

Министерство  
образования и науки  
Российской Федерации

**Вестник  
МИТХТ**

2/2012

апрель

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. РАМН В.И. Швец  
доц. В.Д. Юловская

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

## СОДЕРЖАНИЕ

### ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

*Шевельков А.В.* Неорганический синтез: новые направления  
и новые возможности 3

*Аликберова Л.Ю., Альбов Д.В., Кибальников П.С., Федорова Г.А.,  
Кравченко В.В., Рукк Н.С.* О продуктах взаимодействия хлорида  
и бромида гольмия с карбамидом 15

### ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

*Гордиенко М.Г., Войновский А.А., Меньшиутина Н.В.* Исследование  
двухстадийной инкапсуляции липофильных функциональных  
компонентов 21

*Носов Г.А., Сорокина В.И., Терехова Ю.О.* Особенности расчета  
двухкорпусной вакуум-выпарной кристаллизации 26

*Раева В.М., Себякин А.Ю.* Исследование экстрактивной  
ректификации бинарных гетерогенных смесей 31

*Таран Ю.А., Пынькова Т.И., Таран А.Л.* Теория и практика определения  
скоростей зарождения и роста микрокапель в трехкомпонентных  
жидких смесях при ограниченной растворимости компонентов 38

*Цыканова М.А., Бутенко Л.Н., Базрова О.А.* Синтез эвристических  
приемов для концептуального проектирования химических реакторов  
емкостного типа с неподвижным слоем катализатора 43

### ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

*Иванов С.В., Антонюк П.С., Луцковская В.А., Кравченко В.В.,  
Воробьев С.И., Торховский В.Н.* О возможности увеличения глубины  
отбора вакуумных дистиллатов при перегонке нефти за счет  
предварительной механоактивации 48

*Рыжова О.Г., Григорьев А.А., Стороженко П.А., Поливанов А.Н.,  
Жукова С.В., Шулятьева Т.И., Тимофеев И.А., Бозачев Е.А.* 51

Предкерамические мономеры для получения нитрида и карбонитрида  
кремния методами химического осаждения из газовой фазы

### ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ПРЕПАРАТОВ И БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

*Белозерцева Е.А., Финкельштейн Е.И., Еремин С.В., Швец В.И.*  
Новый подход к ВЭЖХ-анализу жидких витаминсодержащих  
лекарственных форм 58

*Дьякова М.Г., Скларевская Н.М., Дешева Е.А., Кравченко В.В.,  
Шевлякова Н.В., Новикова Н.Д., Тверской В.А.* Химическая  
модификация полимеров 4-винилбензилхлорида и фунгицидные 65

свойства образующихся гидроксилсодержащих производных  
*Кириллова Ю.Г., Рякин А.В., Прохоров Д.И., Льянов М.А., Есипова О.В.,  
Еремин С.В., Звонкова Е.Н.* Разработка непрямого метода 70

определения энантиомерной чистоты мономеров хиральных  
полиамидных миметиков нуклеиновых кислот (ПАНКМ)

### СИНТЕЗ И ПЕРЕРАБОТКА ПОЛИМЕРОВ И КОМПОЗИТОВ НА ИХ ОСНОВЕ

*Ковалева Л.А., Овсянников Н.Я., Эстрин Р.И., Корнев А.Е.*  
Взаимосвязь предельного напряжения сдвига в модельных дисперсиях  
технического углерода с показателями резиновых смесей и резин 75

*Полянская Е.С., Суриков П.В., Кандырин Л.Б.* Реологические свойства  
эпоксидного олигомера, наполненного стеклянными микрошариками 80

*Симонов-Емельянов И.Д., Трофимов А.Н., Копытин В.С.,  
Комаров В.М., Симакова Г.А.* Влияние молекулярной массы  
на адсорбцию и строение граничных слоев эпоксидных олигомеров 84

на жидкой и твердой границах раздела фаз  
*Ситникова Д.В., Фролова О.А., Буканов А.М.* Влияние технологических  
добавок на свойства резин на основе тройного этилен-пропиленового  
каучука 88

*Шестаков А.М., Левачев С.М., Грицкова И.А., Каданцева А.И.* Синтез  
полистирольных суспензий с положительным  $\zeta$ -потенциалом частиц  
в присутствии поверхностно-активных веществ различной природы 92

### СТРАНИЦЫ ИСТОРИИ

*Васичева Л.Г.* Второе рождение высших женских курсов в Москве.  
К 175-летию со дня рождения основателя МВЖК профессора В.И. Герье 96

**ЮБИЛЕЙ** 98

**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  
20.04.2012 г. Формат 60x90/8.  
Бумага офсетная.  
Гарнитура Times.  
Печать офсетная.  
Уч. изд. листов 4,4.  
Заказ №204.  
Тираж 500 экз.

Отпечатано с оригинал-макета  
в «ГЕЛИОПРИНТ»

119602, Москва, ул. акад. Анохина, 38, к. 1

## CONTENTS

**CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF INORGANIC MATERIALS**

- Shevelkov A.V.* Inorganic synthesis: new tendencies and new potentials 3  
*Alikberova L.Yu., Albov D.V., Kibalnikov P.S., Fyodorova G.A., Kravchenko V.V., Rukk N.S.* About products of interaction of holmium chloride and bromide with carbamide 15

**THEORETICAL BASES OF CHEMICAL TECHNOLOGY**

- Gordienko M.G., Voynovskiy A.A., Menshutina N.V.* Investigation of two-stage encapsulation of lipophilic functional components 21  
*Nosov G.A., Sorokina V.I., Terekhova Yu.O.* Features of calculation of two-case vacuum-evaporating crystallization 26  
*Raeva V.M., Sebyakin A.Yu.* Research on extractive distillation of binary heterogeneous mixtures 31  
*Taran Yu.A., Pynkova T.I., Taran A.L.* Theory and practice of determining the rates of nucleation and droplets growth in three-component liquid mixtures with limited solubility of components 38  
*Tsykanova M.A., Butenko L.N., Bazrova O.A.* Synthesis of heuristic techniques for conceptual designing of capacitive type chemical reactors with stationary catalyst layer 43

**CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF ORGANIC SUBSTANCES**

- Ivanov S.V., Antonyuk P.S., Lutskovskaya V.A., Kravchenko V.V., Vorobyov S.I., Torkhovskiy V.N.* About the possibility of increasing the amount of vacuum gasoil from oil distillation by preliminary mechanical activation of oil 48  
*Ryzhova O.G., Grigoryev A.A., Storozhenko P.A., Polivanov A.N., Zhukova S.V., Shulyatyeva T.I., Timofeev I.A., Bogachev E.A.* Preceramic monomers for silicon carbonitride and nitride production by means of chemical vapor deposition 51

**CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF MEDICINAL COMPOUNDS AND BIOLOGICALLY ACTIVE SUBSTANCES**

- Belozertseva E.A., Finkelshtein E.I., Eremin S.V., Shvets V. I.* A new approach to the HPLC analysis of liquid vitamin-containing medicinal forms 58  
*Dyakova M.G., Sklyarevskaya N.M., Deshevaya E.A., Kravchenko V.V., Shevlyakova N.V., Novikova N.D., Tverskoy V.A.* Chemical modification of 4-vinylbenzylchloride polymers and antimicrobial properties of produced polymers containing hydroxyl groups 65  
*Kirillova Yu.G., Ryakin A.V., Prokhorov D.I., Lyanov M.A., Esipova O.V., Eremin S.V., Zvonkova E.N.* Elaboration of indirect method (test) for determination of enantiomeric purity of chiral PANAM (polyamide nucleic acids mimetics) monomers 70

**SYNTHESIS AND PROCESSING OF POLYMERIC COMPOSITES**

- Kovaleva L.A., Ovsyannikov N.Ya., Estrin R.I., Kornev A.E.* Interrelation of the critical shear stress in model dispersions of carbon black with parameters of rubber mixtures and rubbers 75  
*Polyanskaya E.S., Surikov P.V., Kandyrin L.B.* Rheology of epoxy oligomer filled glass microspheres 80  
*Simonov-Emeljanov I.D., Trofimov A.N., Kopytin V.S., Komarov V.M., Simakova G.A.* Effect of molecular mass on adsorption of epoxy oligomers on water-toluene solution and dispersed filler interfaces 84  
*Sitnikova D.V., Frolova O.A., Bukanov A.M.* Effect of processing additives on the properties of resins based on ternary ethylene-propylene rubber 88  
*Shestakov A.M., Levachev S.M., Gritskova I.A., Kadantseva A.I.* Synthesis of polystyrene suspensions with positive  $\zeta$ -potential of particles in the presence of surfactants of various nature 92

**HISTORY**

- Vasicheva L.G.* The rebirth of the women's higher courses in Moscow. On the occasion of the 175<sup>th</sup> anniversary of the birth of the founder of the courses Professor V.I. Guerrier 96

**ANNIVERSARY**

98

## НЕОРГАНИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ: НОВЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ И НОВЫЕ ВОЗМОЖНОСТИ

А.В. Шевельков, заведующий лабораторией

Направленного неорганического синтеза

кафедра Неорганической химии, Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова

e-mail: shev@inorg.chem.msu.ru

**В** настоящей работе дан краткий обзор некоторых перспективных методов синтеза, успешно применяемых в последние годы в неорганической химии. Основное внимание уделено искровому плазменному спеканию, синтезу в металлическом флюсе, синтезу наночастиц и кластеров в ионных жидкостях. Также кратко обсуждаются некоторые другие подходы к неорганическому синтезу, применение которых перспективно в ближайшем будущем.

*This paper briefly reviews some perspective methods of synthesis successfully used in recent years in inorganic chemistry. Emphasis is placed on spark plasma sintering, synthesis in flux metal and synthesis of nanoparticles and clusters in ionic liquids. Besides, the paper briefly discusses some other approaches to inorganic synthesis, the use of which is perspective in the near future.*

**Ключевые слова:** неорганический синтез, искровое плазменное спекание, расплав, наночастицы, ионные жидкости.

**Key words:** inorganic synthesis, spark plasma sintering, melt, nanoparticles, ionic liquids.

Синтетические подходы в неорганической химии различны для двух областей – координационной химии и химии твердого тела. Так сложилась история развития неорганической химии, которая в начале XX века отделила координационную химию от химии элементов, а последнюю со временем превратила преимущественно в то, что мы сегодня называем химией твердого тела. Долгие годы химия твердого тела оперировала практически единственным методом синтеза, который в англоязычной литературе получил название «shake'n'bake», что удивительно точно отражает процедуру: совместное измельчение компонентов с последующим отжигом при повышенной температуре. С небольшими вариациями, включающими вакуумирование, использование инертной атмосферы или повышенного давления, этот метод главенствовал на протяжении без малого целого века. Параллельно ему в координационной химии безраздельно царил растворный метод, несмотря на то, что различные ответвления, такие, как синтез в инертной атмосфере и неполярном растворителе, делали его весьма продуктивным. Некоторое разнообразие в синтетические процедуры вносили методы выращивания кристаллов.

Новые направления, возникшие одно за другим в конце XX века, связаны с развитием методов, позволяющих синтезировать вещества специфических классов. К таковым относятся соединения с чрезвычайно высокой окислительной или восстановительной активностью и, в целом, имеющие по ряду причин очень низкую термическую и химическую стойкость. Кроме того, существуют соединения, синтез которых трудно осуществить, поскольку их точный состав невозможно заранее предсказать. Это обусловлено отсутствием разработанных путей определения взаимосвязи между составом и структурой, что, в свою очередь, происходит из-за

неразвитости подходов к описанию химической связи в таких соединениях. К ним относятся многие интерметаллические соединения, пожалуй, за исключением тех, которые описываются в рамках модели Цинтля.

В настоящей работе дан краткий обзор некоторых перспективных методов синтеза, успешно применяемых в последние годы в неорганической химии. Основное внимание уделено искровому плазменному спеканию, синтезу в металлическом флюсе, синтезу наночастиц и кластеров в ионных жидкостях. Кратко обсуждаются также некоторые иные подходы к неорганическому синтезу, применение которых перспективно в ближайшем будущем.

### 1. Искровое плазменное спекание

В последние годы широкое применение находит новый синтетический метод – искровое плазменное спекание (ИПС, от английского термина spark plasma sintering – SPS). Он основан на одновременном приложении к реакционной смеси давления и импульсов постоянного электрического тока (рис. 1). При этом рабочая камера, как правило, заполнена инертным газом – аргоном или гелием, а диапазон допустимых значений температуры и давления определяется только совокупностью природы материала камеры и реагирующих веществ. Обычно графитовые пресс-формы используют, когда требуются высокие температуры, до 1300 К, тогда как карбид вольфрама или нержавеющей сталь при более низких температурах имеют преимущество, поскольку выдерживают очень высокие давления.

В основе метода ИПС лежит образование искровой плазмы между частицами при прохождении импульса тока высокой энергии, в результате чего возникает мгновенный локальный разогрев, приводящий к быстрому взаимодейст-

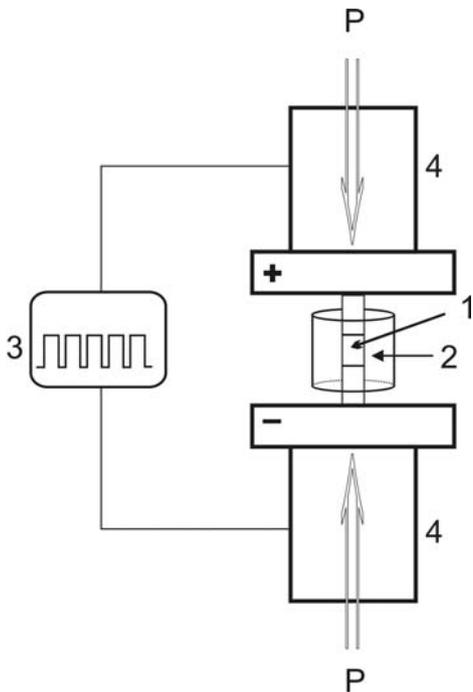


Рис. 1. Схема установки ИПС.  
1 – образец; 2 – контейнер; 3 – источник импульсов постоянного тока; 4 – пресс.

вию частиц в точках контакта с образованием перемычек между отдельными зернами. Метод позволяет проводить синтез соединений при значительно меньших температурах и за гораздо меньшее время по сравнению со стандартным твердотельным синтезом или синтезом при приложении давления [1]. Он позволяет также контролировать пористость веществ и получать компактные образцы соединений, обычное прессование которых практически неосуществимо. Наконец, с помощью этого метода возможно получение новых химических соединений, имеющих невысокую термическую устойчивость.

Механизм ИПС достоверно неизвестен. Существуют даже сомнения относительно возникновения мгновенной плазмы между частицами, в частности, в работах, проведенных группой Мукреджи [2], существование плазмы не наблюдалось ни атомной эмиссионной спектроскопией, ни в сверхбыстрых измерениях электрического напряжения. Тем не менее, метод ИПС успешно применяется не только для получения образцов, но и для исследования кинетики диффузии в твердых телах [3].

Метод ИПС часто используют для резкого уменьшения времени отжига, в частности, во избежание агломерации частиц. В литературе описаны примеры пятисоткратного сокращения времени синтеза в результате применения ИПС для получения материалов электрода для литий-ионных батарей [4]. Установлено, что в диапазоне температур 300 – 500°C и давлений 6 – 30 МПа образование  $\text{Li}_2\text{CoPO}_4\text{F}$  происходит максимум за 9 мин, причем размер частиц не превышает 20 мкм, а электрохимические харак-

теристики несколько превосходят достигаемые для керамических образцов, полученных стандартным твердотельным синтезом. Аналогично, химические и механические свойства  $\text{MoSi}_2$ , полученного при 1300°C и 30 МПа в течение 10 мин, не отличаются от свойств образцов, приготовленных путем плавления (2030°C) и последующего длительного отжига в вакуумированных ампулах [5].

ИПС широко применяют при получении термоэлектрических материалов. Термоэлектрическая эффективность вещества прямо пропорциональна его электропроводности, которая в реальном материале зачастую уменьшается из-за сопротивления межзеренных границ. Метод ИПС позволяет получать компактные образцы термоэлектрических материалов, лишённые таких недостатков. Обычно этот метод используется при получении оксидных термоэлектрических материалов, среди которых наибольший интерес вызывают различные сложные оксиды кобальта со слоистой структурой. Допированный иттрием оксид  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ , полученный методом ИПС, демонстрирует величину термоэлектрической добротности  $ZT=0.22$  при 930 К, что на 10% выше, чем для образца, полученного керамическим синтезом [6]. Термоэлектрические материалы, для получения которых применяют метод ИПС, не ограничиваются оксидами. Необходимо отметить, что в большинстве случаев ИПС применяют для компактирования заранее синтезированных образцов. Например, смешанный халькогенид индия  $\text{In}_4(\text{Se}_{1-x}\text{Te}_x)_3$  синтезировали путем закаливания расплава с последующим низкотемпературным отжигом. Затем перетертые поликристаллические порошки компактировали при 400°C и 40 МПа в течение 10 мин, что позволило получить керамику, демонстрирующую 93% от теоретической плотности [7]. В схожей манере термоэлектрические клатраты в системе Si–P–Te синтезировали по стандартной ампульной методике, а затем компактировали для проведения термоэлектрических измерений в диапазоне температур от 300 до 850°C. В данном случае применение ИПС дополнительно обосновывалось невозможностью компактирования образцов другими методами, включая горячее прессование в атмосфере инертного газа [8]. Наиболее значительное увеличение  $ZT$  в результате применения ИПС описано для  $\text{MnSi}_{1.75}$  [9]. Показано, что полученные при 900°C в течение 4 мин образцы имеют высокую плотность – до 96% от теоретической – и состоят из частиц размером от 2 до 5 мкм. Они характеризуются одновременным увеличением электропроводности и снижением теплопроводности по сравнению с  $\text{MnSi}_{1.75}$ , полученным твердофазным синтезом. В результате наблюдается двукратное увеличение добротности до

ZT=0.62 по сравнению со стандартным образцом того же химического состава [9].

Необычное применение метода ИПС описано в работе Омори [10], в которой предложен низкотемпературный метод получения гидроксипатита из гидрофосфата и гидроксида кальция. Показано, что при приложении давления в 600 МПа реакция образования гидроксипатита начинается при 300°C, тогда как при 600°C процесс протекает полностью за 10 мин. Установлено, что понижение давления требует повышения температуры для достижения 100%-ного выхода целевого продукта за то же время. Так, при давлении 20 МПа необходимо проводить процесс ИПС при 1150°C. Интересно, что наблюдается линейная зависимость между температурой и давлением. Размер частиц при фиксировании времени процесса не изменяется.

Зачастую метод ИПС комбинируют с другими синтетическими подходами. Например, допированный европием алюмосиликат бария  $BaAl_2Si_2O_8:Eu$  синтезировали с использованием самораспространяющегося горения для получения частиц диаметром порядка 400 нм с узким распределением по размеру, после чего с применением ИПС получали плотную керамику, пригодную для использования в качестве рабочего вещества триболоминесцентного сенсора [11]. В работе [12] авторы провели подробное исследование результатов применения ИПС к титанату бария, полученному разными способами – золь-гель, оксалатным, цитратным и метанольным. В результате им удалось разработать методику, позволяющую контролировать микроструктуру и пористость продукта. В частности, было показано, что ИПС-обработка образца, предварительно полученного оксалатным методом, позволяет получать керамику с размером зерна порядка одного нанометра.

Наиболее необычную комбинацию методов, основанных на использовании плазмы, применяли для получения поликристаллического гидрида гадолиния  $GdH_2$  [13]. На первой стадии металлический гадолиний индуктивно испаряли с охлаждаемого водой медного анода в камеру, наполненную смесью аргона и водорода. Полученный поликристаллический порошок затем собирали и компактировали с помощью ИПС. Анализ продукта показал, что он представляет собой фазово чистый  $GdH_2$  со средним размером частиц 35 нм.

Применение высоких температур и давления ограничены только возможностями аппаратуры, в частности, материалом пресс-формы. Например, для получения нанокристаллических частиц нитридокарбида бора аморфный прекурсор –  $BC_2N$  – подвергали ИПС в диапазоне температур 1200–1900°C и давлении 30 МПа, и получали однофазный нанокристаллический образец с диаметром частиц не более 50 нм.

Выявлено, что дальнейшее повышение температуры приводит к разложению тройного соединения с образованием гексагонального VN в качестве одного из продуктов [14].

В последние годы метод ИПС стали применять для синтеза композитных материалов. Например, в работе [15] описано получение композитного материала, состоящего из углеродных нанотрубок и оксида алюминия. Для их получения требуется взаимодействие мелкодисперсных компонентов в условиях ИПС при 1600°C и 50 МПа в течение 5 мин. Проведенные затем исследования продукта показали, что углеродные нанотрубки препятствуют агломерации частиц оксида алюминия, и механическая прочность композита становится на 5% выше, чем чистого оксида алюминия, обработанного в тех же условиях. Кроме того, электропроводность композита оказывается на 4 порядка выше электропроводности исходного оксида. Любопытный пример использования ИПС для получения композита относится к системе, состоящей из наночастиц  $CoFe_2O_4$  и  $Fe_3O_4$  в мольном соотношении 1:1 [16]. Свойства этого композита зависят от температуры синтеза. При переходе от 200 к 900°C наблюдается изменение характера взаимодействия между жестким магнетиком – оксидом железа и мягким магнетиком – ферритом кобальта, которое происходит на границе раздела частиц. При сохранении фазового состава нанокompозита при температурах выше 500°C сопряжение становится достаточно сильным для того, чтобы проявляемая при низких температурах двухступенчатая петля гистерезиса выродилась в одноступенчатую. Изменение магнитных свойств ферритного нанокompозита, являющееся следствием применения ИПС для получения плотных образцов, по всей видимости, проявляется в уширении линий ферромагнитного резонанса за счет равномерного пространственного направления оси анизотропии, что обнаружено для феррита Ni/Zn [17]. Нанокompозиты могут быть не только компактированы, но и синтезированы методом ИПС. В частности, для получения композита TiN/TiB<sub>2</sub> с разным соотношением компонентов использовали сложный метод, включающий разложение дигидрида титана в присутствии нитрида бора и (при необходимости) дополнительного количества бора. В результате протекания реакции при 900°C и 60–80 МПа получали двухфазный композит, плотность которого достигала 97% от теоретического значения, а размер частиц находился в диапазоне 150–500 нм [18].

