 25°C на 0.5 ч. Затем добавляли по 0.5 мл абс. метанола к реакционным смесям и снова оставляли при комнатной температуре 25°C на 0.5 ч. Органические растворители удаляли под вакуумом на роторном испарителе. Контроль прохождения реакции осуществляли методом ТСХ, в системе ацетонитрил (после первой стадии), проявление проводили в парах йода в 1% растворе α -нафтола в ацетоне, и системе гексан-диэтиловый эфир-уксусная кислота (55:45:1) (после второй стадии), проявление проводили 60% раствором серной кислоты в метаноле. Образец, полученный в ходе реакции этерификации смеси веществ, анализировали с помощью метода ГЖХ-МС, образец СЛЭ плазмы крови – методом ГХ. Для построения калибровочной кривой использовали растворы метилового эфира мирис-тиновой кислоты известных концентраций (21, 28, 43 мкг/мл).

Заключение

В ходе работы проанализированы различные методы этерификации НЭЖК в составе модельных смесей и подобраны условия для проведения реакции селективной этерификации. На модельных смесях было доказано, что способ этерификации карбоновых кислот в нейтральных условиях с использованием имидазолида уксусной кислоты и *N,N*-карбонил-диимидазола является селективным и количественным, а также была продемонстрирована возможность применения данного метода на биологических образцах плазмы крови. К достоинствам проведения реакции этерификации с участием CDI, с предварительной обработкой реакционных смесей имидазолидом уксусной кислоты, можно отнести возможность осуществления всей пробоподготовки, за исключением экстракции из плазмы крови, в одной колбе; доступность и относительную безопасность применяемых реагентов. Среди недостатков метода следует отметить наличие после обработки достаточно большого количества имидазола, который, однако, не затрудняет проведение анализа образцов методом ГХ и/или ГЖХ-МС.

Работа выполнена при финансовой поддержке и в рамках ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 гг. (ГК №14.740.11.0120).

ЛИТЕРАТУРА:

1. Ichimura A., Hirasawa A., Hara T. Free fatty acid receptors act as nutrient sensors to regulate energy homeostasis // *Prostaglandins Lipid Mediators*. 2009. V. 10. P. 82–88.
2. Storch Ju., Thumser A. The fatty acid transport function of fatty acid-binding proteins // *Biochim. Biophys. Acta*. 2000. V. 1486. P. 28–44.
3. Villiers S., Van Der Walt J.G., Procos J. An accurate, sensitive and reproducible method for the colorimetric estimation of free fatty acids in plasma // *Onderstepoort J. Vet. Res.* 1977. V. 44. P. 169–172.
4. Hron W.T., Menahan L.A. A sensitive method for the determination of free fatty acids in plasma // *J. Lipid Res.* 1981. V. 22. P. 377–381.
5. Kiziltunc A., Akcay F. An enzymatic method for the determination of free fatty acids in serum / plasma // *Clin. Chem. Lab. Med.* 1998. V. 36. P. 83–86.
6. Polette A., Durand P., Floccard B., Blachel D. A method for specific analysis of free fatty acids in biological samples by capillary gas chromatography // *Analyt. Biochem.* 1992. V. 206. P. 241–245.
7. Christie W.W. Preparation of ester derivatives of fatty acids for chromatographic analysis // *Adv. Lipid Methodol.* 1993. V. 2. P. 69–111.
8. Kaluzny M.A., Duncan L.A., Merritt M.V., Epps D.E. Rapid separation of lipid classes in high yield and purity using bonded phase columns // *J. Lipid Res.* 1985. V. 26. P. 135–140.
9. Burdge G.C., Wright P., Jones A.E., Wootton S.A. A method for separation of phosphatidylcholine, triacylglycerol, non-esterified fatty acids and cholesterol esters from plasma by solid-phase extraction // *British J. Nutrition*. 2000. V. 84. P. 781–787.
10. Pace-Asciak C.R. One-step rapid extractive methylation of plasma nonesterified fatty acids for gas chromatographic analysis // *J. Lipid Res.* 1989. V. 30. P. 451–454.
11. Ko H., Royer M.E. A gas-liquid chromatographic assay for plasma free fatty acids // *J. Chromatogr.* 1974. V. 88. P. 253–263.
12. Curry S., Brick P., Franks N.P. Fatty acid binding to human serum albumin: new insights from crystallographic studies // *Biochimica et Biophysica Acta*. 1999. V. 1441. P. 131–140.

13. Melchert H.-U., Limsathayourat N., Mihajlovi H., Eichberg J., Thefeld W., Rottka H. Fatty acid patterns in triglycerides, diglycerides, free fatty acids, cholesteryl esters and phosphatidylcholine in serum from vegetarians and non-vegetarians // *Atherosclerosis*. 1987. V. 65. P. 159–166.
14. Decsi T., Szabó E., Kozári A., Erhardt E., Marosvölgyi T., Soltész G. Polyunsaturated fatty acids in plasma lipids of diabetic children during and after diabetic ketoacidosis // *Acta Paediatr.* 2005. V. 94. P. 850–855.
15. Hodson L, Skeaff C.M., Fielding B.A. Fatty acid composition of adipose tissue and blood in humans // *Progr. Lipid Res.* 2008. V. 47. P. 348–380.
16. Fielding B.A., Humphreys S.M., Allman R.F.C., Frayn K.N. Mono-, di- and triacylglycerol concentrations in human plasma: Effects of heparin injection and of a high-fat meal // *Clin. Chim. Acta* . 1993. V. 216. P. 167–173.
17. Lalanne F., Prineta V., Bernard S., Ponsin G. Distribution of diacylglycerols among plasma lipoproteins in control subjects and in patients with non-insulin-dependent diabetes // *Eur. J. Clin. Invest.* 1999. V. 29. P. 139–144.
18. Paul R., Anderson G.W. N,N'-Carbonyldiimidazole, a new peptide forming reagent // *J. Amer. Chem. Soc.* 1960. V. 82. № 17. P. 4596–4600.

АНАЛИЗ ЭФФЕКТИВНОСТИ ОЧИСТКИ hex-ОЛИГОНУКЛЕОТИДОВ, ПОЛУЧЕННЫХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МОДИФИЦИРОВАННОГО МЕТОДА ДЕБЛОКИРОВАНИЯ

А.Г. Мосина, аспирант, *А.Н. Чувилин, старший научный сотрудник,
*И.П. Смирнов, старший научный сотрудник, **В.Ф. Травкин**, профессор,
*Г.Е. Позмогова, профессор

кафедра Аналитической химии им. И.П. Алимарина МИТХТ им. М.В. Ломоносова

*Научно-исследовательский институт физико-химической медицины

Федерального медико-биологического агентства России

e-mail: AlenaGMosina@yandex.ru

Новый способ деблокирования синтетических гексахлорфлуоресцеин-олигодезоксирибонуклеотидов (HEX-ODN) препятствует модификации метки и накоплению трудно отделяемого побочного продукта. Показано, что его применение увеличивает эффективность очистки HEX-ODN и чувствительность ДНК-диагностики.

A new way of deblocking of synthetic hexachlorofluorescein-oligodeoxyribonucleotides (HEX-ODN) prevents the modification of the label and the accumulation of difficult to separated by-product. It was shown that this method increases the efficiency of purification HEX-ON and the sensitivity of DNA diagnostics.

Ключевые слова: гексахлорфлуоресцеин, олигодезоксирибонуклеотиды, ВЭЖХ, ПЦР в режиме реального времени.

Key words hexachlorofluorescein label, oligodeoxyribonucleotides, HPLC, real time PCR.

Введение

Прогресс в области разработки и внедрения медицинских микроаналитических методов диагностики, например, в генодиагностике, в значительной мере обусловлен использованием олигодезоксирибонуклеотидов (ODN), снабженных флуоресцентными метками [1, 2]. Современные методы ДНК-анализа, в частности, полимеразная цепная реакция в реальном масштабе времени (РВ-ПЦР), подразумевает использование синтетических ODN-зондов. Зонд избирателен к определенному участку целевой ДНК и снабжен одновременно флуоресцентной меткой и гасителем флуоресценции так, что и в свободном состоянии, и в комплексе с ДНК флуоресценция погашена. В процессе ПЦР происходит расщепление зонда, а регистрируемый сигнал флуоресценции возрастает в зависимости от исходного содержания мишени. Использование нескольких зондов с различными флуорофорами в условиях одного опыта

(мультиплексная ПЦР) позволяет провести количественный анализ содержания различных ДНК, например, нескольких патогенов. Чувствительность и достоверность метода РВ-ПЦР во многом определяется качеством и надежностью работы зондов [3].

Гексахлорфлуоресцеиновая метка (HEX) широко используется в ПЦР-диагностике, в особенности, в мультиплексных вариантах [4]. Ранее нами было показано, что все ODN, несущие HEX-метку, содержат 20-30% примеси, обладающей искаженными флуоресцентными свойствами (λ_{em} 516±2 нм, а чистые HEX-производные имели λ_{em} 553±1 нм). Мы обнаружили, что в структуре HEX гетероциклический кислород замещается в процессе постсинтетического аммонолиза на азот с образованием акридинового (ACR-) производного (рис. 1) [5] и предложили удалять побочный продукт с помощью обращенно-фазовой высокоэффективной жидкостной хроматографии (ОФ-ВЭЖХ).

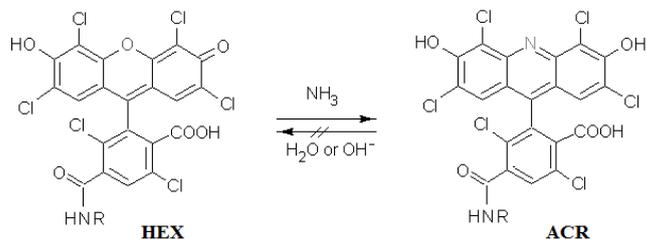


Рис. 1. Схема трансформации HEX-меченых олигонуклеотидов в акридиновые (ACR) производные (R – олигонуклеотид).

С помощью УФ-сканирования было установлено, что в ряде случаев удаление ACR-производного с помощью ВЭЖХ и электрофореза в ПААГ не было эффективным. Нами предложен модифицированный способ деблокирования, основанный на использовании

смесей аммиака с аминами, несущими разветвленный алифатический остаток.

Задача настоящей работы состояла в анализе эффективности применения ОФ-ВЭЖХ и электрофоретического разделения в ПААГ для очистки HEX-олигонуклеотидов, полу-

ченных с использованием нового метода деблокирования.

Результаты и их обсуждение

Для того чтобы провести анализ эффективности применения ОФ-ВЭЖХ для очистки HEX-олигонуклеотидов, было синтезировано три ДНК-зонда, несущих 5'-метку HEX и 3'-гаситель флуоресценции BHQ2 (Black hole quencher, 4'-(4-нитро-4-фенилдиазо)-2'-метокси-5'-метил-азобензол-4''-(N-этил)-N-этил-2-циано-этил-(N,N-диизопропил)) (таблица). Часть реакционной смеси обрабатывали концентрированным водным раствором аммиака (стандартный способ), а часть – смесью водного раствора аммиака с 20–25% трет.-бутиламина (модифицированный способ). На рис. 2 приведены хроматограммы трех

зондов, полученных с использованием разных способов деблокирования. Видно, что ВЭЖХ-очистка HEX-ODN, которая проходила в градиенте ацетонитрила в 0.1 М ацетате аммония, pH 6.7, при 40–50°C, позволяет полностью отделить акридиновую примесь (рис. 2 а, б, I). Однако некоторые HEX-производные не удается эффективно разделить в данных условиях, например, такие как HB28 (рис. 2 в, I), что подтверждается УФ-спектрами 3 и 4 (рис. 2). Новый способ деблокирования HEX-ODN минимизирует содержание АСР-производных и существенно упрощает хроматографическую очистку. Так, на приведенных хроматограммах HEX-зондам соответствуют индивидуальные пики 2 (рис. 2 а–в, II).

Формулы и условия ВЭЖХ-выделения олигодезоксирибонуклеотидов

Название	Формула	Условия ВЭЖХ	
		Градиент MeCN	Температура, °C
HB37	5'-HEX-d(A ₇ C ₁₂ G ₁₂ T ₆)-3'-BHQ2	30–55% / 25 мин	50
HB38	5'-HEX-d(A ₄ C ₁₇ G ₉ T ₈)-3'-BHQ2	12–20% / 25 мин	42
HB28	5'-HEX-d(A ₉ C ₅ G ₅ T ₉)-3'-BHQ2	25–32.5% / 20 мин	45

Безусловным преимуществом нового метода деблокирования является то, что он позволяет получать зонды, свободные от АСР-примесей, с помощью стандартного электрофоретического разделения в ПААГ, что особенно важно при проведении скрининговых исследований. Рисунок 3 на примере флуоресцентных кривых кинетики накопления продуктов амплификации ДНК (из клинического образца уrogenитального соскоба эпителиальных клеток) в процессе РВ-ПЦР иллюстрирует значительное увеличение чувствительности флуоресцентного анализа при использовании зонда HB38 (кривая накопления 1),

полученного новым способом (рис. 3А). Важно отметить, что этот эффект опосредован только качеством зонда, а не количественным содержанием в пробе амплифицированной ДНК (рис. 3Б).

Таким образом, исследования процесса деблокирования HEX-олигонуклеотидов позволили найти условия, предотвращающие образование примеси. Применение этого метода дало возможность значительно упростить очистку HEX-зондов и в результате получать достоверные результаты при работе в области высокой чувствительности метода ПЦР с детекцией в реальном масштабе времени.

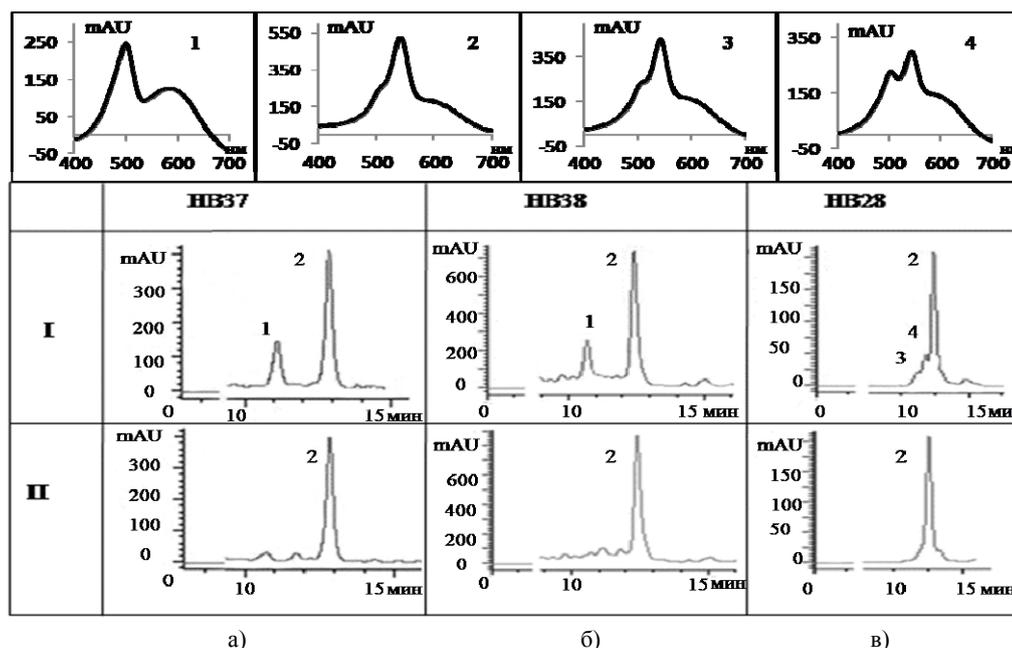


Рис. 2. УФ-спектры и хроматограммы HEX-олигонуклеотидов (0.2 мкмоль) HB37 (а), HB38 (б) и HB28 (в) после стандартного аммонолиза (I) и после использования нового метода деблокирования (II).

УФ-спектры: 1 – АСР-производное; 2 – HEX-ODN; 3 – 20% АСР-производного HB28; 4 – 50% АСР-производного HB28. mAU – оптические единицы УФ-поглощения при 260 нм.

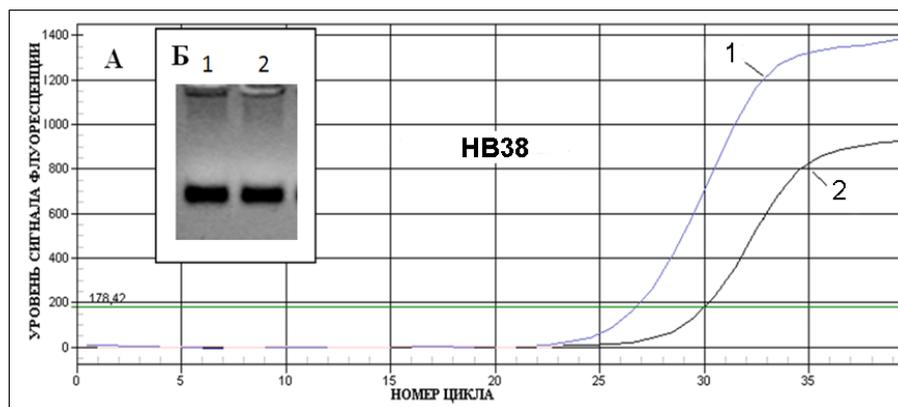


Рис. 3. Кривые кинетики накопления продуктов амплификации ДНК (из клинического образца урогенитального соскоба эпителиальных клеток) в процессе РВ-ПЦР (А) и электрофоретический анализ (2% агароза, бромистый этидий) их результирующего содержания (Б).

Данные получены с использованием набора Флуоропол-Chl.tr EP (ООО «НПФ Литех», Россия), содержащего зонд НВ38, очищенный в стандартных условиях электрофореза в ПААГ.

1 – при получении зонда использовался модифицированный метод деблокирования;

2 – при получении зонда использовался стандартный аммонолиз.

Экспериментальная часть

ODN-зонды синтезировали твердофазным амидофосфитным методом на автоматическом синтезаторе ДНК АСМ 800 («Биоссет», Россия) с использованием стандартных коммерческих реагентов (все реактивы Glen Research, США). После завершения синтеза носитель с меченым ODN выдерживали 24 ч при комнатной температуре в концентрированном водном растворе аммиака (стандартный метод) или его смесью с 20–25% *трет.*-бутиламина (модифицированный метод). Формулы и условия выделения олигодезоксирибонуклеотидов перечислены в таблице.

ВЭЖХ проводили на хроматографе Agilent Chemstation 1100 Series, колонка Macherey-Nagel Nucleosil 300 C18, 4.6×250 мм. HEX-зонды выделяли в градиенте ацетонитрила в 0.1 М водном

растворе ацетата аммония. Детектирование олигонуклеотидов, снабженных полиненасыщенными заместителями, проводилось при длине волны максимума поглощения 260 нм (Agilent UV-VIS matrix 45 detector G1315B).

ПЦР-анализ осуществляли на приборе iCycler iQ5 (Bio-Rad Laboratories, Inc., США). Амплификационные смеси объемом 20 мкл составлялись на основе 10× буфера (0.5 М Tris, 0.5М KCl, 30 мМ MgCl₂), 1000 мкМ каждого из dNTP, по 200 нМ каждого из ПЦР-праймеров, 100 нМ зонда и 10 ед. Taq-полимеразы (ООО «НПФ Литех», Россия). К реакционной смеси добавляли 5 мкл анализируемого образца. ПЦР начинали с предварительной денатурации при 94°C (90 с) и далее проводили 40 циклов по программе: 94°C (10 с), 64°C (10 с), 72°C (40 с), 50°C (считывание флуоресцентного сигнала).

ЛИТЕРАТУРА:

1. Yeung A.T., Holloway B.P., Adams P.S. Evaluation of dual-labeled fluorescent DNA probe purity versus performance in real-time PCR // *Biotechniques*. 2004. V. 36. P. 266–270.
2. Wilkening S., Bader A. Quantitative real-time polymerase chain reaction: Methodical analysis and mathematical model // *J. Biomol. Tech.* 2004. V. 15. P. 107–111.
3. Juskowiak B. Nucleic acid-based fluorescent probes and their analytical potential // *Anal. Bioanal. Chem.* 2011. V. 399. P. 3157–3176.
4. Marras S.A., Tyagi S., Kramer F.R. Real-time assays with molecular beacons and other fluorescent nucleic acid hybridization probes // *Clin. Chim. Acta*. 2006. V. 363. P. 48–60.
5. Chuvilin A.N., Serebryakova M.V., Smirnov I.P., Pozmogova G.E. Byproduct with altered fluorescent properties is formed during standard deprotection step of hexachlorofluorescein labeled oligonucleotides // *Bioconjugate Chem.* 2009. V. 20. P 1441–1443.

АНОДНОЕ РАСТВОРЕНИЕ РЕНИЯ В ОБЕЗВОЖЕННОМ МЕТИЛОВОМ СПИРТЕ

Е.Н. Прямилова, аспирант, О.В. Чернышова, доцент,

Д.В. Дробот, заведующий кафедрой

кафедра Химии и технологии редких и рассеянных элементов им. К.А. Большакова

МИТХТ им. М.В. Ломоносова

e-mail: san13greal@yandex.ru.

Исследованы процессы анодного растворения рения в метаноле в присутствии хлорида лития. Разработаны и введены в исследовательский процесс оригинальная электрохимическая ячейка и электрохимический комплекс «ЭК-1012», включающий программно-аппаратное обеспечение и позволяющий контролировать и поддерживать постоянным потенциал (или ток, в зависимости от задачи), *in situ* контролировать концентрацию металла (рения) в растворе в зависимости от времени проведения процесса. Предложен вариант последовательности стадий формирования алкоксипроизводных рения.

The process of rhenium anodic dissolution in methanol in the presence of lithium chloride was investigated. The unique construction of an electrochemical cell, firmware and the experimental technique for the investigation of anodic dissolution of rhenium and other d-elements in the water-free alcohols ROH (R = Me, Et, i-Pr, etc.), enabling to control and maintain constant potential (or current, if required), as well as to control in situ the concentration of the metal against the process duration were developed and introduced into the research process. A possible mechanism, by which rhenium derivatives are formed, was suggested.

Ключевые слова: алкоксипроизводные, рений, электрохимический синтез, d-элементы.

Key words: alkoxoderivatives, rhenium, electrochemical synthesis, d-elements.

Введение

В последние годы рений, его сплавы с тугоплавкими металлами, простые и сложные оксиды все более востребованы в различных областях техники: сплавы Re – Mo применяются в авиа- и космическом машиностроении, биметаллические ренийсодержащие катализаторы высокоактивны и селективны в процессах получения моторных топлив из возобновляющихся источников сырья (биомасса).

Одним из перспективных методов получения ренийсодержащих материалов с заданным набором функциональных свойств является алкоксотехнология, основная идея которой состоит в гидролитическом или термическом разложении моно- и гетерометаллических алкоксипроизводных рения и d-металлов. В настоящей работе использован электрохимический метод синтеза алкоксидов, заключающийся в анодном растворении рения под действием электрического тока в спирте в присутствии электропроводящей добавки [1]. Электрохимический способ синтеза алкоксидов обладает рядом преимуществ: он позволяет контролировать и поддерживать электрохимические параметры в широком диапазоне, наиболее удобен с технологической точки зрения, позволяет не вводить в систему посторонних примесей.

Состав и строение продукта электролиза в обезвоженном метаноле MeOH определяются такими факторами, как природа и концентрация фонового электролита, плотность тока, напряжение, температура, отсутствие или наличие мембраны, потенциал электрода. Именно они обуславливают процессы, протекающие в объеме

электролита и на поверхности электродов. Варьирование условий проведения электролиза в метаноле позволило ранее [2–4] получить структурно-родственные комплексы состава $Re_4O_6(OMe)_{12}$, $Re_4O_2(OMe)_{16}$, $Re_4O_{6-y}(OMe)_{12+y}$. Установлено, что образованию соединения рения(V), $Re_4O_2(OMe)_{16}$, способствуют осуществление электролиза без разделения катодного и анодного пространств и повышенные значения катодной плотности тока. Изменение электрохимических параметров процесса, реализуемого без разделения катодного и анодного пространств, позволило также получить кристаллы переменного состава $Re_4O_{6-y}(OMe)_{12+y}$, производное Re(V) и Re(VI). Аналогичные явления наблюдаются при анодном растворении рения в этаноле и изопропаноле [5]. При электролизе с разделенным катодным и анодным пространствами (т.е. в условиях, подавляющих катодное восстановление производных рения) получен комплекс рения(VI) $Re_4O_6(OMe)_{12}$. Таким образом, проведение процесса с разделением катодного и анодного пространств и без него позволяет получать комплексы с различным отношением металл : лиганд.

Поскольку литературные данные по составу оксометилата рения, полученного методом электрохимического синтеза, существенно разнятся, представлялось целесообразным выявить зависимость состава образующихся продуктов от условий синтеза.

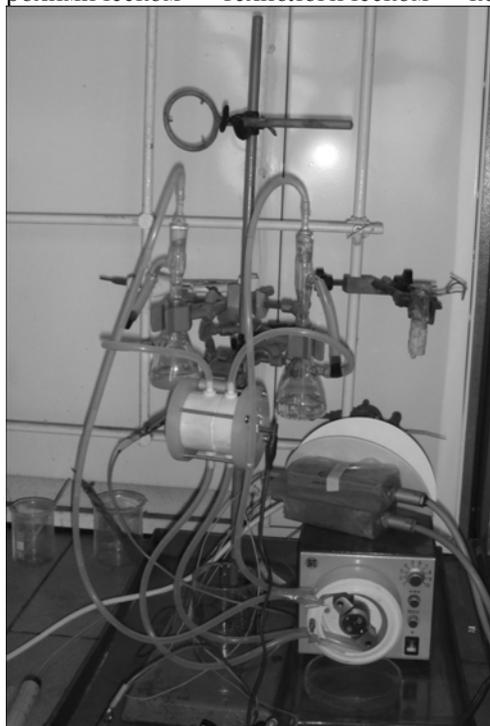
Методика эксперимента

В работе использовали: Re металлический (в штабиках, $0.5 \times 0.5 \times 0.5$ см), 99.99% (ТУ 48–19–

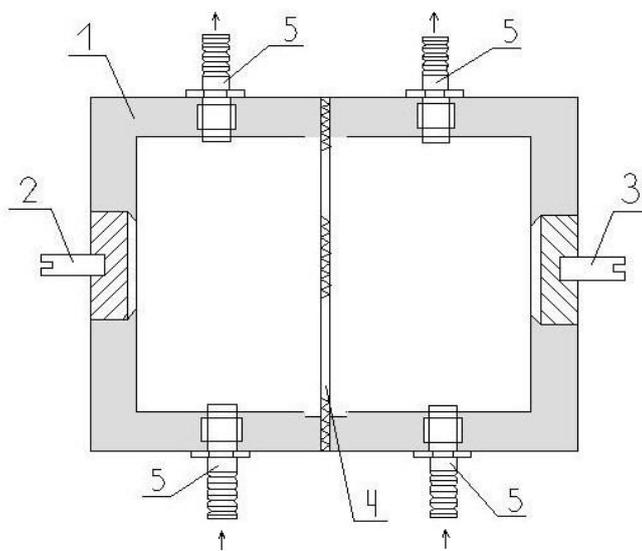
92–88), метиловый спирт (Merck KGaA, чистота $\geq 99.5\%$, вода $\leq 0.1\%$), LiCl «хч». Метиловый спирт обезвоживали кипячением в присутствии метилата магния, хлорид лития обезвоживали нагреванием в вакууме [6]. Вследствие чувствительности алкоксипроизводных рения к влаге и кислороду воздуха все операции, связанные с синтезом и анализом алкоксипроизводных, проводили в «сухом» боксе в атмосфере азота.