Очевидно, что применение ИПС в неорганическом синтезе имеет великолепные перспективы. Научившись изначально предсказывать диапазон температуры и давления, можно будет применять ИПС не только в качестве препара-

тивного метода, но и инструмента для поиска новых неорганических соединений. Целесообразно выделить две основные области. Первая – это синтез соединений, которые разлагаются при более низкой температуре, чем температура активации исходных компонентов в обычном высокотемпературном синтезе. Вторая – создание условий, препятствующих удалению летучих компонентов с одновременным обеспечением легкой диффузии в твердом теле. ИПС представляет собой уникальную методику, пригодную для достижения таких условий.

## 2. Синтез в расплаве металла

В прежние времена расплавы металлов использовали только для выращивания кристаллов. Так называемый метод выращивания «из раствора в высокотемпературной жидкости», также известный как «из раствора в расплаве», широко применяли для многих полупроводниковых соединений еще в 60–70-е годы XX века [19]. В качестве реакционной среды служили расплавы Zn, Cd, Ga, In и Sn. Выбор металлов был обусловлен низкими температурами плавления и относительно невысокой реакционной способностью, что обеспечивало главное условие процесса – отсутствие взаимодействия с материалом контейнера и растворенным веществом. Метод выгодно отличался низкой температурой проведения процесса, следовательно, простотой аппаратного оформления и возможностью контролировать его протекание с термодинамических позиций. Такие преимущества привели к развитию синтетических методов, основанных на расплавах металлов.

В литературе сформулированы базовые положения, которыми следует руководствоваться при выборе металла в качестве реакционной среды [20]: их четыре, и основное условие по-прежнему ограничивает этот выбор температурой плавления металла, которая должна быть достаточно низка, чтобы позволить применять обычную аппаратуру для проведения синтеза. Кроме того, важно, чтобы разница между температурами плавления и кипения была значительной, позволяющей работать с выбранным металлом в большом диапазоне температур. Другие положения касаются простоты отделения затвердевшего расплава от продуктов реакции и собственной низкой реакционной способности по отношению к компонентам реакционной смеси. Последнее условие зачастую умышленно отбрасывается, и в литературе стало складываться деление металлических расплавов на инертные и реакционные, причем один и тот же металл может проявлять обе функции в зависимости от условий [21]. Так, металлическое олово широко применяется для получения фосфидов и боридов переходных металлов, где оно не

взаимодействует с компонентами реакционной смеси, являясь инертным растворителем [22, 23]. В то же время олово проявляет себя реакционным расплавом в процессе получения интерметаллида  $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Sn}_{30}$ . Для проведения такой реакции используется смесь бария, галлия и олова с содержанием последнего в 4 раза больше, требуемого стехиометрией продукта. По окончании реакции затвердевшее олово удаляется растворением в 12%-ном водном растворе  $\text{HCl}$ , поскольку продукт инертен по отношению к соляной кислоте [24].

Олово можно смело назвать самым популярным металлическим флюсом, находящим широкое применение в качестве и реакционного, и инертного расплава. Помимо синтеза упомянутых фосфидов, олово служит для получения разнообразных боридов и силицидов в тех случаях, когда снижение температуры синтеза является наиважнейшей технической задачей. Так получают силициды  $\text{Mn}_5\text{Si}_3$  и  $\text{V}_5\text{Si}_3$ , температура плавления которых превышает  $2000^\circ\text{C}$  [25]. Несмотря на то, что реакция в металлических флюсах контролируется термодинамическими параметрами, в расплаве олова направленно получают термодинамически нестабильные фазы, существование которых определяется кинетическими факторами. Среди них, например,  $\text{YbB}_{25}$  – фаза, отсутствующая на бинарной диаграмме системы  $\text{Y}-\text{B}$  [26]. В последнее время появились сообщения об использовании расплава олова для синтеза сверхпроводников так называемого ферроарсенидного семейства. С использованием оловянного флюса синтезировали и выращивали крупные монокристаллы  $\text{LiFeAs}$  [27]. Многие богатые оловом станиды переходных металлов также получают в расплаве этого металла. Варьируя условия – температуру синтеза и соотношение компонентов в системе  $\text{Ir}-\text{Sn}$ , получали интерметаллиды  $\text{Ir}_3\text{Sn}_7$  и  $\text{IrSn}_4$ , причем выбор условий связан со знанием диаграммы состояния бинарной системы  $\text{Ir}-\text{Sn}$  [28, 29].

Ближайший аналог олова – свинец – находит гораздо меньшее применение в качестве металлического расплава, однако, именно свинец знаменит тем, что из него удалось перекристаллизовать красный фосфор с получением упорядоченной модификации, известной как фосфор Гитторфа, или фиолетовый фосфор [30]. Растворимость фосфора в жидком свинце используется для получения бинарных и тройных фосфидов, некоторые из которых, например,  $\text{Au}_2\text{PbP}_2$  [31], содержат свинец, связанный с фосфором, несмотря на отсутствие бинарных фаз в системе  $\text{Pb}-\text{P}$ .

Галлий и индий преимущественно используются в качестве реакционных расплавов. Эти металлы существуют в жидком состоянии на протяжении почти  $1000$  градусов, изменяя свою

реакционную способность с температурой, что позволяет широко варьировать условия работы с ними. Другая особенность этих металлов заключается в том, что они образуют фосфиды, арсениды и антимониды, отличающиеся высокой химической и термической устойчивостью, поэтому применение Ga и In в синтезе различных пниктидов ограничено тройными соединениями, содержащими металл и один из перечисленных пниктогенов. В литературе описана методика получения соединений  $Va_2In_5P_5$  и  $Va_2In_5As_5$  взаимодействием металлического бария с фосфором или мышьяком в расплаве индия, взятого в 15-ти кратном избытке по отношению к стехиометрическому составу [32]. Аналогичный подход применяли для синтеза сложных антимонидов состава  $A_7Ga_2Sb_6$  ( $A = Ca, Sr, Eu$ ) с дефектной структурой  $Th_3P_4$  в расплаве галлия (29°C) и индия (157°C) позволяют применять горячее центрифугирование как удобный и эффективный метод удаления избытка растворителя. Заметим, что указанные металлы при небольшом нагревании растворяют значительные количества кремния и германия, что делает их расплавы привлекательными для синтеза сложных силицидов и германидов, таких, как, например,  $ErNiGe_2$  [34].

Известно гораздо меньше примеров использования висмута в качестве металлического флюса. С одной стороны, висмут отличается от других непереходных металлов высокой плотностью и вязкостью расплава, кроме того, в твердом состоянии он инертен по отношению к большинству кислот, поэтому удалять его предлагают смесью концентрированной уксусной кислоты и 30%-ного раствора пероксида водорода [20]. Вероятно, это накладывает особые условия на химическую стойкость продуктов синтеза в висмутовом расплаве. С другой стороны, специфические преимущества висмута заключаются в том, что он не образует бинарных соединений с непереходными металлами и некоторыми неметаллами, включая бор, фосфор и мышьяк, что позволяет направленно использовать его в качестве инертного расплава. Таким способом синтезировали, например,  $La_4Rh_8P_9$  [35]. Все же висмут способен входить в состав соединений, замещая большие катионы, такие, как  $Ln^{3+}$ . В литературе описан синтез тройных арсенидов с использованием расплава висмута, который предположительно должен был быть инертным, тем не менее, некоторая часть висмута приняла участие в реакции с образованием соединения состава  $La_{0.968}Bi_{0.032}Co_{1.92}As_2$  [36]. Интересно, что в кристаллической структуре этого соединения проявляется так называемая стереохимическая активность неподеленной электронной пары катиона  $Bi^{3+}$ , приводящая к тому, что висмут и лантан

чередуются, занимая близкие, но неодинаковые позиции (рис. 2).

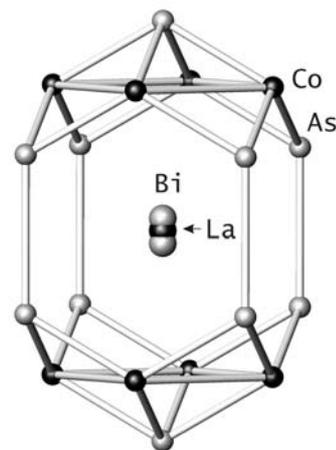


Рис. 2. Фрагмент кристаллической структуры  $La_{0.968}Bi_{0.032}Co_{1.92}As_2$  (по данным работы [36]).

Несмотря на то, что ближайший аналог висмута – сурьма не может быть отнесен к металлам, отметим применение сурьмяного расплава для синтеза сложных антимонидов общего состава  $LnFeSb_3$  [37].

Из непереходных металлов наибольшей химической активностью и наивысшей температурой плавления (667°C) характеризуется алюминий. Однако и этот металл находит применение в качестве металлического расплава для синтеза различных соединений, в первую очередь, интерметаллидов. Алюминий практически всегда выступает в качестве реакционного расплава. С его помощью синтезируют сложные вещества, состоящие из элементов, имеющих высокие температуры плавления и не самую высокую реакционную способность. Использование алюминия, являющегося составным компонентом целевого продукта, позволяет отказаться от чрезмерно высоких температур синтеза. Так, соединения  $LnAuAl_4Ge_2$  ( $Ln = Ce, Yb$ , кроме  $Pm$  и  $Ho$ ) получены в виде однофазных образцов ступенчатым отжигом в избытке алюминия в диапазоне температур 650–1000°C с последующим удалением избытка затвердевшего растворителя 5 М раствором NaOH [38]. Подобная методика также используется для получения кристаллов, что продемонстрировано на примере интерметаллических клатратов в системе  $Va-Al-Si$ , где использование избытка алюминия позволило выделить кристаллы массой до 60 мг [39]. В качестве редкого примера использования алюминия в качестве инертного флюса можно упомянуть синтез гексаборида лантана. В литературе описано получение кристаллов  $LaB_6$  в расплаве алюминия при 150°C [40]. Необходимость поддерживать столь высокие температуры в присутствии агрессивного расплава является препятствием на пути

широкого применения алюминия в качестве инертного флюса.

В последние несколько лет стали появляться сведения об использовании расплавов щелочных и щелочноземельных металлов для синтеза различных тугоплавких нитридов, карбидов и силицидов. Так,  $\text{MoSi}_2$  получали взаимодействием стехиометрических количеств кремния и молибдена в избытке расплавленного натрия в интервале температур 773–1173 К. Показано, что в диапазоне 873–923 К селективно получается  $\alpha$ - $\text{MoSi}_2$ , тогда как выше 973 К образуется чистая  $\beta$ -модификация [41]. Высокая реакционная способность натрия требует использования инертных материалов контейнера. Как правило, исходные вещества загружают в тигель из прокаленного нитрида бора, который затем заваривают в контейнеры из нержавеющей стали. Данные условия позволяют модифицировать методику таким образом, что становится возможным применение давления в сотни МПа. С использованием высокого давления и расплава натрия синтезировали кубическую модификацию нитрида галлия, тогда как в отсутствие давления продуктом взаимодействия оказывалась гексагональная форма GaN [42]. Аналогичным образом в качестве реакционной среды используют расплав лития. Например, соединения  $\text{LiRh}_2\text{Si}$  и  $\text{LiRh}_2\text{Ge}$ , относящиеся к структурному типу  $\text{FeCu}_2\text{Al}$ , синтезировали с использованием избытка лития по следующей методике: родий, кремний или германий и избыток лития помещали в ампулу из ниобия, которую запаивали в кварцевую ампулу под вакуумом. Смесь быстро нагревали до 1000°C, выдерживали при этой температуре несколько минут, затем охлаждали, после чего избыток лития удаляли в вакууме при 575°C [43]. Следует подчеркнуть, что значительная разница между температурами плавления и кипения лития, а также его низкая летучесть делают этот металл привлекательным материалом для создания металлического флюса, особенно в тех случаях, когда литий служит реакционным расплавом.

Если требуется низкая температура проведения реакции в металлическом расплаве, но возникают ограничения, связанные с реакционной способностью среды, предлагается применять низкотемпературные эвтектики. Наиболее часто применяемая эвтектическая смесь состоит из олова и цинка в мольном соотношении 85:15. Такая смесь плавится при 198°C. Эвтектика Sn/Zn является недорогим коммерческим препаратом, обычно применяемым в качестве припоя для содержащих алюминий сплавов, поэтому ее использование ограничивается только выбором реагирующих компонентов. Свойства эвтектики Sn/Zn в качестве реакционного металлического флюса подробно исследовали на примере ее взаимодействия с кобальтом. В частности,

установлено, что в зависимости от температуры реакции можно получать упорядоченную или разупорядоченную формы интерметаллического соединения  $\text{Co}_{7+x}\text{Zn}_{3-x}\text{Sn}_8$  ( $-0.2 < x < 0.2$ ) в виде хорошо ограненных кристаллов [44]. Известны и другие биметаллические флюсы, в том числе, содержащие щелочные и щелочноземельные металлы в качестве одного из компонентов [45]. Интересным примером использования Ca/Li флюса служит получение содержащего анионы  $\text{H}^-$  и  $\text{C}_3^{4-}$  соединения состава  $\text{Ca}_2\text{LiC}_3\text{N}$ , исходя из гидрида кальция и графитовой сажи [46].

Разнообразие применяемых биметаллических флюсов постоянно увеличивается. В последние два года появились сообщения о проведении синтезов в эвтектическом расплаве La/Ni. Сами металлы тугоплавки, диаграмма состояния La–Ni содержит 8 промежуточных фаз с высокими температурами плавления, однако в мольном соотношении La:Ni = 67:33 равновесная смесь плавится при 517°C. Эта смесь и служит биметаллическим флюсом для получения различных интерметаллидов, сложных боридов и силицидов [47].

Стоит отметить, что расплавы металлов за последние два десятилетия превратились из среды для выращивания кристаллов в реакционную систему для проведения синтеза соединений любой сложности. Одним из важнейших преимуществ такой системы является большой выбор металлов и их сплавов для проведения реакций в условиях, когда применение относительно низких температур и/или повышенного давления предотвращает распад искоемых соединений. Применение металлических флюсов открывает и новые возможности в препаративной химии: проведение так называемого поискового синтеза новых соединений на основе использования реакционных металлических расплавов, в особенности тех соединений, устойчивость которых может определяться кинетическими факторами.

### 3. Синтез неорганических соединений в ионных жидкостях

Среди растворителей выделяют особый класс, который называют ионными жидкостями (ИЖ). Ионные жидкости – это соединения жидкие при обычных условиях или плавящиеся при температуре до 100°C и имеющие пренебрежимо малое давление пара над жидкой фазой [48]. Во многих случаях они служат прекрасной альтернативой летучим органическим растворителям. Как правило, эти соединения термически и химически стабильны, не горючи и имеют высокую полярность. Наконец, ионные жидкости относят к соединениям, оказывающим минимальное воздействие на окружающую среду.

Несмотря на то, что нет строгого разграничения понятий «ионная жидкость» и «солевой

расплав», к ионным жидкостям относят только те соединения, которые содержат в своем составе органическую компоненту. В самых известных и широко применяемых ионных жидкостях в качестве катиона выступают производные имидазолия (рис. 3), а в качестве анионов служат многие неорганические производные, такие, как  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{PF}_6^-$ ,  $\text{BF}_4^-$  и  $\text{CF}_3\text{COO}^-$  [49]. Интересно отметить, что в качестве анионов могут также выступать производные d-металлов и лантанидов [50]. Природа ионной жидкости играет важную роль в определении типа взаимодействий, для которых та или иная жидкость может найти применение. Варьирование природы и катиона, и аниона ионной жидкости позволяет получать различные рутениевые комплексы, используемые в качестве красителей в солнечных элементах [51].

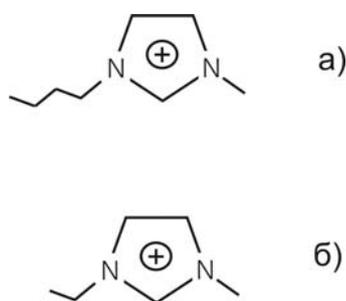


Рис. 3. Структура катионов ионных жидкостей:  
а) бутилметилимидазолий (bmim),  
б) этилметилимидазолий (emim).

Основанные на катионах имидазолия ионные жидкости используют как растворители, препятствующие нуклеации частиц синтезируемых материалов с целью формирования наноструктурированных продуктов. Использование  $[\text{Bmim}](\text{BF}_4)$  в качестве растворителя позволило получать наночастицы  $\text{NaYF}_4$ , допированного  $\text{Yb}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$  или  $\text{Tm}^{3+}$ . В данном процессе имидазолиевый катион служит покрывающим агентом, анион служит источником фтора, выделяемого в результате протекания частичного гидролиза, следовательно, ионная жидкость служит одновременно темплатом, растворителем и реагентом. Важно отметить, что полученные таким способом наночастицы демонстрируют сильное люминесцентное преобразование [52].

Аналогичную ионную жидкость, но с гидроксильными анионами вместо тетрафтороборатных использовали для синтеза наночастиц  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ . В типичном эксперименте в ионную жидкость помещали тетрагидрат нитрата марганца(II) и расчетное количество 2 М NaOH, после чего по каплям добавляли пероксид водорода с последующим отделением выделяющегося осадка центрифугированием. Полученные наночастицы  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  имели очень узкое

распределение по размерам с максимумом при 45 нм [53].

Ионные жидкости позволяют не только получать наночастицы, но и управлять их формой. Так, электрохимическим осаждением из смеси растворов  $\text{SiCl}_4$  и  $\text{GeCl}_4$  в различных ионных жидкостях получены наностолбики  $\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x$ . Для них аспектное соотношение зависит от природы катиона ионной жидкости, выступающего в качестве темплата [54]. Более сложный случай управления формой наночастиц в ходе синтеза в ионной жидкости представлен на примере получения  $\text{CaCO}_3$ . В зависимости от pH раствора и длины органического радикала имидазолииевого катиона селективно получают частицы разной морфологии, включая разветвленные дендримеры [55].

Ионные жидкости широко используются для синтеза безкремневых аналогов цеолитов, включая алюмофосфатные, цинкфосфатные и борофосфатные аналоги, получение которых путем обычного высокотемпературного синтеза затруднено стеклованием [56]. Используя различное соотношение реагентов, разные анионы ионных жидкостей и дополнительные темплаты, можно регулировать топологию сеток получаемых цеолитных аналогов. Например, в зависимости от природы аниона –  $\text{Cl}^-$  или  $\text{F}^-$  – реакция ацетата цинка с фосфорной кислотой в ионной жидкости приводит к образованию двух разных типов цеолитных решеток – томпсонита и Na-J, причем размеры частиц также контролируются [57].

В последние годы ионные жидкости стали находить применение в неорганической химии для низкотемпературного синтеза кластерных соединений. Использование смеси  $[\text{Bmim}]\text{Cl}/\text{AlCl}_3$  для взаимодействия металлического олова с гексахлоридом вольфрама позволило получить новое соединение  $\text{Sn}(\text{SnCl})[\text{W}_3\text{Cl}_{13}]$ , в котором сочетаются кластерные анионы  $\text{W}_3\text{Cl}_{13}^{3-}$  и катионы  $\text{Sn}^{2+}$  и  $\text{SnCl}^+$  [58]. Смесь  $[\text{Bmim}]\text{Cl}/\text{AlCl}_3$  и ей подобные носят название низкотемпературные эвтектические ионные жидкости. Их использование для синтеза кластерных соединений непереходных элементов привело к образованию новых теллурсодержащих кластеров  $[\text{Mo}_2\text{Te}_{12}]_6$ ,  $\text{Te}_6[\text{WOCl}_4]_2$  и  $\text{Te}_4[\text{AlCl}_4]_2$ . Специфическими особенностями используемого метода является отсутствие внедрения органического катиона в целевой продукт, простота и доступность исходных реагентов, высокая активность сильной льюисовской кислоты ( $\text{AlCl}_3$ ) в условиях синтеза и высокая скорость протекания реакции (минуты или десятки минут) [59].

На примере известного соединения  $\text{Bi}_5(\text{AlCl}_4)_3$ , содержащего кластер  $\text{Bi}_5^{3+}$ , проведено сравнение реакции получения целевого продукта тремя методами: в ионной жидкости, в жидких

SO<sub>2</sub> или AsF<sub>3</sub> и высокотемпературным ампульным методом [60]. Показано, что высокотемпературный метод сложен в исполнении, длителен, а получающийся кристаллический продукт характеризуется высокой степенью разупорядоченности. Растворные методы позволяют проводить реакцию намного быстрее, однако применение жидких SO<sub>2</sub> и AsF<sub>3</sub> приводит к необходимости использовать низкие температуры и работать с весьма ядовитыми веществами. Достоинства синтеза в ионной жидкости становятся очевидны – метод прост в исполнении, относительно дешев, не требует применения ядовитых реагентов и приводит к образованию чистого и структурно упорядоченного кристаллического продукта [60]. В низкотемпературных эвтектических ионных жидкостях возможно проведение превращений кластерных соединений. Так, окисление Na<sub>4</sub>Ge<sub>9</sub>, растворенного в ионной жидкости, приводит к превращению аниона Ge<sub>9</sub><sup>4-</sup> в Ge<sup>0</sup> с образованием новой кристаллической модификации германия, имеющей структуру клатрата [61].

Особым классом кластерных соединений принято считать полиоксометаллаты, известные также как изополи- и гетерополиосоединения. Некоторые полиоксомолибдаты и полиоксвольфраматы могут быть получены с использованием ионных жидкостей, причем синтез всегда сопровождается катионным обменом, в результате чего в катионную подрешетку продукта встраиваются положительно заряженные частицы ионных жидкостей. Например, взаимодействие карбоната калия с триоксидом молибдена в ионной жидкости [Emim]Br приводит к образованию (Emim)<sub>3</sub>K(Mo<sub>8</sub>O<sub>26</sub>), в котором наряду с катионом K<sup>+</sup> присутствуют катионы этилметилмидазолия [62].

Анализ многочисленных вариантов применения ионных жидкостей в неорганическом синтезе не может уместиться в небольшой обзор, поэтому в качестве новых и перспективных направлений отмечены синтез наночастиц с заданной морфологией и размерами и синтез кластерных соединений.

#### 4. Перспективные направления в неорганическом синтезе

Такие синтетические методы, как синтез под высоким давлением, дуговая плавка, индукционный нагрев и синтез в контролируемом парциальном давлении летучего компонента стали почти рутинными. И все же возникают неожиданные ответвления этих подходов, которые заслуживают упоминания.

Развитие экспериментальных методов, связанное с созданием новой аппаратуры, открыло новые возможности в таком направлении, как синтез под сверхвысоким давлением. Уже установлено, что при приложении давления в

десятки ГПа многие химические элементы и простейшие бинарные соединения удивительным образом изменяют своё кристаллическое строение. При нагревании до 1500°C под давлением свыше 20 ГПа может быть получена модификация элементного бора, известная под названием γ-B<sub>28</sub>. Фаза остается стабильной до давления 89 ГПа и, что удивительно, может быть закалена с сохранением своей кристаллической структуры при комнатной температуре [63]. Необычное превращение под сверхвысоким давлением претерпевают щелочные металлы. Калий и рубидий при давлении соответственно 22 и 20 ГПа переходят в модификации, кристаллическое строение которых может быть описано на основе подхода «гость-хозяин». В кристаллической решетке 16 атомов щелочного металла образуют каркас, в пустотах которого располагаются изолированные атомы того же металла, что свидетельствует о частичной ионизации атомов щелочного металла в кристаллической структуре элемента [64]. Сверхвысокое давление приводит к увеличению координационного числа многих элементов в результате уплотнения структуры. В частности, при давлении 85 ГПа силикаты магния и железа общей формулы ASiO<sub>3</sub> адаптируются к структурному типу перовскита с координационным числом 6 для кремния и 12 – для железа и магния [65]. Такие превращения могут соответствовать процессам, происходящим в глубинах земной коры. Координационное число 6 не предел для кремния, этот элемент легко увеличивает свое координационное окружение при приложении высокого давления, доводя число ближайших соседей до 7 – 10 (рис. 4), демонстрируя зачастую различные координационные полиэдры в одном соединении [66].

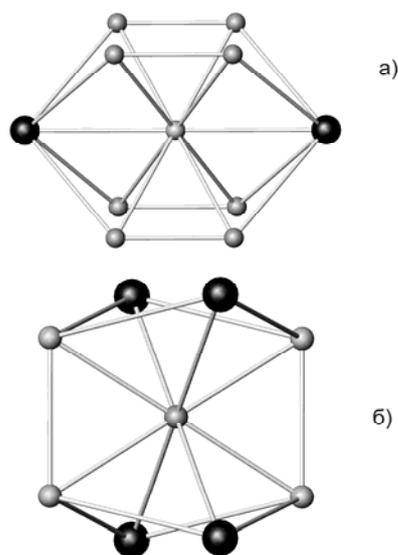


Рис. 4. Координация кремния в полисилицидах РЗЭ, полученных с приложением высокого давления: а) К.Ч. = 10 в GdSi<sub>5</sub>, б) К.Ч. = 8 в Ce<sub>2</sub>Si<sub>7</sub>. Серые сферы – кремний, черные сферы – РЗЭ.

Разумеется, приложение сверхвысокого давления способно драматически изменить свойства испытуемого соединения. Поэтому неудивительно, что объектом исследования становятся новые сверхпроводники так называемого ферроарсенидного семейства, в которых проявляются сложные структурные переходы, сопровождающиеся исчезновением или возникновением сверхпроводимости [67].

В последние годы наблюдается возрождение изопиестического метода, теперь применяемого в многокомпонентных системах для получения соединений, устойчивость которых ограничивается давлением пара или для синтеза фаз переменного состава. В качестве примера приведем синтез фосфида олова  $\text{Sn}_3\text{P}_4$ , имеющего необычайно сложную и разупорядоченную кристаллическую структуру [68]. Синтез этого соединения возможен только в случае контролируемого давления паров фосфора в системе. При давлении, меньше требуемого, образуется заметное количество побочного продукта –  $\text{Sn}_4\text{P}_3$ , тогда как превышение давления вызывает образование еще одного фосфида олова –  $\text{SnP}$  [69].

Иногда новые синтетические подходы возникают без применения сложного и дорогостоящего оборудования, но с привлечением новых идей. Разработанный оригинальный подход к получению неорганических нитратов требует использования всего лишь обычного эксикатора. Метод отличается простотой оформления. В реактор, которым служит обычный лабораторный вакуум-эксикатор, помещают исходные нитраты или их гидраты, растворенные в свежеприготовленной азотной кислоте, и добавляют оксид фосфора  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Затем систему вакуумируют и выдерживают в течение длительного времени до полного удаления жидкой фазы. В зависимости от температуры процесса, природы и соотношения исходных нитратов и относительного содержания фосфорного ангидрида можно получать продукты разного химического состава и кристаллического строения. В их числе – безводные нитраты переходных металлов и их комплексные производные, синтез которых в других условиях крайне сложен, а иногда и вовсе невозможен. К неожиданным продуктам можно отнести комплексы, в которых катионом выступают  $\text{NO}^+$  или  $\text{NO}_2^+$ , например,  $(\text{NO})[\text{Mn}(\text{NO}_3)_3]$ ,  $(\text{NO})_2[\text{Co}(\text{NO}_3)_4]$  и  $(\text{NO}_2)[\text{Zr}(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NO}_3)_3]$  [70, 71]. Процессы, протекающие в эксикаторе, сложны. Они включают испарение безводной кислоты, ее разложение, взаимодействие воды с азотным ангидридом, разложение азотного ангидрида и димеризацию образующегося диоксида азота и др. Как следствие, предсказание природы про-

дуктов синтеза не всегда возможно. В значительной степени успех синтеза зависит от искусства экспериментатора, что подтверждает уникальный результат – синтез моногидратов нитратов некоторых 3d – металлов в условиях, на первый взгляд, исключающих присутствие воды в реакционной смеси. Таким способом, например, синтезирован моногидрат нитрата меди(II), имеющий полимерное строение и необычные магнитные свойства [72].

В заключение отметим еще один метод синтеза, возможности которого пока нельзя точно оценить, поскольку известны лишь единичные примеры его успешного применения в неорганической практике. Речь идет о высокотемпературных окислительно-восстановительных реакциях. Одним из наиболее полно разработанных процессов такого типа является окисление силицидов щелочных и щелочно-земельных металлов газообразным хлороводородом с образованием фаз клатратного строения. Установлено, что взаимодействие  $\text{Ba}_4\text{Li}_2\text{Si}_6$  с  $\text{HCl}$  при 210 – 240°C и давлении 0.6–2.2 МПа приводит к частичному окислению кремния и получению фазы состава  $\text{Ba}_x\text{Si}_{46}$ , где  $6.18 \leq x \leq 6.62$ . Очевидно, что в указанных условиях кремний повышает формальную степень окисления от –0.6 до –0.13 – 0.15 [73]. Важно отметить, что образующиеся побочные продукты – хлориды лития и бария – легко отмываются водой, поскольку синтезируемый клатрат устойчив к действию  $\text{H}_2\text{O}$  при комнатной температуре. Интересная модификация такого синтеза с использованием бромид аммония для окисления  $\text{K}_4\text{Si}_4$  приводит к получению клатрата, содержащего молекулы водорода в клатратных полостях продукта, например,  $\text{K}_7(\text{H}_2)_3\text{Si}_{46}$  [74]. Видно, что наряду с окислением кремния, происходит восстановление водорода с образованием молекул  $\text{H}_2$ , часть которых захватывается пустотами клатратной структуры.

Новые, ещё более могущественные возможности неорганического синтеза, скорее всего, будут сопряжены с двумя факторами. Во-первых, потребуется новая и более точная аппаратура для осуществления контроля над условиями синтеза, которые включают не только температуру и количество реагирующих компонентов, но также давление, уровень влаги и другие параметры, всю совокупность которых, пожалуй, не всегда можно предусмотреть. Во-вторых, развитие представлений о природе химической связи в сложных неорганических веществах, таких, как интерметаллиды, позволит разработать новые подходы направленного синтеза специальных классов неорганических соединений.

## ЛИТЕРАТУРА:

1. Anselmi-Tamburini U., Kodera Y., Gasch M., Unuvar C., Munir Z.A., Ohyanagi M., Johnson S.M. Synthesis and characterization of dense ultra-high temperature thermal protection materials produced by field activation through spark plasma sintering (SPS): I. Hafnium diboride // *J. Mater. Sci.* 2006. V. 41. № 10. P. 3097–3104.
2. Hulbert D.M., Anders A., Andersson J., Hulbert D.M., Anders A., Andersson J., Lavernia E.J., Mukherjee A.K. A discussion on the absence of plasma in spark plasma sintering // *Scripta Mater.* 2009. V. 60. № 10. P. 835–838.
3. Monchoux J.-P., Dollé M., Rozier P., Galy J. Reaction kinetics during synthesis of  $\text{Cu}_x\text{V}_2\text{O}_5$  and  $\text{Ag}_y\text{V}_2\text{O}_5$  by spark plasma sintering // *Solid State Ionics.* 2011. V. 182. № 1. P. 24–31.
4. Dumont-Botto E., Bourbon C., Patoux S., Rozier P., Dolle M. Synthesis by spark plasma sintering: A new way to obtain electrode materials for lithium ion batteries // *J. Power Sources.* 2011. V. 196. № 4. P. 2274–2278.
5. Shimizu H., Yoshinaka H., Hirota K., Yamaguchi O. Fabrication and mechanical properties of monolithic  $\text{MoSi}_2$  by spark plasma sintering // *Mat. Res. Bull.* 2002. V. 37. № 9. P. 1557–1563.
6. Liu H.Q., Song Y., Zhang S.N., Zhao X.B., Wang F.P. Thermoelectric properties of  $\text{Ca}_{3-x}\text{YxCo}_4\text{O}_9+\Delta$  ceramics // *J. Phys. Chem. Solids.* 2009. V. 70. № 3-4. P. 600–603.
7. Huo D., Tang G., Fu C., Li L. Synthesis and transport properties of  $\text{In}_4(\text{Se}_{1-x}\text{Te}_x)_3$  // *J. Electr. Mater.* 2011. V. 40. № 5. P. 1202–1205.
8. Zaikina J.V., Shevelkov A.V., Kovnir K., Schwarz U., Grin Y., Mori T., Teschner D., Senyshyn A. Bulk and surface structure and high-temperature thermoelectric properties of inverse clathrate-III in the Si-P-Te system // *Chem. Eur. J.* 2010. V. 16. № 42. P. 12582–12589.
9. Luo W., Li H., Yan Y., Lin Z.1, Tang X., Zhang Q., Uher C. Rapid synthesis of high thermoelectric performance higher manganese silicide with in-situ formed nano-phase of  $\text{MnSi}$  // *Intermetallics.* 2011. V. 19. № 3. P. 404–408.
10. Omori M., Onoki T., Hashida T., Okubo A., Murakami Y. Low temperature synthesis of hydroxyapatite from  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  based on effect of the spark plasma system (SPS) // *Ceramics Int.* 2006. V. 32. № 6. P. 617–621.
11. Sinha K., Pearson B., Casolco S.R., Garay J.E., Graeve O.A. Synthesis and consolidation of  $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8:\text{Eu}$ : Development of an integrated process for luminescent smart ceramic materials // *J. Am. Ceram. Soc.* 2009. V. 92. № 11. P. 2504–2511.
12. Li B., Wang X., Cai M., Hao L., Li L. Densification of uniformly small-grained  $\text{BaTiO}_3$  using spark-plasma-sintering // *Mater. Chem. Phys.* 2003. V. 82. № 1. P. 173–180.
13. Zeng H., Zhang J., Kuang C. In-situ reaction synthesis of pure bulk gadolinium dihydride materials // *Intermetallics.* 2010. V. 18. № 3. P. 369–373.
14. Luo X., Zhang J., Guo X., Xu B., Wu Q., Hu Q., Liu Z. // *J. Mater. Sci.* 2006. V. 41. № 23. P. 8352.
15. Zamana A.C., Üstündag C.B., Celik A., Kara A., Kaya F., Kaya Cengiz. Carbon and spark plasma sintering (SPS) // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2010. V. 30. P. 3351–3356.
16. Fei C., Zhang Y., Yang Z. [et al.] // *J. Magn. Magn. Mater.* 2011. V. 323. P. 1811.
17. Valenzuela R., Beji Z., Herbst F., Ammar S. Ferromagnetic resonance behavior of spark plasma sintered Ni-Zn ferrite nanoparticles produced by a chemical route // *J. Appl. Phys.* 2011. V. 109. № 7. P. 329–332.
18. Khobta I., Petukhov O., Vasylykiv O., Sakka Y., Ragulya A. Synthesis and consolidation of TiN/TiB<sub>2</sub> ceramic composites via reactive spark plasma sintering // *J. Alloys Compd.* 2011. V. 509. № 5. P. 1601–1606.
19. Полупроводники  $\text{A}^2\text{B}^4\text{C}_2^5$  / под ред. Н.А. Горюновой и Ю.А. Валова. – М.: Советское радио, 1974. 374 с.
20. Kanatzidis M.G., Pöttgen R., Jeitschko W. The metal flux – A preparative tool for the exploration of intermetallic compounds // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2005. V. 44. P. 6996–7023.
21. Corbett J.D. Exploratory synthesis: The fascinating and diverse chemistry of polar intermetallic phases // *Inorg. Chem.* 2010. V. 49. P. 13–28.
22. Fokwa B.P.T., Misse P.R.N., Gilleßen M., Dronskowski R. Sn-flux synthesis, characterizations and bonding analyses of OsB and TiB<sub>2</sub> // *J. Alloys Compd.* 2010. V. 489. № 2. P. 339–342.
23. Paschke D., Wallinda J., Jeitschko W. The missing stacking variant 4-MnP<sub>4</sub>, realized for the solid solution  $\text{Cr}_{1-x}\text{Mn}_x\text{P}_4$  (x = 0.3–0.7) // *J. Solid State Chem.* 1996. V. 122. № 1. P. 206–213.
24. Avila M.A., Suekuni K., Umeo K., Fukuoka H., Yamanaka S., Takabatake T. Glasslike versus crystalline thermal conductivity in carrier-tuned  $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{X}_{30}$  clathrates (X = Ge, Sn) // *Phys Rev B.* 2006. V. 74. № 12. P. 125109–125117.
25. Okada S., Shishido T., Ishizawa Y., Ogawa M., Kudou K., Fukuda T., Lundstrom T. Crystal growth by molten metal flux method and properties of manganese silicides // *J. Alloys Compd.* 2001. V. 317-318. P. 315–319.

26. Zhang F.X., Xu F.F., Leithe-Jasper A., Mori T., Tanaka T., Sato A., Salamakha P., Bando Y. Incorporation of carbon atoms in rare earth boron-rich solids and formation of // *J. Alloys Compd.* 2002. V. 337. № 1-2. P. 120–127.
27. Inosov D.S., White J.S., Evtushinsky D.V., Morozov I.V., Cameron A., Stockert U., Zabolotnyy V.B., Kim T.K., Kordyuk A.A., Borisenko S.V., Forgan E.M., Klingeler R., Park J.T., Wurmehl S., Vasiliev A.N., Behr G., Dewhurst C.D., Hinkov V. Weak superconducting pairing and a single isotropic energy gap in stoichiometric LiFeAs // *Phys. Rev. Lett.* 2010. V. 104. № 18. P. 187001–187005.
28. Schlüter M., Häussermann U., Heying B., Pöttgen R. TiN-magnesium substitution in Ir<sub>3</sub>SN<sub>7</sub>-structure and chemical bonding in MgXIR<sub>3</sub>SN<sub>7</sub>-X (X = 0–1.67) // *J. Solid State Chem.* 2003. V. 173. № 2. P. 418–424.
29. Nordmark E.-L., Wallner O., Häussermann U. Polymorphism of IrSN<sub>4</sub> // *J. Solid State Chem.* 2002. V. 168. № 1. P. 34–40.
30. Thurn H., Krebs H. Über Struktur und Eigenschaften der Halbmetalle. XXII. Die Kristallstruktur des Hittorfschen Phosphors // *Acta Crystallogr.* 1969. B 25. P. 125–135.
31. Eschen M., Jeitschko W. Au<sub>2</sub>PbP<sub>2</sub>, Au<sub>2</sub>TlP<sub>2</sub>, and Au<sub>2</sub>HgP<sub>2</sub>: Ternary gold polyphosphides with lead, thallium, and mercury in the oxidation state zero // *J. Solid State Chem.* 2002. V. 165. № 2. P. 238–246.
32. Mathieu J., Achey R., Park J.-H., Purcell K.M., Tozer S.W., Latturmer S.E. Flux growth and electronic properties of Ba<sub>2</sub>In<sub>5</sub>Pn<sub>5</sub> (Pn = P, As): Zintl phases exhibiting metallic behavior // *Chem. Mater.* 2008. V. 20. P. 5675–5681.
33. Xia S-Q., Hullmann J., Bobev S. Gallium substitutions as a means to stabilize alkaline-earth and rare-earth metal pnictides with the cubic Th<sub>3</sub>P<sub>4</sub> type. Synthesis and structure of A<sub>7</sub>Ga<sub>2</sub>Sb<sub>6</sub> (A = Sr, Ba, Eu) // *J. Solid State Chem.* 2008. V. 181. P. 1909–1914.
34. Salvador J.R., Gour J.R., Bilc D., Mahanti S.D., Kanatzidis M.G. Stabilization of new forms of the intermetallic phases-RENiGe<sub>2</sub> (RE = Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu) in liquid indium // *Inorg. Chem.* 2004. V. 43. P. 1403–1410.
35. Pfannenschmidt U., Johrendt D., Behrends F., Eckert H., Eul M., Pöttgen R. P<sub>2</sub><sup>2-</sup> and P<sub>3</sub><sup>3-</sup> units in the [Rh<sub>8</sub>P<sub>9</sub>] – polyanion of La<sub>4</sub>Rh<sub>8</sub>P<sub>9</sub> // *Inorg. Chem.* 2011. V. 50. P. 3044–3051.
36. Thompson C.M., Kovnir K., Eveland S., Herring M.J., Shatruk M. Synthesis of ThCr<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>-type arsenides from Bi flux // *Chem. Commun.* 2011. V. 47. P. 5563–5565.
37. Phelan W.A., Nguyen G.V., Karki A.B., Young D.P., Chan J.Y. Synthesis, structure, magnetic and transport properties of LnFeSb<sub>3</sub> (Ln = Pr, Nd, Sm, Gd, and Tb)--tuning of anisotropic long-range magnetic order as a function of Ln. // *Dalton Trans.* 2010. V. 39. № 28. P. 6403–6409.
38. Wu X., Kanatzidis M.G. ReAuAl<sub>4</sub>Ge<sub>2</sub> and ReAuAl<sub>4</sub>(Au<sub>x</sub>Ge<sub>1-x</sub>)<sub>2</sub> (Re = rare earth element): quaternary intermetallics grown in liquid aluminum // *J. Solid State Chem.* 2005. V. 178. № 11. P. 3233–3242.
39. Condron C.L., Kauzlarich S.M., Ikeda T., Snyder G.J., Haarmann F., Jeglic P. Structure and high temperature properties of boron-doped Ba<sub>8</sub>Al<sub>14</sub>Si<sub>31</sub> clathrate I phases // *Inorg. Chem.* 2008. V. 47. P. 8204–8212.
40. Korsukova M.M., Lundström T., Gurin V.N., Tergenius L.-E. X-ray investigation of lanthanum hexaboride // *Z. Kristallogr.* 1984. V. 168. P. 299–306.
41. Yamada T., Yamane H. Low-temperature synthesis of α- and β-MoSi<sub>2</sub> powders using Na // *J. Alloys Compd.* 2011. V. 509. P. L23–L 25.
42. Kawamura F., Watanabe K., Takeda T., Taniguchi T. Synthesis of high-crystallinity cubic-GaN nanoparticles using the Na flux method – A proposed new usage for a belt-type high-pressure apparatus // *J. Crystal Growth.* 2011. 321. № 1. P. 100–105.
43. Bailey M.S., Li Q., Lobkovsky E.B., Hinks D. G., Mitchell J.F. The Heusler phases LiRh<sub>2</sub>Si and LiRh<sub>2</sub>Ge: Synthesis, structure and properties // *J. Solid State Chem.* 2008. V. 181. P. 30–36.
44. Reynolds P.C., Stojanovic M., Latturmer S.E. Flux growth of a new cobalt-zinc-tin ternary phase Co<sub>(7+x)</sub>Zn<sub>(3-x)</sub>Sn<sub>8</sub> and its relationship to CoSn // *J. Solid State Chem.* 2011. V. 184. P. 1875–1881.
45. Stojanovic M., Latturmer S.E. Europium substitution into intermetallic phases gGrown in Ca/Zn flux // *J. Solid State Chem.* 2009. V. 182. P. 2239–2245.
46. Lang D.A., Zaikina J.V., Lovingood. D.D., Gedris T.E., Latturmer S.E. A new complex carbide hydride phase grown in metal flux // *J. Am. Chem. Soc.* 2010. V. 132. № 49. P. 17523–17530.
47. Zaikina J.V., Jo Y.-J., Latturmer S.E. Ruthenium intermetallics grown from La-Ni flux: Synthesis, structure, and physical properties // *Inorg. Chem.* 2010. V. 49. № 6. P. 2773–2781.
48. Асланов Л.А., Захаров М.А., Абрамычева Н.Л. Ионные жидкости в ряду растворителей. – М.: Изд-во Московского университета, 2005. 272 с.
49. Morris R.E. Ionothermal synthesis – Ionic liquids as functional solvents in the preparation of crystalline materials // *Chem. Commun.* 2009. V. 45. № 21. P. 2990–2998.
50. Peuronen A., Lahtinen M., Valkonen J. The conformational polymorphism and weak interactions in solid state structures of ten new monomeric and dimeric substituted dibenzyl dimethylammonium chloridopalladate salts // *Cryst. Eng. Comm.* 2009. № 11. P. 2344–2357.