Исследование электрохимического растворения рения в метаноле проводили на электрохимическом технологическом комплексе

«ЭХК–1012» (разработан ООО ИП «Тетран»), реализующем некомпенсационный способ измерения потенциала (рис. 1а). «ЭХК–1012» – прибор, предназначенный для изучения электрохимических процессов, происходящих в растворах и расплавах электролитов, и проведения технологических процессов с заданными значениями тока и потенциала [7]. Для реализации электрохимических синтезов при больших значениях напряжения (до 600 В) использовали программируемый лабораторный источник тока GEN600–1.3 фирмы TDK-LAMBDA.



а



б

Рис. 1. Установка для проведения электрохимического синтеза алкоксипроизводных рения (а) и электрохимическая ячейка для синтеза алкоксипроизводных (б): 1 – корпус ячейки; 2 – титановый катод; 3 – анод (Re); 4 – мембрана МК-40; 5 – штуцер.

Анодное растворение металлического рения в метаноле с добавкой LiCl проводили в двухкамерной проточной ячейке (рис. 1б). Проток электролита (показан стрелками на рис. 1б) в установке обеспечивается перистальтическим насосом. Корпус проточной ячейки выполнен из фторопласта. В корпусе просверлены каналы для циркуляции электролита, установлены штуцеры для подключения силиконовых трубок. Камеры ячейки разделены катионообменной мембраной МК-40. Объем ячейки – электролизера составляет 20 мл, суммарный объем электролита – 100 мл. В электрохимическую ячейку заливали 100 мл CH_3OH с предварительно растворенным в нем хлоридом лития ($C_{\text{LiCl}} = 0.05\text{--}0.06$ моль/л).

Растворы анолита и католита анализировали на содержание рения фотометрическим методом [8]. Состав образующихся комплексов в растворах устанавливали методами ИК- и ЭПР-

спектроскопии. ИК-спектры суспензий в вазелиновом масле между пластинами KBr в области $4000\text{--}200\text{ см}^{-1}$ регистрировали на приборе EQUINOX 55 Bruker Germany. Разрешение прибора составляет 2 см^{-1} , точность определения волнового числа – 0.1 см^{-1} . Исследования растворов соединений рения методом ЭПР-спектроскопии осуществляли на спектрометре Radiopan SE-X 2542.

Результаты и их обсуждение

На основании предварительных опытов выбрали технологические параметры процесса: потенциал растворения рения $E = 3.0\text{ В}$, точность поддержания потенциала $\Delta E = \pm 0.1\text{ В}$, температура – $20\text{--}25^\circ\text{C}$, скорость потока – 0.4 л/ч . Следует отметить, что температуру варьировали в диапазоне $15\text{--}50^\circ\text{C}$, скорость потока электролита – в интервале $0.1\text{--}0.9\text{ л/ч}$. Как видно из приведенных на рис. 2 поляризацион-

ной и деполяризационной кривых, полученных на «ЭХК-1012», на деполяризационной кривой

экстремумы отсутствуют, что свидетельствует о протекании на электроде единственной реакции.

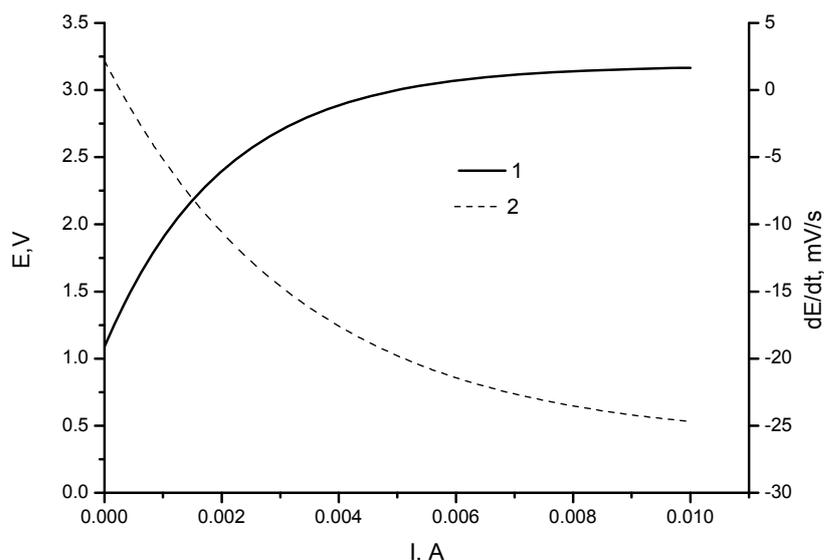


Рис. 2. Поляризационная (1) и деполяризационная (2) кривые при произвольной скорости протока электролита.

Эксперимент I провели при выше указанных технологических параметрах, напряжение $U < 24$ В. Выбранные параметры обеспечивают протекание единственной реакции на аноде при максимально возможной скорости и производительности процесса, ограничиваемой техническими характеристиками «ЭХК-1012». Далее устанавливали влияние напряжения на состав образующихся продуктов синтеза: эксперимент II проводили при $U = 20$ В, эксперимент III – при $U = 30$ В и эксперимент IV – при $U = 50$ В.

Эксперимент I. $E = 3.0 \pm 0.1$ В. В процессе анодного растворения наблюдали изменение окраски электролита от бесцветной до бледно-

желтой, причем цвет раствора в катодном пространстве был более насыщенным, чем в анодном. Концентрация рения в анолите 0.38 г/л, в католите – 0.42 г/л. Согласно данным, полученным методом ИК-спектроскопии, в спектрах католита и анолита присутствуют полосы поглощения в области $890-950$ cm^{-1} , которые соответствуют колебаниям связи $\text{Re}=\text{O}$ [5] (рис. 3). После концентрирования раствора анолита интенсивность указанной полосы возрастает (рис. 4). Кроме того на полученных спектрах наблюдаются слабовыраженные плечи в диапазоне $468-584$ cm^{-1} , относящиеся к колебаниям связей $\text{Re} - \text{OR}$.

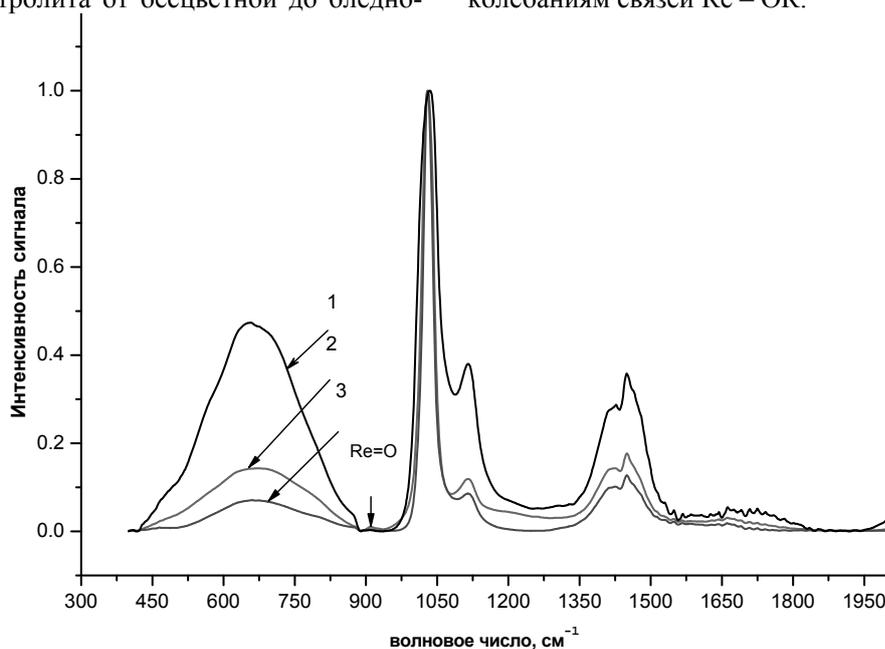


Рис. 3. ИК-спектры поглощения исходного электролита (1), анолита (2) и католита (3) (эксперимент I).

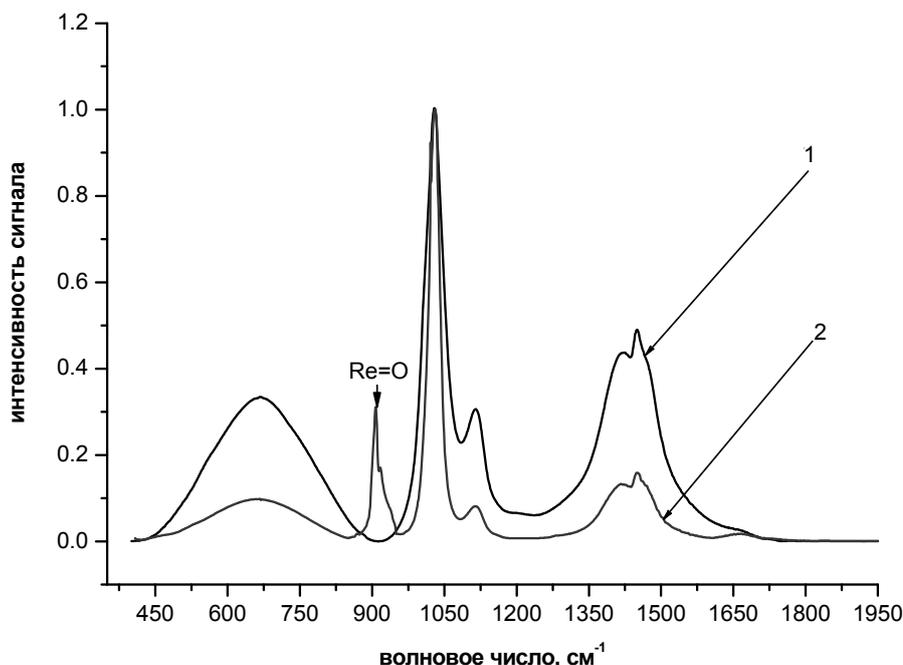


Рис. 4. ИК-спектры поглощения исходного электролита (1) и концентрированного раствора анолита (2) (эксперимент I).

В спектре ЭПР анолита сигнал не регистрируется, что свидетельствует об отсутствии в растворе катионов рения(VI). Это понятно, если предположить, что первым этапом электрохимического процесса является образование катиона рения(VII). Высказанное предположение косвенно подтверждается выполненным нами расчетом.

Закон Фарадея при 100% - ном выходе по току:

$$m = \mathcal{E} \cdot Q,$$

где m – масса растворившегося рения 0.04 г; \mathcal{E} – электрохимический эквивалент; Q – количество пропущенного электричества 145.45 А/с.

$$\mathcal{E} = M / (n \cdot F),$$

где M – молярная масса рения 186.2 г/моль; n – степень окисления иона; F – число Фарадея 96500 г/(А·с).

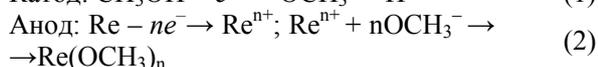
$$n = M \cdot Q / (m \cdot F) =$$

$$= 186.2 \cdot 145.45 / (0.04 \cdot 96500) = 7.02$$

Наличие на ЭПР спектре католита слабовыраженных пикообразных участков, по нашему мнению, указывает на присутствие в растворе рения(VI). Отсутствие явных пиков, возможно,

обусловлено низкой концентрацией рения: в анолите – 0.42 г/л, в католите – 0.38 г/л, а также образованием биядерных или тетрадерных молекул, не обладающих парамагнитными свойствами.

Растворение рения при постоянном потенциале $E = 3.0 \pm 0.1$ В, вероятнее всего, описывается реакциями (1) и (2) [9]:



Влияние напряжения – эксперименты II – IV: II (U = 20 В), III (U = 30 В), IV (U = 50 В).

Проведенные эксперименты показали, что величина напряжения влияет на химическую форму получаемых продуктов синтеза. Так, данные табл. 1 свидетельствуют об исчезновении полосы в области 890-950 см⁻¹, соответствующей валентным колебаниям связи Re=O в растворах католита и анолита, которая, однако, присутствует на спектре анолита после проведения процесса при напряжении 30 В.

Таблица 1. Отнесение частот (см⁻¹) в ИК-спектрах поглощения анолита и католита (эксперименты II – IV)

	II		III		IV	
	Катодит	Анолит	Катодит	Анолит	Катодит	Анолит
$\nu(\text{O-H})$	3327-3469	3327-3469	3223-3483	3223-3483	3236-3476	3294-3409
$\nu(\text{C-O})$	1031-1130	1031-1130	1033-1137	1033-1137	1034-1140	1034-1140
$\nu(\text{C-H})$	2819-2990	2819-2990	2821-2994	2821-2994	2822-2987	2822-2987
$\nu(\text{Re=O})$	–	–	–	909	–	–
$\nu(\text{Re} - \text{O}_{\text{мостик}})$	833	833	(812-862)	812-862	(718)	718
$\nu(\text{Re} - \text{O}(\text{R}))$	466-546	466-546	462-468	462-468	(477)	458-579

Очевидно, что с ростом напряжения происходит изменение форм нахождения рения в электролите. Подтверждением тому служат и

существенные различия в концентрации рения в продуктах электролиза в зависимости от условий проведения процесса (табл. 2).

Таблица 2. Параметры экспериментов и результаты анализа полученных растворов

Эксперимент	Параметры электролиза	Концентрация рения в католите, г/л	Концентрация рения в анолите, г/л	Наличие связей в ИК-спектре (католит)	Наличие связей в ИК-спектре (анолит)
I	E = 3.0±0.1 В U < 24 В	0.42	0.38	Re=O, Re-OR Re – O _{мостик} .	Re=O, Re-OR Re – O _{мостик} .
II	E = 3.0±0.1 В U = 20 В	0.04	0.55	Re-OR Re – O _{мостик} .	Re-OR Re – O _{мостик} .
III	E = 3.0±0.1 В U = 30 В	0.30	3.27	Re-OR Re – O _{мостик} .	Re=O, Re-OR Re – O _{мостик} .
IV	E = 3.0±0.1 В U = 50 В	0.08	0.85	Re-OR Re – O _{мостик} .	Re-OR Re – O _{мостик} .

Малая концентрация рения в католите в сравнении с его концентрацией в анолите (эксперименты II – IV), свидетельствует о том, что рений в крайне малом количестве проникает в катодное пространство через катионообменную мембрану, т.е. присутствует в растворе в основном в анионной форме либо в форме нейтральной частицы состава $M_xO_y(OR)_n$, $M_xO_y(OR)_nHal_m$. Соотношение же концентраций рения в анодном и катодном пространстве уменьшается по мере увеличения напряжения (эксперименты II – IV) и составляет 13.8, 10.9 и 10.6, соответственно. Максимальные значения концентрации рения в III-м эксперименте, указывающие на более высокую скорость анодного растворения, возможно, обусловлены снижением вклада адсорбционного влияния образующихся частиц. Такой вывод, безусловно, требует дальнейшего изучения.

Исходя из выше сказанного, возможные стадии растворения рения описываются реакциями

$$A: Re - ne^- + nOCH_3^- \rightarrow Re(OCH_3)_n \quad (3)$$

$$A: Re - (n+m)e^- + mCl^- + nOCH_3^- \rightarrow Re(OCH_3)_nCl_m \quad (4)$$

Продуктами электрохимического синтеза алкоксипроизводных рения, вероятнее всего, являются комплексы состава $Re_4O_6(OMe)_{12}$ (рис. 5) и $Re_4O_2(OMe)_{16}$, в которых рений присутствует в степени окисления +6 и +5, соответственно.

Таким образом, в зависимости от величины напряжения при фиксированном потенциале $E = 3.0 \pm 0.1$ В образуются комплексы рения различного состава. При напряжении $U < 24$ В и в католите, и в анолите по всей видимости, присутствует комплекс рения(VI) состава $Re_4O_6(OMe)_{12}$, в котором на один атом рения приходится один концевой оксолиганд (связь $Re=O$). При $U = 30$ В в анолите присутствует тот же комплекс, но в

катодной части рений восстанавливается до степени окисления +5, причем в католите скорость процесса восстановления рения(VI) до рения(V) превышает скорость образования исходного комплекса. При $U = 20$ и 50 В во всем объеме электролита рений связан в комплекс рения(V) $Re_4O_2(OMe)_{16}$, в котором отсутствуют концевые оксолиганды.

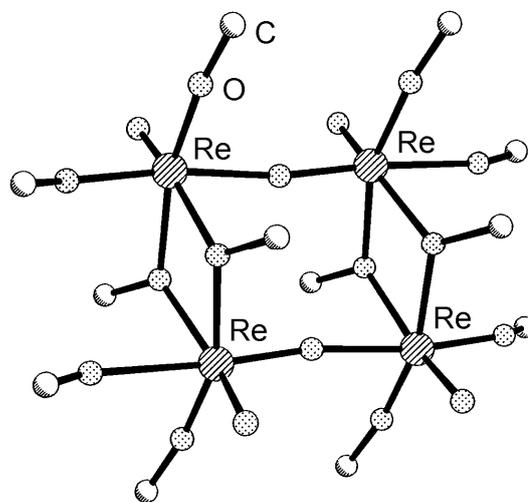


Рис. 5. Структура алкоксосоединения $Re_4O_6(OMe)_{12}$ [4].

Выводы

Показано, что механизм анодного растворения рения зависит от параметров процесса электрохимического синтеза. В результате образуются различные продукты синтеза.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 09-03-00328-а).

ЛИТЕРАТУРА:

1. Shcheglov P.A., Drobot D.V. Reviews, Rhenium alkoxides // *Rus. Chem. Bul., Int. Ed.* 2005. V. 54. № 10. P. 2247–2258.
2. Щеглов П.А. Моно-, би- и триметаллические оксоалкоксoproизводные рения (синтез, свойства и применение): дис. ... канд. хим. наук. – М.: МИТХТ, 2002. 198 с
3. Seisenbaeva G.A., Shevelkov A.V., Tegenfeldt J., Kloo L., Drobot D.V., Kessler V.G. Homo- and hetero-metallic rhenium oxomethoxide complexes with a $M_4(\mu-O)_2(\mu-OMe)_4$ planar core – a new family of metal alkoxides displaying a peculiar structural disorder. Preparation and X-ray single crystal study // *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 2001. № 19. P. 2762–2768.
4. Кесслер В.Г., Шевельков А.В., Хворых Г.В., Сейсенбаева Г.А., Турова Н.Я., Дробот Д.В. Электрохимический синтез и физико-химические свойства оксометилата рения(V) $Re_4O_2(OMe)_{16}$ // *Журн. неорган. химии.* 1995. Т. 40. № 9. С. 1477–1479.
5. Петракова О.В. Ультрадисперсные материалы на основе рения (синтез предшественников, свойства и применение материалов): дис. ... канд. хим. наук. – М.: МИТХТ, 2010. 139 с.
6. Игумнов М.С., Дробот Д.В., Чернышов В.И. Новые вехи прикладной электрохимии редких и благородных металлов // *Рос. хим. журн.* 2001. Т. XLV (Новые идеи и гипотезы). № 1. С. 64–71
7. Голодников Г.В., Мандельштам Т.В. Практикум по органического синтезу / Под ред. проф. К.А. Оглоблина. – Л.: Изд-во Ленинградского ун-та, 1976. 376 с.
8. Марченко З. Фотометрическое определение элементов. – М.: Мир, 1971. 502 с.
9. Banaś J., Stypuła B., Banaś K., Światowska-Mrowiecka J., Starowicz M., Lelek-Borkowska U. Corrosion and passivity of metals in methanol solutions of electrolytes // *J. Solid State Electrochem.* 2008. V. 13. № 11. P. 1669–1679.

КАТАЛИТИЧЕСКИЙ ТЕСТ-МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ МИКРОКОЛИЧЕСТВ РУТЕНИЯ НА ОСНОВЕ РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ МЕТИЛОВОГО ОРАНЖЕВОГО ПЕРИОДАТОМ КАЛИЯ

Е.Г. Хомутова, заведующий кафедрой, Н.А. Мальцева, студент,

* С.А. Загородникова, инженер-метролог

кафедра Стандартизации и сертификации МИТХТ им. М.В. Ломоносова

*ОАО «НПК «Суперметалл»

e-mail: bright_star06_07@mail.ru

Предложен тест-метод определения рутения, основанный на проведении каталитической индикаторной реакции окисления метилового оранжевого периодатом калия при pH 1 на бумажном носителе. Выбран оптимальный вариант проведения реакции. Определение возможно в широком диапазоне концентраций рутения: 0.010 до 0.55 мкг/мл. Предел обнаружения составляет 0.0035 мкг/мл, относительное стандартное отклонение не превышает 0.058. Правильность результатов анализа по предложенной методике подтверждена методом «введено-найдено».

A catalytic test-method for the determination of ruthenium based on methyl orange oxidation by potassium periodate at pH =1 on a paper carrier was proposed. The conditions for the indicator reaction performance were optimized. It is possible to determine ruthenium in the range of its concentrations 0.010 ÷ 0.55 µg/ml. The detection limit equals to 0.0035 µg/ml, the relative standard deviation (RSD) is not higher than 0.058. The accuracy of the analysis results was confirmed by the traditional "added – found" method.

Ключевые слова: тест-метод, каталитическая реакция, определение рутения.

Key words: test-method, catalytic indicator reaction, ruthenium detection.

Каталитические методы анализа представляют большой интерес для определения малых концентраций рутения, так как они характеризуются высокой чувствительностью [1]. Некоторые примеры каталитических реакций, проводимых на носителях в варианте тест-методов, приведены в книге Ю.А. Золотова с соавт. [2]. Примеры, относящиеся к платиновым металлам, среди них отсутствуют. В литературе известны тест-методы определения платиновых металлов, основанные на проведении некаталитических цветных реакций на твердых носителях [3, 4]. Исследовано проведение ряда индикаторных реакций, катализируемых редкими платиновыми металлами, на твердых носителях, в основном, бумажных [5, 6]. В статье Л.П. Тихоновой [7] для селективного обнаружения соединений рутения, иридия и палладия тест-методом предложена реакция окисления ртути(II) церием(IV) в присутствии дифениламинсульфоната бария. Существенным недостатком этого тест-метода является то, что обнаружению и определению иридия и палладия мешает рутений в соотношении большем, чем 1:1.

Пределы обнаружения платиновых металлов на уровне наногаммовых количеств достигаются некаталитическими тест-методами только при концентрировании аналитов. В то же время тест-методы, основанные на каталитических реакциях, дают возможность определения таких количеств без концентрирования аналита, что делает актуальной разработку тест-методов для предварительного внелабораторного анализа различных объектов и решения вопроса о необходимости дальнейшего применения более точных

методов анализа, в частности, при проведении экспресс-контроля технологических процессов.

Реакции окисления периодатом калия ряда азосоединений-металлоиндикаторов: тропеолина 00, метилового красного, карбоксиарсеназо в присутствии рутения на носителе могут быть использованы для определения рутения в растворах как обладающие многими достоинствами [1]. Ранее для определения рутения(III) и (IV) с пределом обнаружения 5×10^{-5} мкг/мл индикаторная реакция окисления тропеолина 00 периодатом калия была применена в слабодкислой среде [8]. Она обладала высокой чувствительностью и селективностью, определению не мешали 1000-кратные избытки других платиновых металлов, а также 10^6 -кратные количества Cu, Ni, Co, Se, Te. Метилоранжевый ранее для определения рутения не использовали. При его выборе для тест-метода руководствовались следующими критериями:

- концентрация индикаторного вещества должна измеряться быстрым и простым способом, например, оптическим, по отражению в видимой области спектра;
- скорость индикаторной реакции должна быть такой, чтобы видимые изменения окраски тест-полоски можно было фиксировать за несколько минут;
- изменения окраски должны быть контрастными.

В настоящей работе рассмотрена индикаторная реакция окисления метилового оранжевого периодатом калия на твердом носителе и на ее основе предложен тест-метод для определения рутения.

Экспериментальная часть

В работе использовали:

- рабочий раствор пентахлороакварутената(III) калия с концентрацией 0.10 мкг/мл в 0.01 М HCl, который готовили из раствора с концентрацией 0.75 мкг/мл, полученного растворением точной навески;

- 1.6×10^{-2} М раствор KIO_4 , «чда», ТУ 6-09-02-364-83;

- 0.15×10^{-3} М раствор метилового оранжевого.

При исследовании мешающего действия сопутствующих компонентов использовали соединения: $PtCl_4$ (ТУ 2625-060-00205067-2004), $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ (ГОСТ 4038-79), $CuSO_4 \cdot 7H_2O$ (ГОСТ 4165-78), $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ (ГОСТ 4178-78), $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ (ГОСТ 4525-77), OsO_4 (ТУ 2611-051-00205067-2004), $[Pd(NH_3)_4]Cl_2$ (ТУ 6-09-05-541-93), $K_3[IrCl_6]$ (ТУ 6-09-05-913-85), $K_3[RhCl_6]$ (ТУ 5П-60-71).

Аналитическим сигналом при проведении измерений методом фиксированного времени служило значение зонального коэффициента отражения после 1 мин выдержки с момента нанесения последнего реагента на тест-полоску. Зональный коэффициент отражения измеряли рефлектометром «Экотест-2040» по полосе поглощения метилового оранжевого при $\lambda=522$ нм.

Результаты и их обсуждение

Реакция окисления метилового оранжевого периодатом, как показали наши исследования, является весьма чувствительной и селективной по отношению к рутению и наиболее полно отвечает требованиям, перечисленным выше.

В данной работе в качестве носителя использовали фильтровальную бумагу «Синяя лента». Для проведения реакции на бумажных носителях условия приведения индикаторной реакции в растворе оказались непригодны, так как изменение окраски пятна было выражено неявно.

Важными параметрами, по которым исследовали проведение реакции на носителе, были концентрации, объемы растворов реагентов и катализатора, а также последовательность их нанесения на бумагу. Изучение условий проведения индикаторной реакции на бумажных носителях позволило найти такие условия, при которых уменьшение интенсивности окраски метилового оранжевого может быть зафиксировано рефлектометром и использовано для определения концентрации катализатора.

Изменения окраски фиксировали в сравнении с фоновым образцом, имеющим постоянную интенсивность окраски. Сравнительные измерения дают наиболее контрастные результаты. Установлено, что наилучшие результаты дает фоновый образец, полученный нанесением

на тест-полоску 0.1 мл 0.15×10^{-3} М раствора метилового оранжевого.

Для улучшения повторяемости аналитического сигнала перед нанесением последнего компонента тест-полоску сушили. Последовательность сушки носителя подбирали, исходя из наиболее заметного обесцвечивания и наиболее высокого зонального коэффициента отражения реакционной зоны фильтровальной бумаги. Составлена матрица со всеми возможными вариантами сушки. Каждый вариант был оценен. Время подготовки образца зафиксировали на значении в 2 мин, поскольку реакция протекает во времени. В результате установлено, что сушить образец нужно после нанесения на твердый носитель раствора метилового оранжевого.

С целью выбора оптимальных условий проведения индикаторной реакции (включая порядок и способ сушки, порядок нанесения растворов, концентрации растворов, pH) проведен полный факторный эксперимент с функцией отклика в виде наиболее высокого зонального коэффициента отражения реакционной зоны фильтровальной бумаги. В результате исследования установлен следующий оптимальный порядок нанесения растворов на тест-полоску: 1) буферная смесь, pH 1; 2) периодат калия; 3) метиловый оранжевый; 4) анализируемая проба, содержащая рутений. Оптимальные концентрации растворов при объеме наносимого дозатором раствора 0.1 мл составили: метилового оранжевого – $0.15 \cdot 10^{-3}$ моль/л; периодата калия – $1.6 \cdot 10^{-2}$ моль/л; буферный раствор с pH 1.