51. Gorlov M., Kloo L. Ionic liquid electrolytes for dye-sensitized solar cells // *Dalton Trans.* 2008. V. 37. P. 2655–2666.
52. Liu X., Zhao J., Sun Y., Song K., Yu Y., Du C., Kong X.G., Zhang H. Ionothermal synthesis of hexagonal-phase  $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$  upconversion nanophosphors // *Chem. Commun.* 2009. V. 43. P. 6628–6630.
53. Durmus Z., Kavas H., Baykal A., Toprak M.S. A green chemical route for the synthesis of  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  nanoparticles // *Cent. Eur. J. Chem.* 2009. V. 7. № 3. P. 555–559.
54. Al-Salman R., Endres F. Template-assisted electrodeposition of  $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$  nanowires with varying length and composition from two different ionic liquids // *J. Mater. Chem.* 2009. V. 19. P. 7228–7731.
55. Zhao Y., Chen Zh., Wang H., Wang J. // *Crystal Growth Design.* 2009. V. 9. P. 4984–4986.
56. Parnham E.R., Drylie E.A., Wheatley P.S., Slawin A.M.Z., Morris R.E. Ionothermal materials synthesis using unstable deep-eutectic solvents as template-delivery agents // *Angew. Chem.* 2006. V. 45. P. 4962–4966.
57. Liu L., Wragg D. S., Zhang H., Kong Y., Byrne P.J., Prior T.J., Warren J.E., Lin Z., Dong J., Morris R.E. Ionothermal synthesis, structure and characterization of three-dimensional zinc phosphates // *Dalton Trans.* 2009. V. 38. P. 6715–6718.
58. Ahmed E., Groh M., Ruck M. Room-temperature synthesis of the highly polar cluster compound  $\text{Sn}[\text{SnCl}][\text{W}_3\text{Cl}_{13}]$  // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2010. V. 2010. № 33. P. 5294–5297.
59. Ahmed E., Ahrens E., Heise M., Ruck M. A Facile route for the synthesis of polycationic tellurium cluster compounds: Synthesis in ionic liquid media and characterization by single-crystal X-ray crystallography and magnetic susceptibility // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2010. V. 636. P. 2602–2602.
60. Ahmed E., Köhler D., Ruck M. Room-temperature synthesis of bismuth clusters in ionic liquids and crystal growth of  $\text{Bi}_5(\text{AlCl}_4)_3$  // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2009. V. 635. P. 297–300.
61. Guloy A.M., Ramlau R., Tang Z., Schnelle W., Baitinger M., Grin Yu. A guest-free germanium clathrate // *Nature.* 2006. V. 443. P. 320–323.
62. Pakhomova A.S., Krivovichev S.V. Ionothermal synthesis and characterization of alkali metal polyoxometallates: Structural trends in the  $(\text{emim})_m[\text{A}_n(\text{Mo}_8\text{O}_{26})]$  ( $\text{emim} = 1\text{-ethyl-3-methylimidazolium}$ ;  $m = 2,3$ ;  $n = 1,2$ ;  $A = \text{K, Rb, Cs}$ ) group of compounds // *Inorg. Chem. Commun.* 2010. V. 13. P. 1463–1465.
63. Oganov A.R., Chen J., Gatti C., Ma Y.Z., Ma Y.M., Glass C.W., Liu Z., Yu T., Kurakevych O.O., Solozhenko V.L. Ionic high-pressure form of elemental boron // *Nature.* 2009. V. 457. P. 863–867.
64. McMahon M.I., Nelmes R.J., Schwarz U., Syassen K. Composite incommensurate K-III and a commensurate form: Study of a high-pressure phase of potassium // *Phys. Rev. B.* 2006. V. 74. № 14. P. 140102–140106.
65. Narygina O., Mattesini M., Kantor I., Pascarelli S., Wu X., Aquilanti G., McCammon C., Dubrovinsky L. High-pressure experimental and computational XANES studies of  $(\text{Mg,Fe})(\text{Si, Al})\text{O}_3$  perovskite and  $(\text{Mg,Fe})\text{O}$  ferropericline as in the Earth's lower mantle // *Phys. Rev. B.* 2009. V. 79. № 7. P. 174115–174125.
66. Wosylus A., Meier K., Prots Yu., Schnelle W., Rosner H., Schwarz U., Grin Yu. Unusual silicon connectivities in the binary compounds  $\text{GdSi}_5$ ,  $\text{CeSi}_5$ , and  $\text{Ce}_2\text{Si}_7$  // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2010. V. 49. P. 9002–9006.
67. Mittal R., Mishra S.K., Chaplot S.L., Ovsyannikov S.V., Greenberg E., Trots D.M., Dubrovinsky L., Su Y., Brueckel Th., Matsuishi S. Ambient- and low-temperature synchrotron X-ray diffraction study of  $\text{BaFe}_2\text{As}_2$  and  $\text{CaFe}_2\text{As}_2$  at high pressures up to 56 Gpa // *Phys. Rev. B.* 2011. V. 83. № 5. 054503.
68. Zaikina J.V., Kovnir K.A., Sobolev A.N., Presniakov I.A., Kytin V.G., Kulbachinskii V.A., Olenev A.V., Lebedev O.I., Van Tendeloo G., Dikarev E.V., Shevelkov A.V. Highly disordered crystal structure and thermoelectric properties of  $\text{Sn}_3\text{P}_4$  // *Chem. Mater.* 2008. V. 20. P. 2476–2483.
69. Ganesan R., Richter K.W., Schmetterer C., Effenberger H., Ipser H. Synthesis of single-phase  $\text{Sn}_3\text{P}_4$  by an isopiestic method // *Chem. Mater.* 2009. V. 21. P. 4108–4110.
70. Tikhomirov G., Morozov I., Znamenkov K., Kemnitz E., Troyanov S. New volatile nitronium nitratometalates:  $\text{NO}_2\text{Fe}(\text{NO}_3)_4$  and  $\text{NO}_2[\text{Zr}(\text{NO}_3)_5]$  synthesis and crystal structure // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2002. V. 628. S. 269–273.
71. Морозов И.В., Федорова А.А., Паламарчук Д.В., Троянов С.И. Синтез и кристаллическое строение нитратных комплексов  $\text{Zr}(\text{IV})$  // *Известия РАН. Сер. хим.* 2005. Т. 54. № 1. С. 92–97.
72. Волкова О.С., Морозов И.В., Лаптева Е.А., Шутов В.В., Васильев А.Н., Клингелер Р., Вюшнер В. Дальний магнитный порядок в моногидрате нитрата меди  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2\text{H}_2\text{O}$  // *Письма в ЖЭТФ.* 2009. Т. № 2. С. 98–102.
73. Liang Y., Böhme B., Reibold M., Schnelle W., Schwarz U., Baitinger M., Lichte H., Grin Yu. Synthesis of the clathrate-I phase  $\text{Ba}_{(8-x)}\text{Si}_{146}$  via redox reactions // *Inorg. Chem.* 2011. V. 50. № 10. P. 4523–4528.
74. Neiner D., Okamoto N.L., Yu P., Leonard S., Condrón C.L., Toney M.F., Ramasse Q.M., Browning N.D., Kauzlarich S.M. Synthesis and characterization of  $\text{K}_{8-x}(\text{H}_2)_y\text{Si}_{146}$  // *Inorg. Chem.* 2010. V. 49. № 3. P. 815–822.

## О ПРОДУКТАХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ХЛОРИДА И БРОМИДА ГОЛЬМИЯ С КАРБАМИДОМ

Л.Ю. Аликберова, профессор, \*Д.В. Альбов, младший научный сотрудник,  
П.С. Кибальников, студент, Г.А. Федорова, заведующий лабораторией,  
В.В. Кравченко, старший научный сотрудник, Н.С. Рукк, доцент

МИТХТ им. М.В. Ломоносова,

\*Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова

e-mail: alikberovalyu@mail.ru

**П**редставлены синтез и данные исследования новых комплексных соединений бромидов и хлоридов гольмия с карбамидом (Ur) состава  $[\text{Ho}(\text{Ur})_4(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Br}_3$  (I),  $[\text{Ho}(\text{Ur})_6(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Br}_3$  (II) и  $[\text{Ho}(\text{Ur})_4\text{Cl}_3]$  (III) методами ИК-спектроскопии и РСА. Координация Ur с металлом во всех случаях осуществляется через атомы кислорода. Координационные полиэдры атомов Ho в I и II – искаженные тетрагональные антипризмы (КЧ=8), бромид-ионы не координированы и находятся во внешней сфере. В кристаллах III наряду с четырьмя молекулами Ur атомом гольмия координированы три хлорид-иона, координационный полиэдр – пентагональная бипирамида (КЧ=7). Координация четырех молекул Ur в I-III не приводит к изменению их плоского строения, а пятая и шестая молекулы Ur подвергаются искажению. В структуре комплексов I-III реализуется большое число водородных связей.

The synthesis and data of the study of new complexes of samarium bromides with carbamide,  $[\text{Ho}(\text{Ur})_4(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Br}_3$  (I),  $[\text{Ho}(\text{Ur})_6(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Br}_3$  (II) and  $[\text{Ho}(\text{Ur})_4\text{Cl}_3]$  (III), by IR spectroscopy and X-ray diffraction analysis are presented. For these compounds, coordination with metal occurs through the oxygen atoms of the water and carbamide molecules. The coordination polyhedra for I and II are distorted tetragonal antiprisms. In III, we have found inner-sphere coordination of four carbamide molecules and three chloride ions (the coordination polyhedron is a pentagonal bipyramid). The coordination of four carbamide molecules in I-III does not change their planar structures, but in II two carbamide ligands are distorted. Many hydrogen bonds are observed in the structures of complexes I-III.

**Ключевые слова:** комплексные соединения, строение, карбамид, гольмий, хлорид, бромид.

**Key words:** complexes, structure, carbamide, holmium, chloride, bromide.

Систематическое изучение продуктов взаимодействия солей редкоземельных элементов с карбамидом  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$  (Ur) остается актуальной задачей исследователей, поскольку многие из получаемых комплексов обладают структурами клатратно-координационного типа [1], родственными супрамолекулярным соединениям, а сами комплексы могут служить прекурсорами для получения некоторых материалов новой техники. В частности, производные гольмия перспективны в технологии получения люминесцентных составов.

Исследования в указанной области начались сравнительно давно [1]. Методом растворимости установлено, что в равновесных условиях при 15 и 30°C образуются соединения  $\text{LnCl}_3 \cdot 4\text{Ur}$  и  $\text{LnCl}_3 \cdot 6\text{Ur}$  (Ln = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb и Y) [2–6]. Авторами работ [3, 5, 6] отмечено также существование инконгруэнтно растворимых более сложных комплексов состава  $\text{ErCl}_3 \cdot 2\text{Ur} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{TmCl}_3 \cdot 2\text{Ur} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $2\text{YCl}_3 \cdot \text{Ur} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Однако кристаллические структуры всех этих соединений не были изучены. Исключение составляют препаративно полученные карбамидные комплексы хлоридов лантана и эрбия, в которых обнаружено существование комплексных катионов  $[\text{La}(\text{Ur})_6\text{Cl}_2]^+$  [7] и  $[\text{Er}(\text{Ur})_6\text{Cl}]^{2+}$  [8] и некоординированных хлорид-ионов. Наше исследование методом РСА комплексных соединений хлорида иттрия с карбамидом состава  $[\text{Y}(\text{Ur})_4(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}_3$  и  $[\text{Y}(\text{Ur})_6(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_3$  [9] показало, что комплексные катионы включают в

качестве лигандов только карбамид и воду, а хлорид-ионы не координированы атомами иттрия и находятся во внешней сфере.

Нами синтезированы и изучены методом РСА также комплексные соединения бромидов состава  $[\text{Ln}(\text{Ur})_4(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Br}_3$  (Ln = La, Er, Lu и Y) и  $[\text{Ln}(\text{Ur})_6(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Br}_3$  (Ln = La, Er и Lu) [8, 10]. Установлено, что в этих соединениях координация лигандов осуществляется через атомы кислорода молекул воды и карбамида. Координационные полиэдры – искаженные тетрагональные антипризмы (КЧ = 8). Бромид-ионы не координированы и находятся во внешней сфере.

Взаимодействие иодида гольмия с карбамидом приводит к образованию только одного комплекса состава  $[\text{Ho}(\text{Ur})_4(\text{H}_2\text{O})_4]\text{I}_3$  [11]. Координация лигандов (молекул воды и карбамида) атомом гольмия осуществляется через атомы кислорода, а координационный полиэдр представляет собой искаженную квадратную антипризму (КЧ = 8). Иодид-ионы не координированы и находятся во внешней сфере.

Сведения о получении и свойствах комплексных соединений бромидов и хлоридов гольмия с карбамидом в литературе отсутствуют.

Цель настоящей работы – синтез и установление строения карбамидных соединений бромидов и хлоридов гольмия.

### Экспериментальная часть

В качестве исходных для получения комплексных соединений бромидов и хлоридов голь-

мия использовали препараты гексагидратов бромида и хлорида гольмия  $\text{HoBr}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{HoCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , синтезированные из карбоната гольмия по реакции с концентрированными бромоводородной и хлороводородной кислотой (обе квалификации «чда»), соответственно; растворы кислот брали в 35–40%-ном избытке. Полученные растворы бромида и хлорида гольмия выпаривали при нагревании до начала выделения кристаллов, охлаждали, отделяли кристаллы от маточного раствора вакуумным фильтрованием на пористом стеклянном фильтре и выдерживали в эксикаторе над гидроксидом натрия до постоянной массы. Содержание гольмия в кристаллогидратах соответствующих галогенидов контролировали трилонометрически [12] (найдено 31.9%, вычислено для  $\text{HoBr}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  32.15%; найдено 43.5%, вычислено для  $\text{HoCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  43.46%). Карбамид для синтеза – марки «осч 3–3».

Синтез комплексных соединений вели, смешивая  $\text{HoBr}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (или  $\text{HoCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) и  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$  в молярных соотношениях 1 : 4 и 1 : 6 (без добавления воды). Взаимодействие соли гольмия с карбамидом ведет к растворению реагентов в выделяющейся в результате реакции кристаллизационной воде. При этом обра-

зуются прозрачные растворы, из которых после выдерживания в течение 10–20 суток выпадают бесцветные призматические кристаллы. Полученные кристаллы гигроскопичны и расплываются во влажном воздухе, хотя длительное выдерживание их в эксикаторе над оксидом фосфора(V), очевидно, приводит к частичному выветриванию.

Содержание гольмия в полученных комплексах находили методом трилонометрического титрования; углерод, водород и азот определяли на элементном анализаторе CHNS Flash EA1112 фирмы Thermo Finnigan (Италия). Ошибка определения C, H, N составляла 0.2 – 0.3%. Состав полученных производных бромида гольмия отвечает формулам  $\text{HoBr}_3 \cdot 4\text{Ur} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{HoBr}_3 \cdot 6\text{Ur} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , что соответствует соотношению исходных веществ при синтезе. В случае хлорида гольмия при любом соотношении исходных веществ получается соединение одного и того же состава, оно не содержит воды и отвечает формуле  $\text{HoCl}_3 \cdot 4\text{Ur}$  (табл. 1). Небольшие отклонения содержания анализируемых элементов от теоретического значения могут быть связаны, с одной стороны, с гигроскопичностью комплексов, с другой – с постепенным обезвоживанием препаратов при хранении над осушителем.

Таблица 1. Результаты элементного анализа комплексов I–III.

Соединение	Содержание (найдено/вычислено), %				Молярное отношение Ho : Ur
	C	H	N	Ho	
I	6.70/6.90	3.35/3.25	15.6/15.68	23.0/23.56	1 : 4.02
II	8.99/9.12	3.50/3.22	21.0/20.17	20.6/19.94	1 : 5.96
III	9.39/8.81	3.13/3.94	21.9/19.72	32.2/30.08	1 : 4.02

ИК спектры синтезированных комплексов записывали на ИК-Фурье спектрометре EQUINOX 55, «BRUKER», Германия. Экспериментальные интенсивности дифракционных отражений получали при комнатной температуре на дифрактометре CAD-4 [13] ( $\text{AgK}_\alpha$ -излучение, графитовый монохроматор,  $\omega/\theta$ -сканирование). Параметры элементарной ячейки определяли и уточняли по 25 рефлексам в интервале углов  $\theta$  12°–13° (I) или 11°–12° (II, III). Поправка на поглощение сделана методом  $\Psi$ -сканирования отдельных рефлексов. Первичную обработку массива экспериментальных данных проводили по комплексу программ WinGX [14]. Все последующие расчеты выполняли в рамках комплекса программ SHELX 97 [15]. Кристаллическую структуру определяли прямыми методами с последующим уточнением позиционных и тепловых параметров в анизотропном приближении для всех неводородных атомов. Атомы водорода были введены в вычисленные позиции и участвовали в уточнении методом «наездника». Рис. 1–4 получены с помощью программы Mercury [16].

Координаты атомов и другие параметры кристаллической структуры синтезированных данных: № 852915 (I), 852916 (II) и 852917 (III), <http://www.ccdc.cam.ac.uk>;

e-mail: data\_request@ccdc.cam.ac.uk.

### Результаты и их обсуждение

В табл. 2 приведены результаты спектрального исследования синтезированных комплексных соединений гольмия.

Наблюдаемую в спектрах I–III полосу поглощения при 1578–1586  $\text{cm}^{-1}$ , очевидно, следует интерпретировать как смещенную полосу 1625  $\text{cm}^{-1}$ , включающую валентные колебания связей CO и деформационные колебания  $\text{NH}_2$ -группы. Такое смещение полосы поглощения может быть вызвано ослаблением связи CO в результате координирования карбамида атомом лантаноида. В то же время наблюдается смещение максимумов полос поглощения CN (1064  $\text{cm}^{-1}$ ) в сторону более низких частот (1013–1022  $\text{cm}^{-1}$ ), что подтверждает наличие связей карбамида с комплексообразователем через атом кислорода. В случае соединения III в ИК спектре отсутствует полоса поглощения в области 1650–1660  $\text{cm}^{-1}$ , включающая деформационные колебания воды, что служит подтверждением состава этого безводного комплекса.

Кристаллографические характеристики синтезированных соединений представлены в табл. 3.

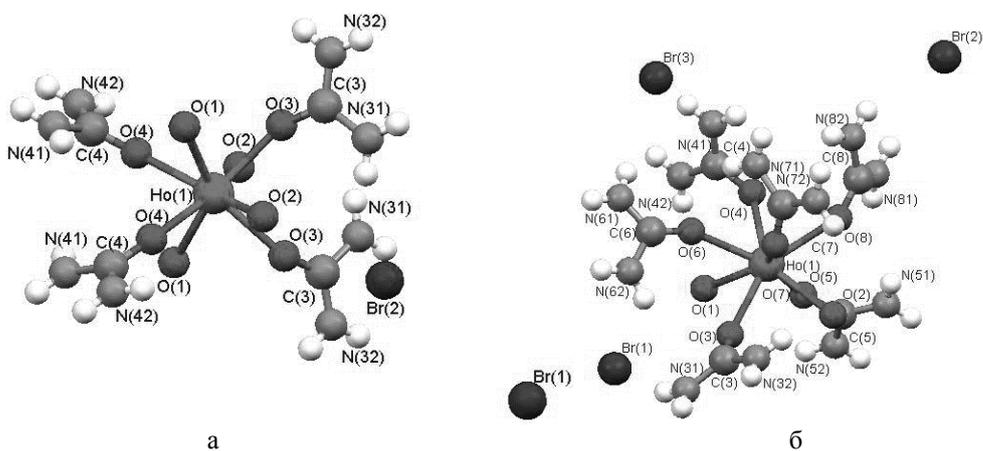


Рис. 1. Структура комплексных соединений I (а) и II (б). Атомы водорода координированных молекул воды не показаны.

Значения некоторых длин связей в I ( $d$ , Å):

Ho(1)–O(1) = 2.396(4); Ho(1)–O(2) = 2.393(4); Ho(1)–O(3) = 2.293(4); Ho(1)–O(4) = 2.268(4)

Значения некоторых длин связей в II ( $d$ , Å):

Ho(1)–O(1) = 2.455(4); Ho(1)–O(2) = 2.449(3); Ho(1)–O(3) = 2.311(3); Ho(1)–O(4) = 2.345(4);  
Ho(1)–O(5) = 2.267(4); Ho(1)–O(6) = 2.322(4); Ho(1)–O(7) = 2.328(4); Ho(1)–O(8) = 2.317(4)

Значения некоторых двугранных углов в II ( $\varphi$ , град):

N(42)–[C(4)–O(4)]–N(41) = 178.69; N(52)–[C(5)–O(5)]–N(51) = 178.01;  
N(81)–[C(8)–O(8)]–N(82) = 158.60; N(31)–[C(3)–O(3)]–N(32) = 178.90;  
N(62)–[C(6)–O(6)]–N(61) = 157.22; N(72)–[C(7)–O(7)]–N(71) = 178.68

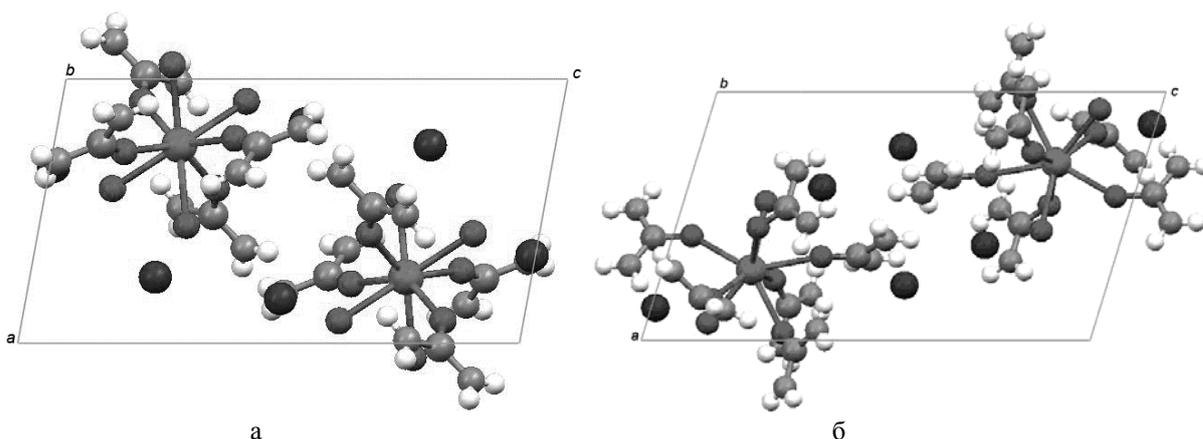


Рис. 2. Элементарные ячейки соединений I (а) и II (б) (проекция вдоль оси  $b$ ).

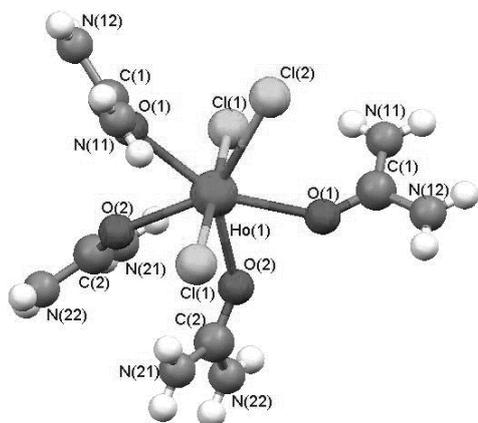


Рис. 3. Структура соединения III. Атомы водорода координированных молекул воды не показаны.

Значения некоторых длин связей ( $d$ , Å):  
Ho(1)–O(1) = 2.308(3); Ho(1)–O(2) = 2.332(3);  
Ho(1)–Cl(1) 2.626(2); Ho(1)–Cl(2) 2.7725(19)

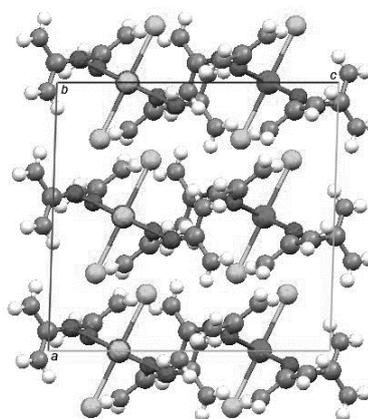


Рис. 4. Элементарная ячейка соединения III (проекция вдоль оси  $b$ ).

Таблица 2. Частоты максимумов основных полос поглощения в ИК спектрах карбамида и комплексных соединений I–III, см<sup>-1</sup>.

Карбамид	I	II	III	Отнесение полос
559	529	523	540	
573	573	578	600	
789	771	776	773	$\delta(\text{NCN})$
1064	1020	1013	1022	$\nu_s(\text{CN})$
1153	1146	1153	1155	$\rho(\text{NH}_2)$
1625	1586	1578	1586	$\delta(\text{NH}_2) + \nu(\text{CO})$
1680	1656	1652		$\nu(\text{CO}) + \delta(\text{NH}_2) + \delta(\text{HOH})$
3259				
3345	3390	3319	3353	$\nu(\text{OH}) + \nu(\text{NH})$
3440	3451	3434	3453	

Таблица 3. Кристаллографические характеристики, детали рентгендифракционного эксперимента и уточнения структуры комплексов I–III.

Параметр	Значение		
	I	II	III
Эмпирическая формула	C <sub>4</sub> H <sub>24</sub> Br <sub>3</sub> Ho N <sub>8</sub> O <sub>8</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>28</sub> Br <sub>3</sub> Ho N <sub>12</sub> O <sub>8</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>16</sub> Cl <sub>3</sub> Ho N <sub>8</sub> O <sub>4</sub>
Молекулярная масса	716.97	801.06	511.53
Сингония	Моноклинная	Триклинная	Моноклинная
Пр. гр.	<i>P</i> 2/ <i>n</i>	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>C</i> 2/ <i>c</i>
<i>a</i> , Å	7.509(4)	8.814(4)	11.205(7)
<i>b</i> , Å	10.1132(18)	10.447(4)	12.322(6)
<i>c</i> , Å	13.898(4)	14.632(5)	11.650(6)
$\alpha$ , град	90.00	96.66(3)	90.00
$\beta$ , град	100.27(3)	104.23(3)	91.82(8)
$\gamma$ , град	90.00	105.84(3)	90.00
<i>V</i> , Å <sup>3</sup>	1038.5(6)	1231.9(8)	1607.8(15)
<i>Z</i>	2	2	4
$\rho$ выч., г/см <sup>3</sup>	2.293	2.160	2.113
$\mu$ , мм <sup>-1</sup>	5.149	4.351	2.893
Область углов $\theta$ , град.	1.59–21.97	1.16–19.49	1.94–21.97
Область индексов	10 ≤ <i>h</i> ≤ 9, 0 ≤ <i>k</i> ≤ 13, 0 ≤ <i>l</i> ≤ 18	-10 ≤ <i>h</i> ≤ 10, -12 ≤ <i>k</i> ≤ 12, 0 ≤ <i>l</i> ≤ 17	-14 ≤ <i>h</i> ≤ 14, 0 ≤ <i>k</i> ≤ 16, 0 ≤ <i>l</i> ≤ 15
Независимых отражений	2583	4347	1994
Число отражений с <i>I</i> ≥ 2σ( <i>I</i> )	2203	3866	1786
Число уточняемых параметров	110	271	92
GOOF	1.042	1.027	1.024
<i>R</i> -фактор [ <i>I</i> ≥ 2σ( <i>I</i> )]	0.0349/0.0802	0.0289/0.0687	0.0260/0.0618
<i>R</i> <sub>1</sub> / <i>wR</i> <sub>2</sub>			
$\Delta\rho_{\text{max}}/\Delta\rho_{\text{min}}$ , e/Å <sup>3</sup>	1.402/-1.108	1.324/-0.535	0.710/-0.967

В кристаллах I и II присутствуют комплексные катионы  $[\text{Ho}(\text{Ur})_4(\text{H}_2\text{O})_4]^{3+}$  и  $[\text{Ho}(\text{Ur})_6(\text{H}_2\text{O})_2]^{3+}$ , соответственно. Координационный полиэдр – искаженная тетрагональная антипризма, КЧ комплексобразователя равно 8. Карбамид координируется через атом кислорода, бромид-ионы не входят во внутреннюю сферу комплекса. В случае соединения I координация не приводит к изменению плоского строения четырех молекул карбамида (рис. 1, а). В случае соединения II (рис. 1, б) две из шести координированных молекул карбамида искажаются и приобретают двугранный угол N–C(O)–N, не равный 180° (а

именно: 157.2° и 158.6°). Очевидно, это явление обусловлено пространственными затруднениями размещения большего числа карбамидных лигандов в окружении центрального атома. В случае аналогичных комплексов эрбия и лютеция также искажается плоское строение двух (из шести) координированных молекул карбамида [10], а для аналогичного комплекса лантана – только одной молекулы Ur [8]. Вероятно, причина этого различия в том, что размеры атомов Ho, Er и Lu существенно меньше, чем атома La [17].

В кристаллах I и II имеются протяженные полости, в которых располагаются колонки из

бромид-ионов (в случае **II** полости более широкие и включают двойные колонки бромид-ионов) (рис. 2). В полученных комплексах существует развитая система водородных связей. Судя по тому, что длины связей гольмий – кислород карбамида несколько ниже, чем длины связей РЗЭ – кислород воды, молекулы Uг связаны с комплексообразователем прочнее, чем молекулы H<sub>2</sub>O.

В кристаллах **III** (рис. 3) присутствуют нейтральные комплексы состава [Ho(Ur)<sub>4</sub>Cl<sub>3</sub>]. КЧ комплексообразователя равно 7, а координационный полиэдр – искаженная пентагональная бипирамида. Интересно, что такая же форма координационного полиэдра была обнаружена нами и в случае карбамидного комплекса хлорида эрбия [Er(Ur)<sub>6</sub>Cl]Cl<sub>2</sub>, где координирован только один из трех хлорид-ионов [8] и ацетамидного комплекса [Y(AA)<sub>5</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]Cl<sub>3</sub>, где координация хлорид-ионов отсутствует [9]. В то же время в комплексе состава [La(Ur)<sub>6</sub>Cl<sub>2</sub>]Cl с центральным атомом существенно большего размера реализуется традиционное для карбамидных производных КЧ, равное 8 (координационный полиэдр – искаженная тетрагональная антипризма) [7].

В структуре [Er(Ur)<sub>6</sub>Cl]Cl<sub>2</sub> два хлорид-иона не координированы центральным атомом; они образуют двойные колонки, расположенные в обширных протяженных полостях структуры, образованной катионами хлоро(гексакарбамид)-эрбия(III) [8]. Кристаллическая структура карбамидного комплекса хлорида гольмия (**III**) довольно компактна и характеризуется большим количеством внутри- и межмолекулярных водородных связей, в образовании которых участвуют атомы водорода, хлоридные лиганды и карбонильная группа карбамида, при этом образуются система плоских и неплоских шести- и восьми-членных циклов (рис. 4). Координированные молекулы Uг в **III** не искажаются и сохраняют

свое плоское строение, что свидетельствует об отсутствии заметных пространственных затруднений при образовании данного комплекса.

Таким образом, в случае карбамидных производных хлоридов РЗЭ строение обусловлено и размером центрального атома, и специфической склонностью к координации хлорид-ионов во внутренней сфере вместо молекул воды. Для объяснения этого обстоятельства можно воспользоваться выводами эмпирической теории Пирсона [18], согласно которой жесткие кислоты (ионы РЗЭ) не склонны координировать мягкие основания (иодид-ионы) и основания промежуточного типа (бромид-ионы), но достаточно активно связывают хлорид-ионы, которые относятся в число жестких оснований. Так, если в [La(Ur)<sub>6</sub>Cl<sub>2</sub>]Cl [7] координировано центральным атомом два хлорид-иона, а в [Er(Ur)<sub>6</sub>Cl]Cl<sub>2</sub> координирован только один из трех хлорид-ионов [8], то в комплексе гольмия [Ho(Ur)<sub>4</sub>Cl<sub>3</sub>] (**III**) внешняя сфера отсутствует, все три хлорид-иона координированы атомом лантаноида.

Структура карбамидных комплексных соединений иттрия (комплексобразователь меньшего размера, чем атомы лантаноидов) [Y(Ur)<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>]Cl<sub>3</sub> и [Y(Ur)<sub>6</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]Cl<sub>3</sub> [9] схожа со структурой комплексных соединений бромидов и иодидов лантанидов (а именно: КЧ=8, координационный полиэдр – искаженная тетрагональная антипризма, галогенид-ионы не координированы и находятся во внешней сфере; пятая и шестая координированные молекулы карбамида подвергаются искажению).

Таким образом, в случае хлоридов РЗЭ (в отличие от бромидов и иодидов) состав и структурные особенности карбамидных комплексов позволяют выявить тонкие различия в ряду этих элементов.

#### ЛИТЕРАТУРА:

1. Сулайманкулов К. Соединения карбамида с неорганическими солями. – Фрунзе: Илим, 1971. 223 с.
2. Дилебаева А., Сулайманкулов К. С. Изучение взаимодействия мочевины с хлоридами празеодима, неодима и самария в водных растворах // Журн. неорг. химии. 1973. Т. 18. С. 2257–2261.
3. Айтимбетов К., Сулайманкулов К.С., Батюк А.Г., Исмаилов М. Системы хлорид эрбия – карбамид – вода и нитрат эрбия – карбамид – вода при 30°C // Журн. неорг. химии. 1975. Т. 20. С. 2510–2515.
4. Дилебаева А., Ногоев К., Сулайманкулов К. Взаимодействие мочевины с хлоридами гадолия, диспрозия и гольмия // Химия редкоземельных и цветных металлов. – Фрунзе: Илим, 1975. С. 47–51.
5. Дилебаева А., Ногоев К., Сулайманкулов К. Равновесие в водных системах из хлоридов тулия, иттербия и мочевины // Химия редкоземельных и цветных металлов. – Фрунзе: Илим, 1975. С. 52–55.
6. Ашимкулова Г.А., Сулайманкулов К., Турдалиев Ш.Т., Ногоев К. Равновесие в системе хлорид иттрия – мочевины – вода при 30°C // Журн. неорг. химии. 1973. Т. 18. С. 2011–2013.
7. Zhu Zhan-Yang, Zhang Da-Chuan, Lin Zheng-Jiong, Li Pu, Zhong Ai-Zhen, Wang Ling-Jin, Zhang Cheng-Zeng, Wei Yi, Xu Ying-Ting, Shen Tian-Ji, Guo Ao-Ling, Li Xing-Fu. Dichlorohexakis(urea-O)-lanthanum chloride // Huaxue Xuebao (Chin.) Acta Chim.Sinica. 1989. V. 47. 270–276.

8. Аликберова Л.Ю., Альбов Д.В., Кибальников П.С., Федорова Г.А., Рукк Н.С. Синтез и строение комплексных соединений галогенидов иттрия, лантана и эрбия с карбамидом // Коорд. химия. 2012. Т. 38, № 6, С 460–464.
9. Аликберова Л.Ю., Альбов Д.В., Кибальников П.С., Зайцева М.Г., Кравченко В.В., Федорова Г.А., Рукк Н.С. О комплексных соединениях хлорида иттрия с карбамидом и ацетамидом. // Коорд. химия. 2012. Т. 38, №4. С. 251 – 255.
10. Аликберова Л.Ю., Альбов Д.В., Кибальников П.С., Зайцева М.Г., Кравченко В.В., Федорова Г.А., Рукк Н.С. Синтез и строение комплексных соединений бромидов эрбия и лютеция с карбамидом // Коорд. химия. 2011. Т. 37. № 8. С. 635–640.
11. Голубев Д.В., Альбов Д.В., Кравченко В.В., Аликберова Л.Ю., Рукк Н.С. Структурные особенности кристаллических комплексов иодидов некоторых редкоземельных элементов с карбамидом и ацетамидом // Коорд. химия. 2010. Т. 36. № 11. С. 820–827.
12. Patrovsky V. Komplexometrische titrationen (chelatometrie). XLIV. Yttriumbestimmung im gemische von yttriumerden // Coll. Czech. Chem. Comm. 1959. V. 24. P. 3305–3308.
13. Enraf-Nonius CAD-4 Software. Vertion 5. 0. Delft (The Netherlands): Enraf-Nonius, 1989.
14. Farrugia L.J. WinGX suite for single crystal small molecule crystallography // J. Appl. Cryst. 1999. V. 32. P. 837–838.
15. Sheldrick G.M. SHELXS 97 and SHELXL 97. Göttingen (Germany): Univ. of Göttingen, 1997.
16. Macrae C.F., Edgington P.R., McCabe P., Pidcock E., Shields G.P., Taylor R., Towler M., van de Streek J. Mercury: Visualization and analysis of crystal structures // J. Appl. Cryst. 2006. V. 39. P. 453–457.
17. Бандуркин Г.Н., Джурицкий Б.Ф., Тананаев И.В. Особенности кристаллохимии соединений редкоземельных элементов. – М.: Наука, 1984. 232 с.
18. Горновский А.Д., Садименко А.П., Осипов О.А., Цинцадзе Г.В. Жестко-мягкиевзаимодействия в координационной химии. – Ростов н/Д.: Изд-во Ростовск. ун-та, 1986. 272 с.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ДВУХСТАДИЙНОЙ ИНКАПСУЛЯЦИИ ЛИПОФИЛЬНЫХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ КОМПОНЕНТОВ

М.Г. Гордиенко, старший преподаватель, А.А. Войновский, аспирант,  
Н.В. Меньшутина, профессор

кафедра Кибернетики химико-технологических процессов РХТУ им. Д.И. Менделеева

e-mail: gordienko\_mariya@mail.ru

**И**сследован процесс двухстадийной инкапсуляции липофильных функциональных компонентов, включающий стадии получения водно-масляной эмульсии и распылительной сушки. Проведена оценка степени влияния десяти факторов на такие ключевые характеристики, как: эффективность инкапсуляции, производительность по целевому продукту и остаточное влаго-содержание. Выявлены наиболее значимые и даны рекомендации для проведения промышленного эксперимента.

Two-stage encapsulation of lipophilic functional components was investigated. It consists of emulsion preparation stage and spray drying. Influence of 10 factors on quality parameters (encapsulation efficiency, output capacity and residual moisture content) was estimated. The major factors were identified and recommended for design of the technology.

**Ключевые слова:** инкапсуляция липофильных функциональных компонентов, биополимеры, водно-масляные эмульсии, распылительная сушка, регрессионный анализ.

**Key words:** encapsulation of lipophilic functional components, biopolymers, oil-in-water emulsion, spray drying, regression analysis.

### Введение

Природные биополимеры, такие как белки и полисахариды, широко используются для создания разнообразных систем доставки с целью модификации кинетики их высвобождения, защиты липофильных функциональных компонентов от воздействия факторов окружающей среды. К липофильным функциональным компонентам относятся жирорастворимые витамины, омега-3 жирные кислоты, конъюгированная линолевая кислота, каротиноиды (например, ликопин и  $\beta$ -каротин), жирорастворимые коферменты (например, коэнзим Q10), пищевые ароматизаторы и другие компоненты применяющиеся в фармацевтике, косметологии и нутрицевтике [1–4].

Распылительная сушка предварительно полученных одинарных и двойных эмульсий является перспективной технологией для инкапсуляции липофильных функциональных компонентов. Процесс двухстадийной инкапсуляции является сложным, поскольку зависит от большого числа факторов, которые можно подразделить на 3 основные группы [5–6]:

- физико-химические свойства инкапсулируемого вещества, масляной фазы и веществ, входящих в состав оболочки, а также их массовое соотношение;

- способ и условие гомогенизации;
- параметры проведения распылительной сушки эмульсии.

В настоящее время огромное внимание в промышленности уделяется модернизации производства, совершенствованию технологий, возможности быстрой и эффективной переориентации на новую продукцию. В свете этого большие временные затраты, возникающие при проведении полномасштабного промышленного эксперимента, повышают стоимость разработки

и увеличивают время, требуемое на внедрение новой технологии в производство. В данной работе приведены результаты комплексного исследования двухстадийной инкапсуляции липофильных функциональных компонентов, позволившие на примере модельных тел оценить степени влияния большого числа факторов на ключевые характеристики и выдать рекомендации для проведения промышленного эксперимента в данной области.

### Материалы и оборудование

В работе была проведено исследование двухстадийной инкапсуляции модельного вещества – красителя ализарина, растворенного в масляной фазе. В качестве масляной фазы для оценки влияния вязкости на качество конечного продукта были взяты очищенные подсолнечное и льняное масла. Загрузка масляной фазы варьировалась. В качестве материалов оболочки были использованы гуммиарабик и мальтодекстрин, соотношения которых в ходе экспериментальных исследований варьировались. При приготовлении водного раствора оболочки использовали как сухой порошок гуммиарабика, так и предварительно замоченный в воде в течении 12 часов. Эмульсию получали с помощью погружного гомогенизатора типа «ротатор» *Ultra Turrax T18, IKA*, при этом меняли время и скорость гомогенизации. Полученную эмульсию высушивали на установке *Mini Spray Dryer B-290, Buchi*. В ходе эксперимента варьировали: расход сжатого воздуха, скорость подачи эмульсии, температуру сушильного агента, расход сушильного агента.

### Планирование многофакторного эксперимента

Факторы и уровни их варьирования представлены в табл. 1. Масса воды во всех образцах

эмульсии была одинаковой. Доля масляной фазы рассчитывалась следующим образом:

$$Z_1 = \frac{m_{\text{масло}}}{m_{\text{масло}} + m_{\text{гуммиар.}} + m_{\text{мальтодек.}}} \cdot 100\% \quad (1)$$

Доля гуммиарабика в материале оболочки рассчитывалась следующим образом:

$$Z_2 = \frac{m_{\text{гуммиарабик}}}{m_{\text{гуммиар.}} + m_{\text{мальтодек.}}} \cdot 100\% \quad (2)$$

Таблица 1. Факторы и уровни их варьирования.

Фактор	значение		ед. измерения
	-1	1	
Доля масляной фазы ( $Z_1$ )	20	40	%
Доля гуммиарабика ( $Z_2$ )	25	75	%
Время выдерживания гуммиарабика ( $Z_3$ )	0	12	час
Скорость гомогенизации ( $Z_4$ )	3000	5000	об/мин.
Время гомогенизации ( $Z_5$ )	5	10	мин.
Вязкость масляной фазы ( $Z_6$ )	$15.5 \cdot 10^{-6}$	$60.6 \cdot 10^{-6}$	м <sup>2</sup> /с
Расход сжатого воздуха ( $Z_7$ )	473	601	л/ч
Скорость подачи эмульсии ( $Z_8$ )	6	10	г/мин.
Температура сушильного агента ( $Z_9$ )	170	200	°С
Расход сушильного агента ( $Z_{10}$ )	22.5	27.5	м <sup>3</sup> /ч

Таблица 2. Матрица планирования.

Номер опыта	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>4</sub>	X <sub>5</sub>	X <sub>6</sub>	X <sub>7</sub>	X <sub>8</sub>	X <sub>9</sub>	X <sub>10</sub>
1	1	-1	1	-1	-1	-1	1	1	1	-1
2	1	1	-1	1	-1	-1	-1	1	1	1
3	-1	1	1	-1	1	-1	-1	-1	1	1
4	1	-1	1	1	-1	1	-1	-1	-1	1
5	1	1	-1	1	1	-1	1	-1	-1	-1
6	1	1	1	-1	1	1	-1	1	-1	-1
7	-1	1	1	1	-1	1	1	-1	1	-1
8	-1	-1	1	1	1	-1	1	1	-1	1
9	-1	-1	-1	1	1	1	-1	1	1	-1
10	1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	1	1
11	-1	1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	1
12	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1

Матрица планирования в безразмерном масштабе в соответствии с планом Плакетта-Бекмана [7] представлена в табл. 2 и включает 12 опытов. Для оценки дисперсии воспроизводимости требуется повторение одного из опытов. Данный план является насыщенным и позволяет оценить только линейные эффекты.

#### Методики аналитических исследований

В соответствии с матрицей планирования был проведен комплекс экспериментов. Опыт №5 был повторен три раза. Полученные образцы были исследованы с целью определения эффективности инкапсуляции и остаточного влагосодержания. Для каждого эксперимента была определена производительность по целевому продукту. Дополнительно были проведены микроскопические исследования образцов исходной эмульсии и продукта.

#### Эффективность инкапсуляции

При распылительной сушке водно-масляных эмульсий часть масляной фазы может оказаться на поверхности высушенных частиц, что приводит к потере содержащегося в ней жиро-

растворимого вещества. Эффективность инкапсуляции рассчитывают по формуле:

$$E_{\text{инк.}} = \frac{m_{\text{загр.}} - m_{\text{нов.}}}{m_{\text{загр.}}} \quad (3)$$

где  $m_{\text{загр.}}$  – начальная масса инкапсулируемого вещества, г;  $m_{\text{нов.}}$  – потери инкапсулируемого вещества, г.