Градуировочная зависимость для определения рутения по каталитическому тест-методу, построенная в координатах: зональный коэффициент отражения – концентрация родия, линейна в диапазоне концентраций 0.010 – 0.52 мкг/мл. Уравнение градуировочной зависимости $y = 19.51x + 66.52$ при коэффициенте корреляции $R^2 = 0.94$.

Предел обнаружения рутения составляет 0.0035 мкг/мл. Нижняя граница определяемых концентраций составляет 0.0071 мкг/мл. Во всем диапазоне определяемых содержаний погрешность не превышает $s_f = 0.058$.

Влияние элементов, обычно сопутствующих рутению в природных и промышленных материалах, оценивали по 3s-критерию. Определению не мешают платиновые и цветные металлы в избытках, приведенных в табл. 1. По сравнению с той же реакцией в растворах [6] селективность тест-метода меньше.

Правильность результатов подтверждена методом «введено-найдено» на модельных растворах, содержащих платиновые и цветные металлы в допустимых избытках (табл. 2).

Таблица 1. Допустимые избытки сопутствующих элементов при определении рутения

Элемент	Допустимый избыток, М	Элемент	Допустимый избыток, М
Rh(III)	10	Fe(III)	1
Ir(III)	7	Cu(II)	5
Os(IV, VIII)	1	Ni(II)	7
Pt(II)	5	Co(II)	7
Pd(II)	15		

Таблица 2. Подтверждение правильности результатов определения рутения (мкг/мл) методом «введено-найденно» на модельных растворах, содержащих платиновые и цветные металлы ($n = 4$, $P = 0.95$)

	Введено рутения	Найдено рутения
1	0.010	0.01 ± 0.03
2	0.10	0.09 ± 0.03
3	0.20	0.21 ± 0.03
4	0.51	0.49 ± 0.03

Учитывая допустимые избытки сопутствующих рутению в реальных объектах элементов, можно предположить, что разработанный тест-метод, может быть использован для обнаружения и предварительной оценки содержания рутения в технологических растворах

Методика определения рутения. Фильтровальную бумагу «Синяя лента» нарезали в виде полос размером 10 × 250 мм. Наносили растворы реагентов в объеме 0.1 мл дозатором в следующей последовательности: буферная смесь (рН 1), раствор периодата калия, метиловый оранжевый и высушивали тепло-вентилятором до слегка влажного состояния. После сушки первоначальный цвет фильтровальной бумаги менялся от ярко-розового до

бледно-розового цвета. Капали на высушенный носитель раствор рутения и засекали по секундомеру 1 мин. Помещали носитель в кювету рефлектометра и по истечении 1 мин измеряли зональный коэффициент отражения. Зональный коэффициент отражения измеряли по сравнению с фоновой тест-полосой. По градуировочной зависимости находили концентрацию рутения в исследуемом растворе.

Выводы

Разработан тест-метод для определения микроколичеств рутения по катализируемой им реакции окисления метилового оранжевого периодатом калия при рН 1, сопровождающейся изменением окраски на бумажном носителе.

Показана эффективность каталитического тест-определения рутения в диапазоне концентраций от 0.010 до 0.51 мкг/мл по зональному коэффициенту отражения с использованием метода фиксированного времени. Предел обнаружения составляет 0.0035 мкг/мл, s_r не превышает 0.058. Тест-метод достаточно селективен: допустимые избыточные количества сопутствующих элементов: 5 (Pt), 5 (Pd), 7 (Ir), 10 (Rh), 1 (Os), 7 (Ni), 1 (Fe), 5 (Cu), 7 (Co). Правильность результатов подтверждена методом «введено-найденно».

ЛИТЕРАТУРА:

1. Тихонова Л.П. Каталитические кинетические методы / В кн. Аналитическая химия металлов платиновой группы / Под ред. Ю.А. Золотова, Г.М. Варшал, В.М. Иванова. – М.: Едиториал УРСС, 2003. 592 с.
2. Золотов Ю.А., Иванов В.М., Амелин В.Г. Химические тест-методы. – М.: Едиториал УРСС, 2002. 304 с.
3. Чмиленко Ф. А., Худякова С. Н. Сорбционно-цветометрическое и тест-определение осмия в сплавах и концентратах // Журн. аналит. химии. 2010. Т. 65. № 9. С. 928–933.
4. Савин С.Б., Гурьева Р.Ф., Михайлова А.В. Концентрирование благородных металлов в виде комплексов с органическими реагентами на полимерном носителе и последующее определение их в твердой фазе // Журн. аналит. химии. 2000. Т. 55. № 3. С. 280–285.
5. Тихонова Л.П., Псарева Т.С., Сварковская И.П., Закутевский О.И., Шапошникова Т.А., Гоба В.Е., Кобулей О.П., Лысенко А.А. Каталитические реакции на поверхности твердых носителей в аналитических тест-методах // Химия, физика и технология поверхности. 2011. Т. 2. № 3. С. 300–307.
6. Хомутова Е.Г., Рысев А.П., Федорина Л.И. Экспресс-тесты для определения родия и рутения на основании каталитических реакций / Сб. тезисов Всерос. симпозиума «Тест-методы химического анализа», 28–30 ноября 2001. – М., 2001. С. 26.
7. Тихонова Л.Н., Прохоренко Е.В., Росоха С.В., Бакай Э.А. Капельные варианты (экспресс-тесты) каталитических методов определения субмикроколичеств соединений рутения, иридия и палладия // Журн. аналит. химии. 1999. Т. 54. № 1. С. 171–173.
8. Рысев А.П., Житенко Л. П., Алексеева И.И. Каталитический метод определения рутения // Журн. аналит. химии. 1979. Т. 34. № 6. С. 1132–1134.

ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ПОЛИРУЮЩЕГО ТРАВЛЕНИЯ МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО КРЕМНИЯ В НЕОКИСЛИТЕЛЬНОМ ТРАВИТЕЛЕ

Е.А. Шелонин, доцент, А.М. Хорт, старший научный сотрудник,
А.Г. Яковенко, заведующий кафедрой, А.А. Гвелесиани, доцент,
Е.Н. Абрамова, студент

кафедра Физики и химии твердого тела МИТХТ им. М.В. Ломоносова
e-mail: chengs@mail.ru

Исследованы особенности электрохимического травления монокристаллического кремния *n*- и *p*-типа в неокислительном травителе на основе фтороводородной кислоты, подобном травителю, используемому при получении нанопористого кремния, однако содержащем менее 10–12% об. фтороводородной кислоты. Обнаружена пульсация на зависимости напряжения, прикладываемого к ячейке травления, от времени. Полученные результаты объяснены образованием высокоомного рыхлого слоя из сложных фторидов и оксидов кремния на поверхности кремниевой подложки, а также различием в характере травления кремния *n*- и *p*-типа.

Specific features of the electrochemical etching of single crystal n- and p-type silicon in a non-oxidizing etching reagent (< 12 vol. % of HF) were studied. Pulsation of voltage-time dependence of etching was found. The obtained results are explained by the formation of a loose high-resistance layer of complex fluorides and silicon oxides on the surface of the silicon substrate, as well as by differences in the nature of n- and p-type silicon etching.

Ключевые слова: нанопористый кремний, электролитическое травление, тонкий поверхностный слой, гальваностатический режим, пульсация, высокоомный слой.

Key words: nanoporous silicon, electrochemical etching, pulsation, thin surface layer, galvanostatic mode, pulsation, high-ohmic layer.

Нанопористый кремний (НК) в основном получают электрохимическим травлением исходного Si, характеризующегося *p*- и *n*-типом проводимости, в травителях, не содержащих окислительного реагента. Как правило, эти травители представляют собой водные либо спиртовые растворы фтороводородной кислоты [1–7]. Условия травления, приводимые в указанных работах, различаются, однако существует ряд параметров, постоянных для всех случаев. Процесс травления протекает в гальваностатическом режиме, при этом токи травления выбираются в интервале 1 – 100 мА. В отдельных работах, например, в [2, 3], показано, что образование слоев НК наблюдается при содержании HF в растворе более 1 М, что соответствует примерно 10 – 12% об. фтороводородной кислоты. При более низких концентрациях травление становится полирующим (без образования НК) вне зависимости от тока и времени травления [3], а также от марки исходного кремния. Концентрационную границу в 10 – 12% об. (1 М) HF объясняют в рамках классической электрохимии переходом к диссоциации HF с образованием ионов HF_2^- за счет водородных связей при скачкообразном увеличении силы кислоты.

Исследования процессов, протекающих на границе кремний–травитель при концентрациях ниже 10 – 12% об. HF, практически не проводились. В то же время это позволило бы сопоставить условия такого травления с условиями зарождения и последующего формирования слоев НК, что может быть важно с точки зрения

возможности получения слоев НК с заданными свойствами.

Цель данной работы – выявление особенностей процесса электрохимического травления кремния различных марок и в различных травителях при условии, когда концентрация травящего реагента HF ниже порогового значения 10–12% об.

Методическая часть

В качестве исходного брали монокристаллический кремний *p*-типа марки КДБ с удельным сопротивлением от 0.005 до 35 Ом·см, а также кремния *n*-типа марки КЭФ с удельным сопротивлением от 0.05 до 20 Ом·см, при ориентации подложек (111) и (100) в обоих случаях. Использовали травители на базе фтороводородной кислоты–этилового спирта (или H_2O) при различных соотношениях компонентов с концентрацией фтороводородной кислоты как ниже, так и выше 10–12% об.

Режим травления выбирали гальваностатический при токе травления в интервале 1–100 мА. В процессе травления при поддержании постоянного тока травления регистрировали изменение напряжения, прикладываемого к электролитической ячейке. Для осуществления анодного травления образцов *n*-типа проводимости использовали подсветку, осуществляемую лампой накаливания мощностью 100 Вт.

Результаты и их обсуждение

В результате проведенных экспериментов подтверждено, что при содержании фтороводо-

родной кислоты в травителе выше 10–12% об. и до 85% об. наблюдается образование НК при любых выбранных условиях травления и для всех использованных марок кремния, указанных выше. Получаемые слои обладают фотолюминесценцией при комнатной температуре, максимум излучения которой практически всегда находится в области 0.62 – 0.63 мкм. Показано, что в ходе травления, приводящего к образованию слоев НК, напряжение, прикладываемое к ячейке в ходе травления, остается постоянным или незначительно уменьшается и зависит только от величины удельного сопротивления травящегося кремния. В то же время обнаружено, что при концентрации фтороводородной кислоты менее 10–12% об. (<1 М) (в наших экспериментах концентрации 5, 7 и 10% об.) имеет место изменение напряжения, прикладываемого к ячейке при поддержании постоянного тока травления. Оно характерно для всех марок кремния *p*-типа проводимости, независимо от ориентации подложек. На начальной стадии травления (приблизительно первые 15 мин в зависимости от тока травления и состава травителя) (стадия 1) значение прикладываемого напряжения сохраняется постоянным и в целом соответствует напряжению, прикладываемому к ячейке при травлении с образованием НК. Однако затем наступает период сложного изменения напряжения, прикладываемого к ячейке, хотя ток травления поддерживается постоянным (стадия 2). Он выражается в периодическом изменении напряжения, прикладываемого к ячейке, в форме пульсаций сложной формы, отличной от синусоидальной формы (рис. 1).

При этом минимальное значение напряжения в пульсации примерно на 10% больше предшествующего ему значения постоянного напряжения. Данная пульсация наблюдается в течение некоторого времени (от ~10 до 100 мин, в зависимости от условий травления), после чего прекращается. Окончание пульсации также имеет сложный характер: одновременно с некоторым уменьшением амплитуды максимального значения напряжения в пульсации происходит увеличение ее минимального значения. Это приводит к тому, что при общей тенденции к увеличению напряжения пульсация как бы «схлопывается», и затем напряжение плавно увеличивается до некоторого максимального значения, остающегося постоянным практически до конца травления (стадия 3). Такой же эффект наблюдается на всех перечисленных марках монокристаллического кремния *p*-типа, использованных в экспериментах, в различных травителях (с этиловым спиртом и с водой), при разных токах травления.

Начало генерации по времени для пластин кремния с различным удельным сопротивле-

нием составляет порядка 1–15 мин и практически не зависит от марки выбранного кремния *p*-типа. Увеличение времени начальной стадии связано главным образом с уменьшением тока травления. Установлено, что для кремния, подвергающегося травлению в травителях на основе этилового спирта, начальная стадия, предшествующая пульсации, значительно короче и составляет 1–3 мин, в то время как для травителей на основе воды продолжительность начальной стадии больше. В случае спиртовых травителей более коротким является также и время самой пульсации, которое при этом не превышает 10–12 мин. При использовании травителей на основе воды начальная стадия травления может продолжаться ~15 мин, а время протекания самой пульсации достигает нескольких часов. Однако во всех случаях характер травления либо полирующий, либо близкий к нему, и образование слоев НК не наблюдается.

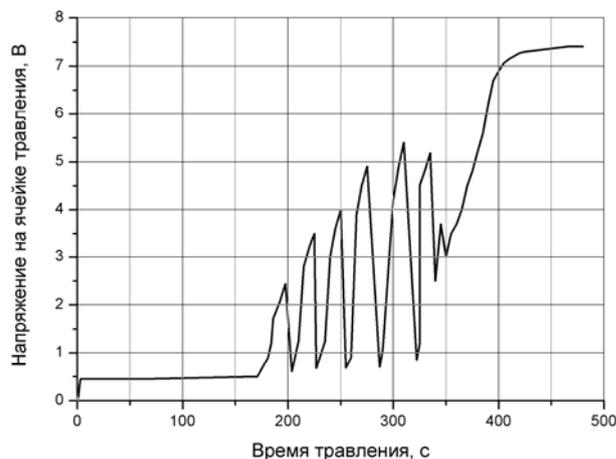


Рис. 1. Типичная зависимость изменения напряжения на ячейке травления от времени. Состав травителя: фтороводородная кислота:этиловый спирт 1:15, ток травления 10 мА.

Следует отметить, что начальный участок травления, то есть область, где напряжение сохраняет своё постоянное значение, может быть значительно сокращен или даже полностью исключен при использовании старого, многократно использованного травителя или при добавлении в травитель SiF₄, полученного каким-либо другим путем. Замена фтороводородной кислоты на хлороводородную сопровождается значительным увеличением напряжения, прикладываемого к ячейке, в первые минуты травления и образованием на поверхности кремниевых пластин слоя с высоким сопротивлением. Сделанный вывод подтверждается электрофизическими измерениями. Никакой пульсации напряжения при этом не происходит.

Для образцов кремния *n*-типа проводимости всех использованных марок также характерно

сложное изменение напряжения, прикладываемого к ячейке. Отличие от поведения кремния *p*-типа состоит в том, что пульсации напряжения (стадия 2) имеет прерывистый характер с неравномерно изменяющейся амплитудой. Это по существу не зависит от удельного сопротивления и ориентации кремния *n*-типа.

Пульсацию напряжения в ходе травления кремния *p*-типа и *n*-типа можно подавить, изменяя компонентный состав травителя, например, добавляя к нему KCl. Повышение содержания KCl в травителе HF:H₂O (1:20) до 100 мг на 100 мл травителя приводит к увеличению продолжительности стадии 1 от 1 – 10 мин до 20 – 40 мин, а при увеличении содержания KCl до 200 мг стадия пульсации практически не наблюдается. Подобная сложная картина изменения прикладываемого напряжения при сохранении постоянным тока травления отражает сложность изменения состояния поверхности травящегося образца и его зависимость от распределения электрического потенциала. Мы полагаем, что наблюдаемое пульсирующее изменение напряжения, вероятнее всего, связано с образованием на поверхности кремния тонкого высокоомного слоя, содержащего соединения фторидов и оксидов кремния. Чтобы объяснить данный эффект, следует допустить, что в течение первых нескольких минут травления, предшествующих пульсации, в растворе, особенно в области, прилегающей к кремниевой пластине, увеличивается содержание SiF₄. При этом, вследствие реакций между тетрафторидом кремния и молекулами HF, образуются ионы HSiF₆⁻ и SiF₆²⁻, а также ионы иного состава и производные оксокремниевой кислоты [1]. В определенный момент концентрация этих ионов в приповерхностном слое становится достаточной, чтобы началась конкуренция с F⁻ - ионами в процессе электролиза. На поверхности кремниевой пластины начинает быстро нарастать высокоомный рыхлый слой из сложных фторидов и оксидов кремния, что приводит к увеличению напряжения, прикладываемого к ячейке. Можно предположить также, что на поверхности кремния образуется сложное соединение типа силоксена (Si₆O₃H₆)_n. Однако синтез таких сложных структур маловероятен, и если подобное соединение и образуется, то только со значительными дефектами структуры. Сам процесс пульсации, возможно, объясняется обеднением приповерхностного слоя электролита ионами HSiF₆⁻, SiF₆²⁻ и другими крупноразмерными ионами, поскольку их подвижность ниже, чем у ионов F⁻ и OH⁻, возникающих в результате гидролиза молекул H₂O в приповерхностной области. Данный процесс ведет к относительному увеличению концентрации фторид-ионов

в травителе. Происходит массовый электрический пробой слоя во многих местах, связанный с проникновением сквозь него ионов F⁻ или реакцией растворения оксидов и сопровождаемый падением напряжения почти до исходного значения (напряжение на начальной стадии травления). В соответствии с тем, что ионы F⁻ и комплексные ионы HSiF₆⁻, SiF₆²⁻ имеют разную подвижность, восходящая и нисходящая ветви кривой пульсации должны иметь разные наклоны, причем нисходящая ветвь должна быть более крутой. Это и наблюдается на графике напряжение–время, представленном на рис. 1.

По мере увеличения содержания ионов HSiF₆⁻ и SiF₆²⁻ в растворе и нарушения поверхности пластины кремния увеличивается амплитуда и период пульсаций. Площадь пробы сокращается, что приводит к увеличению минимального значения напряжения колебания. В определенный момент времени толщина нарастающего слоя фторидов кремния становится настолько значительной, что препятствует пробоем слоя, и обеспечивается только диффузное проникновение через него ионов HSiF₆⁻ и SiF₆²⁻, а также F⁻ и OH⁻. Это обеспечивает прекращение колебаний, и напряжение, прикладываемое к ячейке, начинает плавно увеличиваться, сохраняя гальваностатический режим травления за счет диффузного проникновения ионов HSiF₆⁻, SiF₆²⁻ и др. через высокоомный выросший слой.

Различия в характере изменения напряжения, прикладываемого к ячейке травления в ходе эксперимента, зависит от различий в распределении электронного потенциала поверхности образцов, связанных с распределением мелких легирующих примесей, например, бора или фосфора. Очевидно, что благодаря наличию на поверхности атомов примеси, ее электронный потенциал имеет периодически повторяющийся ряд максимумов. В случае проведения анодного травления кремния *p*-типа распределение положительного электронного потенциала слабо влияет на характер травления поверхности, которое в этом случае идет практически по всей площади. В результате защитный слой нарастает практически по всей поверхности. Для осуществления анодного травления кремния *n*-типа проводимости необходимо создать определенную концентрацию неосновных носителей заряда – дырок. В нашем случае, как и в большинстве экспериментов других авторов, например, в [5, 6], неосновные носители заряда генерируются облучением поверхности образца видимым светом. Вполне вероятно, что микрораспределение неосновных носителей заряда по поверхности будет коррелировать с распределением атомов мелкой примеси – фосфора. Не исключено, что области,

непосредственно прилегающие к атомам фосфора, сохраняют отрицательный заряд, в то время как промежутки между ними становятся положительно заряженными. Так обеспечивается возможность их электрохимического травления. Очевидно, напряженность электрического поля в этих областях значительно выше, чем для образцов *p*-типа проводимости, травящихся при аналогичных условиях. Защитный слой нарастает неравномерно по поверхности и вероятность его пробоя и смыва значительно выше. Указанное обстоятельство обуславливает, по нашему мнению, несколько более хаотичный характер пульсаций на стадии 2 травления для кремния *n*-типа по сравнению с кремнием *p*-типа.

Таким образом, возникающее в ходе проведенных экспериментов пульсирующее изменение напряжения в ходе полирующего (не приводящего к образованию НК) электрохимического травления кремния можно связать с образованием на поверхности пластины высокоомного слоя из фторидов и оксидов кремния (защитного слоя), препятствующего травлению монокристаллического кремния и периодически удаляемого на стадии травления. С течением

времени, на стадии 3, продукты травления кремния образуются в таком количестве, что защитный слой не может быть удален полностью, и электросопротивление образца становится максимальным. При получении НК этот слой возникает в результате электрохимических и химических реакций между продуктами электрохимического травления кремния [1] и служит барьером в неконтролируемом расширении начального конуса травления кремния, предшествующего образованию поры. Заметим, что данный слой, вследствие высокой концентрации HF в травителе, не стравливается периодически с образованием пульсаций напряжения.

Сопоставление условий и результатов полирующего травления и травления с образованием НК создает базу для устранения противоречий в механизмах образования НК, описанных ранее [1, 3, 6] и основанных на участии бифторида кремния и разности в подвижностях носителей заряда в пористом слое и подложке кремния. Прояснение механизма формирования НК актуально для установления возможностей целевого изменения его свойств при дальнейших исследованиях.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Memming R., Sckwandt G. Anodi dissolution of silicon in hydrofluoric acid solution // Surface Sci. 1966. V. 4. № 2. P. 109–124.
2. Turner D.R. Electropolishing silicon in hydrofluoric acid solutions // Electrochem. Soc. 1958. V. 5. № 7. P. 402–405.
3. Unagami T. Formation mechanism of porous silicon layers by anodization in HF solution // J. Electrochem. Soc. 1980. V. 127. № 2. P. 476–483.
4. Unagami T., Seki M. Structure of porous silicon and heat treatment effect // J. Electrochem. Soc. 1978. V. 125. № 8. P. 1339–1344.
5. Николаев К.П., Немировский Л.Н., Новицкий В.М. Особенности формирования пористого кремния на слаболегированных подложках из кремния электронного типа проводимости // Электронная техника. 1985. Вып. 3 (176). С. 81–85.
6. Лабунов В.А., Бондаренко В.П., Глиненко Л.К. Формирование пористого кремния на кремнии n^+ -типа проводимости // Изв. АН БССР. 1983. № 1. С. 55–59.
7. Лабунов В.А., Бондаренко В.П., Глиненко Л.К., Басманов И.Н. Исследование процесса формирования пористого кремния и автоэпитаксии на его поверхности // Микроэлектроника. 1983. Вып. 1. С. 11–16.

СИНТЕЗ И ПЕРЕРАБОТКА ПОЛИМЕРОВ И КОМПОЗИТОВ НА ИХ ОСНОВЕ

УДК 678.01; 678.744.422.03

СРАВНЕНИЕ АДсорбЦИОННЫХ СВОЙСТВ ОКСИДА ЦИНКА И ШУНГИТА В СВЯЗИ С ИХ ДЕЙСТВИЕМ В КАЧЕСТВЕ АКТИВАТОРОВ СЕРНОЙ ВУЛКАНИЗАЦИИ

Е.А. Астахова, аспирант, *Хоанг Ким Бонг, профессор, В.А. Шершнев, профессор, С.В. Резниченко, заведующий кафедрой

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

** кафедра Химии и технологии основного органического синтеза*

МИТХТ им. М.В. Ломоносова

e-mail: zhivinaea@rambler.ru

Проведено определение адсорбционных характеристик оксида цинка и шунгита по адсорбции паров бензола методом БЭТ. Рассчитаны удельные поверхности, построены кривые распределения объемов пор по их размерам. Показана возможность применения шунгита в качестве активатора серной вулканизации бутадиен-нитрильных каучуков

Determination of the adsorption characteristics of zinc oxide and shungite with respect to benzene vapor adsorption was carried out by the BET method. The specific surface area was calculated, the curves of pore volumes distribution according to their size were constructed. The possibility of using shungite as an activator of sulfur vulcanization of butadiene-nitrile rubbers was shown.

Ключевые слова: шунгит, метод БЭТ, удельная поверхность, активаторы вулканизации, серная вулканизация.

Key words: shungite, BET method, specific surface area, activators of vulcanization, sulfur vulcanization.

Введение

Активаторы вулканизации являются одним из важнейших компонентов резиновой смеси, главным образом в серных вулканизирующих системах. В их присутствии формируется более плотная и совершенная сетка вулканизационных связей. Основным активатором в этих системах, широко используемым в настоящее время, является оксид цинка. По вопросам механизма и роли активаторов имеется большое количество публикаций, часть из которых рассмотрена в обзоре Шершнева В.А. [1, 2], они посвящены адсорбционным и хемосорбционным свойствам оксида цинка и некоторых других оксидов металлов. В ряде работ [3, 4] поднимается вопрос замены оксида цинка из-за накопления отходов резиновых изделий и проникновения цинковых соединений в окружающую среду и, как возможное следствие, в организм человека. Это связано с тем, что в процессе производства, при использовании резиновых изделий и процессе их утилизации происходит накопление соединений цинка в окружающей среде. Однако пока не найдено способа полной замены оксида

цинка при сохранении свойств соответствующих изделий. Основываясь на представлениях об адсорбционных и хемосорбционных свойствах оксида цинка, в работе был опробован шунгит [6]. При этом, качественно, было показано [7], что шунгит способен адсорбировать серу из толуольных ее растворов.

Объекты и методы исследования

В работе изучали влияние шунгита, как активатора процесса образования трехмерных сетчатых структур на свойства вулканизатов на основе бутадиен-нитрильных каучуков. В связи с этим было проведено сравнение свойств (вулканизационные, физико-механические и частотно-деформационные характеристики) эластомерных материалов содержащих оксид цинка (в качестве контрольного образца) с вулканизатами, в которых оксид цинка был заменен на 5, 10 и 15 мас.ч. шунгита. Испытания проводились как на модельных – ненаполненных вулканизатах, так и на наполненных техническим углеродом вулканизатах. Рецептуры резиновых смесей приведены в табл. 1.

Таблица 1. Рецептуры резиновых смесей на основе бутадиен-нитрильного каучука

Ингредиенты	Шифры резиновых смесей			
	1	2, 3, 4	5	6, 7, 8
БНКС-33 АМН	100	100	100	100
Шунгит	-	5, 10, 15	-	5, 10, 15
Стеариновая кислота	1.5	1.5	1.5	1.5
Оксид цинка	5	-	5	-
Сульфенамид Т	1.5	1.5	1.5	1.5
Меркаптобензотиазол	0.8	0.8	0.8	0.8
Сера	1.5	1.5	1.5	1.5
Технический углерод N-220	-	-	50	50

В работе использовалась фракция шунгита с размером частиц 1-10 мкм (ТУ 2169-002-00204493-2008).

Резиновые смеси изготавливались в лабораторном резиномесителе со свободным объемом 100 см^3 по двухстадийному режиму смешения. Вулканизация резиновых смесей проводилась в прессе с электрическим индукционным обогревом при температуре 155°C . Исследование кинетики вулканизации резиновых смесей осуществляли путем интерпретации реометрических кривых, полученных на анализаторе технологического процесса RPA2000, также на этом приборе проводили испытания неразрушающего контроля свойств вулканизатов.

Физико-механические испытания вулканизатов на основе БНКС-33 АМН проводились на универсальной разрывной машине «Instron» при скорости деформирования 500 мм/мин. Были определены следующие характеристики резин: напряжение при заданном удлинении, условная прочность при растяжении, относительное удлинение при разрыве, остаточное удлинение.