Для определения количества поверхностного масла отбирали навеску продукта и «холостого» материала массой 2 грамма. Поверхностное масло экстрагировали путем многократного промывания навески на фильтре 25 мл гексана. Фильтрат собирали в мерную колбу на 25 мл и доливали до риски для компенсации потерь легколетучего растворителя. К полученной пробе добавляли 25 мл спирта и раствор щелочи до достижения требуемого рН (краситель меняет цвет с желтого на фиолетовый). Для определения концентрации красителя отбирали спиртовую фазу. При помощи «холостой» пробы готовили калибровочные растворы, с четко заданным количеством красителя. Концентрацию вещества в продукте

определяли с использованием спектрофотометра по величине оптической плотности раствора.

**Производительность по целевому продукту**

При распылительной сушке в зависимости от физико-химических свойств распыляемого материала и условий проведения процесса возможно возникновение нежелательного эффекта – адгезии вещества на стенках аппарата. Для оценки потерь производят взвешивание сборника продукта, до начала проведения эксперимента получая значения массы  $m_1$ . После завершения эксперимента сборник, содержащий высушенный материал повторно взвешивают и получают значение  $m_2$ . Теоретическое значение массы сухого продукта рассчитывают из массы высушенного материала за вычетом содержащегося в ней влаги, получая значение  $m_{max}$ . Производительность по целевому продукту определяют по формуле:

$$П = \frac{m_2 - m_1}{m_{max}} \cdot 100\%, \quad (4)$$

**Остаточное влагосодержание**

Эксперимент проводился в муфельной печи. Исследуемый образец помещался в бюкс. Изме-

рение веса бюкса с порошком осуществлялось с помощью аналитических весов с точностью до третьего знака после запятой. В процессе сушки каждые 10 минут проводилось взвешивание бюкса с исследуемым образцом. Эксперимент велся до тех пор, пока не было получено постоянное значение в третьем знаке.

Расчет остаточного влагосодержания производился по формуле:

$$\omega_i = \frac{(m_0 - m_i)}{m_0}, \quad (5)$$

где  $m_0$  – масса исходного образца,  $m_i$  – масса образца при  $i$ -ом замере.

**Результаты экспериментов и их обсуждение**

В табл. 3 приведены результаты аналитических исследований полученных продуктов.

Микроскопические исследования проводились с использованием оптического микроскопа Мiсros MC 100 (ТХР), Австрия, снабженного насадкой с видеокамерой. На рис. 1 в качестве примера представлен ряд фотографий эмульсий и конечного продукта.

Таблица 3. Результаты исследований.

Номер опыта	Остаточное влагосодержание	Доля инкапсулированного масла	Эффективность инкапсуляции
1	1.6	81.8	61.8
2	11.2	86.3	66.3
3	9.2	96.5	76.5
4	8.8	95.6	75.6
5	4.1	92.9	72.9
6	5.2	86.7	66.7
7	9.0	98.4	78.4
8	4.5	87.0	67.0
9	21.9	79.1	59.1
10	5.2	89.2	69.2
11	4.6	97.6	77.6
12	5.5	94.4	74.4

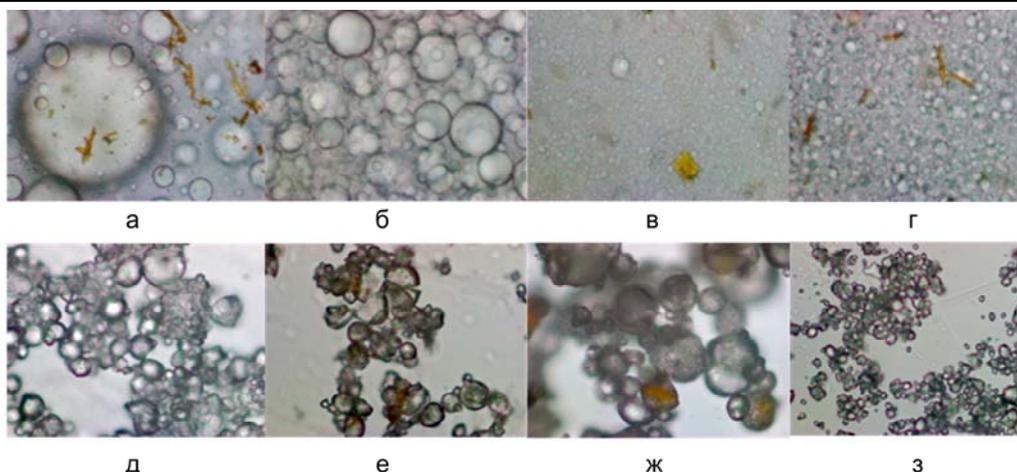


Рис. 1. Фотографии образцов, полученные методом оптической микроскопии: а-г – эмульсии, полученные в опытах 1, 2, 9 и 12, соответственно; д-е – сухой продукт, полученный в опытах 1, 2, 9 и 12 соответственно.

Из представленных на рисунке фотографий видно, что параметры гомогенизации – скорость и время перемешивания, а также состав эмульсии заметно влияют на размер включений масляной фазы и их однородность. Кроме того, наблюдается частичный переход инкапсулированного материала из масляной фазы в водную, где он кристаллизуется.

Размер частиц сухого продукта и гранулометрический состав также варьируется в зависимости от условий ведения процесса. На рис. 1з виден кристалл красителя, расположенный на поверхности частицы.

Результаты аналитических исследований были обработаны статистически.

### Регрессионный анализ

Для оценки влияния факторов на протекание процесса были получены уравнения регрессии для каждого выходного параметра. Дисперсия воспроизводимости определялась по формуле:

$$S_{\text{вос}} = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^n (y_j - \bar{y})^2}{n-1}}, \quad (6)$$

где  $y_j$  – отклик  $j$  повтора,  $\bar{y}$  – среднее значение

$$E_{\text{инк.}} = 90.3 - 1.86 \cdot x_1 + 2.46 \cdot x_2 - 2.03 \cdot x_3 - 3.9 \cdot x_4 - 1.77 \cdot x_5 + 1.71 \cdot x_{10} \quad (8)$$

$$P = 70.99 + 3.4 \cdot x_1 - 1.16 \cdot x_2 + 1.26 \cdot x_3 - 1.23 \cdot x_4 - 2.21 \cdot x_5 + 2.31 \cdot x_6 + 1.85 \cdot x_{10} \quad (9)$$

$$\omega_i = 1.81 - 0.15 \cdot x_1 + 0.28 \cdot x_2 + 0.1 \cdot x_3 + 0.42 \cdot x_4 - 0.13 \cdot x_5 + 0.1 \cdot x_{10} \quad (10)$$

С увеличением расхода подаваемой эмульсии ( $X_8$ ) скорость удаления влаги снижается, сохраняется подвижность фаз, что может повлечь за собой возможность высвобождения масла на поверхность. Однако, увеличение расхода подаваемой эмульсии ( $X_8$ ) снижает производительность. Это объясняется тем, что при прочих равных условиях нужно успеть отвести от капли больше влаги, увеличивается остаточное влагосодержание, что приводит к налипанию влажного порошка на стенках аппарата.

Увеличение доли гуммиарабика ( $X_2$ ) повышает эффективность инкапсуляции и увеличивает производительность по целевому продукту, так как образуется «корочка», препятствующая высвобождению масла из капсулы и снижающая адгезию частиц к стенкам камеры. С другой стороны увеличение доли гуммиарабика ( $X_2$ ) приводит к повышению остаточного влагосодержания продукта вследствие затруднения отвода влаги из оболочки.

Увеличение времени гомогенизации ( $X_5$ ) негативно сказывается на эффективности инкапсуляции, что объясняется увеличением контакта масляной и водной фазы эмульсии при перемешивании и увеличением доли инкапсулируемого модельного вещества перешедшего в водную фазу. Для производительности по целевому продукту и остаточного влагосодер-

отклика  $n$  повторов,  $n=3$  – число повторов опыта.

Поскольку план Плакетта-Бермана ортогонален, то коэффициенты определяются независимо друг от друга (линейные зависимости). Оценка значимости коэффициентов устанавливалась сравнением критерия Стьюдента расчетного с критерием Стьюдента табличным. В случае если критерий Стьюдента расчетный больше табличного ( $t_{\text{табл}} = t_{0,05}(12) = 2.18$ ), критерий является значимым:

$$b_j = \frac{\sum_{i=1}^n x_{ij} \cdot y_i}{N}, \quad (7)$$

где  $j=1, 2, \dots, 12$ ;  $N=12$ .

Незначимые коэффициенты могут быть исключены, из уравнения регрессии и для того, что бы установить адекватность полученного уравнения выполняют проверку по критерию Фишера. В случае если значение коэффициента Фишера расчетное меньше табличного уравнение адекватно.

Для эффективности инкапсуляции, производительности по целевому продукту и остаточному влагосодержанию были получены уравнения линейной регрессии представленные ниже:

жания данный фактор является незначимым.

Доля масляной фазы ( $X_1$ ) оказывает на эффективность инкапсуляции эффект, аналогичный влиянию расхода подаваемой эмульсии: с увеличением доли масляной фазы стабильность эмульсии снижается, сохраняется подвижность фаз, следовательно, растет доля поверхностного масла и эффективность инкапсуляции снижается. В то же время, выход масла на поверхность затрудняет влагоотвод, в результате чего остаточное влагосодержание возрастает. Для производительности по целевому продукту данный фактор не является значимым.

Уменьшение эффективности инкапсуляции с увеличением температуры сушильного агента ( $X_9$ ) объясняется тем, что с увеличением температуры растет вероятность разрушения капсулы и высвобождения масла на поверхность. При этом выход продукта возрастает, так как уменьшается остаточное влагосодержание, следовательно, налипание вещества на стенках аппарата снижается.

Увеличение расхода сушильного агента ( $X_{10}$ ) имеет обратный эффект, сокращая время пребывания частиц в сушильной камере и уменьшая вероятность разрыва капсулы в ходе неравновесного массо- и теплообмена, но это приводит в свою очередь к повышению остаточного влагосодержания. На производитель-

ность по целевому продукту данный фактор не оказывает значительного влияния.

Вязкость масляной фазы ( $X_6$ ) является значимым фактором только для остаточного влагосодержания. Ее рост увеличивает возможность появления поверхностного масла, препятствующего процессу сушки.

В соответствии с полученными результатами могут быть даны следующие рекомендации для проведения промышленного эксперимента по двухстадийной инкапсуляции липофильных функциональных компонентов:

- рекомендуется в качестве масляной фазы выбирать материалы, обладающие меньшей вязкостью;
- увеличение доли масляной фазы снижает эффективность инкапсуляции, поэтому данный фактор необходимо включать в план эксперимента;
- увеличение содержания в материале оболочки эмульгирующих компонентов повышает эффективность инкапсуляции, однако, если в качестве эмульгаторов используются полисахариды, это может привести к ухудшению отвода влаги из капли и повышению остаточного влагосодержания;
- при использовании гомогенизаторов типа «ротор-статор» следует сократить время гомогенизации путём увеличения скорости пере-

мешивания, с целью снижения доли инкапсулируемого липофильного функционального компонента переходящего в водную фазу;

- такие параметры распылительной сушки как температура и расход сушильного агента, расход подаваемой на сушку эмульсии должны быть учтены при проведении промышленного эксперимента.

### **Выводы**

Проведены комплексные исследования процесса двухстадийной инкапсуляции липофильных функциональных компонентов, включающего стадии получения эмульсии и распылительной сушки, на примере модельных тел. Изучено влияние десяти факторов на эффективность инкапсуляции, производительность по целевому продукту и остаточное влагосодержание. Проведенный регрессионный анализ позволил выявить ключевые факторы и степень их влияния на ключевые характеристики получаемого продукта. В соответствии с полученными результатами даны рекомендации для проведения промышленного эксперимента по двухстадийной инкапсуляции липофильных функциональных компонентов.

*Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ, госконтракт ГК 16.552.11.7046.*

### **ЛИТЕРАТУРА:**

1. Matalanis A., Jones O.G., McClements D.J. Structured biopolymer based delivery systems for encapsulation, protection, and release of lipophilic compounds // *Food Hydrocolloids*. 2011. V. 25. № 8. P. 1865–1880.
2. Bule M.V., Singhal R.S., Kennedy J.F. Microencapsulation of ubiquinone-10 in carbohydrate matrices for improved stability // *Carbohydrate Polymers*. 2010. V. 82. P. 1290–1296.
3. Gharsallaoui A., Roudaut G., Chambin O., Voilley A., Saurel R. Applications of spray-drying in microencapsulation of food ingredients: An overview // *Food Res. Int.* 2007. V. 40. P. 1107–1121.
4. Loksuwan J. Characteristics of microencapsulated  $\beta$ -carotene formed by spray drying with modified tapioca starch, native tapioca starch and maltodextrin // *Food Hydrocolloids*. 2007. V. 21. P. 928–935.
5. Tonon R.V., Grosso C.R.F., Hubinger M.D. Influence of emulsion composition and inlet air temperature on the microencapsulation of flaxseed oil by spray drying // *Food Res. Int.* 2011. V. 44. P. 282–289.
6. Jayasundera M., Adhikari B., Aldred P., Ghandi A. Surface modification of spray dried food and emulsion powders with surface-active proteins: A review // *J. Food Eng.* 2009. V. 93. P. 266–277.
7. Ахназарова С.Л., Кафаров В.В. Методы оптимизации эксперимента в химической технологии: учеб. пособие. – М.: Высшая школа, 1985. 327 с.

ОСОБЕННОСТИ РАСЧЕТА ДВУХКОРПУСНОЙ  
ВАКУУМ-ВЫПАРНОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

Г.А. Носов, заведующий кафедрой, В.И. Сорокина, аспирант,

Ю.О. Терехова, студент

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

МИТХТ им. М.В. Ломоносова

e-mail: nosovga@mail.ru

**Р**ассмотрена методика расчета двухкорпусной установки для вакуум-выпарной кристаллизации, при проведении которой в первом корпусе установки производится концентрирование исходного раствора путем его упаривания, а во втором корпусе осуществляется процесс выпарной кристаллизации.

*A technique for calculating a two-case vacuum-evaporating crystallization installation was considered. The first case of the installation it is used for concentrating the initial solution by its evaporation. The second case is used for evaporating crystallization. Thus, secondary steams of the evaporating device are used for crystallizer heating.*

**Ключевые слова:** выпаривание, выпарная кристаллизация, кристаллизация из растворов.

**Key words:** evaporation, evaporating crystallization, crystallization from solutions.

Для выделения различных веществ из водных растворов часто применяется процесс выпарной кристаллизации [1–4]. Его выгодно использовать для веществ, растворимость которых мало зависит от температуры и для веществ, обладающих обратной растворимостью. При осуществлении данного процесса пересыщение раствора достигается в результате частичного испарения растворителя (воды).

Процесс выпарной кристаллизации, так же как процесс обычного выпаривания, может проводиться при нормальном и избыточном давлении, или же под вакуумом. В последнем случае вакуум-кристаллизационные установки обычно снабжаются барометрическим конденсатором [1, 2].

По своей конструкции выпарные кристаллизаторы практически не отличаются от обычных выпарных аппаратов. Так же как и выпарные аппараты, они снабжаются греющими камерами. Последние бывают с внутренними и внешними контурами циркуляции упариваемого раствора [1, 2, 5]. Отличительной особенностью выпарных кристаллизаторов является лишь наличие у них секции отделения кристаллов от маточника (секции осветления маточника) перед его подачей в греющую камеру.

Исходный раствор обычно подается в выпарной кристаллизатор в ненасыщенном состоянии. При этом тепло, подводимое в греющей камере, частично затрачивается на упаривание раствора до насыщенного состояния, а частично – на образование паров растворителя в процессе самой кристаллизации. В силу этого тепловая нагрузка выпарных кристаллизаторов, а, следовательно, площадь теплопередающих поверхностей и их габариты сильно зависят от концентрации исходного раствора. В случае выделения веществ из разбавленных растворов перед их подачей часто производят их предварительное упаривание.

Как известно [1–4], на проведение процесса

выпарной кристаллизации затрачивается довольно значительное количество тепловой энергии. Одним из эффективных способов снижения энергоемкости рассматриваемого процесса является использование тепловых насосов при его проведении [6–8]. В этом случае обогрев выпарных кристаллизаторов производится сжатыми вторичными парами.

В данной работе нами рассмотрен процесс выпарной кристаллизации с предварительным упариванием исходного раствора, в котором обогрев кристаллизатора осуществляется вторичными парами, образующимися на стадии выпаривания. Данный процесс возможен, если давление в выпарном аппарате будет выше, чем давление в выпарном кристаллизаторе. Использование такого процесса также позволяет достичь снижения энергетических затрат на его проведение.

Принципиальная схема установки двух стадий выпарной кристаллизации показана на рис. Исходный ненасыщенный раствор  $F$  с концентрацией  $x_F$  при температуре  $t_F$  поступает в трубное пространство выпарного аппарата ВА, обогреваемого греющим паром  $D$  с давлением  $p_{n1}$ . Давление в выпарном аппарате  $p_1$ . При этом температура кипения раствора равна  $t_1$ . Образующиеся вторичные пары  $W_1$  с температурой  $\theta_1$  подаются в греющую камеру выпарного кристаллизатора ВК.

Упаренный раствор  $F_1$  с концентрацией  $x_1$  из выпарного аппарата направляется в кристаллизатор. В последнем происходит его дальнейшее выпаривание при давлении  $p_2$  за счет теплоты, выделяющейся при конденсации вторичного пара, получаемого на стадии выпаривания. Температура кипения раствора в кристаллизаторе равна  $t_2$ . В результате отгонки растворителя раствор достигает пересыщенного состояния, и в аппарате происходит процесс кристаллизации. Образующийся при этом вторичный пар  $W_2$  с температурой  $\theta_2$  поступает в барометрический кон-

денсатор смешения БК, где он, контактируя с водой  $G_B$ , конденсируется и через барометрическую трубу отводится из установки. Неконденсирующиеся

газы, как и при многокорпусном выпаривании, отсасываются из барометрического конденсатора вакуум-насосом ВН.

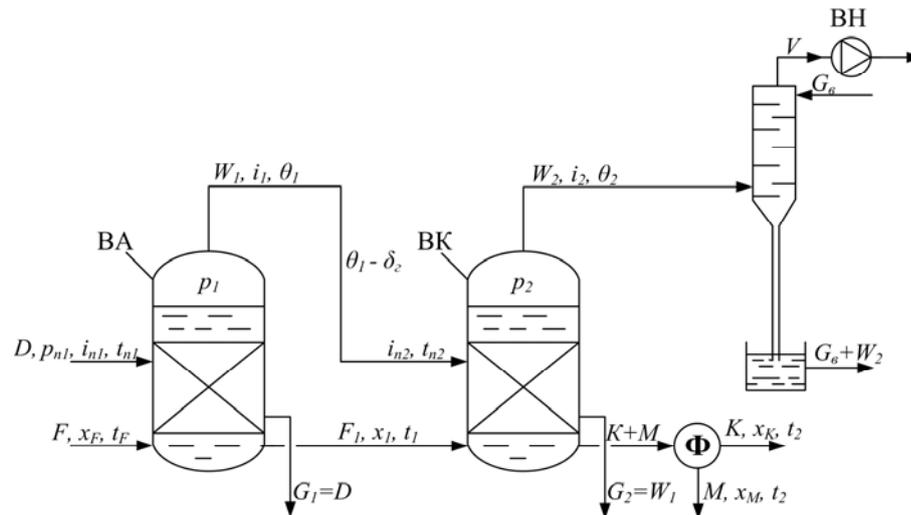


Рис. Принципиальная схема установки двухкорпусной вакуум-выпарной кристаллизации.

Образующаяся кристаллическая суспензия, состоящая из кристаллической фазы  $K$  и маточника  $M$ , выводится из кристаллизатора и направляется на стадию сепарации  $\Phi$ , где производится отделение кристаллической фазы от маточника.

Материальный баланс стадии выпаривания рассматриваемого процесса описывается уравнениями [9]:

$$F = F_1 + W_1 \quad (1)$$

$$Fx_F = F_1x_1 + W_1x_W, \quad (2)$$

где  $x_W$  – содержание растворимого вещества во вторичном паре  $W_1$ .

Если принять, что летучесть растворенного вещества мала, то

$$x_W = 0. \quad (3)$$

С учетом допущения (3) уравнение (2) будет иметь вид

$$Fx_F = F_1x_1. \quad (4)$$

При совместном рассмотрении уравнений (1) и (4) получается следующая зависимость для выхода вторичных паров на стадии выпаривания

$$W_1 = F \left( 1 - \frac{x_F}{x_1} \right). \quad (5)$$

Для стадии кристаллизации уравнения материального баланса имеют вид:

$$F_1 = K + M + W_2, \quad (6)$$

$$F_1x_1 = Kx_K + Mx_M + W_2x_W. \quad (7)$$

При совместном решении уравнений (6) и (7) с учетом допущения (3) получается следующая зависимость для расчета выхода кристаллов на стадии кристаллизации

$$K = \frac{F_1(x_1 - x_M) + W_2x_M}{x_K - x_M}. \quad (8)$$

Если принять, что на стадии кристаллизации достигается полное равновесие фаз, то концентрация маточника  $x_M$  будет равна содержанию растворенного вещества в насыщенном растворе  $x_H$ . При этом величину  $x_H$  можно определить по диаграмме равновесия фаз (или по кривой растворимости) рассматриваемой системы при температуре кипения раствора  $t_2$  в выпарном кристаллизаторе [1, 9]. В свою очередь, температура  $t_2$  зависит от давления в кристаллизаторе  $p_2$  и температурной депрессии  $\delta_2$  насыщенного раствора с концентрацией  $x_H$ .

С учетом выше сказанного выражение (8) можно представить в виде

$$K = \frac{F_1(x_1 - x_H) + W_2x_H}{x_K - x_H}. \quad (9)$$

Заметим также, что в случае образования кристаллов безводных солей  $x_K = 1$ . При образовании кристаллогидратов содержание в них соли можно определить, используя зависимость [1, 6]

$$x_K = \frac{M_c}{M_{к2}}, \quad (10)$$

где  $M_c$  и  $M_{к2}$  – молекулярные массы растворенного вещества и образующегося кристаллогидрата.