Адсорбцию изучали с использованием высоковакуумной адсорбционной установки с весами Мак-Бена [10]. Значения удельной поверхности, объема пор и характер распределения пор носителей и катализаторов опреде-

ляли по изотермам адсорбции паров C_6H_6 , при начальных давлениях 10^{-5} – 10^{-6} мм рт. ст. и температуре 25°C . Определяли максимальную адсорбционную емкость и площадь адсорбционной пленки пор сорбентов и катализаторов. Удельную поверхность рассчитывали по методу БЭТ (названного по инициалам авторов Брунауэр, Эммет и Теллер).

Также определяли содержание свободной и связанной серы, после адсорбции ее на шунгите и оксиде цинка, а также в вулканизатах резиновых смесей с шунгитом и оксидом цинка. Серу растворяли в толуоле и проводили адсорбцию в статических и динамических условия при комнатной температуре, и затем определяли количество свободной серы, оставшейся в растворе с помощью сульфитного метода [9].

Результаты и их обсуждение

При анализе кинетики вулканизации отмечено, что замена оксида цинка шунгитом при одинаковой дозировке, приводит к увеличению индукционного периода, оптимального времени вулканизации и к снижению скорости процесса. Но при этом величины максимального крутящего момента для обоих вулканизатов сопоставимы (рис. 1).

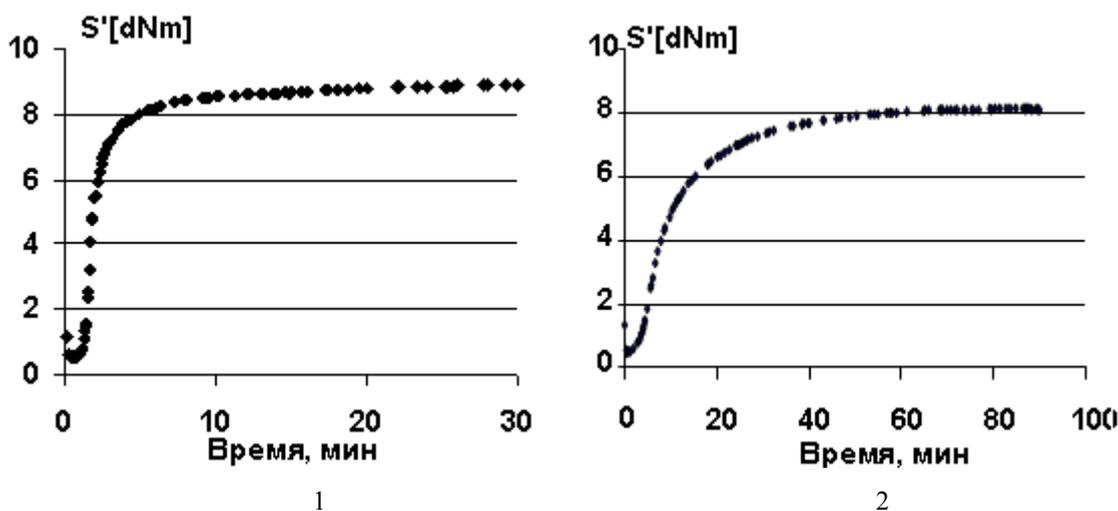


Рис. 1. Реометрические кривые вулканизации для вулканизатов с оксидом цинка (1) и шунгитом (2).

Данные, полученные на приборе «Instron» показали, что по основным физико-механическим свойствам вулканизаты с шунгитом сопоставимы с резинами соответствующих вулканизирующих групп с оксидом цинка. На рис. 2 представлены деформационные характеристики исследованных вулканизатов.

В модельных, ненаполненных вулканизатах замена оксида цинка на шунгит приводит к увеличению прочности вулканизатов. Причем

чем выше содержание шунгита, тем выше прочность вулканизатов. Замена оксида цинка на шунгит в наполненных вулканизатах приводит к увеличению относительного удлинения при разрыве при сопоставимой прочности вулканизатов.

Это подтверждается данными по неразрушающему контролю свойств вулканизатов на RPA (рис. 3, 4).

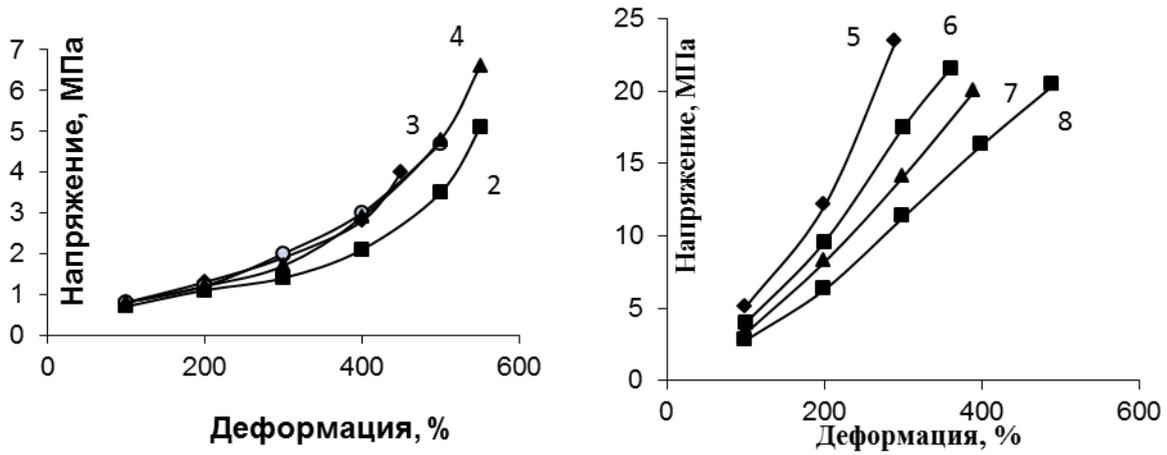


Рис. 2. Деформационные характеристики вулканизатов на основе БНКС-33 (цифрами обозначены шифры резиновых смесей).

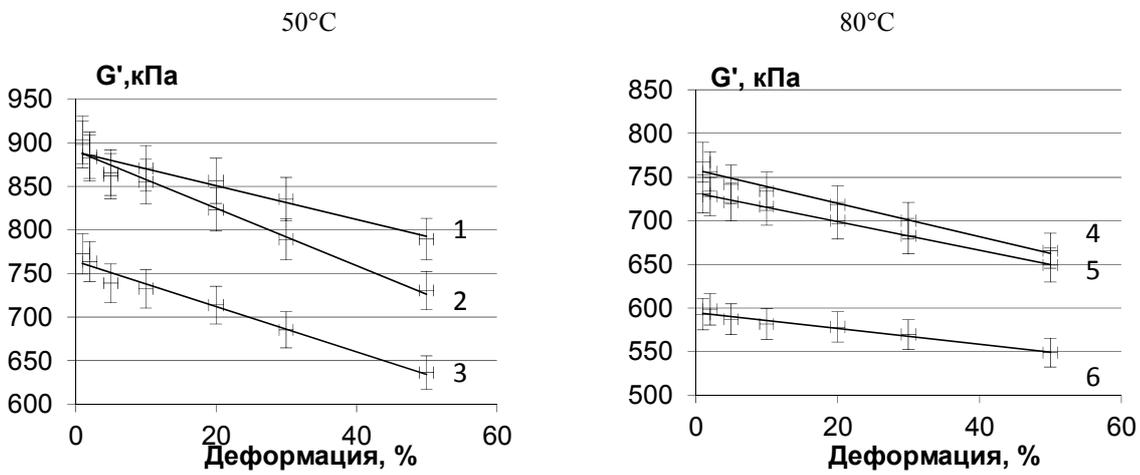


Рис. 3. Зависимость модуля накопления от деформации и температуры (частота 10 Гц).
 1, 4 – резиновая смесь шифр №1; 2, 5 – резиновая смесь шифр №2;
 3, 5 – резиновая смесь шифр №2 + 5 м.ч. стеарата цинка.

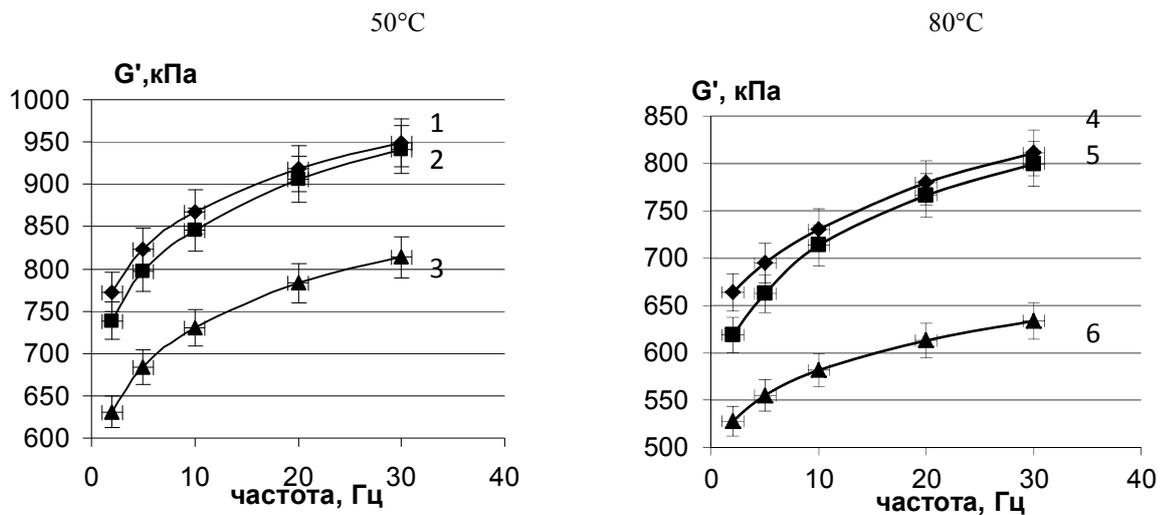
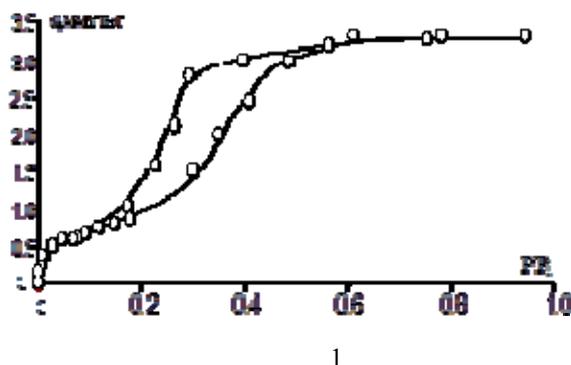


Рис. 4. Зависимость модуля накопления от частоты и температуры (деформация 10%).
 1, 4 – резиновая смесь шифр №1; 2, 5 – резиновая смесь шифр №2;
 3, 5 – резиновая смесь шифр №2 + 5 м.ч. стеарата цинка.

Как видно из полученных данных частотно-деформационные свойства существенно различаются при замене оксида цинка на комбинацию стеарата цинка и шунгит. И полностью идентичны при полной замене оксида цинка на шунгит.

Активирующее действие шунгита при серной вулканизации каучуков связано с адсорбционной и хемосорбционной его активностью



по отношению к сере и ее комплексам с ускорителями. В связи с этим был проведен сравнительный анализ адсорбционных характеристик оксида цинка и шунгита [5,8].

Полученные изотермы адсорбции паров бензола сорбентами (ZnO и шунгита) при начальном давлении $P=10^{-5}$ мм рт. ст. и температуре $T=25^{\circ}\text{C}$ приведены на рис. 5.

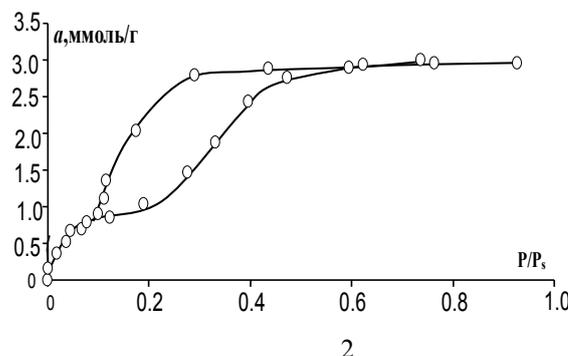


Рис. 5. Изотермы адсорбции паров бензола шунгитом (1) и оксидом цинка (2).

Видно, что все изотермы адсорбции показывают явно выраженную петлю гистерезиса и включают в себя области: мономолекулярной, полимолекулярной адсорбции и капиллярной конденсации.

На всех изотермах, наблюдали, что в области низких давлений до значения $P/P_s=0.2$, предшествующие и последующие за образованием мономолекулярного слоя, из-за менее активных участков на поверхности сорбентов, приблизительно однородны. Во второй области от значения $P/P_s=0.2$ до $P/P_s = 0.45$, неоднородность поверхности, и начинается полимолекулярная адсорбция с образованием ступенчатых участков. Наконец после значения $P/P_s = 0.15$, все изотермы проявляют капиллярную конденсацию со ступенчатыми участками, т.е. процесс капиллярной конденсации нескольких слоев с различными размерами пор. По виду изотерм, полученных нами, очень трудно объяснить механизм процесса. Эта трудность заключается в том, что пористость сорбентов изменяется в широких пределах и можно получить результат лишь грубым приближением.

Все изотермы имеют разные участки (ступени) при различных значениях давления. Одни имеют в начале выпуклости в направлении к оси давления, затем, при более высоких давлениях становятся вогнутыми, и далее постепенно устанавливается равновесие адсорбции.

Они напоминают по характеру кривые для двумерных газов, находящихся несколько выше своей критической температуры и своего состояния, отвечающие стабильному и неустойчивому состоянию.

Исходя из формы кривых, полученных нами, следует ожидать, что при определенном давлении наступит внезапный скачок в величине доли адсорбции(Θ).

Практически, на всех кривых изотерм адсорбции при значении относительного давления $P/P_s = 0.1-0.2$, количество доли адсорбированных молекул ($\Theta=a_i/a_{\infty}$) скачкообразно изменяется от значения (Θ), равного примерно 0.05 до $\Theta=0.44$. Этот наклонный скачок означает, что происходит конденсация, как это уже было показано в предыдущем случае, что при тех давлениях ($P/P_s \leq 0.20$), которым соответствует скачок, существуют две поверхностные фазы:

- 1) двумерная газовая фаза,
- 2) двумерная конденсированная фаза.

Из серии полученных изотерм адсорбции для двух скачков:

- 1) Θ_1 в диапазоне 0.05-0.23,
- 2) Θ_2 в диапазоне 0.36-0.90.

На первом скачке при относительном давлении $P/P_s = 0.2$, все изотермы обладают более слабым адсорбционным взаимодействием. Причем эти кривые вначале выпуклы в направлении к оси ординат, т.е. вогнуты в направлении к оси давления. В интервале $P/P_s = 0.2-0.5$ все кривые становятся выпуклыми в направлении оси давления, а затем при более высоких давлениях (приближающихся к насыщению паров) опять становятся вогнутыми, и постепенно устанавливается равновесие адсорбции, т.к. они напоминают по характеру кривые для двух-, трехмерных газов, находящихся несколько выше своего критического состояния.

Также наблюдали, что все кривые имеют тенденцию к насыщению при относительном давлении $P/P_s \geq 0.60$. Это означает, что поверхность изученных сорбентов очень неоднородна, и что, следует процесс полимолекулярной адсорбции.

кулярной адсорбции и капиллярной конденсации на них не одним слоем. Еще важнее и интереснее то, что при малых $P/P_s = 0.09$, у всех изотерм адсорбции происходит резкий подъем кривых, соответствующий тенденции насыщенных паров, относящихся к сильно сжатому двумерному газу, находящемуся при температуре выше критической. Из изотерм ясно видна непропорциональность между давлением, при котором происходит скачок, и величиной доли адсорбции Θ_i . На всех кривых видно, что скачок происходит тогда, когда поверхностная концентрация достигает значения, которому соответствует $\Theta=0.23$. Это означает, что в этот момент начинается двумерная конденсация и давление медленно возрастает, но не адсорбируется столько бензола до значения $\Theta \geq 0.36$ (значение второй точки перегиба). Затем при дальнейшем увеличении давления паров количество адсорбции снова возрастает и достигается насыщение адсорбируемого вещества при высоких значениях $P/P_s \geq 0.55$.

Необходимо отметить, что при $\Theta_i \geq 0.90$, скачок наблюдается как раз в тот момент, когда трехмерное давление становится равным давлению насыщенного пара.

Если адсорбционное взаимодействие еще слабое (т.е. значение Θ_i практически постоянно, около значения 0.9), то скачок будет происходить при относительных давлениях превышающих единицу, а тогда, следовательно, не будет наблюдаться адсорбция при «обычных» условиях, т.к. в тех случаях имеет место сочетание меньшего адсорбционного взаимодействия с межмолекулярным взаимодействием.

Таким образом, полученные кривые, как сочетание сильного адсорбционного взаимодействия с умеренными или значительными силами межмолекулярного взаимодействия. Однако, к сожалению, мы не можем полностью объяснить, почему при очень низких давлениях обнаружилось различие в характере кривых (т.е. разные значения точек перегиба).

Выше высказанная гипотеза хорошо иллюстрирована изотермами адсорбции, рассчитанными по уравнению БЭТ, так как видно, что все рассчитанные точки ложатся на одну прямую линию (рис. 6).

Полученные изотермы адсорбции паров бензола на изученных сорбентах приведены в координатах уравнения Дубинина-Радушкевича для определения структурных параметров пор, пористости и констант структуры пор (рис. 7-8).

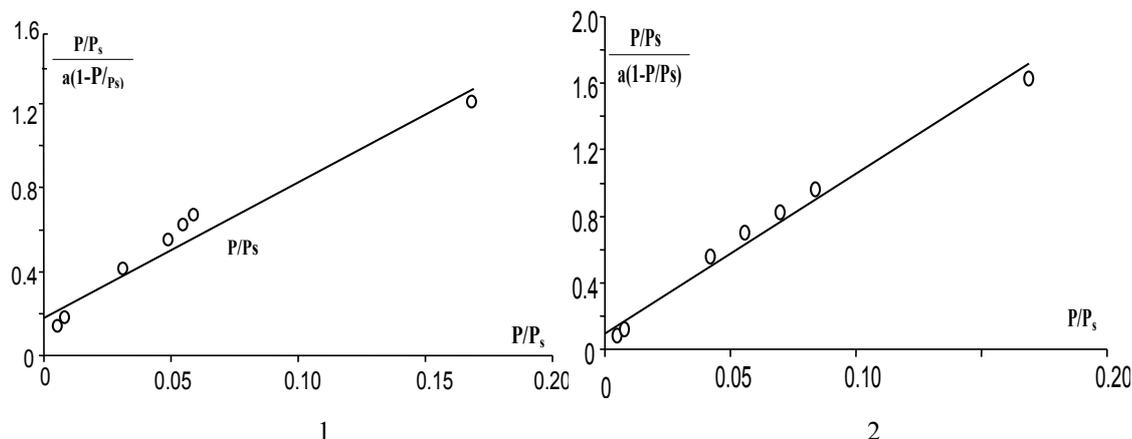


Рис. 6. Изотерма адсорбции паров бензола шунгитом (1) и оксидом цинка (2) в координатах уравнения БЭТ.

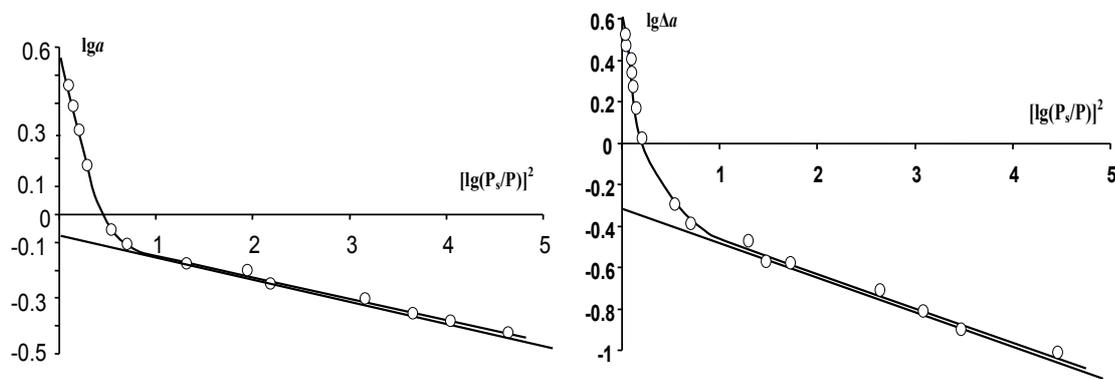


Рис. 7. Изотерма адсорбции паров бензола шунгитом в координатах уравнения Дубинина-Радушкевича $\{lga \in [lg(P_s/P)]^2\}$ и $\{lg\Delta a \in [lg(P_s/P)]^2\}$.

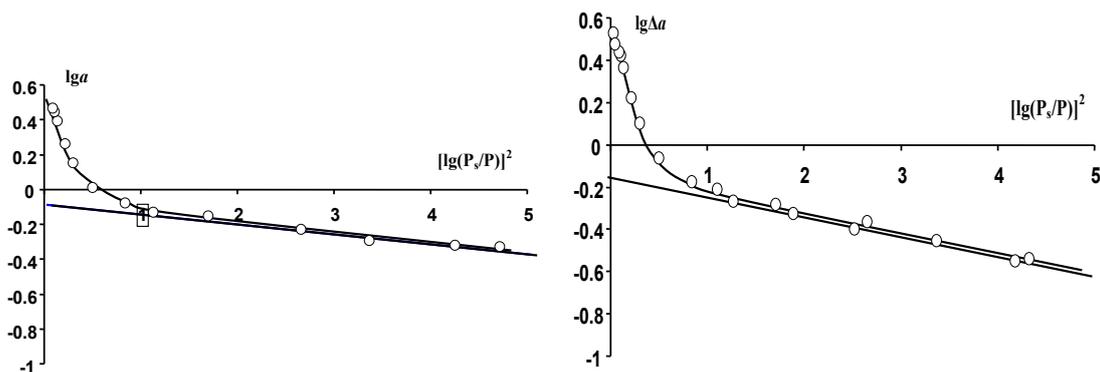


Рис. 8. Изотерма адсорбции паров бензола оксидом цинка в координатах уравнения Дубинина-Радушкевича $\{lg a \in [lg(P_s/P)]^2\}$ и $\{lg \Delta a \in [lg(P_s/P)]^2\}$.

На основе данных адсорбции были построены кривые распределения объемов пор по их размерам (рис. 9) для оценки максимального значения размеров мезопор (при капиллярной конденсации). Из рисунка видно, что изученные

сорбенты имеют мезопоры и супермезопоры с радиусами 10-50 нм. Емкость мезопор равна $0.108 \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$ для оксида цинка и $0.107 \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$ для шунгита.

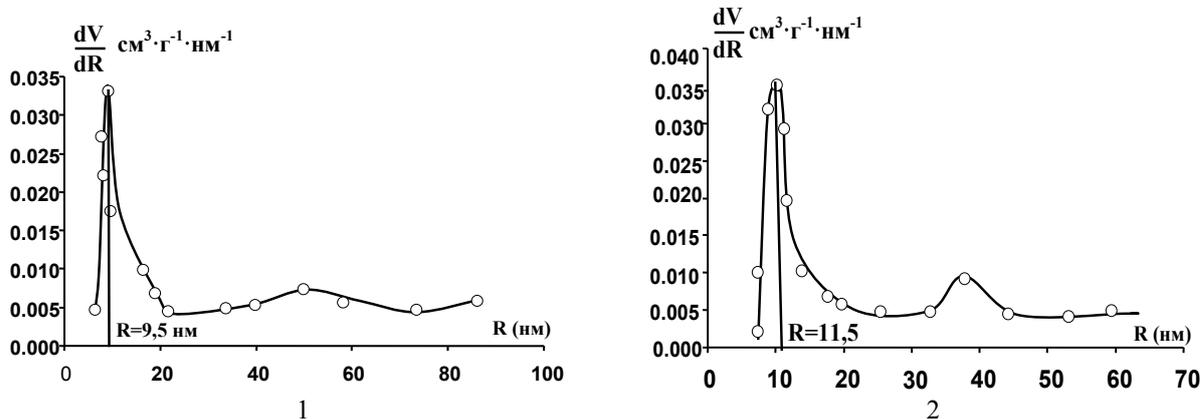


Рис. 9. Дифференциальная кривая распределения объема пор по радиусам для шунгита (1) и оксида цинка (2).

Таблица 2. Адсорбционные характеристики шунгита и оксида цинка

Компоненты	Показатели				
	$V_{01} \cdot 10^6$	$V_{02} \cdot 10^6$	W_{01} ($\text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$)	W_{02} ($\text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$)	$S_{уд}$ ($\text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$)
Шунгит	1.75	1.4	0.107	0.170	49
Оксид цинка	2.2	1.4	0.108	0.114	47

Необходимо отметить, что, по форме петли гистерезиса можно сказать, что эти сорбенты имеют бутылочного вида поры, которые сильно тормозят десорбцию адсорбированных паров бензола. Судя по значению удельной поверхности: $S_{уд} = 49 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ для шунгита и $47 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ – для оксида цинка, эти сорбенты содержат только мезопоры и супермезопоры с неоднородными адсорбционными центрами.

В связи с полученными характеристиками адсорбционных свойств оксида цинка и шунгита

исследована адсорбция серы из толуольных растворов в динамических и статических условиях. В табл. 3-4 приведены результаты испытаний.

Таблица 3. Адсорбция серы в динамических условиях

Объем раствора серы, мл	Количество свободной серы, после адсорбции, мг	
	Шунгит	Оксид цинка
50	11.0	8.2
100	10.6	7.7
150	6.3	7.3
200	5.9	6.9
250	5.8	6.8

Как видно из табл. 3 при одинаковом времени истечения раствора серы адсорбция серы протекает быстрее на оксиде цинка в динамических условиях. Адсорбция серы на шунгите протекает медленней, но в результате

на нем адсорбируется большее количество серы, чем на оксиде цинка.

Результаты, представленные в табл. 4, также указывают на то, что адсорбция серы быстрее протекает на оксиде цинка, но равновесное количество свободной серы в растворе достигается за одно время на обоих адсорбентах.

В связи с полученными данными было решено провести исследование динамики изменения количества свободной и связанной серы в модельных, ненаполненных системах на основе БНКС-33 с течением процесса вулканизации.

Полученные результаты приведены в табл. 5.

Таблица 4. Адсорбция серы в статических условиях

Время адсорбции, мин	Количество свободной серы, после адсорбции, мг	
	Шунгит	Оксид цинка
30	11.0	7.5
60	10.0	7.9
90	9.3	7.0
120	6.7	6.9
150	6.5	6.7
180	6.3	6.7
210	6.2	6.5
240	6.2	6.5

Таблица 5. Определение свободной и связанной серы в исследуемых вулканизатах

Оксид цинка (5 мас. ч.)			Шунгит (5 мас.ч.)		
Время вулканизации, мин	Содержание свободной серы, %	Содержание связанной серы, %	Время вулканизации, мин	Содержание свободной серы, %	Содержание связанной серы, %
сырая смесь	1.80	-	сырая смесь	2.13	-
1.5	0.80	1	2	1.63	0.5
2.5	0.77	1.03	4	1.06	1.07
7.5	0.54	1.26	10	0.35	1.78
30	0.25	1.55	90	0.27	1.86

Как видно из таблицы, получены сопоставимые результаты для образцов, содержащих оксид цинка и шунгит в качестве активаторов процесса вулканизации. Содержание связанной серы в смесях с шунгитом растет медленнее, чем в смесях с оксидом цинка. Но в оптимальном вулканизате с шунгитом содержится большее количество связанной серы. Эти данные соотносятся с приведенными нами ранее кинетическими характеристиками вулканизации исследованных смесей и в присутствии шунгита время вулканизации смесей несколько увеличивается.