При расчете выпарной кристаллизации удобно задаваться определенным соотношением между потоками кристаллической фазы и маточника [6]

$$K = bM. \quad (11)$$

С использованием этого соотношения из уравнения (7) при допущении  $x_W = 0$  и  $x_M = x_H$  получается также зависимость для расчета выхода кристаллической фазы

$$K = F_1 \frac{bx_1}{bx_K + x_H}. \quad (12)$$

При совместном рассмотрении зависимостей (9) и (12) можно определить количество вторичных паров, образующихся на стадии кристаллизации

$$W_2 = F_1 \left( 1 - \frac{(b+1)x_1}{bx_K + x_H} \right). \quad (13)$$

Общее количество выпаренной воды для всего процесса разделения составляет

$$W = W_1 + W_2. \quad (14)$$

Подставляя в уравнение (14) значения  $W_1$  и  $W_2$  из выражений (5) и (13) получается следующая зависимость для суммарного количества выпаренной воды:

$$W = F \left( 1 - \frac{(b+1)x_F}{bx_K + x_H} \right). \quad (15)$$

Из выражения (15) видно, что суммарное количество выпаренной воды на стадиях выпаривания и выпарной кристаллизации зависит от концентрации исходного раствора  $x_F$ , концентрации маточника  $x_M = x_H$  и принятого соотношения между выходами кристаллической и жидкой фазами (маточником)  $b=K/M$ . Количество же выпаренной воды на стадиях простого выпаривания  $W_1$  и выпарной кристаллизации  $W_2$  к тому же сильно зависят от промежуточных концентраций  $x_1$  раствора  $F_1$ . При изменении этой концентрации соответственно будет изменяться количество тепла, подводимого в выпарном аппарате  $Q_B$  и выпарном кристаллизаторе  $Q_K$ . От величины  $x_1$  будут также зависеть площади теплообменных поверхностей выпарного аппарата и кристаллизатора.

Количество тепла  $Q_B$ , подводимого на стадии выпаривания можно определить из уравнения теплового баланса

$$F c_F t_F + Q_B = W_1 i_1 + F_1 c_1 t_1, \quad (16)$$

где  $c_F$  и  $c_1$  – теплоемкости исходного и упаренного растворов;  $i_1$  – энтальпия вторичных паров  $W_1$ .

Из уравнения (16) имеем

$$Q_B = W_1 i_1 + F_1 c_1 t_1 - F c_F t_F. \quad (17)$$

При этом расход греющего пара на процесс простого выпаривания составляет

$$D = \frac{Q_B}{r_{n1}}, \quad (18)$$

где  $r_{n1}$  – удельная теплота парообразования греющего пара  $D$ .

Уравнение теплового баланса кристаллизатора имеет вид

$$F_1 c_1 t_1 + K r_{kp} + Q_K = W_2 i_2 + K c_K t_2 + M c_M t_2, \quad (19)$$

где  $r_{kp}$  – теплота кристаллизации растворенного вещества,  $c_K$  и  $c_M$  – теплоемкости кристаллической фазы и маточника,  $i_2$  – энтальпия вторичных паров  $W_2$ .

Из уравнения (19) можно определить количество тепла  $Q_K$ , подводимого на стадии выпарной кристаллизации

$$Q_K = W_2 i_2 + M c_M t_2 - K (r_{kp} - c_K t_2) - F_1 c_1 t_1. \quad (20)$$

Теплоемкость растворов  $F$ ,  $F_1$  и маточника  $M$  при отсутствии справочных данных можно считать, используя правило аддитивности [9]:

$$c_F = c_e x_F + c_p (1 - x_F);$$

$$c_1 = c_e x_1 + c_p (1 - x_1);$$

$$c_M = c_e x_M + c_p (1 - x_M),$$

где  $c_e$  и  $c_p$  – теплоемкости растворенного вещества и растворителя (воды).

Согласно этому правилу [9]

$$F_1 c_1 = F c_F - W_1 c_p. \quad (21)$$

Для расчета количества тепла, затрачиваемого на стадии кристаллизации, можно также использовать зависимость

$$Q_K = W_1 (i_{n2} - c_p t_{n2}), \quad (22)$$

где  $i_{n2}$  и  $t_{n2}$  – энтальпия вторичных паров  $W_1$  и их температура на входе в выпарной кристаллизатор.

Из уравнений (20)–(22), с учетом зависимости (14), можно определить количество вторичных паров, получаемых в выпарном аппарате, необходимое для обогрева выпарного кристаллизатора

$$W_1 = \frac{K(c_K t_K - r_{kp}) + M c_M t_M - F c_F t_1 + W i_2}{i_{n2} + i_2 - c_p t_{n2} - c_p t_1} \quad (23)$$

Используя уравнение теплопередачи, тепловые потоки  $Q_B$  и  $Q_K$  можно также представить в виде:

$$Q_B = k_1 \Delta_1 f_B \quad (24)$$

$$Q_K = k_2 \Delta_2 f_K, \quad (25)$$

где  $k_1$  и  $k_2$  – коэффициенты теплопередачи от конденсирующихся паров к кипящему раствору на стадиях выпаривания и кристаллизации;  $\Delta_1$  и  $\Delta_2$  – разности между температурами конденсации паров и температурами кипения растворов (температурные напоры) на стадиях выпаривания и выпарной кристаллизации;  $f_B$  и  $f_K$  – поверхности теплопередачи выпарного аппарата и кристаллизатора.

Из уравнений (24) и (25) следует, что при известных значениях тепловых потоков  $Q_B$  и  $Q_K$  площади теплопередачи выпарного аппарата  $f_B$  и кристаллизатора  $f_K$  зависят от величины коэффициентов теплопередачи  $k_1$  и  $k_2$ , а также от температурных напоров  $\Delta_1$  и  $\Delta_2$ . В свою очередь, значения  $\Delta_1$  и  $\Delta_2$  в рассматриваемом процессе, как и при многокорпусном выпаривании, зависят от располагаемой полезной разности температур [9], которая равна:

$$\Delta_n = \Delta_1 + \Delta_2 = t_{n1} - \theta_2 - (\delta_1 + \delta_2) - \delta_2, \quad (26)$$

где  $t_{n1}$  – температура пара  $D$  на входе в греющую камеру выпарного аппарата;  $\theta_2$  – тем-

пература вторичных паров  $W_2$  на выходе из кристаллизатора;  $\delta_1$  и  $\delta_2$  – температурные депрессии при кипении растворов в выпарном аппарате и кристаллизаторе;  $\delta_2$  – гидравлическая депрессия, связанная с гидравлическими потерями при движении вторичных паров из выпарного аппарата в греющую камеру кристаллизатора.

Заметим, что в рассматриваемом процессе разделения кипение растворов в выпарном аппарате происходит при давлении, близком к атмосферному, поэтому при расчете  $\delta_1$  можно использовать стандартные значения температурных депрессий. Кипение же растворов в кристаллизаторе происходит при пониженном давлении (под вакуумом). В этом случае значение  $\delta_2$  можно рассчитывать с использованием правила Бабо [9].

Для расчета коэффициентов теплопередачи от конденсирующихся паров к кипящим растворам можно использовать зависимости [9]:

$$k_1 = \left( \frac{k_1^{1/3} \Delta_1^{1/3}}{A_1^{4/3}} + \frac{\delta_{cm.1}}{\lambda_{cm.1}} + \frac{k_1^{-0.7} \Delta_1^{-0.7}}{B_{p1}^{0.3}} \right)^{-1} \quad (27)$$

$$k_2 = \left( \frac{k_2^{1/3} \Delta_2^{1/3}}{A_2^{4/3}} + \frac{\delta_{cm.2}}{\lambda_{cm.2}} + \frac{k_2^{-0.7} \Delta_2^{-0.7}}{B_{p2}^{0.3}} \right)^{-1} \quad (28)$$

В выражениях (27) и (28) индекс 1 относится к выпарному аппарату, а индекс 2 к кристаллизатору. При этом  $A_1$  и  $A_2$  представляют собой комплексы теплофизических свойств, характеризующие интенсивность теплообмена при конденсации ненасыщенных па-

$$\Delta_n = \Delta_1 + \Delta_2 = \left( \frac{Q_B}{A_1 f_B} \right)^{4/3} + \left( \frac{Q_K}{A_2 f_K} \right)^{4/3} + \frac{Q_B \delta_{cm.1}}{f_B \lambda_{cm.1}} + \frac{Q_K \delta_{cm.2}}{f_K \lambda_{cm.2}} + \left( \frac{Q_B}{B_{p1} f_B} \right)^{0.3} + \left( \frac{Q_K}{B_{p2} f_K} \right)^{0.3} \quad (29)$$

Уравнение (29) представляет собой зависимость между температурными напорами  $\Delta_1$  и  $\Delta_2$  и расходами тепла на стадиях выпаривания  $Q_B$  и кристаллизации  $Q_K$ , а также параметрами проведения данных стадий. Как уже указывалось выше, величина тепловых потоков  $Q_B$  и  $Q_K$  связана с количеством выпариваемой воды  $W_1$  и  $W_2$ .

Изменение величин  $Q_B$  и  $Q_K$  приводит к соответствующим изменениям температурных напоров  $\Delta_1$  и  $\Delta_2$  и величин поверхностей теплопередачи выпарного аппарата  $f_B$  и кристаллизатора  $f_K$ .

При расчете рассматриваемого процесса, так же как и при многокорпусном выпаривании, могут быть поставлены две задачи. В первой из них требуется установить параметры процесса разделения, при которых обеспечиваются одинаковые поверхности теплопередачи выпарного

ров;  $B_{p1}$  и  $B_{p2}$  – коэффициенты, характеризующие свойства кипящих растворов;  $\lambda_{cm.1}$  и  $\lambda_{cm.2}$  – коэффициенты теплопроводности стенок теплообменных элементов (труб);  $\delta_{cm.1}$  и  $\delta_{cm.2}$  – толщины стенок труб.

При использовании выпарных аппаратов и кристаллизаторов с вертикальным расположением теплообменных труб величины  $A_1$  и  $A_2$  соответственно равны [9]:

$$A_1 = 0.9434 \sqrt[4]{\frac{\lambda_1^3 \rho_1^2 r_1 g}{\mu_1 H_1}} \quad \text{и} \quad A_2 = 0.9434 \sqrt[4]{\frac{\lambda_2^3 \rho_2^2 r_2 g}{\mu_2 H_2}},$$

где  $\lambda_1$  и  $\lambda_2$  – коэффициенты теплопроводности конденсатов;  $\mu_1$  и  $\mu_2$  – их динамические вязкости;  $\rho_1$  и  $\rho_2$  – плотности конденсатов;  $r_1$  и  $r_2$  – теплоты конденсации паров при их параметрах в греющих камерах выпарного аппарата и кристаллизатора;  $H_1$  и  $H_2$  – высоты труб;  $g$  – ускорение свободного падения.

Для расчета коэффициентов  $B_{p1}$  и  $B_{p2}$  можно использовать зависимости [9]:

$$B_{p1} = B_{01} \varphi_1^{3.33} \quad \text{и} \quad B_{p2} = B_{02} \varphi_2^{3.33},$$

где  $\varphi_1$  и  $\varphi_2$  – относительные коэффициенты теплоотдачи при кипении растворов;  $B_{01}$  и  $B_{02}$  – коэффициенты, учитывающие свойства кипящего чистого растворителя (воды) при давлениях в греющих камерах выпарного аппарата и кристаллизатора.

Эмпирические зависимости для расчета коэффициентов  $B_0$  и  $\varphi$  приведены в [9].

При совместном рассмотрении уравнений (24)–(26) с учетом выражений (28) и (29) получается зависимость:

аппарата и кристаллизатора. При решении второй задачи устанавливаются параметры процессов, обеспечивающие минимальную суммарную поверхность выпарного аппарата и кристаллизатора. Первый из указанных вариантов проведения двухкорпусной выпарной кристаллизации является более целесообразным, так как в этом случае выпарной аппарат и кристаллизатор будут иметь одинаковые греющие камеры, что упрощает аппаратное оформление процесса.

Если принять, что на стадиях выпаривания и кристаллизации используются одинаковые греющие камеры, то

$$f_B = f_K = f, \quad \delta_{cm.1} = \delta_{cm.2} = \delta_{cm}, \\ \lambda_{cm.1} = \lambda_{cm.2} = \lambda_{cm}.$$

В этом случае уравнение (29) будет иметь вид:

$$\Delta_1 + \Delta_2 = \left( \frac{Q_B}{A_1 f} \right)^{4/3} + \left( \frac{Q_K}{A_2 f} \right)^{4/3} + \frac{\delta_{cm.1}}{f \lambda_{cm.1}} (Q_B + Q_K) + \left( \frac{Q_B}{B_{p1} f} \right)^{0.3} + \left( \frac{Q_K}{B_{p2} f} \right)^{0.3} \quad (30)$$

Так же как при многокорпусном выпаривании, рассматриваемая задача по нахождению поверхности теплопередачи выпарного аппарата и кристаллизатора может быть решена методом последовательных приближений [9]. Приведем кратко алгоритм такого расчета.

1. Задавая остаточным давлением в кристаллизаторе  $p_2$ , определяется температура вторичных паров  $\theta_2$  и температура кипения раствора в кристаллизаторе  $t_2$ , а также концентрация насыщения  $x_H$ .

2. Задавая соотношением между выходом кристаллической фазы и маточником  $b$ , определяется суммарное количество выпаренной воды  $W$ , используя зависимость (15).

3. Далее производится предварительное распределение количества упаренной воды между выпарным аппаратом и кристаллизатором. При этом в первом приближении можно принять  $W_1 = W_2 = W/2$ .

4. По предварительному значению  $W_1$  определяется концентрация  $x_1$  и рассчитывается выход кристаллической фазы, а также величины тепловых потоков  $Q_B$  и  $Q_K$ .

5. Производится расчет полезной разности температур  $\Delta_n$  и ее предварительное распределение между выпарным аппаратом  $\Delta_1$  и кристаллизатором  $\Delta_2$ .

6. С учетом принятых значений  $\Delta_1$  и  $\Delta_2$  устанавливаются параметры проведения процесса на стадиях выпаривания и кристаллизации  $p_1, t_1, \theta_1, A_1, A_2, B_{p1}, B_{p2}$ .

7. По найденным параметрам производится корректировка величин  $W_1, W_2, x_1, Q_B$  и  $Q_K$ .

8. Используя уравнение (30), численным методом определяется поверхность греющих камер  $f$ , и устанавливаются уточненные значения  $\Delta_1$  и  $\Delta_2$ .

9. Используя уточненные значения  $\Delta_1$  и  $\Delta_2$ , устанавливаются уточненные параметры  $p_1, t_1,$

$\theta_1, A_1$  и  $B_{p1}$ .

10. По уточненным в П.9 параметрам вновь находятся тепловые нагрузки  $Q_B$  и  $Q_K$ .

11. Если рассчитанные значения  $Q_B$  и  $Q_K$  отличаются от ранее установленных в пределах принятой погрешности расчета, то его можно считать законченным. При превышении принятой погрешности производится последующая корректировка параметров процесса, и расчет повторяется, ориентируясь на найденные в последнем приближении значения температурной депрессии  $\delta_1$  и других параметров. Затем производится сравнение новых значений  $Q_B$  и  $Q_K$  с полученными в предыдущем приближении и делается вывод о целесообразности следующих приближений.

После расчетов выпарного аппарата и кристаллизатора по известной методике [9] производится расчет барометрического конденсатора.

Используя описанную выше методику, нами были проведены расчеты двухкорпусной выпарной кристаллизации применительно к выделению  $KNO_3$  и  $NaCl$  из их ненасыщенных растворов. При этом результаты этих расчетов были сопоставлены с расчетом однокорпусной выпарной кристаллизации. Это сопоставление показало, что при двухкорпусной выпарной кристаллизации указанных выше солей затраты свежего греющего пара снижаются примерно в 2 раза по сравнению с обычным процессом. Увеличение концентрации исходных растворов приводит к закономерному снижению затрат греющего пара при двухкорпусной выпарной кристаллизации, так же как и при обычной кристаллизации.

Проведенные расчеты показали, что при использовании двухкорпусной выпарной кристаллизации при определенных режимах ее проведения наблюдается также некоторое уменьшение необходимой поверхности теплообмена.

#### ЛИТЕРАТУРА:

1. Матусевич Л.Н. Кристаллизация из растворов в химической промышленности. – М.: Химия, 1968. 304 с.
2. Бэмфорт А.В. Промышленная кристаллизация. – М.: Химия, 1969. 240 с.
3. Тодее О.М., Себалло В.А., Гольцикер А.Д. Массовая кристаллизация из растворов. – Л.: Химия, 1984. 232 с.
4. Mullin J.W. Crystallization. – Oxford: Heinemann, 2001. 594 p.
5. Машиностроение. Энциклопедия. Машины и аппараты химических и нефтехимических производств. Т. IV-12 / под ред. М.Б. Генералова. – М.: Машиностроение, 2004. 864 с.
6. Носов Г.А., Кесоян Г.А., Мясоенков В.М., Бангура Н.Л. Выпарная кристаллизация с использованием теплового насоса // Хим. технология. 2002. № 2. С. 32–35.
7. Мясоенков В.М., Носов Г.А. Выпарная кристаллизация и использование парового инжектора // Вестник МИТХТ. 2006. Т. 1. № 2. С. 67–71.
8. Бангура Н.Л. Выпарная кристаллизация веществ из водных растворов с использованием тепловых насосов: дис. ... канд. техн. наук. – М.: МИТХТ, 2002. 176 с.
9. Айнштейн В.Г., Захаров М.К., Носов Г.А., Захаренко В.В., Зиновкина Т.В., Таран А.Л., Костянян А.Е. Общий курс процессов и аппаратов химической технологии: в 2-х кн. / под общ. ред. В.Г. Айнштейна. – М.: Университетская книга, Логос, Физматкнига, 2006. Кн. 1. 872 с. Кн. 2. 912 с.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ЭКСТРАКТИВНОЙ РЕКТИФИКАЦИИ БИНАРНЫХ ГЕТЕРОГЕННЫХ СМЕСЕЙ

В.М. Раева, доцент, А.Ю. Себякин, студент

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

**Р**ассмотрены процессы гетерогенной экстрактивной ректификации и экстрактивной ректификации расслаивающихся бинарных смесей; разделяющие агенты выбраны с учетом термодинамического критерия; варьирование давления может использоваться для целенаправленного изменения относительной летучести разделяемых компонентов в трехкомпонентных системах.

*Processes of heterogeneous extractive distillation and extractive distillation with heterogeneous binary mixtures were considered. Entrainers were chosen according to the thermodynamic criterion. The variation of pressure can be used for targeted changes in the relative volatility of the separated components in ternary systems.*

**Ключевые слова:** разделяющий агент, экстрактивная ректификация, гетерогенные смеси, избыточная энергия Гиббса, относительная летучесть.

**Key words:** entrainer, extractive distillation, heterogeneous mixtures, excess Gibbs energy, relative volatility.

Одним из востребованных в промышленности методов разделения смесей с незначительными относительными летучестями компонентов и азеотропных систем является экстрактивная ректификация. Традиционные подходы к выбору разделяющих агентов (РА) базируются на результатах натурного эксперимента или на анализе физико-химических величин, позволяющих предварительно оценить селективное влияние РА на компоненты разделяемой смеси [1–5]. Разделяющие агенты, для которых проводят теоретический анализ или расчетный эксперимент, обычно выбирают, руководствуясь общеизвестными рекомендациями, собственным опытом, состоянием экспериментальной базы или возможностями проведения вычислительного эксперимента. При наличии специализированных банков данных по фазовым равновесиям бинарных и многокомпонентных систем, включающих также параметры модельных уравнений для их описания, позволяет формализовать процедуру поиска разделяющих агентов [6, 7].

Обязательным этапом предпроектной разработки процесса экстрактивной ректификации является формирование множества потенциальных разделяющих агентов, из которого затем осуществляется выбор наиболее подходящего селективного вещества. Современный подход базируется на рассмотрении диаграмм изолиний относительной летучести компонентов разделяемых смесей в присутствии РА [8, 9], а также на анализе единичных  $\alpha$ -многообразий, складок на поверхности температур кипения трехкомпонентной смеси и псевдоидеальных многообразий, различным взаимным образом расположенных в концентрационном симплексе трехкомпонентных систем [10, 11].

Для формирования множества потенциальных разделяющих агентов было предложено анализировать концентрационные зависимости избыточных термодинамических функций бинарных смесей, входящих в трехкомпонентную экстрактивную систему (исходные компоненты

+ разделяющий агент). Выявлена количественная связь между разностью величин избыточной энергии Гиббса  $\Delta(\Delta g^E)$  в бинарных растворах исходный компонент–РА и относительной летучестью разделяемых веществ  $\alpha_{12}$  трехкомпонентной смеси: при  $\Delta(\Delta g^E)$  не менее 1000 Дж/моль разделяющие агенты оказываются эффективными для экстрактивной ректификации при атмосферном давлении, что подтверждено результатами расчетов для бинарных азеотропных смесей [8, 9].

Данная работа посвящена проверке эффективности обсуждаемого критерия для трехкомпонентных экстрактивных систем с расслаиванием жидкой фазы (табл. 1). Исходные смеси содержат минимально кипящие азеотропы, все РА являются тяжелокипящими веществами по отношению к разделяемым компонентам.

Для систем циклогексан – ДМФА, циклогексан – метанол (рис. 1 а, б) и тетрагидрофуран – вода (рис. 1 в, г) рассмотрена экстрактивная ректификация гетерогенной бинарной смеси. Для разделения смеси циклогексан–бензол предложена гетерогенная экстрактивная ректификация (рис. 1 д, е). В данном случае добавление РА к гомогенной смеси обеспечивает расслаивание жидкой фазы трехкомпонентной системы, новые азеотропы в системе не появляются.

Расчетный эксперимент проведен с использованием уравнения NRTL на базе программного обеспечения кафедры Химии и технологии основного органического синтеза Московского государственного университета тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова.

Разделяющие агенты в системах № 1–4 удовлетворяют используемому критерию: максимальные разности величин избыточной энергии Гиббса в смесях компонент (1)–РА и компонент (2)–РА при 298.15 К превышают 1000 Дж/моль (рис. 2–4), что свидетельствует об их потенциальной эффективности. При этом для азеотропных составов реализуются достаточные

для обеспечения селективности РА значения относительных летучестей разделяемых веществ. Во всех случаях ожидается получение в дистиллатном потоке компонента 1.