Выводы

1. Изучение кинетики вулканизации бутадиен-нитрильных каучуков серно-ускорительными системами показало, что новый природный материал шунгит, наряду с обычно применяемым оксидом цинка, выполняет функции активатора процесса вулканизации.

2. Исследование деформационных характеристик вулканизатов бутадиен-нитрильного каучука БНКС-33 показало, что при оптимальном вулканизации свойства резин, содержащих оксид цинка и с шунгит сопоставимы.

3. Сходные показатели модуля накопления вулканизатов наблюдаются при их частотно-деформационных зависимостях.

4. Исследование адсорбционных характеристик частиц оксида цинка и шунгита фракции до 10 мкм показало, что такие показатели как удельная поверхность, определенная по методу БЭТ, и емкость пор имеют близкие значения.

5. Измерение адсорбции молекулярной серы из толуольных растворов серы в динамических и статических условиях показало, что максимальное содержание связанной серы на поверхности частиц оксида цинка и шунгита практически одинаковое, однако скорость процесса адсорбции выше для оксида цинка.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Шершнева В.А. Развитие представлений о роли активаторов серной вулканизации углеводородных эластомеров. Часть 1 // Каучук и резина. 2012. № 1. С. 31–37.
2. Шершнева В.А. Развитие представлений о роли активаторов серной вулканизации углеводородных эластомеров. Часть 2 // Каучукирезина. 2012. № 2. С. 39–42.
3. Heideman G., Noordermeer J.W.M., Datta R.N., van Baarle B. Various ways to reduce zinc oxide levels in S-SbR rubber compounds // Macromol.Symp. 2006. P. 657–667.
4. Shaji P.T., Mathew E.J., Marykutty C.V. Synthesis and effect of surface modified nanoZnO in natural rubber vulcanization // J. of applied polymer science. 2011. V. 124. P. 3099–3107.

5. Хоанг Ким Бонг Preparation, Characterization and Catalytic Activity of Zinc Acetate Catalysts on Modified Carbon // Topics in Catalysis. 2011. V. 5. № 5. P. 473–481.
6. Шершнев В.А., Живина Е.А., Морозов Ю.Л., Резниченко С.В. Активирующее действие шунгита в процессе вулканизации бутадиен-нитрильных эластомеров // Каучук и резина. 2008. № 2. С. 12–14.
7. Шершнев В.А., Живина Е.А., Морозов Ю.Л., Резниченко С.В. О возможности вулканизации бутадиен-нитрильных каучуков без применения оксида цинка или уменьшения его количества в качестве активатора серных систем // Сб. тезисов докладов II Всероссийск. научно-технич. конф. «Каучук и резина -2010». – М., 2010. С. 29–30.
8. Астахова Е.А., Хоанг Ким Бонг, Шершнев В.А., Резниченко С.В. Сравнительная характеристика адсорбционной активности оксида цинка и шунгита в связи с действием в качестве активаторов серной вулканизации эластомеров // Сб. тезисов докладов XIV Междунар. научно-технич. конф. «Наукоемкие химические технологии - 2012», 21-25 мая 2012, г. Тула. – М.: Издательство МИТХТ, 2012. С. 125.
9. Юловская В.Д., Шершнев В.А., Сетчатые эластомеры. – М.: ИПЦ МИТХТ, 1998. С. 19–20.
10. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. – М.: Мир, 1984. С. 367–377.

ВЛИЯНИЕ МОДИФИКАТОРОВ НА РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ХЛОРСОДЕРЖАЩЕГО ЭПОКСИДНОГО ОЛИГОМЕРА

А.Ю. Зарубина, аспирант, К.С. Пахомов, аспирант, *Ю.В. Антипов,

главный химик, И.Д. Симонов-Емельянов, заведующий кафедрой
кафедра Химии и технологии переработки пластмасс и полимерных композитов

*Центральный научно-исследовательский институт специального машиностроения
(ЦНИИСМ), Хотьково, Московская область

e-mail: zaroubina@yandex.ru

Исследовано влияние низковязкого эпоксидного олигомера DER-330, активного разбавителя ДЭГ-1, жидкого отвердителя изо-МТГФА и температуры на реологические свойства хлорсодержащего эпоксидного олигомера марки ЭХД. Установлено, что, вводя модификаторы и изменяя температуру от 40 до 60°C, вязкость хлорсодержащего эпоксидного олигомера можно варьировать в широких пределах от 0.1 до 60 Па·с.

The influence of the low-viscosity epoxy resin DER-330, the reactive solvent DEG-1, the liquid hardener iso-MTHFA, and temperature on the rheological properties of a chlorine-containing epoxy resin of ECD brand was studied. It was established that introducing modifiers and varying temperature from 40 to 60 °C enables varying the viscosity of the chlorine-containing epoxy oligomer in a wide range: from 0.1 to 60 Pa·s.

Ключевые слова: эпоксидные олигомеры, активный разбавитель, модификаторы, отвердитель, вязкость.

Key words: epoxy resin, reactive solvent, modifiers, hardener, viscosity.

Уникальные технологические и эксплуатационные свойства эпоксидных олигомеров (ЭО) предопределили их использование в качестве связующих и матриц для полимерных композиционных материалов (ПКМ) различного назначения: армированные конструкционные пластики, клеи, замазки, покрытия и др.

Из проблемных задач следует выделить повышение температуры стеклования и соответственно теплостойкости и температуры эксплуатации ПКМ, которая достигается путем использования ЭО с жесткой молекулярной структурой, однако при этом существенно повышается вязкость (η), ухудшается смачивание, пропитка и технология переработки [1–4].

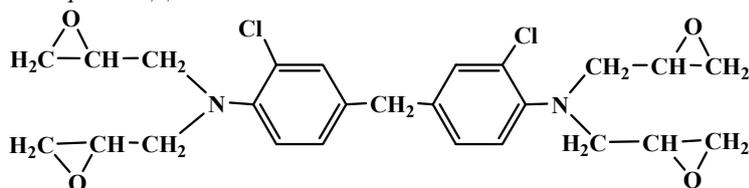
Для регулирования комплекса эксплуатационных характеристик высоковязких ЭО применяют жидкие низковязкие олигомеры, отвердители и различные модификаторы [4–9]. К сожалению, в этих работах мало внимания уделяется изучению реологических свойств эпоксидных олигомеров при их модификации низковязкими олигомерами и активными

разбавителями, хотя их изучение представляет актуальную задачу при организации и выборе технологических параметров процесса пропитки волокнистых наполнителей.

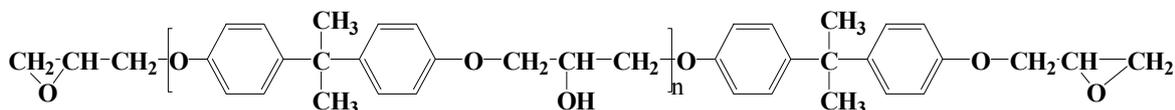
В данной работе исследовали реологические свойства высоковязкого хлор-содержащего ЭО марки ЭХД (ТУ 2225-607-11131395-2003), обеспечивающего пониженную горючесть, высокую влаго- и теплостойкость полимерной матрицы, который модифицировали низковязким олигомером – диановый ЭО марки DER-330 (Dow Chemical) с молекулярной массой 364 и содержанием низкомолекулярной фракции 91 масс. %. В качестве компонентов полимерной композиции применяли модификатор – активный разбавитель – алифатический ЭО марки ДЭГ-1 (ТУ 2225-027-00203306-97) и жидкий отвердитель – изо-метилтетрагидрофталевый ангидрид (изо-МТГФА) с вязкостью 0.03-0.1 Па·с при 25°C.

Химические формулы исходных компонентов приведены ниже:

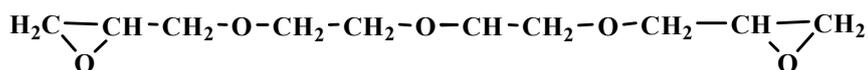
ЭО марки ЭХД



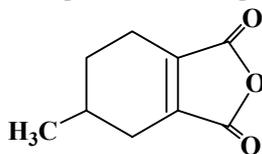
Диановый ЭО марки DER-330



Активный разбавитель алифатический ЭО марки ДЭГ-1 (диэтиленгликоль)



Отвердитель ангидридного типа – изо-МТГФА



С целью снижения вязкости связующего на основе хлорсодержащего ЭО вводили низковязкий ЭО марки DER-330 и активный разбавитель ДЭГ-1 в количестве 10, 20, 30 масс. %, жидкий отвердитель изо-МТГФА из расчета 0.85 моль на эпоксидный эквивалент. При увеличении содержания DER-330 и ДЭГ-1, как

правило, снижается температура стеклования и теплостойкость, прочность и модуль упругости и другие свойства ПКМ, что требует оптимизации состава полимерного связующего [1–4].

Основные характеристики исходных компонентов олигомерного связующего приведены в табл. 1.

Таблица 1. Основные характеристики исходных компонентов
Содержание, масс. %

Компонент	ММ _{ср}	Содержание, масс. %				
		эпоксидных групп	гидроксильных групп	летучих веществ, не более	иона хлора, не более	омыляемого хлора, не более
ЭХД	610-650	26.2 – 30.0	0.8-1.2	1.0	0.035	1.7
DER-330	352-370	23.2-24.4	0.1-0.2	-	-	-
ДЭГ-1	240-260	25-26	4.5-5	1.5	0.04	1.4

Для изучения влияния низковязкого ЭО, жидкого активного разбавителя и отвердителя, а также температуры на реологические свойства высоковязкого хлорсодержащего ЭО был выбран метод вискозиметрии. Исследования проводили на вискозиметре Brookfield DV-II+PRO [10, 11] при постоянных скоростях сдвига в температурном интервале 40-70°C. Выбор температуры обусловлен тем, что при 40°C эпоксидный олигомер ЭХД приобретает способность к течению, а технологический процесс пропитки волокнистого наполнителя связующим на основе ЭХД в промышленности ведут при температурах не более 70°C.

На рис. 1 приведены зависимости вязкости ЭХД, DER-330 [12] и их смесей от температуры. Видно, что значения вязкости эпоксидных олигомеров при 40°C различаются до 60 раз, и с повышением температуры до 70°C это различие становится значительно меньшим. Наибольшее снижение вязкости ЭХД и ее смесей с DER-330 достигается при повышении температуры на 10-20°C – в 4-10 раз от начального значения вязкости ЭХД (рис. 1).

Реологические зависимости для композиций ЭХД+ДЭГ-1 от температуры имеют аналогичную форму кривых, и вязкость меняется в 7.5-11 раз от начального значения (табл. 2). Необходимо отметить, что при температурах более 60°C вязкость для ЭХД+DER-330 изменяется в очень узком интервале (от 1.6 до 4.2 Па·с, а для

ЭХД+ДЭГ-1 – от 0.35 до 1.8 Па·с) и мало зависит от состава композиций. При введении низковязкого ЭО марки DER-330 (до 30 масс. %) вязкость уменьшается в 1.8-2.5 раза, а минимальное значение вязкости для смеси ЭХД+DER-330 составляет 1.6 Па·с (при 30 масс. % и T=70°C).

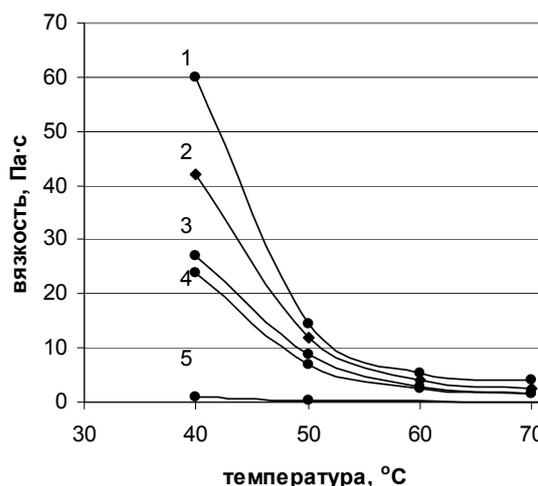


Рис 1. Зависимость вязкости ЭХД, DER-330 и смесей ЭХД + DER-330 от температуры при разном содержании DER-330.

1 – 0 мас. %, 2 – 10 мас. %, 3 – 20 мас. %;
4 – 30 мас. % и 5 – 100 мас. %.

На рис. 2 приведены зависимости вязкости ЭХД от содержания активного разбавителя марки ДЭГ-1 при разных температурах.

Наибольшее снижение вязкости наблюдается при низких температурах (40-50°C). При добавлении ДЭГ-1 в количестве 10 мас. % в хлорсодержащий ЭО вязкость снижается в 3.5 раза, а при дальнейшем увеличении концентрации до 30 мас. % в 15-30 раз. Повышение температуры более 60°C заметно снижает этот эффект. Введение DER-330 оказывает меньшее влияние на снижение вязкости ЭХД по сравнению с ДЭГ-1. Достаточно низкой вязкости эпоксидного связующего, необходимой для проведения процесса пропитки, можно достичь при введении ДЭГ-1 в количестве 20-30 мас. % при 60°C и 10-20 мас. % при 70°C.

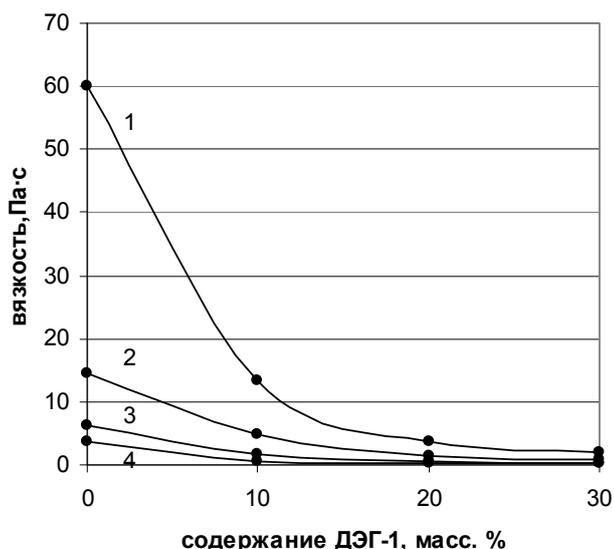


Рис. 2. Зависимость вязкости системы ЭХД + ДЭГ-1 от содержания ДЭГ-1 и температуры. 1 – 40°C, 2 – 50°C, 3 – 60°C и 4 – 70°C.

В полулогарифмических координатах (рис. 3) все зависимости вязкости ЭХД от содержания низковязких модификаторов и ЭО адекватно описываются формулой:

$$\lg \eta_{см} = \varphi_1 \lg \eta_1 + \varphi_2 \lg \eta_2,$$

где $\eta_{см}$, η_1 , и η_2 – вязкость смеси, эпоксидного хлорсодержащего олигомера ЭХД и низковязкого ЭО – DER-330 и активного растворителя –

ДЭГ-1 соответственно; φ_1 , φ_2 – содержание исходных компонентов в смеси (масс. д.).

Аналогичные данные были ранее получены для смесей диановых ЭО с различными молекулярными массами и ММР [13].

Введение в высоковязкие ЭО жидких низковязких отвердителей также приводит на начальных стадиях процесса переработки к снижению вязкости системы. Для снижения вязкости и температуры переработки композиций на основе ЭХД в связующее вводили жидкий отвердитель изо - МТГФА в количестве 48 мас.%. Композиция достигает низкой вязкости – 0.6Па·с уже при 40°C, а с повышением температуры до 60°C значение вязкости снижается до 0.1 Па·с, что способствует повышению качества пропитки волокнистых наполнителей.

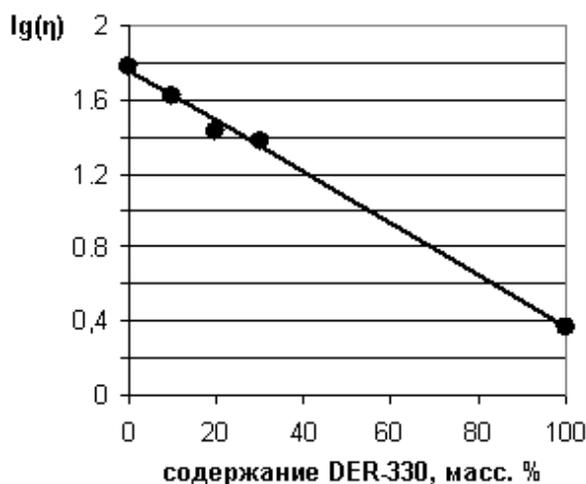


Рис. 3. Зависимость логарифма вязкости смесей ЭХД + DER-330 при 40°C от состава.

В состав эпоксидного связующего с жидким отвердителем можно вводить другие более вязкие добавки для улучшения физико-химических, физико-механических и других свойств полимерной матрицы без существенного повышения его вязкости.

Для различных систем на основе ЭХД были определены значения энергии активации ($E_{ак}$) вязкого течения (табл. 2).

Таблица 2. Вязкость и энергия активации процесса течения ЭХД + модификатор

Температура, °C	Вязкость (Па с) ЭХД без модификаторов	Вязкость ЭХД + модификатор (Па с) при содержании, мас. %					
		DER-330			ДЭГ-1		
		10	20	30	10	20	30
40	60	42	27	24	13.5	3.6	1.92
50	14.5	12	8.7	6.9	4.8	1.5	0.85
60	5.3	4.2	2.8	2.5	1.8	0.65	0.41
$E_{ак}$, кДж/моль	108	105	98	98	87	74	67

Установлено, что при введении низковязкого DER-330 в количестве 30 мас. % в высоковязкий ЭО марки ЭХД вязкость композиции при 60°C снижается с 5.3 до

2.5 Па·с, а при ДЭГ-1 (до 30 мас. %) – с 6.3 до 0.41 Па·с и при введении изо-МТГФА (48 мас. %) с 0.6 до 0.1Па·с.

Особенности организации технологического процесса пропитки волокнистых наполнителей требуют снижения вязкости эпоксидного связующего на основе хлорсодержащего ЭО марки ЭХД до величины 0,5-1,0 Па·с. Проведенные исследования показали, что наиболее эффективное снижение вязкости достигается при введении жидкого низковязкого отвердителя изо-МТГФА. Использование для ЭХД модификаторов (ДЭГ-1 и DER-330) в количестве 10-20 мас. % также способствует снижению вязкости и позволяет регулировать технологические и эксплуатационные свойства эпоксидных связующих.

Из полученных реологических данных следует, что технологический процесс пропитки волокнистых наполнителей полимерными связующими на основе модифицированной хлор-содержащей ЭХД необходимо вести при 60°C и достаточно низких значениях вязкости,

что позволяет получать ПКМ с пористостью не более 2%.

Предложены оптимальные составы полимерных связующих с низкой вязкостью на основе высоковязкого хлорсодержащего эпоксидного олигомера марки ЭХД с жидким отвердителем изо - МТГФА: ЭХД + 10 мас. % ДЭГ-1, ЭХД + до 30 мас. % DER-330. Снижение вязкости полимерного связующего на основе ЭХД приводит к снижению угла и улучшению смачивания, например, стеклянных волокон, при получении изделий из стеклопластиков методом намотки.

Таким образом, получение эпоксидных связующих на основе высоковязкой ЭХД с регулируемыми технологическими и эксплуатационными характеристиками предполагает использование жидкого низковязкого отвердителя – изо-МТГФА и модификаторов – низковязкого ЭО (DER-330) и активного разбавителя – алифатического ЭО марки ДЭГ-1, взятых в оптимальном соотношении.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Коршак В.В. Термостойкие полимеры. – М.: Наука, 1969. 411 с.
2. Чернин И.З., Смахов Ф.М., Жердев Ю.В. Эпоксидные полимеры и композиции. – М.: Химия, 1982. 232 с.
3. Туисов А.Г., Белоусов А.М. Исследование влияния модификатора эпоксидного связующего для стеклопластиков активным разбавителем ДЭГ-1 // Ползуновский вестник. 2007. № 4. С. 186–190.
4. Morell M., Erber M., Ramis X., Ferrando F., Voit B., Serra A. New epoxy thermosets modified hyperbranched poly (ester-amide) of different molecular weight // European Polymer Journal. 2010. № 46. С. 1498–1509.
5. Зайцев Ю.С., Кочергин Ю.С., Пактер М.К., Кучер Р.В. Эпоксидные олигомеры и клеевые композиции. – Киев: Наук. Думка, 1990. 200 с.
6. Кочнова З.А., Жаворонок Е.С., Чалых А.Е. Эпоксидные смолы и отвердители: промышленные продукты. – М.: Пэйнт-Медиа, 2006. 200 с.
7. Хозин В. Г. Усиление эпоксидных олигомеров. – Казань: Изд-во ПИК «Дом печати», 2004. 446 с.
8. Белых А.Г., Ситников П.А., Васенева И.Н. Разработка новых эпоксиполимерных композиционных материалов с повышенными эксплуатационными характеристиками // Институт химии Коми НЦ УрО РАН. Ежегодник. 2009. С. 47–50.
9. Татаринцева О.С., Ходакова Н.Н., Ильясов С.Г. Разработка тепло- и водостойкого связующего для базальтопластика. // Ползуновский вестник. 2008. № 3. С. 223–227.
10. Малкин А.Я., Чалых А.Е. Диффузия и вязкость полимеров. Методы измерения. – М.: Химия, 1979. 304 с.
11. Малкин А.Я., Исаев А.И. Реология: концепции, методы, приложения. – СПб.: Профессия, 2007. 560 с.
12. Суриков П.В., Трофимов А.Н., Кохан Е.И., Симонов-Емельянов И.Д., Щеулова Л.К. Влияние молекулярной массы и молекулярно-массового распределения на реологические свойства эпоксидных олигомеров // Вестник МИТХТ. 2009. Т.4. № 5. С. 87–90.
13. Суриков П.В., Трофимов А.Н., Кохан Е.И., Симонов-Емельянов И.Д., Щеулова Л.К., Кандырин Л.Б. Влияние молекулярных характеристик эпоксидных олигомеров и их смесей на реологические свойства // Пластические массы. 2009. № 9. С. 3–7.

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЖЕСТКИХ ПВХ- КОМПОЗИЦИЙ С РАЗЛИЧНЫМИ НАПОЛНИТЕЛЯМИ

А.В. Марков, профессор, И.Д. Симонов-Емельянов, заведующий кафедрой,

*Н.И. Прокопов, заведующий кафедрой, **Э.Ш. Ганиев, главный технолог,

В.С. Аншин, аспирант, В.А. Марков, аспирант

кафедра Химии и технологии переработки пластмасс и полимерных композитов

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

МИТХТ им. М.В. Ломоносова

**ЗАО «Терна-Полимера»

e-mail: markovan@bk.ru

В статье представлены результаты исследований жестких ПВХ композиций с различным содержанием наполнителей. В качестве наполнителей использовали порошки мела, диатомита, цеолита, шунгита, различающиеся дисперсностью и химической природой. Вязкости расплавов наполненных композиций и моменты на роторах смесителя Брбендер анализировали с использованием уравнения Муни. Были сделаны выводы о наличии адсорбционных граничных слоев полимера с пониженной подвижностью на поверхности частиц наполнителей. Результаты могут быть полезны разработчикам ПВХ композиций различного назначения.

The paper presents the results of the analysis of rigid PVC compositions with different fillers. As the fillers were used powders of chalk, diatomite, zeolite, and shungite, which differed in dispersity and chemical nature. The melt viscosity of the filled PVC blends and moments on Brabender rotors were analyzed by using Mooney's equation. A conclusion about the thickness of the polymer layers with the lowered mobility on the filler surface was made. The results can be useful for developers of PVC compositions for different purposes.

Ключевые слова: поливинилхлорид, жесткие композиции, наполнители, вязкость расплава, экструзия.

Key words: polyvinylchloride, rigid blends, fillers, melt viscosity, extrusion.

Введение

Развитие производства пластмассовых строительных и отделочных материалов невозможно без разработки новых жестких композиций на основе поливинилхлорида (ПВХ). Российский рынок – один из самых бурно развивающихся рынков ПВХ материалов. Следствием этого является их дефицит, достигающий в настоящее время, более 100 тыс.т в год, цены на ПВХ материалы на 15-20% превышают мировые [1]. Решением проблемы дефицита полимерного сырья (и не только ПВХ) является введение в полимеры дешевых минеральных наполнителей [2]. При этом мел занимает первое место среди наполнителей ПВХ. Однако появляются новые предложения природных порошкообразных наполнителей, которые также могут быть использованы для модифицирования жестких ПВХ композиций [3, 4, 5].

В статье приводятся данные о комплексе технологических характеристик дисперсно-наполненных жестких ПВХ композиций с различными природными наполнителями.

Объекты и методы исследования

Объектами исследования были наполненные жесткие композиции на основе суспензионного поливинилхлорида С-6359, ГОСТ 14332-78, стабилизированные 4 масс. ч. комплексного термостабилизатора (фосфит и стеарат свинца,

стеарат кальция и комбинация смазок) STABILOX® EP 1022-2 («Reagens Deutschland GmbH», Германия) на 100 масс. ч. ПВХ. Времена термостабильности всех композиций превышали суммарные времена смешения, переработки и проведения реологических исследований.

В качестве наполнителей использовали природные минеральные порошки со сферическими частицами различной химической природы и дисперсности: мел (ТУ-5743-008-05346453-97), диатомит (ООО ПИК «Диатомит-Инвест»), цеолит (ТУ РА 37209976-2010), углеродосодержащий шунгит (ТУ 2169-001-7369842-2005). На основании дифференциальных диаграмм распределения частиц наполнителей по размерам были рассчитаны их средние массовые (D_w) и средние численные (D_n) диаметры (табл. 1).

Из табл. 1 видно, что среди используемых наполнителей один крупнодисперсный наполнитель (мел, молотый) и три мелкодисперсных наполнителя с близкими по размерам частицами. Кроме того, два наполнителя (шунгит и цеолит) являются пористыми, а два имеют монолитные частицы. Важным для анализа результатов дальнейших исследований является то, что все использованные наполнители имеют шарообразную форму и близкие величины отношений D_w/D_n , которые могут служить характеристиками распределения частиц порошков по размерам. Содержание наполнителей варьировали

Таблица 1. Характеристики порошков наполнителей

Наполнитель	Мел	Диатомит	Шунгит	Цеолит
Пористость, %	0	0	3	30
$D_W \cdot 10^{-6}$, м	93.7	9.2	11.7	7.1
$D_N \cdot 10^{-6}$, м	45.7	4.1	5.3	2.9
D_W/D_N	2.1	2.2	2.2	2.4
Форма частиц, k_e	сфера, $k_e \approx 2.5$			
Плотность (ρ), кг/м ³	2200	2500	1900	2000
$S_{уд}$, м ² /кг*	56	520	550	850
φ_m , об. доля**	0.48	0.30	0.31	0.28

* удельная поверхность порошков наполнителей, рассчитанная по формуле [4]: $S_{уд} = 6/(D_w \cdot \rho)$;

** предельная упаковка частиц наполнителей, рассчитанная по насыпной плотности по формуле [4]:

$$\varphi_m = 1 / (0.05 / \sqrt[3]{D_W} + 1).$$

от 0 до 100 масс. ч. на 100 масс. ч. ПВХ, при этом объемные доли наполнителей (φ_n) в композициях, рассчитанные с учетом истинных плотностей частиц наполнителей, составили от 0 до 0.35.

Совмещение компонентов проводили в смесителе «Брабендер» при температуре 190°C, давлении 0.5 МПа и скорости вращения роторов 50 об/мин в течение 5 мин после завершения стадии пластикации материала. Расчетный объем одной загрузки для всех композиций был одинаковым и составлял 25 см³. В процессе совмещения компонентов фиксировали максимальные и равновесные значения крутящего момента (M и M_m). Для ненаполненной композиции равновесный M_0 и максимальный M_{m0} составили 290 Н·м и 330 Н·м. Оценку эффективной вязкости (η) проводили на приборе ИИРТ со стандартными капиллярами диаметром 2 мм и длиной 8 и 24 мм (ГОСТ 11645-73) при 190 °С с грузом 21.6 кг.

Результаты и их обсуждение

Как и следовало ожидать, результаты реологических исследований ПВХ композиций (рис. 1) показали, что введение наполнителей приводит к росту вязкости расплавов. Однако одинаковые объемные содержания различных наполнителей повышают ее в различной степени.

Для описания зависимости относительной вязкости наполненных расплавов полимеров от объемного содержания наполнителей используется известное уравнение Муни [6, 7]:

$$\ln(\eta/\eta_0) = k_e \varphi_n / (1 - \varphi_n / \varphi_m), \quad (1)$$

где η и η_0 – вязкости расплавов ненаполненной и наполненной полимерной композиции, φ_n – объемная доля частиц наполнителя в последней, k_e – коэффициент формы частиц, φ_m – объемная доля частиц наполнителя при предельной упаковке.

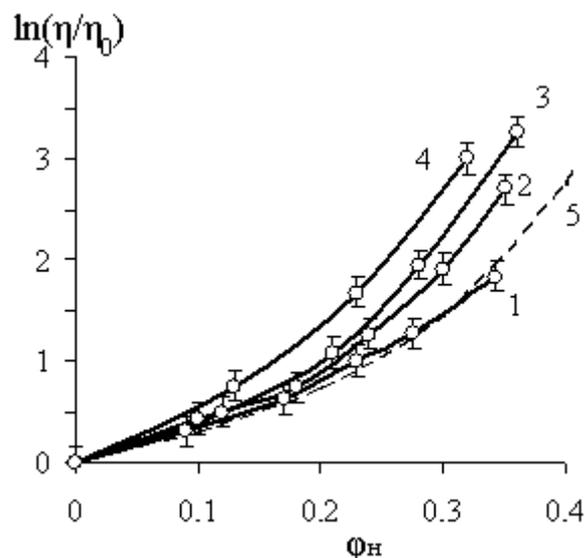


Рис. 1. Зависимость относительных вязкостей расплавов $\ln(\eta/\eta_0)$ наполненных ПВХ композиций от объемного содержания наполнителей φ_n : 1 – мел, 2 – диатомит, 3 – шунгит, 4 – цеолит, 5 – по Муни (уравнение 1).

Так как частицы всех исследованных наполнителей имеют сферическую форму, величина $k_e \approx 2.5$. Предельная плотность упаковки при однородной нерегулярной укладке твердых шаров составляет $\varphi_m = 0.64$ [8]. Зависимость $\ln(\eta/\eta_0) - \varphi_n$, рассчитанная с использованием уравнения Муни при $\varphi_m = 0.64$, на рис. 1 представлена кривой 5.

Экспериментально полученные значения $\ln(\eta/\eta_0)$ для композиций с крупнозернистым молотым мелом практически во всем диапазоне содержаний (кроме максимальных $\varphi_n > 0.3$) совпадают со значениями, рассчитанными по уравнению (1). Отклонение экспериментальных значений η/η_0 от расчетных для остальных композиций с высокодисперсными наполнителями можно объяснить, например, образованием граничных слоев полимера с пониженной подвижностью на поверхности частиц напол-

нителеей. Подвижность молекул полимера в этих слоях по мере удаления от поверхности частицы наполнителя должна изменяться (возрастать). Однако данную модель можно представить состоящей из трех элементов [7]: недеформируемого наполнителя, движущегося вместе с частицей граничного слоя полимерной матрицы, и части матрицы, обеспечивающей течение этой трехэлементной системы. Условность этой модели обусловлена тем, что реальные граничные слои должны иметь большую протяженность, чем рассчитанные по указанной выше модели. Так, если подвижность реального граничного слоя равномерно изменяется от полной неподвижности до полной подвижности, то рассчитанный по указанной модели «неподвижный» слой будет тоньше реального расстояния, на которое распространяется влияние наполнителя. Однако такой подход позволяет анализировать и количественно сравнить поведение композиций с различными наполнителями. Для этого случая доля недеформируемого наполнителя возрастет на величину доли граничного слоя, при этом φ_n нужно заменить на $\varphi_n + \varphi_{гр}$:

$$\varphi_n + \varphi_{сл} = (1 + 2\delta_\eta / D_N) \varphi_n, \quad (2)$$

где $\varphi_{сл}$ – объемная доля «неподвижного» слоя, δ_η – толщина движущегося вместе с частицей слоя полимера, D_N – средний численный диаметр частиц наполнителя. Используя трехэлементную модель, уравнение (1) можно представить в следующем виде:

$$\ln(\eta/\eta_0) = \frac{K_e(1 + 2\delta_\eta / D_N)\varphi_n}{(1 - (1 + 2\delta_\eta / D_N)\varphi_n/\varphi_m)}. \quad (3)$$

Исследуемые наполнители различаются не только дисперсностью, но и химическим составом (например, в отличие от остальных наполнителей в шунгите содержится до 50% углерода) и пористостью (см. табл. 1). Можно было ожидать, что величина δ_η будет существенно зависеть от химического состава и структуры поверхности частиц наполнителей. В случае существования такой зависимости, рассчитанные в соответствии с уравнением (3) величины δ_η для различных наполнителей должны заметно различаться. Приняв значение $\varphi_m = 0.64$ [8], можно рассчитать значения η/η_0 по уравнению (3), подставив в него различные значения δ_η . Проведенные нами расчеты показали, что для исследованных наполнителей совпадение расчетных и экспериментальных η/η_0 достигается при близких δ_η 150-180 нм (табл. 2).

Таблица 2. Значения относительных вязкостей расплавов $\ln(\eta/\eta_0)$, полученных экспериментально и рассчитанных по уравнению (2) при $\varphi_m = 0.64$ [6]

Наполнитель, мас.ч.	Мел		Диатомит		Шунгит		Цеолит	
	расчет $\delta_\eta = 150$ нм	опыт	расчет $\delta_\eta = 150$ нм	опыт	расчет $\delta_\eta = 180$ нм	опыт	расчет $\delta_\eta = 160$ нм	опыт
0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
20	0.27	0.31	0.34	0.43	0.47	0.50	0.63	0.75
40	0.61	0.62	0.78	0.74	1.07	1.08	1.61	1.67
60	0.96	1.00	1.28	1.26	1.92	1.95	3.47	3.00
80	1.32	1.27	1.81	1.90	3.48	3.26		
100	2.00	1.83	2.93	2.75				

Подобранные расчетным путем из условия наилучшего совпадения экспериментальных и расчетных значений $\ln(\eta/\eta_0)$ составляют для диатомита и цеолита – 140-150 нм для шунгита – 160-180 нм. Можно отметить тенденцию увеличения δ_η в композициях с углеродосодержащим шунгитом.

Указанная толщина граничного слоя может показаться неоправданно большой. Однако если учесть, что расплавы ПВХ характеризуется «нодулярной» структурой, такие высокие значения δ_η весьма закономерны. Первоначально в процессе суспензионной полимеризации частицы полимера выделяются из мономера (винилхлорида), образуя домены в субмикронном диапазоне размеров 20-80 нм из связанных между собой макромолекул [5]. Наличие этих доменов («нодул» или кристаллитов) ответственно за особые нодулярные структуры ПВХ, обуславливающие особые

реологические свойства ПВХ. В нашем случае имеет место не молекулярная адсорбция полимера на поверхности наполнителей, а адсорбция надмолекулярных образований. Для формирования граничных слоев толщиной 150-180 нм достаточно 2-3 связанных между собой доменов. Так как размер пор на поверхности исследованных пористых наполнителей значительно меньше размеров доменов (например, у цеолита он составляет всего несколько нм), влияние пористости поверхности наполнителей на количество адсорбированных доменов ПВХ, пропитку и протяженность граничных слоев практически не оказывает влияния. Именно этим можно объяснить результаты, приведенные в табл. 2. Однако следует отметить то, что совпадение расчетных и экспериментальных значений η/η_0 нарушается при очень больших содержаниях наполнителей (в таблице эти значения выделены жирным шрифтом). При

содержаниях высокодисперсных наполнителей φ_n более 0.3 экспериментальные значения η/η_0 ниже расчетных. Маловероятно, что толщина граничных слоев может уменьшаться с увеличением содержания наполнителя. Более вероятным является предположение об агрегировании и соответствующем увеличении среднего размера частиц в высоконаполненных системах. Однако наблюдаемое нами небольшое (до 30%) изменение среднего диаметра частиц возможно только в случае, если агрегированию в основном подвержены частицы только самых высокодисперсных фракций наполнителей. Это соответствует реально наблюдаемым процессам в наполненных полимерных системах. Проведенные нами расчеты показали, что для достижения указанного выше увеличения среднего диаметра частиц достаточно агрегирования

приблизительно 60-80% частиц высокодисперсных фракций с размерами частиц ниже 5 мкм, что является вполне вероятным. Чем выше дисперсность наполнителя, тем влияние агрегирования заметнее.

Возможен и другой подход к интерпретации различия экспериментально полученных значений η/η_0 для композиций с различными наполнителями. Также как и ранее, для описания концентрационной зависимости η/η_0 используется уравнение (1). Однако разницу в экспериментальных η/η_0 в композициях с различными наполнителями предлагается связывать с различием в величинах φ_m [7]. Уменьшение φ_m математически приводит к увеличению $\varphi_n/(1-\varphi_n/\varphi_m)$. Экспериментальные данные были проанализированы с использованием и этой двухэлементной модели (табл. 3).

Таблица 3. Значения относительных вязкостей расплавов $\ln(\eta/\eta_0)$, полученных экспериментально и рассчитанных по уравнению (2) при $\delta=0$

Наполнитель, мас.ч.	Мел		Диатомит		Шунгит		Цеолит	
	расчет ($\varphi_m=0.59$)	опыт	расчет ($\varphi_m=0.43$)	опыт	расчет ($\varphi_m=0.41$)	опыт	расчет ($\varphi_m=0.35$)	опыт
0	0	0	0	0	0	0	0	0
20	0.27	0.31	0.28	0.43	0.42	0.50	0.52	0.73
40	0.60	0.62	0.70	0.74	1.05	1.08	1.68	1.63
60	0.94	1.00	1.24	1.26	2.10	1.95	9.33	3.00
80	1.29	1.27	1.91	1.90	6.30	3.26		
100	1.94	1.83	3.79	2.75				

Рассчитанные из условия наилучшего совпадения экспериментальных и расчетных значений $\ln(\eta/\eta_0)$ величины φ_m составили: для мела – 0.60, для диатомита – 0.41, для шунгита – 0.43, для цеолита – 0.35. Это выше, чем в табл. 1. Сравнение значений $\ln(\eta/\eta_0)$ в табл. 2 и 3 показывает, что оба подхода могут быть использованы для прогнозирования изменения вязкости наполненных ПВХ композиций с достаточной точностью содержания наполнителей 60-80 масс. ч. на 100 масс. ч. ПВХ. Однако второй значительно хуже описывает поведение наполненных композиций, особенно, при больших наполнениях.

Таким образом, изменение вязкости расплавов жестких ПВХ композиций при наполнении различными наполнителями с известными распределениями частиц по размерам является вполне предсказуемым.

Изучение диаграмм изменения крутящих моментов при смешении компонентов ПВХ композиций в пластографе Брабендер позволяет оптимизировать технологию переработки ПВХ композиций [5]. Как и при экструзии с использованием двухшнековых экструдеров, в рабочей камере работающего двухроторного пластографа Брабендер протекают процессы разогрева, пластикация порошковых ПВХ

композиций и гомогенизации расплава. Первоначальный прогрев при перемешивании порошковой композиции осуществляется за счет передачи тепла от горячих стенок рабочей камеры. Затем после прогрева до 165-170°C при пластикация полимера наблюдается рост крутящего момента. В момент монолитизации композиции (время пластикация $t_{\text{пласт}}$) крутящий момент достигает максимального значения (M_m). После этого температура расплава начинает повышаться дополнительно за счет тепла, выделяющегося за счет внутреннего трения при сдвиге. Температура расплава растет, вязкость расплава постепенно падает, поэтому величина крутящего момента снижается до равновесного значения (M). При больших временах нахождения расплава в разогретой рабочей камере может начаться дегидрохлорирование ПВХ, которое приводит к повышению вязкости и крутящего момента. Как указывалось вначале, в данном исследовании эти времена не достигались. Анализируя величины характерных времен $t_{\text{пласт}}$ (рис. 2) и моментов M (рис. 3) и M_m (рис. 4), можно сделать выводы о природе технологических процессах, протекающих при переработке этих композиций.

На рис. 2 представлены зависимости времен пластикации наполненных ПВХ композиций от содержания наполнителей. Обладающие более высокой теплопроводностью минеральные наполнители способствуют ускорению прогрева порошковой ПВХ композиции и снижению величин $t_{\text{пласт}}$.

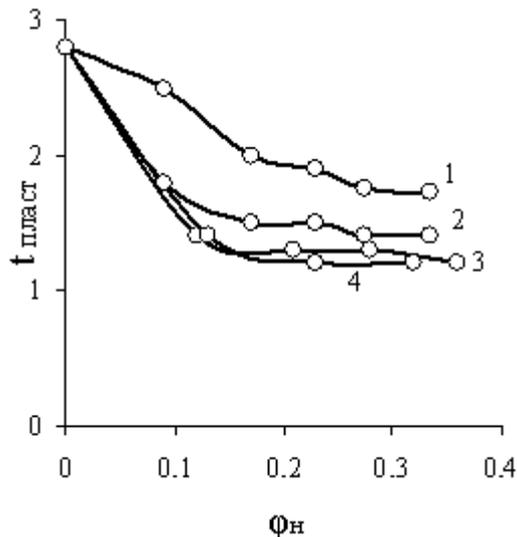


Рис. 2. Зависимость времени пластикации при переработке наполненных ПВХ композиций от объемного содержания наполнителей: 1 – мел, 2 – диатомит, 3 – шунгит, 4 – цеолит.

Это можно считать положительным следствием наполнения, позволяющим повышать производительность процесса переработки наполненных жестких ПВХ композиций. Более высокодисперсные наполнители более эффективны. Ранее было показано [9], что введение смазок увеличивает время пластикации подобных жестких ПВХ композиций. Вероятно, на данной стадии наполнители с высокими удельными поверхностями частиц более эффективно, чем мел препятствуют попаданию технологических смазок, содержащихся в использованном термостабилизаторе STABILOX® EP 1022-2, на поверхность роторов и смесительной камеры пластографа. Это устраняет проскальзывание, делает более эффективной передачу механической энергии от вращающихся роторов и увеличивает интенсивность дополнительного разогрева массы на ранних стадиях ее пластикации.

На рис. 3 представлены данные о влиянии содержания наполнителей на равновесные моменты (M), с величиной которых связана необходимая мощность привода экструдера.

Величины этих моментов должны расти с увеличением вязкостей расплавов композиций, представленных на рис. 1. Однако хотя характер и положение кривых на рис. 1 и 3 похожи, экспериментальные значения M в отличие от вязкостей значительно ниже расчетных зна-

чений (кривая 5). На этой стадии переработки ПВХ композиции в пластографе, также как и в экструдере, энергия роторов через интенсивное сдвиговое деформирование расплава, обеспечивает дополнительный саморазогрев массы [10, 11]. Его величина зависит от вязкости расплава и, следовательно, от содержания наполнителя. Непостоянство температуры расплавов различных композиций при одинаковой температуре камеры пластографа затрудняют интерпретацию получаемых результатов. Температура расплава исследуемых композиций в нашем случае может повышаться до 200°C и более [10]. Большая разница между кривыми 1-4 и кривой 5 свидетельствуют о значительном дополнительном разогреве наполненных ПВХ композиций. Хотя вязкость η наполненных расплавов определялась при постоянной температуре, связь моментов M и вязкостей существует и может быть описана соотношением:

$$\ln(M/M_0) \approx (0.15 \div 0.20) \ln(\eta/\eta_0). \quad (4)$$

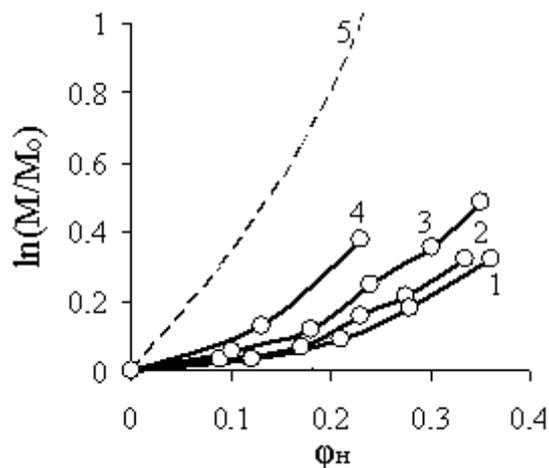


Рис. 3. Зависимость относительных равновесных крутящих моментов при переработке наполненных ПВХ композиций от объемного содержания наполнителей:

1 – мел, 2 – диатомит, 3 – шунгит, 4 – цеолит, 5 – по Муни (уравнение 1).

Следует отметить, что в поведении композиций с большим содержанием (80-100 масс. ч.) самого высокодисперсного наполнителя – цеолита была зафиксирована особенность: через 3-4 мин после достижения равновесного значения крутящий момент снова начинает медленно увеличиваться до определенного уровня. Это явление у других наполнителей выражено слабо и не связано с деструкцией ПВХ, так как времена термодеструкции композиций превышают времена смешения в пластографе. Это увеличение момента может быть обусловлено диспергированием оставшихся агрегатов цеолита при больших временах смешения и формированием новых поверхностей контакта наполнителя с

полимером. Это, как указывалось выше, ведет к увеличению вязкости расплава системы.

На рис. 4 представлены зависимости максимальных моментов M_m от содержаний различных наполнителей. Эти величины определяют предельные значения мощностей привода экструдера.

Влияние вязкостей расплавов прослеживается и в этом случае. Чем выше вязкость, тем больше максимальный момент при пластикации наполненной ПВХ композиции. Для описания этой связи можно использовать соотношение:

$$\ln(M_m/M_m0) \approx (0.35 \div 0.45) \ln(\eta/\eta_0) \quad (5)$$

Заключение

Таким образом, можно сделать вывод об общем механизме влияния различных по природе минеральных наполнителей на технологические характеристики жестких ПВХ композиций. Определяющее влияние на эти характеристики оказывает дисперсность и распределение частиц минеральных наполнителей по размерам.

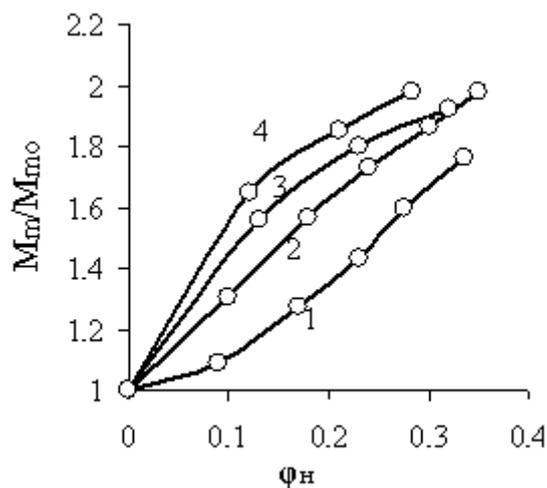


Рис. 4. Зависимость относительных максимальных крутящих моментов при переработке наполненных ПВХ композиций от объемного содержания наполнителей:

1 – мел, 2 – диатомит, 3 – шунгит, 4 – цеолит.

Настоящая работа была выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в соответствии с Постановлением Правительства РФ № 218 от 09 апреля 2010 года.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Чалая Н.М. Производство продукции из ПВХ – реальность и перспективы // Пластические массы. 2006. № 1. С. 4–7.
2. Симонов-Емельянов И.Д., Апекусов Н.В. О влиянии наполнителя на формирование цены и стоимости полимерных композиционных метриалов и изделий // Пластические массы. 2011. № 10. С. 60–64.
3. Саммерс Дж., Уилки Ч., Даниэлс Ч. Поливинилхлорид. – М.: Изд. Профессия. 2007. 732 с.
4. Власов С.В., Кандырин Л.Б., Кулезнев В.Н. Основы технологии переработки пластмасс / Под ред. В.Н. Кулезнева и В.К. Гусева. – М.: Химия. 2004. 600 с.
5. Grossman R.F. Handbook of vinyl formulating. – J. Wiley & Sons. Inc., 2008. P. 614.
6. Кандырин Л.Б., Симонов-Емельянов И.Д. Аналитические и проблемные задачи «Принципы создания ПКМ». – М.: МИТХТ, 1999. 94 с.
7. Симонов-Емельянов И.Д. Принципы создания и переработки полимерных композиционных материалов дисперсной структуры // Пластические массы. 2005. № 1. С.11–15.
8. Медведев Н.Н., Безруков А., Штоян Д. От аморфной фазы к дефектному кристаллу. Исследование структурных особенностей плотных упаковок твердых сфер // Журн. структурной химии. 2004. Т. 45. С. 24–31.
9. Марков А.В., Персиц В.Г., Марков В.А., Аншин В.С., Романов В.С. Модифицирование наполненных жестких ПВХ композиций полиорганосилоксаном // Пластические массы. 2010. № 9. С. 46–49.
10. Симонов-Емельянов И.Д., Прокопов Н.И., Марков А.В., Ильин А.И., Ганиев Э.Ш., Марков В.А., Назарова Н.А. Оценка термостабильности жестких ПВХ композиций различными методами // Пластические массы. 2011. № 7. С. 12–15.
11. Симонов-Емельянов И.Д., Кулезнев В.Н., Густова Е.В., Макаров В.Л. Исследование термо-стабильности жестких ПВХ композиций // Пластические массы. 1984. № 2. С. 26–28.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ЭЛАСТИЧНЫХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ НА СВОЙСТВА ЭЛАСТОМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Ю.А. Наумова, доцент, И.М. Агаянц, профессор, * В.Г. Никольский, заведующий лабораторией, *О.Е. Кочетова, инженер-исследователь, *И.А. Красоткина, старший научный сотрудник, А.С. Демаков, студент, У.Г. Жирова, студент

кафедра Химии и технологии переработки эластомеров им. Ф.Ф. Кошелева
МИТХТ им. М.В. Ломоносова

*Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН
e-mail: naumova_yulia@mail.ru

В работе рассмотрены вопросы, связанные с изучением влияния соотношения эластичных наполнителей – фактиса и продукта вторичной переработки резин на комплекс свойств эластомерных материалов на основе смеси каучуков СКИ-3-СКД.

The article concerns an investigation of the influence of elastic fillers ratio – factice and the product of rubber recycling – on the properties of elastomeric materials based of binary polymer blend IR-BR.

Ключевые слова: утилизация, отходы, диспергатор, измельчение, эластомеры, шины, наполнитель, фактис.

Key words: recycling, waste, dispergator, crushing, elastomers, tires, filler, factice.

Введение

Переработка вторичных материальных ресурсов в отрасли производства изделий на основе эластомеров, в частности отходов производства и потребления шинной и резинотехнической промышленности, представляет собой важную экологическую и технико-экономическую задачу.

В работах [1–4] представлены результаты по решению задач внедрения продуктов вторичной переработки резин, получаемых методом высокотемпературного сдвигового измельчения (ВСИ), при производстве резинотехнических изделий.

Как показала практика использование измельченных вулканизатов в качестве эластичного наполнителя с целью удешевления резиновой смеси и использования отходов производства и потребления, вызывает определенные сложности с переработкой эластомерных материалов и качеством заготовок.

Одним из перспективных методов регулирования поведения наполненных эластомерных материалов и контроля качества продукции является применение технологических активных добавок. Как известно из научной литературы [4, 5], использование такой высокомолекулярной технологической добавки как фактис, позволяет снизить отрицательное действие измельченных вулканизатов на свойства резиновых смесей путем его введения в рецептуру резиновых смесей от пяти и выше массовых частей. Прежде всего, это касается таких показателей как вязкость и качество поверхности профилированных заготовок.

Фактис, с одной стороны, не новый ингредиент для резиновой промышленности, а, с другой, существенно позабытый. До 30-х годов прошлого века фактисы использовались, как

дешевый суррогат каучука [4], но в дальнейшем, когда цены на натуральный и синтетический каучуки снизились, а растительное масло подорожало, их стали применять только в качестве технологической добавки. Фактисы стабилизируют технологическое поведение резиновых смесей практически на всех стадиях их переработки: увеличивается скорость шприцевания, снижается тенденция к разбуханию заготовок, их пористость, миграция пластификаторов на поверхность, липкость, улучшается внешний вид изделия [5].

В представленной работе были проведены исследования влияния содержания и соотношения эластичных наполнителей – фактиса и измельченного вулканизата (ИВ) на комплекс свойств эластомерных материалов на основе комбинации каучуков общего назначения СКИ-3/СКД, предназначенных для изготовления кольцевых уплотнителей прямоугольного сечения, эксплуатируемых на воздухе в интервале температур от -50 до +80°C. Выбор полимерной основы обусловлен широким применением комбинации данных каучуков в производстве шин и РТИ.

Для оценки роли фактиса индивидуально и в комбинации с измельченным вулканизатом, основное внимание в работе сделано в направлении исследования технологических свойств резиновых смесей – пластоэластических, реологических, поведения в процессе вулканизации, а также технических характеристик вулканизатов.

Объекты исследования

Объектами исследования выступали эластомерные материалы, изготовленные согласно следующим рецептурам: СКД – 30.0 (ТУ 38.103248-84); СКИ-3 – 70.0 (ТУ 2294-037-

48158319-2010); оксид цинка – 5.0; сера – 1.7; стеариновая кислота – 1.0; сульфенамид Ц – 0.8; технический углерод П-324 – 25.0; технический углерод П-803 – 30.0; масло ПН-6 – 4.0; противостарители – 1.2, в которые вводили эластичные наполнители в различных соотношениях в интервале концентраций от 0 до 15 масс.ч. на 100 масс.ч. каучука.

В качестве эластичных наполнителей были использованы тёмный фактис, изготавливаемый по двухстадийной технологии из рапсового масла и серы словацкой компанией «Agris RO», и измельченный вулканизат, получаемый методом ВСИ из протекторной части и боковины отработавших свой срок легковых автопокрышек (ТУ 2519-001.74145205-06).

Организация работы в рамках полного факторного эксперимента 3^2 потребовала изготовления девяти резиновых смесей в рамках указанной выше рецептуры, отличающихся содержанием эластичных наполнителей:

шифр резиновой смеси	содержание (масс.ч.)	
	фактис	ИВ
1	0	0
2	15	0
3	0	15
4	15	15
5	0	7.5
6	15	7.5
7	7.5	0
8	7.5	15
9	7.5	7.5

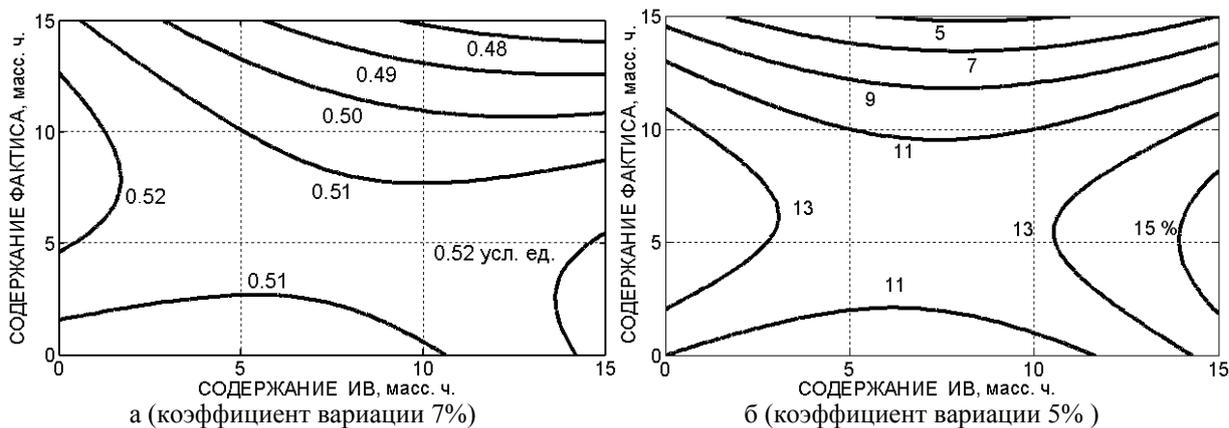


Рис. 1. Влияние эластичных наполнителей на пластичность (а) и усадку (б) резиновых смесей.

Реологическое поведение резиновых смесей исследовали путем построения и анализа кривых течения эластомерных композиций. Испытания образцов проводили с использованием динамического сдвигового реометра SmartPave, разработанного фирмой Anton Paar [7].

С точки зрения регулирования поведения резиновых смесей в процессе их переработки на

Результаты и их обсуждение

Большинство смесей полимеров являются микрогетерогенными системами, в которых один из компонентов образует дисперсную фазу в среде другого. Структура резин, содержащих измельченные вулканизаты и фактисы, по-видимому, представляет дисперсию эластичного наполнителя в среде эластомерной матрицы. Свойства таких систем будут определяться как свойствами отдельных компонентов, так размером и формой частиц дисперсной фазы и взаимодействием на границе раздела фаз [6]. Это в свою очередь определяет комплекс технологических и технических свойств резиновых смесей и резин.

Для оценки технологических свойств резиновых смесей, т.е. определения возможности их переработки по заданной технологической схеме, были исследованы такие показатели, как пластичность, усадка, реологические характеристики, отражающие особенности течения материала в процессе переработки, вулканизационные характеристики резиновых смесей – склонность к подвулканизации и скорость процесса сшивания.

Анализ полученных данных, представленных на рис. 1, демонстрирует, что показатели пластичности резиновых смесей, содержащих фактис и измельченный вулканизат в исследованном интервале концентраций, находятся на одном уровне в пределах ошибки эксперимента. Что касается усадки, то согласно рис. 1, видно, что при введении фактиса при постоянном содержании измельченного вулканизата наблюдается следующая тенденция: в интервале концентраций фактиса до 5 масс.ч. усадка увеличивается, а от 7 масс.ч. и более – уменьшается.

различных стадиях процесса изготовления изделий, важно не только измерять вязкость смеси, но и также знать интенсивность ее снижения с увеличением скорости сдвига (эффект аномалии вязкости). Все резиновые смеси, обладая одновременно пластическими и эластическими свойствами, являются неньютоновскими жидкостями по характеристикам течения, и их значения вязкости аппроксимируется

прямыми в двойных логарифмических координатах. Для описания реологического поведения использовали эмпирическую зависимость в виде степенного закона Оствальда-де-Вила [8], рекомендуемую для инженерных расчетов:

$$\tau = K \left(\frac{dv}{dr} \right)^n \quad (1)$$

здесь τ – напряжение сдвига, n – индекс течения, K – коэффициент консистенции, зависящий от температуры, (dv/dr) – скорость сдвига.

На основании полученных результатов были построены кривые течения, которые представляют собой графическую интерпретацию зависимости напряжения сдвига от скорости сдвига в двойных логарифмических координатах в интервале температур от 20 до 100°C [7]. Следует отметить, что при исследовании реологи-

ческого поведения резиновых смесей на основе смеси СКИ-3/СКД, при значениях напряжения сдвига более 49000 Па наблюдалось скачкообразное изменение скорости сдвига, так называемый эффект «срыва струи». Данное явление наблюдается при переработке дисперсных материалов с анизометричными частицами, когда срыв может происходить за счет ориентации частиц вдоль потока и возникающей при этом анизотропии свойств [8].

Были определены численные значения реологических констант – индекса течения и коэффициента консистенции при различных температурах, которые в полной мере отражают влияние соотношения компонентов на степень отклонения поведения резиновых смесей от ньютоновского (табл. 1).

Таблица 1. Влияние соотношения эластичных наполнителей и температуры испытаний на реологические константы

Температура, °C	Шифр резиновой смеси									
	1		2		3		4		5	
	n	K*10 ⁶	n	K*10 ⁶	n	K*10 ⁶	n	K*10 ⁶	n	K*10 ⁶
20	1.1073	11.1	1.0873	0.919	1.0338	0.672	1.013	11.0	1.139	17.4
60	0.9025	0.946	0.78548	0.631	0.82331	0.623	0.9418	2.44	0.783	0.787
80	0.7806	0.364	0.76768	0.331	0.68911	0.228	0.8054	0.904	0.678	0.382
100	0.6822	0.139	0.69086	0.153	0.6245	0.100	0.7736	0.565	0.752	0.414

Температура, °C	Шифр резиновой смеси							
	6		7		8		9	
	n	K*10 ⁶	n	K*10 ⁶	n	K*10 ⁶	n	K*10 ⁶
20	1.1026	18.0	1.073	13.9	1.206	24.1	1.0672	10.8
60	0.9336	2.02	0.944	2.02	0.7661	0.750	0.9195	1.47
80	0.8109	0.804	0.830	0.81	0.7745	0.645	0.7884	0.625
100	0.7580	0.460	0.747	0.392	0.7134	0.315	0.7736	0.421

Согласно уравнению Аррениуса (2) были рассчитаны значения энергии активации E_a течения резиновых смесей (рис. 3).

$$K = K_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right), \quad (2)$$

где K_0 – значение K при $T=T_0$; E_a – энергия активации вязкого течения; R – универсальная газовая постоянная.

Как демонстрируют данные, представленные на рис. 2, введение продукта вторичной переработки резины приводит к закономерному существенному повышению энергии активации вязкого течения, в то время как дозировка фактиса более 5 масс. ч. обеспечивает сохранение резиновым смесями, содержащими измельченный вулканизат, реологического поведения, характерного для базовой резиновой смеси (1).

Влияние серных фактисов на эффективную вязкость резиновых смесей зависит от состава каучуковой фазы и условий деформации. Вязкость смесей на основе полярных каучуков,

как правило, возрастает при введении в них даже небольших количеств серного фактиса, а в случае неполярных каучуков может наблюдаться пластифицирующий эффект. Полагают [5], что фактисы образуют в резиновой смеси лабильную пространственную структуру – гель-каркас, придающий смесям повышенную жесткость в условиях малых деформаций (меньше 1 с^{-1}), а также обеспечивающий низкую хладотекучесть и высокую каркасность. При больших скоростях сдвига гель-каркас в резиновых смесях на основе неполярных каучуков, по видимому, разрушается, поскольку эффективная вязкость их существенно изменяется.

В соответствии с полученными результатами следует отметить что введение фактиса в эластомерную композицию более 10 масс.ч. позволяет уменьшить показатель энергии активации вязкого течения ниже уровня, который демонстрирует ненаполненная измельченным вулканизатом резиновая смесь. Снижение данного показателя является положительным результатом с

точки зрения энергетических затрат, необходимых для переработки резиновых смесей, содержащих продукты вторичной переработки резин.

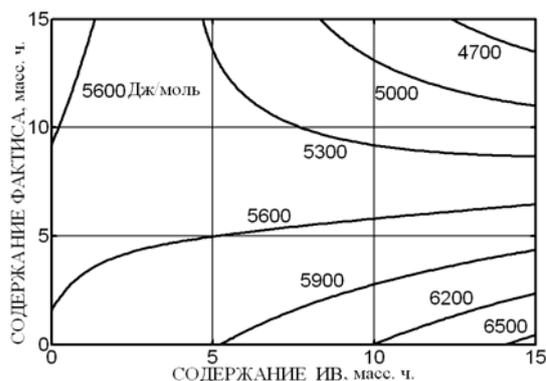


Рис. 2. Влияние эластичных наполнителей на энергию активации вязкого течения (коэффициент вариации 14%).

Исследование влияния соотношения эластичных наполнителей на поведение резиновых смесей в процессе вулканизации проводилось с использованием динамического реометра – анализатора технологического процесса RPA 2000 путем определения основных вулканизационных характеристик при температурах 140, 150 и 160°C [7]. На основании уравнения Аррениуса согласно алгоритму [9] были рассчитаны значения энергии активации процесса вулканизации, результаты представлены на рис. 3.

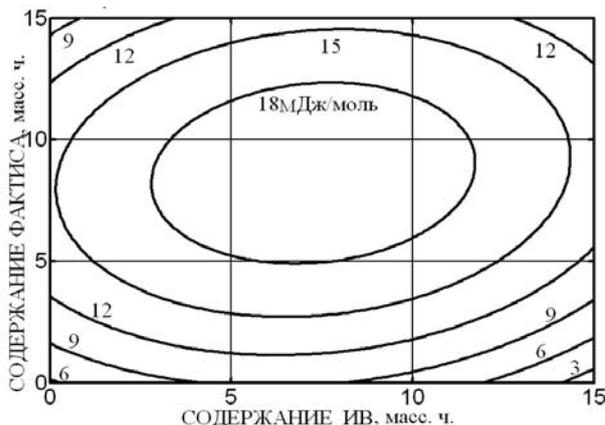


Рис. 3. Влияние эластичных наполнителей на энергию активации процесса вулканизации (коэффициент вариации 11%).

На основании анализа поверхностей отклика вулканизационных характеристик установлен синергический эффект действия фактиса и измельченного вулканизата в количестве 7 – 10 масс.ч. на 100 масс.ч. каучука в эластомерной композиции. Так, максимум энергии активации вулканизации отвечает дозировке измельченного вулканизата и фактиса в резиновой смеси в количестве 7 – 8 масс. ч.

В области до 30 % мас. СКД, где полибутиадиен по ряду признаков, образует дискретную фазу, ведущую роль в начале процесса вулка-

низации и образования сетки должен играть полиизопрен, находящейся в виде непрерывной фазы. В отличие от вулканизации индивидуальных каучуков вулканизация в смесях несовместимых эластомеров сопровождается наложением нескольких процессов: вулканизацией каждой из каучуковых фаз с характерной для них скоростью, совулканизацией на границе раздела фаз и возможным диффузионным перераспределением компонентов вулканизирующей группы между каучуками в процессе приготовления и вулканизации смеси.

Авторами [10] отмечено, что совулканизация несовместимых каучуков может проходить только в тонком переходном слое на границе их раздела. Величина этого слоя обычно составляет несколько десятков нанометров, в которой оба полимера оказываются взаиморастворимы. Вместе с тем, учитывая обычно высокую степень дисперсности частиц в смесях расплавов термопластов или каучуков, имеющих микронные и субмикронные размеры, следует ожидать большую величину удельной поверхности на границе раздела фаз, которая возрастает в еще большей степени при дополнительном введении частиц измельченного вулканизата. Именно этим можно объяснить наблюдаемый эффект снижения скорости процесса вулканизации при введении измельченного вулканизата, в отличие от эластомерных материалов на основе индивидуальных каучуков [1–4].

Характер изменения технических свойств резин при введении в смесь комбинации эластических наполнителей в целом согласуется с уже известными закономерностями – при концентрации эластичных наполнителей индивидуально и совместно до 10 масс.ч. наблюдается снижение упруго-прочностных характеристик вулканизатов. В то время как показатели эластичности, твердости, относительного и остаточного удлинения находятся на одном уровне в пределах ошибки эксперимента. Следует особо отметить положительное влияние фактиса на показатель динамической выносливости.

Анализ полученных поверхностей отклика, отражающих влияние эластичных наполнителей на комплекс технических показателей эластомерных материалов, продемонстрировал наличие экстремумов эллиптического и гиперболического типа в области изученных концентраций фактиса и ИВ [7]. Это свидетельствует о том, что на всех стадиях переработки – при реализации течения материала, при протекании химических реакции – фактис и частицы измельченного вулканизата взаимодействуют друг с другом, что в полной мере отражается в комплексе упруго-прочностных и эксплуатационных показателей резин.

В целом, сопоставляя результаты исследований свойств резиновых смесей и резин, содержащих измельченный вулканизат в

исследованном диапазоне концентраций, установлено, что введение фактиса до 5 масс.ч. на 100 масс.ч. каучука, позволяет сохранить уровень технологических свойств базовой смеси и улучшить качество профилированных заготовок – снизить пористость и исключить появление «рваного края».

Для оценки эффективности совместного применения фактиса и продукта вторичной переработки резин, получаемого методом ВСИ, проведен технико-экономический анализ с учетом показателей, заложенных в технические условия ТУ 381051082-86 на резиновые смеси и резины для кольцевых уплотнителей. Результаты, представленные в табл. 2, демонстрируют, что по комплексу показателей, заложенных в технические условия, и с учетом экономической составляющей, продукты переработки изношен-

ных шин и фактис как высокомолекулярная технологическая добавка, могут быть рекомендованы для эластомерных материалов в производстве уплотнительных изделий, эксплуатирующихся на воздухе в интервале температур от -50 до +80°C, и позволяют при экономии природных и энергетических ресурсов решать технико-экологическую задачу рециклинга образующихся во все возрастающих количествах отходов производства и потребления в шинной промышленности.

Работа выполнена в рамках Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013гг, Госконтракт № 14.740.11.0417 от 20.09. 2010 г.

Таблица 2. Техничко-экономические показатели эластомерных материалов для уплотнителей (ТУ 381051082-86)

Показатель	Шифр резиновой смеси	
	серийная	фактис – 5 масс.ч. измельченный вулканизат – 10 масс.ч
Условная прочность при растяжении, МПа не менее	12.7	14.5
Относительное удлинение при разрыве, % не менее	500	525
Твердость, усл.ед	35-65	52
Изменение относительного удлинения после термического старения в воздухе в течение 24 ч при температуре 100°C, % не более	45	31
Температурный предел хрупкости, °C	-55÷-65	-55÷-65
Индекс стоимости	1.0	0.96

ЛИТЕРАТУРА:

1. Корнев А.Е., Агаянц И.М., Никольский В.Г., Красоткина И.А., Наумова Ю.А, Кравченко И.Б. Резины, содержащие тонкодисперсные эластичные наполнители // Вестник МИТХТ. 2006. Т. 1. № 5. С. 63–67.
2. Кравченко И.Б., Корнев А.Е., Наумова Ю.А., Никольский В.Г., Красоткина И.А. Влияние фракционного состава эластичного наполнителя, полученного методом ВСИ, на свойства резиновых эластомерных материалов // Вестник МИТХТ. 2007. Т. 2. № 4. С. 42–46.
3. Кравченко И.Б., Корнев А.Е., Наумова Ю.А., Никольский В.Г., Красоткина И.А. Исследование эластичного наполнителя, получаемого методом высокотемпературного сдвигового измельчения // Вестник МИТХТ. 2008. Т. 3. № 5. С. 19–24.
4. Гаузер. Э. Технология резины. – М.: ОНТИ. Главная редакция химической литературы, 1936. Т. 1. 748 с.
5. Уральский М.Л., Горелик Р.А., Буканов А.М. Контроль и регулирование технологических свойств резиновых смесей. – М.: Химия, 1983. 128 с.
6. Кулезнев В.Н., Шершнева В.А. Химия и физика полимеров. – М.: «КолосС», 2007. 367 с.
7. Исследование влияния морфологии и фракционного состава продуктов вторичной переработки шин на комплекс свойств эластомерных материалов на основе каучуков СКМС-30 АРКМ 15, СКМС-30 АРК, СКИ-3, натурального каучука: отчет о НИР (промежуточ.) / МИТХТ; Наумова Ю.А. Шифр темы «ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы, в рамках реализации научно-исследовательских работ «Проведение научных исследований коллективами научно-образовательных центров в области переработки и утилизации техногенных образований и отходов». – М., 2012. 72 с. ИК № 01201259226.
8. Реологические и вулканизационные свойства эластомерных композиций / Под ред. И.А. Новакова. – М.: ИКЦ «Академкнига», 2006. 332 с.
9. Азы статистики в мире химии. – М.: МИТХТ им. М.В. Ломоносова, 2012. 440 с.
10. Шершнева В.А., Емельянов С.В. Реокинетические исследования формирования сетчатых структур в полимерах // Вестник МИТХТ. 2006. Т. 1. № 5. С. 3–18.

РАСЧЕТ И ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ПРОЧНОСТИ МНОГОСЛОЙНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ АРМИРОВАННЫХ ТРУБ

С.В. Шаляпин, аспирант, *И.В. Гвоздев, директор НТЦ,

И.Д. Симонов-Емельянов, заведующий кафедрой

кафедра Химии и технологии переработки пластических масс и полимерных композитов

МИТХТ им. М.В. Ломоносова

*НТЦ «Пластик», группа «Полипластик», Москва

e-mail: shalyapinsergey@gmail.com

В работе предложен вариант проектирования и прочностного расчета многослойной полимерной армированной трубы, а также метод оценки длительной прочности на основе мирового опыта в полимерной трубной промышленности.

The authors propose a variant of the design and strength calculation for multilayer polymer-reinforced pipes, as well as a methodology to assess long-term strength based on international experience in plastic pipe industry.

Ключевые слова: армированные трубы, длительная прочность, сшитый полиэтилен, арамидное волокно, расчет рабочего давления.

Key words: reinforced pipes, long-term strength, cross-linked polyethylene, aramid yarn, calculation of the operation pressure.

Армирование полимерных труб высокопрочными материалами на сегодняшний день является самым эффективным способом увеличения прочности и, следовательно, максимально допустимых значений рабочего давления и температуры в трубе при существенном снижении материалоемкости и стоимости труб [1–3].

Многослойная армированная труба состоит из (рис. 1):

- внутренний слой – герметизирующая полимерная камера, по которой транспортируется жидкая или газообразная среда под давлением;

- армирующий слой – каркас из высокопрочных материалов (стальные, синтетические, минеральные нити или ленты) нанесенных, чаще всего, в форме сетки на внутреннюю камеру методом обмотки или оплетки. Армирующий слой воспринимает на себя основную нагрузку, возникающую от действия внутреннего давления;

- наружный слой – полимерный слой, закрывающий армирующий каркас, защищая его от механических повреждений и обеспечивающий монолитность конструкции при адгезии к внутренней камере через ячейки сетчатого каркаса.

При проектировании многослойной армированной трубы необходимо решить две основные задачи: необходимо подобрать материалы каждого из слоев и рассчитать геометрию трубы и армирующего слоя, чтобы обеспечить работоспособность многослойной конструкции в течение срока эксплуатации трубы при заданных эксплуатационных параметрах.

Отсутствие обоснованных методов прочностного расчета и эксплуатационных харак-

теристик армированных труб приводит к тому, что используются методы, не учитывающие температурно-временные зависимости прочности. Примером может служить расчет рабочего давления на основе разрывного давления и произвольно назначенных коэффициентов запаса прочности.

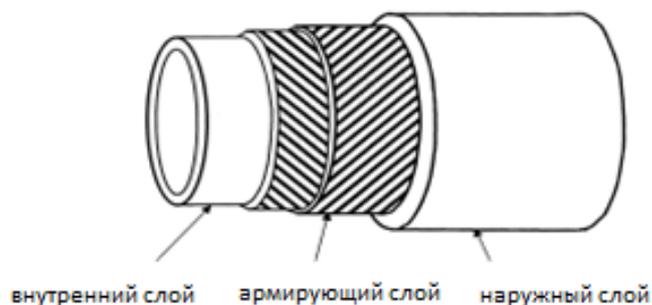


Рис. 1. Конструкция многослойной армированной трубы.

В настоящей работе предложен метод определения температурно-временной зависимости прочности армированных труб, основанный на общепринятых, предписанных международными стандартами для напорных полимерных труб принципах.

Для расчета рабочего давления однослойных полимерных труб используется известное уравнение (1) расчета давления для толстостенных сосудов [4]:

$$P = \frac{2 \cdot e}{(D_n - e)} \cdot [\sigma] \quad (1)$$

где P – внутреннее давление в трубе, D_n – наружный диаметр трубы, e – минимальная толщина стенки, $[\sigma]$ – допускаемое напряжение в материале.

В принятой для напорных полимерных труб системе стандартизации размеров формула (1) может быть преобразована с использованием, так называемого «стандартного соотношения размеров $SDR = D_H/e$ »:

$$P = \frac{2}{(SDR - e)} \cdot [\sigma], \quad (2)$$

где первый множитель правой части уравнения представляет собой чисто геометрические размеры трубы, второй – допускаемое напряжение, как прочностную характеристику материала, из которого она изготовлена.

Как известно, для полимерных материалов характерна температурно-временная зависимость прочности, как функция времени и температуры [5, 6], поэтому для определения допускаемого напряжения в стенке полимерной трубы необходимо иметь представления о ней. Определение длительной прочности и допускаемого напряжения для полимеров, применяемых в производстве труб, осуществляется по Международному стандарту ИСО 9080 «Трубы из термопластов. Определение длительной гидростатической прочности на образцах труб путем экстраполяции» [7]. В соответствии с этим стандартом проводятся длительные гидростатические испытания как минимум 90 образцов при трех различных температурах, длительностью не менее 9000 часов. Полученное уравнение длительной прочности в виде зависимости $\tau = f(T, \sigma)$ позволяет производить экстраполяцию величин прочности на 50 лет при температуре 20°C. Эта величина прочности носит название «Минимальное значение прочности» и обозначается как «MRS». Используя для различных трубопроводов (водопроводы, газопроводы) коэффициенты запаса прочности (C), получают допускаемое напряжение:

$$[\sigma] = \frac{MRS}{C}, \quad (3)$$

Необходимо особо подчеркнуть, что испытания проводятся на трубных образцах нагружаемых внутренним давлением. То есть не используется простой, менее дорогостоящий метод нагружения стандартных образцов (лопаток) одноосным растягивающим усилием с получением временной зависимости прочности полимера. Необходимость испытания трубных образцов вызвана дополнительным воздействием на полимер в процессе переработки, возможностью появления анизотропии свойств полимера и, самое главное, появлением остаточных напряжений в трубе, что в совокупности оказывает влияние на длительную прочность полимера.

Таким образом, рабочее давление однослойной трубы определяется двумя пара-

метрами: геометрией трубы и длительной прочностью материала, из которого она изготовлена.

При оценке длительной прочности многослойной армированной трубы, состоящей из различных материалов, с различными физико-механическими и прочностными свойствами, но имеющей в своем наличии жесткий армирующий каркас, можно применить тот же самый принцип, что и для однослойной трубы.

При транспортировке среды под давлением внутреннюю камеру рассматривают как цилиндрическую толстостенную трубу, прочно привулканизованную к армирующему каркасу и находящуюся в условиях трехмерного напряженного состояния. Поскольку деформации внутренней камеры, ограниченные каркасом, незначительны, к внутренней камере применимы закон Гука и уравнение Ляме, относящиеся к расчету напряжений в толстостенных трубах [8, 9]. Модуль внутренней камеры и армирующего каркаса отличаются на 2-3 порядка, поэтому практически всю основную нагрузку под действия внутреннего рабочего давления воспринимает на себя армирующий каркас. Таким образом, необходимо оценить длительную прочность материала, из которого он изготовлен, но работающего в армирующей системе.

Давление, которое выдержит армирующий каркас, определяется следующим уравнением [10, 11]:

$$P = \frac{2 \cdot n \cdot \sin \phi}{D \cdot L} \cdot R, \quad (4)$$

где ϕ – угол намотки элементов каркаса к оси трубы, n – общее количество элементов в двух слоях, уложенных во взаимно противоположных направлениях, D – диаметр намотки, мм, L – шаг намотки элемента, мм, R – нагрузка, которую должен выдерживать элемент при заданных режимах эксплуатации. В свою очередь шаг намотки определяется выражением (5):

$$L = \frac{\pi D}{\text{tg} \phi}, \quad (5)$$

Нагрузка, которую должен выдерживать элемент каркаса, равна произведению допускаемого напряжения $[\sigma]$ на площадь сечения элемента A :

$$P = [\sigma] \cdot A. \quad (6)$$

В случае, когда в качестве армирующего элемента используется нити, то площадь сечения рассчитывают следующим образом:

$$A = \frac{LD}{\rho} \cdot 10^{-3}, \quad (7)$$

где ρ – плотность нити, г/см³, LD – линейная плотность нити, текс (кг/1000м).

Подставив выражения 6 и 7 в выражение 4, получим:

$$P = \left[\frac{2 \cdot n \cdot \sin \phi}{D \cdot L} \cdot \frac{LD \cdot 10^{-3}}{\rho} \right] \times [\sigma_H] = Z \cdot [\sigma_H] \quad (8)$$

Из уравнения 8 видно, что давление, как и для однослойных труб, определяется двумя параметрами: геометрией армирующего каркаса (первый член произведения в правой части уравнения) и прочностью материала из которого изготовлен армирующий каркас (второй член произведения в правой части уравнения). В этом случае Z является геометрическим параметром трубы и армирующего каркаса, а $[\sigma_n]$ – допускаемым напряжением на нить. Полная аналогия с формулой 2.

Понятно, что в случае армированных труб необходимо определять температурно-временную зависимость прочности путем испытания труб, а не нитей, поскольку армирующая конструкция вносит гораздо больший вклад в прочность трубы, чем влияние переработки при производстве однослойной трубы, как и рекомендуется в международном стандарте ИСО/ТС 18226 и американским стандартом API 15S [12, 13]. Для органических полимерных волокон характерна ярко выраженная температурно-временная зависимость длительной прочности, поэтому для прогнозирования работоспособности труб, армированных органоволокнами, на

заданный срок и при различных температурах эксплуатации необходимо применять тот же подход, что и для оценки длительной прочности материалов, применяемых для однослойных труб. Т.е. сначала необходимо определить температурно-временную зависимость прочности волокна, работающего в армирующей системе по методике, аналогичной предписанной международными стандартами ИСО 9080 или ИСО/ТС 18226, а затем уже рассчитать геометрию армирующего каркаса.

В качестве примера рассмотрим трубы с диаметрами проходного сечения 51 и 113 мм, с внутренней камерой из сшитого полиэтилена РЕХ, толщиной 2.5 и 5.5 мм соответственно. Материал армирующего каркаса, нанесенного методом оплетки, нити Кевлар из полиарамидного волокна, наружного слоя – ПЭВП, толщиной 1.5 мм. Рабочее давление в трубе – 1 МПа, температура транспортируемой среды – 65°C и 95°C, срок эксплуатации 20 лет.

Убедимся в том, что армирующий каркас будет воспринимать основную нагрузку, для этого необходимо рассчитать давление на внутренней поверхности каркаса по уравнениям Ляме [8], при этом наружный покровной слой трубы можно не учитывать [9]. Модуль для РЕХ принят 200 МПа, для Кевлара – $70 \cdot 10^3$ МПа [14], коэффициент Пуассона 0.42 и 0.5 соответственно. Результаты расчета представлены в табл. 1:

Таблица 1. Расчет давления на внутренней поверхности армирующего каркаса

Диаметр сечения трубы, мм	Внутренний радиус камеры из РЕХ, мм	Наружный радиус камеры из РЕХ, мм	Давление на внутренней поверхности камеры из РЕХ, МПа	Давление на внутренней поверхности каркаса, МПа
51	25.5	28	1	0.93
113	56.5	62	1	0.93

Таким образом, при выбранных толщинах внутренней камеры из РЕХ 97% от внутреннего давления в трубе воспринимает на себя армирующий каркас из Кевлара.

Теперь необходимо рассчитать геометрию армирующего каркаса, чтобы напряжение в нитях под действием внутреннего давления не превышало допустимое значение напряжения. Поскольку для арамидных волокон характерна температурно-временная зависимость прочности [15], то на первом этапе проектирования в расчет можно принять минимальное значение прочности для температур 65°C и 95°C при 20 годах равными 1.018 ГПа и 0.774 ГПа соответственно [16].

Если принять количество нитей и угол армирования для двух труб одинаковым, то

тогда, с учетом (5), уравнение для расчета давления (8) упрощается:

$$P = \left[\frac{2 \cdot n \cdot \sin \phi \cdot \text{tg} \phi}{\pi D^2} \cdot \frac{LD \cdot 10^{-3}}{\rho} \right] \cdot [\sigma_H] = \left[\frac{2 \cdot n \cdot \sin \phi \cdot \text{tg} \phi}{1000 \cdot \pi \cdot \rho} \right] \cdot \left[\frac{LD}{D^2} \right] \cdot [\sigma_H] \Rightarrow P = [a] \cdot \left[\frac{LD}{D^2} \right] \cdot [\sigma_H] \quad (9)$$

Решая уравнения 9 относительно линейной плотности, определяем текс нитей Кевлара, которые необходимо использовать для оплетки внутренней камеры из РЕХ. Результаты расчета представлены в табл. 2:

Таблица 2. Расчет линейной плотности нитей оплетки

Диаметр сечения трубы, мм	Диаметр оплетки, D, мм	Кол-во нитей в оплетке, n, шт.	Угол оплетки нитями, φ	Плотность нити, ρ, г/см ³	[a]	Рабочее давление, P, МПа	Допускаемое напряжение на нить, [σ _n], ГПа		Линейная плотность нитей, LD, текс	
							65°C	95°C	65°C	95°C
							51	56	48	55
113	124	48	55	1.44	0.025	0.93			562	739

В номенклатуре продукции не всегда удается найти нужный текст нити, поэтому необходимо подбирать геометрию трубы и армирующего каркаса, чтобы избежать перерасхода по нити, но обеспечить выполнение условий по передаче гидростатического давления на армирующий каркас и по допускаемому напряжению на нить. После того, как труба рассчитана и наработаны образцы, можно приступать к оценке длительной прочности армированной многослойной трубы по ИСО 9080 [7]. После получения обобщенной температурно-временной зависимости прочности

для нити, работающей в армирующем каркасе многослойной конструкции, по уравнению (8) можно легко рассчитать оптимальную геометрию трубы и армирующего каркаса как для постоянных режимов эксплуатации, так и для переменных температур с использованием правила Майнера [17].

Для оценки снижения материалоемкости от армирования, рассмотрим однослойную трубу из РЕХ для тех же условий эксплуатации. По уравнению длительной прочности [18] определим минимальное значение прочности РЕХ и рассчитаем геометрию трубы (табл. 3):

Таблица 3. Расчет геометрии однослойной трубы из РЕХ

Срок эксплуатации		Минимальное значение прочности РЕХ, σ, МПа		Рабочее давление, P, МПа	Сечение трубы	Минимальная толщина стенки трубы, e _{min} , мм	
годы	часы	65°C	95°C			65°C	95°C
20	175200	5.71	4.13	1	51	4.9	7.0
		5.71	4.13		113	10.8	15.6

Теперь сравним расход по РЕХ в однослойной трубе и многослойной армированной на 1 метр трубы (табл. 4):

Таблица 4. Расход РЕХ на 1 м однослойной трубы и многослойной армированной

Сечение трубы	Плотность РЕХ, кг/м ³	Мин. толщина стенки однослойной трубы, e _{min} , мм		Мин. толщина стенки многослойной трубы, e _{min} , мм		Масса РЕХ в однослойной трубе, кг		Масса РЕХ в многослойной трубе, кг		Экономия при использовании армирующего слоя, %	
		65°C	95°C	65°C	95°C	65°C	95°C	65°C	95°C	65°C	95°C
		51	940	4.9	7.0	2.5		0.808	1.205	0.395	
113	10.8	15.6		5.5		3.968	5.917	1.925		51.5	67.5

Таким образом, армирование труб высокопрочными нитями Кевлар позволяет снизить материалоемкость по РЕХ более чем на 60%, а, несмотря на дороговизну Кевлара, эконо-

мический эффект от применения многослойных полимерных армированных труб будет высок, т.к. общая масса армирующего каркаса на метр трубы в несколько раз меньше чем РЕХ.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Luhrsens H. Reinforced thermoplastic pipes // 3R Int. Special Plastics Pipes. 2001. V. 40. P. 46–49.
2. Wolters M., Wessing W., Dalmolen B., Eckert R., Wuest J. Reinforced thermoplastic pipeline (RTP) systems for gas distribution / 23rd World Gas Conference. – Amsterdam, 2006. P. 15.
3. Dalmolen L.G.P., Kruyer Ir. M., Cloos P.J. Offshore applications of «Reinforced Thermoplastic Pipe» // PetroMin Pipeliner. 2009. Jan.-Mar. P. 14–18.
4. Трубы из термопластов для транспортирования жидких и газообразных сред. – ГОСТ ИСО 161, 2004. 8 с.
5. Регель В.Р., Слуцкер А.И., Томашевский Э.И. Кинетическая природа прочности твердых тел. – М: Наука, 1974. 560 с.
6. Бартнев Г.М. Прочность и механизм разрушения полимеров. – М.: Химия, 1984. 280 с.

7. Plastics piping and ducting systems – Determination of long-term hydrostatic strength of thermoplastics materials in pipe form by extrapolation. – ISO 9080, 2003. 32 p.
8. Дарков А.В., Шпиро Г.С. Сопроотивление материалов. – М.: Высшая школа, 1975. 654 с.
9. Лепетов В.А., Юрцев Л.Н. Расчеты и конструирование резинотехнических изделий и технологической оснастки. – М.: Истек, 2006. 418 с.
10. Горилловский М.И., Гвоздев И.В., Швабауэр В.В. К вопросу прочностного расчета армированных полимерных труб // Полимерные трубы. 2005. № 2. С. 22–25.
11. Wootton D.B. The application of textiles in rubber (Handbook). – Rapra Technology Ltd, 2001. 248 p.
12. Reinforced thermoplastic piping systems for gaseous fuels. – ISO/TS 18226, 2006. 46 p.
13. Qualification of spoolable reinforced plastic line pipe. – API 15S, 2006. – 38 p.
14. Иоффе А. Структура и механические свойства волокна KEVLAR фирмы Дюпон // Пластические массы. 2009. № 3. С. 11–17.
15. O’Hear N., van Leeuwen M., Arnhem Ed. Engineering with aramid fibers / Fachkolloquium InnoZug, Chemnitz University of Technology, Chemnitz, 2010. P. 127–137.
16. Fallatah G. M., Dobbs N., Gibson A.G. Long term creep and stress rupture of aramid fibre // Plastics, Rubber and Composites. 2007. V. 36. № 9. P. 403–412.
17. Plastics pipes for conveyance of fluids under pressure – Miner’s rule – Calculation method for cumulative damage. – EN. ISO 13760, 1998. 10 p.
18. Трубы напорные из термопластов и соединительные детали к ним для систем водоснабжения и отопления. Общие технические условия. – ГОСТ Р 52134-2003, 2004. 68 с.

ДЕЛО ВЕКОВОЙ ДАВНОСТИ ОБ УВОЛЬНЕНИИ ПРОФЕССОРОВ

Л.Г. Васичева, заместитель директора

Музей истории МИТХТ им. М.В. Ломоносова

e-mail: muzey@mitht.ru

Конец первого десятилетия XX века часто характеризуется как «годы столыпинской реакции». В это время царское правительство проводило жесткую политику во всех областях общественной жизни. Эти репрессии коснулись и высшей школы, вызвав протест профессоров и преподавателей. В Российском Государственном Историческом Архиве хранятся документы, связанные с этими событиями. Дело об увольнении профессоров начинается с телеграммы в Министерство Народного Просвещения (рис. 1). Апофеозом этого конфликта явилась коллективная отставка выдающихся ученых, преподававших в Московском Императорском Университете.

В Российском Государственном Историческом Архиве нами были найдены интереснейшие материалы, касающиеся обстоятельств этого вынужденного увольнения. Прекрасной иллюстрацией к этому служат прошения профессоров, написанные ими собственноручно, например, прошение профессора Н.Д. Зелинского (рис. 2).

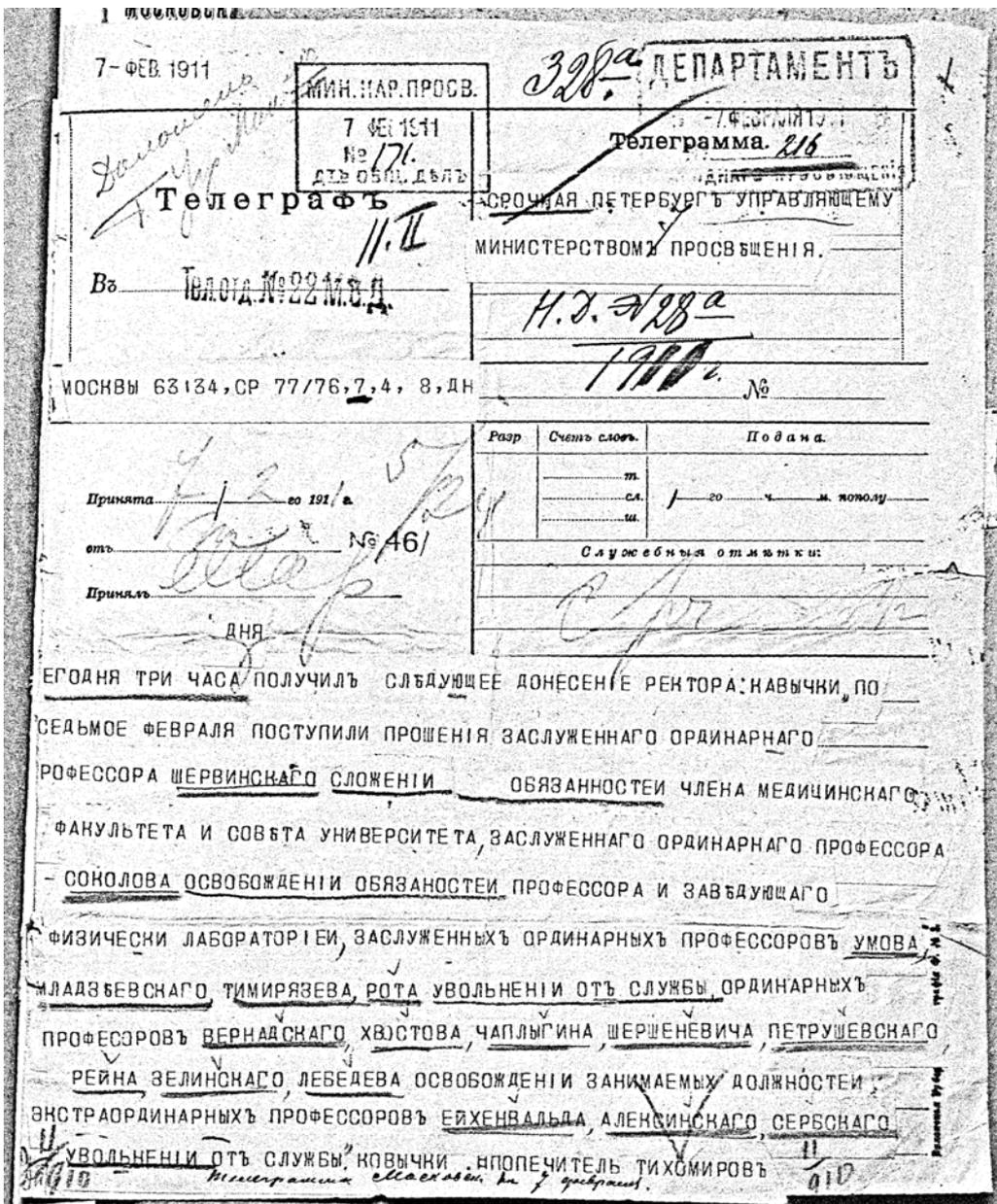


Рис. 1. Телеграмма в Министерство Народного Просвещения от Попечителя Московского округа Тихомирова (7 февраля 1911 г.).

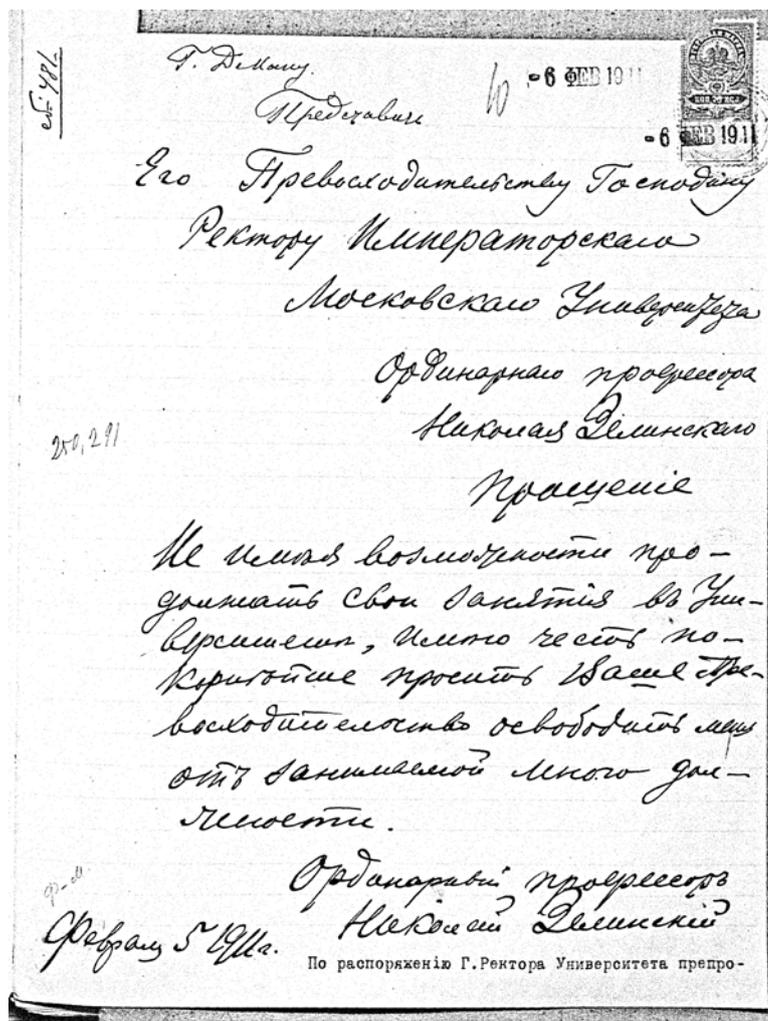


Рис. 2. Факсимиле прошения профессора Н.Д. Зелинского об отставке.

Особый интерес вызывает то, что большинство этих ученых стали затем профессорами и преподавателями Московских высших женских курсов (МВЖК). К этому времени высшие женские курсы имели среди образованного слоя общества высокую репутацию, и потому большая часть ушедших из Университета профессоров пополнила ряды преподавателей МВЖК: Вернадский, Чаплыгин, Рейн, Зелинский, Лебедев, Эйхенвальд, Сербский и др.

Весьма интересно было найти в архиве документы о реакции высших государственных чиновников на эту коллективную акцию. В секретной депеше Главноуправляющему Императорской Канцелярией (рис. 3) заместитель Министра Народного Просвещения писал: «Принимая во внимание, что подобный одновременный отказ означенных профессоров должен, в особенности в настоящее время, способствовать дальнейшему развитию беспорядков в высшей школе, и находя, что пребывание указанных лиц в должностях профессоров не может быть более терпимо без ущерба для академической деятельности упомянутого Университета, я признал необходимым немедленно уволить их, согласно прошениям».

К проектам статей об увольнении прилагались так называемые формулярные списки (рис. 4, 5). В них была представлена полная информация о происхождении, вероисповедании, образовании, семейном положении, прохождении службы, награждении орденами и т.п. увольняемых профессоров. Проведя анализ этих формулярных списков, нам стали известны некоторые интереснейшие факты. Оказывается, профессор Вернадский 25 октября 1905 г. был утвержден Директором Высших Женских Курсов в Москве, но от исполнения этой должности отказался, так как был избран помощником ректора Московского Университета. Поэтому было принято решение избрать директором МВЖК профессора Чаплыгина.

Стоит отметить, что университетской квартирой пользовался только Вернадский, а другие профессора жили на съемных квартирах, деньги на аренду получали вместе с жалованьем. Профессора Вернадский, Чаплыгин, Млодзиевский имели дворянское происхождение, в то время как Эйхенвальд был из семьи некласного художника, то есть не имевшего академического образования.

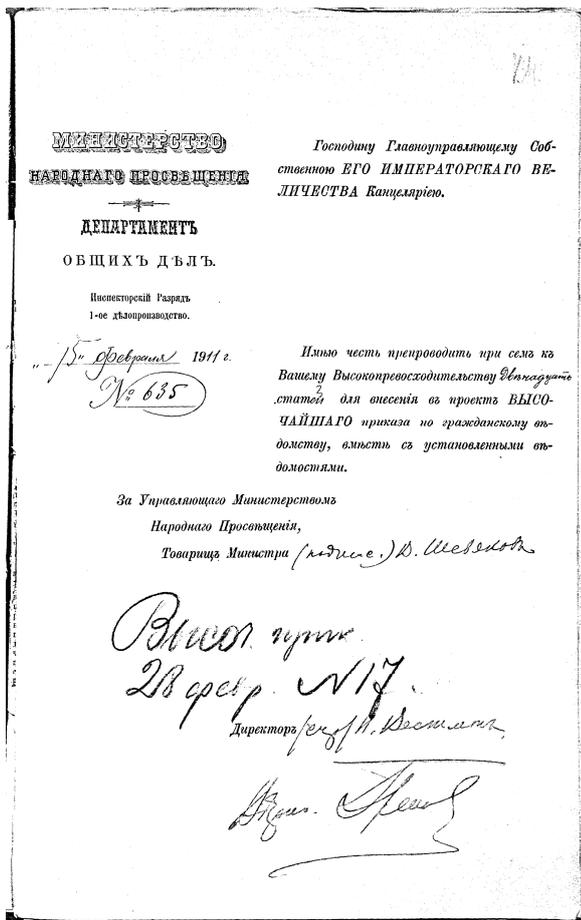


Рис. 3. Секретная депеша Главноуправляющему Императорской Канцелярией от заместителя Министра Народного Просвещения.

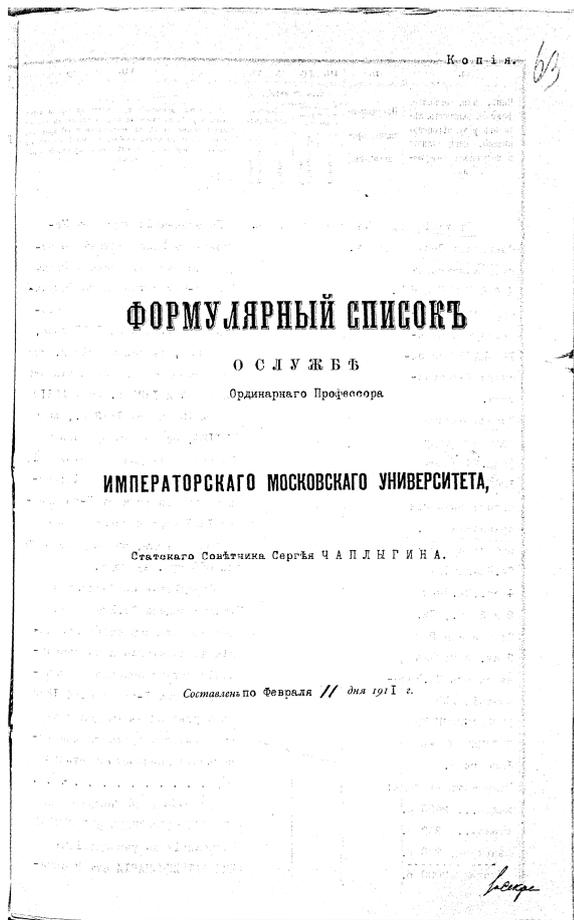


Рис. 4. Титульный лист формулярного списка С. Чаплыгина.

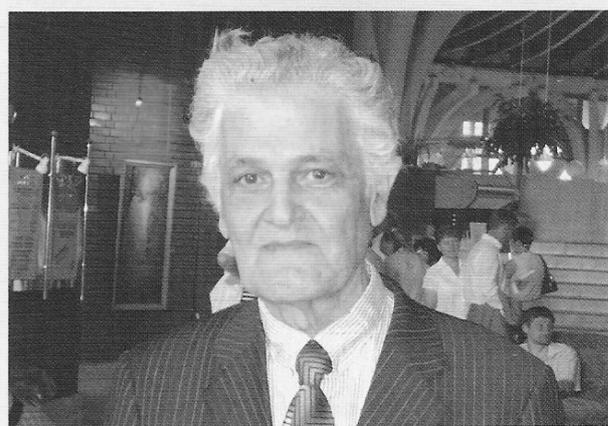
I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	IX.	X.	XI.	XII.	XIII.	XIV.
Чинъ, имя, отчество, фамилия, должность, званіе, родъ, върснобѣданіе, знаніе отличія и полученное содержаніе.	Имя какого званія происходить.	Есть ли иныя. У кого оно и урядовое.		У кого, если знаетъ.	Гдѣ получалъ воспитаніе и обучался ли попой курсу наукъ въ учебномъ заведеніи, когда поступилъ въ службу, каковыя званія, въ какихъ должностяхъ и гдѣ проходилъ службу; не было ли какихъ особахъ по службѣ и бытъ ли отлучекъ; не было ли особенно чѣмъ-либо награжденъ, кромѣ чина.	Мѣсяцы и года.	Была ли въ походѣхъ противъ немцевъ и въ самыхъ сраженіяхъ, и когда именно?	Получалъ ли награжденія или поощренія, съ ограниченіемъ въ прокуратурѣ по службѣ, когда и за что именно; по службѣмъ прилежанію или въ исключительномъ порядкѣ; не было ли оставленъ на похоронѣ по преступленіямъ, заслуживающъ за собой такіе ограниченія; когда, каковыя судова и за что именно?	Была ли въ отпускахъ, когда и насколько именно; вѣдана ли на фронтѣ, и если проходила, то когда именно являлся, и была ли при этомъ процедура признана уваженною?	Была ли въ отлучкахъ, когда и насколько именно; вѣдана ли на фронтѣ, и если проходила, то когда именно являлся, и была ли при этомъ процедура признана уваженною?	Была ли въ отлучкахъ, когда и насколько именно; вѣдана ли на фронтѣ, и если проходила, то когда именно являлся, и была ли при этомъ процедура признана уваженною?	Холостъ или женатъ, на комъ, имѣетъ ли дѣтей, кого именно; годъ, мѣсяць и число заключенъ въ бракѣ, а также рожденіе жено и дѣтей; гдѣ дѣти живутъ и каковы они и жена върснобѣдана.	
Г. Министромъ Народнаго Просвѣщенія утверждень въ долж-													
ности директора Московскихъ Высшихъ Женскихъ Курсовъ, согласно избранію, съ Предложеномъ г. Управляющаго Московскимъ Учебнымъ Округомъ отъ 23 января 1906 года, за № 1491, <u>увольдъ</u> , согласно прошенію, отъ должности преподавателя ИМПЕРАТОРСКАГО Московскаго Техническаго Училища, съ оставленіемъ на службѣ въ Университетѣ съ													

Рис. 5. Фрагмент формулярного списка С. Чаплыгина.

Анализ найденных в архиве формулярных списков позволил не только уточнить некоторые факты и даты в истории МВЖК, но и узнать весьма любопытные факты из личной жизни профессоров, сыгравших значительную роль в становлении МВЖК как одного из ведущих вузов России.

ЛИТЕРАТУРА: РГИА. Ф. 740, оп. 7, д. 445.

Доктору технических наук, профессору Агаянцу Ивану Михайловичу – 75 лет



11 июля 2012 года исполнилось 75 лет профессору кафедры Химии и технологии переработки эластомеров МИТХТ им. М.В. Ломоносова, доктору технических наук, член-корреспонденту РАЕН Ивану Михайловичу Агаянцу.

Жизненный путь И.М. Агаянца как ученого, специалиста в области моделирования химико-технологических процессов переработки эластомеров связан с Московским государственным университетом тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова, где Иван Михайлович получил высшее образование, окончил аспирантуру, прошел все ступени – от ассистента до профессора. Им создано

уникальное направление научной и учебно-методической работы – История резиновой промышленности. В течение многих лет И.М. Агаянец представляет на международных конференциях и в периодической печати исторические материалы, в которых основные этапы резиновой промышленности неразрывно связаны с судьбами ведущих ученых и специалистов отрасли.

И.М. Агаянец – автор более 200 работ, в том числе семи монографий, 29 учебно-методических пособий. При его непосредственном участии выполнен ряд важнейших научно-исследовательских работ по Постановлениям Министерства нефтехимической и нефтеперерабатывающей промышленности и других директивных органов.

Но, прежде всего, Иван Михайлович – эталон педагога, который обладает не только уникальными профессиональными качествами, но и уважением к студентам, стремлением помочь им в трудной ситуации, умением вовлечь их в процесс обучения и выполнения научно-исследовательской работы. Использование нетрадиционных методов преподавания, например, деловых игр, делает его занятия не только полезными, но и интересными. Владея в совершенстве ораторским искусством, в сочетании с интеллигентностью и огромной эрудицией, он никогда не оставляет аудиторию равнодушной. Неслучайно И.М. Агаянец в 1980-е годы был признан лучшим лектором высшей школы Москвы и удостоен звания «Соросовский учитель».

Иван Михайлович Агаянец награжден медалью «Ветеран труда», нагрудным знаком «Высшая школа СССР», «Почетный работник высшего профессионального образования», ему присвоено звание с вручением нагрудного знака «Почетный химик Министерства промышленности и технологий Российской Федерации»; он награжден двумя юбилейными медалями, является лауреатом ВВЦ.

И.М. Агаянец постоянно в центре общественной жизни университета, много лет он являлся членом приемной комиссии. Большой вклад И.М. Агаянец внес в создание Музея МИТХТ им. М.В. Ломоносова. В настоящее время является членом редколлегии Издательства нашего университета и журнала «Вестник МИТХТ».

Коллектив университета и редакция журнала поздравляет Ивана Михайловича Агаянца с юбилеем и желает крепкого здоровья и дальнейших творческих успехов в благородном деле воспитания нового поколения резинщиков!

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 прогнозно-аналитические статьи по актуальным вопросам химической науки, в том числе по следующим разделам:

- Теоретические основы химической технологии
- Химия и технология органических веществ
- Химия и технология лекарственных препаратов и биологически активных соединений
- Синтез и переработка полимеров и композитов на их основе
- Химия и технология неорганических материалов
- Математические методы и информационные технологии в химии и химической технологии
- 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.