Таблица 1. Характеристики экстрактивных систем при атмосферном давлении [12].

№	Бинарная смесь (1)–(2)	Азеотропные данные		Разделяющий агент	Тип диаграммы
		$x_1$	T		
1	Циклогексан – метанол	0.390	327.70	ДМСО	3.1.0-1а
2	Циклогексан – ДМФА	0.954*	353.67*	1,5-Пентандиол	3.1.0-1а
3	Тetraгидрофуран – вода	0.817	336.67	Этиленгликоль	3.1.0-1а
4				ДМСО	
5	Циклогексан – бензол	0.454	350.65	1,5-Пентандиол	3.1.0-1а
6				1,2-Пропандиол	

Примечания: \*расчетные данные; типы диаграмм приведены в [13].

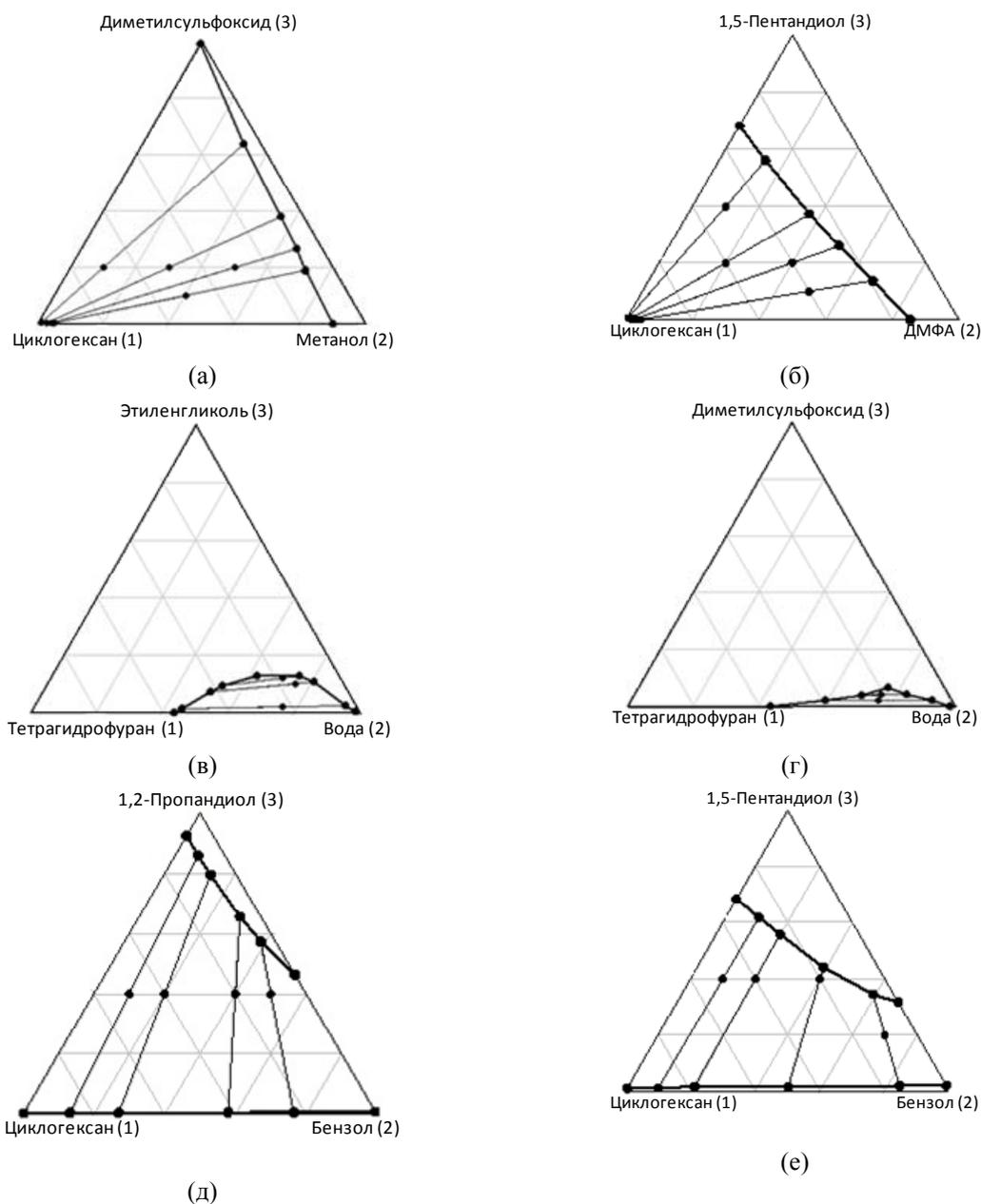


Рис. 1. Расчетные данные равновесий жидкость – жидкость при 293.15 К: а) циклогексан (1)–метанол (2)–ДМСО (3); б) циклогексан (1)–ДМФА (2)–1,5-пентандиол (3); в) тетрагидрофуран (1)–вода (2)–этиленгликоль (3); г) тетрагидрофуран (1)–вода (2)–ДМСО (3); д) циклогексан (1)–бензол (2)–1,2-пропандиол (3); е) циклогексан (1)–бензол (2)–1,5-пентандиол (3).

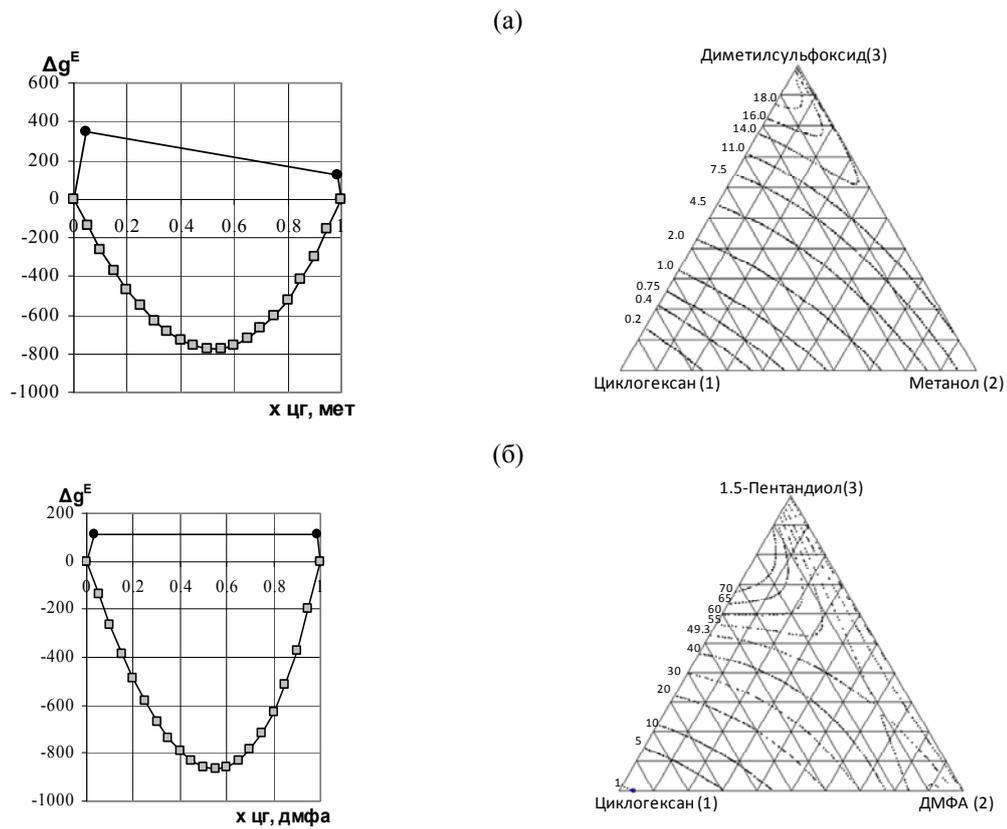


Рис. 2. Избыточная энергия Гиббса (Дж/моль) растворов исходный компонент–РА при 298.15 К и диаграммы изолиний относительной летучести  $\alpha_{12}$  при 760 мм рт.ст. систем: а) циклогексан (1)–метанол (2)–ДМСО (3); б) циклогексан (1)–ДМФА (2)–1,5-пентандиол (3). Здесь и далее ●●● компонент 1–РА □□□ компонент 2– РА.

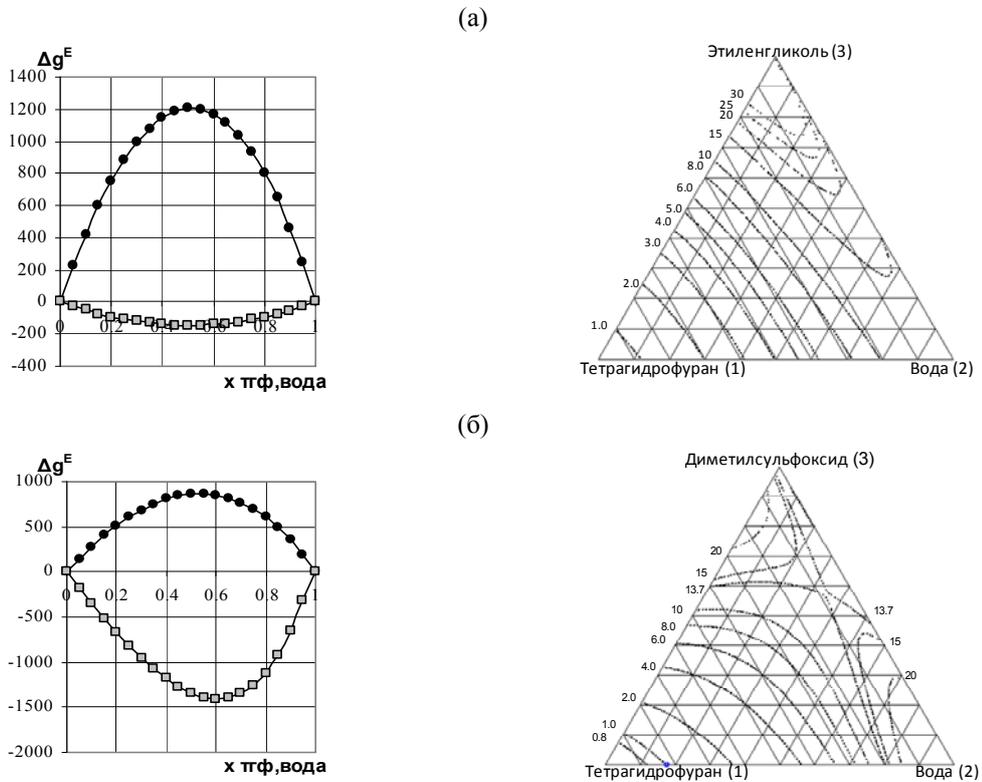


Рис. 3. Избыточная энергия Гиббса (Дж/моль) растворов исходный компонент–РА при 298.15 К и диаграммы изолиний относительной летучести  $\alpha_{12}$  при 760 мм рт.ст. систем: а) тетрагидрофуран (1)–вода (2)–этиленгликоль (3); б) тетрагидрофуран (1)–вода (2)–диметилсульфоксид (3).

Согласно качественным представлениям, селективное действие разделяющего агента в системах циклогексан (1)–метанол (2)–ДМСО, циклогексан (1)–ДМФА (2)–1,5-пентандиол и тетрагидрофуран (1)–вода (2)–ДМСО (или этиленгликоль) определяется противоположным отклонением от идеального поведения бинарных составляющих исходный компонент–РА (рис. 2, 3). Итоговые результаты расчета экстрактивной ректификации при 760 мм рт.ст. для случаев № 2–4 (табл. 1) представлены ниже и иллюстрируют эффективность предложенных

разделяющих агентов: во всех системах при невысоких флегмовых числах и небольших расходах РА (табл. 2, 3) в дистиллатных потоках достигнуто высокое качество компонента 1 (не менее 0.9995 м.д.). Диметилсульфоксид в качестве РА обеспечивает получение циклогексана меньшей чистоты (табл. 4). Качество циклогексана по ГОСТ 14198-78: содержание основного вещества не менее 0.998 масс. % (0.9984 м.д.) для первого сорта и не менее 99.9 масс. % (0.9992 м.д.) для высшего сорта.

Таблица 2. Результаты расчета колонны экстрактивной ректификации смеси циклогексан (1)–диметилформамид (2) азеотропного состава с 1,5-пентандиолом при 760 мм рт.ст.

№	РА:F <sub>0</sub>	$\alpha_{12}^{PA}$	R	Дистиллат				Куб			
				x <sub>1</sub>	x <sub>2</sub>	x <sub>РА</sub>	T <sub>д</sub>	x <sub>1</sub>	x <sub>2</sub>	x <sub>РА</sub>	T <sub>к</sub>
1	0.1:1	46.9	0.1	0.9967	0.0026	0.0006	353.91	0.0213	0.2979	0.6808	437.36
2			0.5	0.9984	0.0014	0.0001	353.91	0.0101	0.3056	0.6843	456.94
3	0.25:1	54.6	0.1	0.9982	0.0004	0.0014	353.96	0.0057	0.1541	0.8402	481.87
4			0.3	0.9998	0.0001	0.0001	353.92	0.0007	0.1549	0.8444	496.08
5	0.5:1	59.2	0.1	0.9987	0.0001	0.0012	353.96	0.0023	0.0841	0.9136	498.33
6			0.5	0.9999	0.0001	0.0001	353.92	0.0003	0.0841	0.9156	504.41
7	1:1	43.8	0.1	0.9994	0	0.0005	353.94	0.0005	0.0439	0.9556	507.3
8			0.5	0.9998	0	0.0002	353.93	0.0001	0.0439	0.956	508.39
9			1.0	0.9999	0	0.0001	353.92	0.0001	0.0439	0.956	508.49

Примечание: эффективность колонны 15 теоретических тарелок; уровни ввода жидких потоков N<sub>РА</sub>/N<sub>F</sub>=4/12.

Таблица 3. Параметры колонн экстрактивной ректификации смеси азеотропного состава тетрагидрофуран (1)–вода (2) при 760 мм рт.ст.

РА:F <sub>0</sub>	$\alpha_{12}^{PA}$	N	N <sub>РА</sub> /N <sub>F</sub>	R	Дистиллат				Куб			
					x <sub>1</sub>	x <sub>2</sub>	x <sub>РА</sub>	T <sub>д</sub>	x <sub>1</sub>	x <sub>2</sub>	x <sub>РА</sub>	T <sub>к</sub>
Разделяющий агент – диметилсульфоксид												
0.25:1	1.8	25	6/20	0.4	0.9985	0.001	0.0005	339.06	0.0029	0.4097	0.5873	408.0
0.5:1	2.6	25	9/20	0.4	0.9995	0.0004	0.0001	339.09	0.0006	0.2587	0.7406	423.22
0.75:1	4.0	25	9/20	0.3	0.9995	0.0004	0.0001	339.09	0.0004	0.1889	0.8107	433.56
1:1	6.0	25	9/20	0.25	0.9995	0.0002	0.0003	339.09	0.0003	0.1488	0.8509	438.54
Разделяющий агент – этиленгликоль												
0.25:1	2.0	75	10/70	0.4	0.9957	0.0043	0	338.93	0.0083	0.4034	0.5882	392.52
0.5:1	3.4	35	5/30	0.4	0.9995	0.0002	0.0003	339.09	0.0006	0.2590	0.7404	413.04
0.75:1	6.0	30	9/25	0.3	0.9995	0.0005	0	339.07	0.0005	0.1888	0.8107	422.38
1:1	9.0	27	8/22	0.27	0.9995	0.0004	0.0001	339.07	0.0003	0.1486	0.8511	429.01

При использовании 1,2-пропандиола для разделения смеси циклогексан–бензол максимальная разность значений избыточной энергии Гиббса в смесях исходный компонент–РА мень-

ше 1000 Дж/моль (рис. 4). Требуемое качество циклогексана даже при значительных расходах РА при атмосферном давлении не достигнуто (табл. 5).

Таблица 4. Результаты расчета колонны экстрактивной ректификации смеси циклогексан (1)–метанол (2) азеотропного состава с диметилсульфоксидом (РА).

№	РА:F <sub>0</sub>	$\alpha_{12}^{PA}$	N	R	Дистиллат				Куб			
					x <sub>1</sub>	x <sub>2</sub>	x <sub>РА</sub>	T <sub>д</sub>	x <sub>1</sub>	x <sub>2</sub>	x <sub>РА</sub>	T <sub>к</sub>
P=760 мм рт.ст.												
1	0.5:1	7.7	40*	1	0.9882	0.0008	0.0011	353.29	0.0043	0.5447	0.4510	357.93
2	1:1	10.4	35	0.5	0.9923	0	0.0077	353.92	0.0019	0.3746	0.6235	374.42
3	2:1	13.4	35	1	0.9924	0	0.0076	353.92	0.0012	0.2305	0.7684	394.08
P=250 мм рт.ст.												
4	0.5:1	2.4	35	0.5	0.9967	0	0.0033	320.82	0.0023	0.3131	0.6845	331.44
5	1:1	17.1	35	0.5	0.9972	0	0.0028	320.82	0.0012	0.1857	0.8132	345.59
6	2:1	22.6	40*	0.5	0.9975	0	0.0025	320.82	0.0006	0.1023	0.8971	362.88

Примечание: уровни ввода жидких потоков N<sub>РА</sub>/N<sub>F</sub>=6/27, \* 5/25.

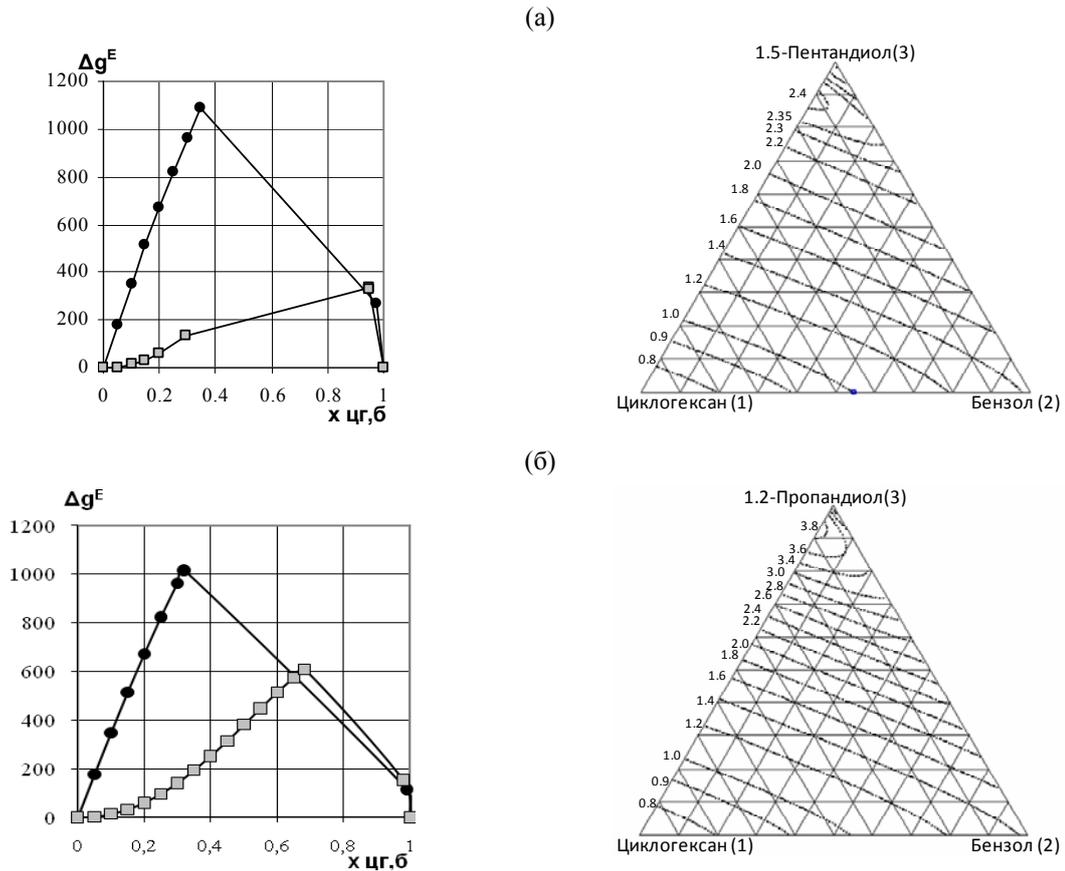


Рис. 4. Избыточная энергия Гиббса (Дж/моль) растворов исходный компонент – РА при 298.15 К и диаграммы изолиний относительной летучести  $\alpha_{12}$  при 760 мм рт.ст. систем: а) циклогексан (1)–бензол (2)–1,5-пентандиол (3); б) циклогексан (1)–бензол (2)–1,2-пропандиол (3).

Таблица 5. Результаты расчета колонны экстрактивной ректификации смеси циклогексан (1)– бензол (2) азеотропного состава с диолами.

РА:F <sub>0</sub>	$\alpha_{12}^{PA}$	N	N <sub>PA</sub> /N <sub>F</sub>	R	Дистиллат				Куб			
					x <sub>1</sub>	x <sub>2</sub>	x <sub>РА</sub>	T <sub>д</sub>	x <sub>1</sub>	x <sub>2</sub>	x <sub>РА</sub>	T <sub>к</sub>
РА–1,5-пентандиол; P=760 мм рт.ст.												
4:1	2.36	50	6/36	2.0	0.9913	0.0087	0	353.81	0.0009	0.1192	0.8799	413.6
5:1	2.38	50	11/30	2.0	0.9960	0.0040	0	353.87	0.0003	0.0981	0.9016	422.34
				1.5	0.9947	0.0053	0	353.85	0.0004	0.0980	0.9016	422.29
РА–1,2-пропандиол; P=760 мм рт.ст.												
4:1	3.42	50	6/36	2.0	0.9927	0.0003	0.0070	353.94	0.0007	0.1201	0.8792	390.71
5:1	3.55	50	11/30	2.0	0.9927	0.0003	0.0070	353.94	0.0007	0.1201	0.8792	390.71
РА–1,2-пропандиол; P=250 мм рт.ст.												
2.75:1	4.15	45	7/35	1.2	0.9956	0.0035	0.0009	320.78	0.0007	0.1688	0.8305	343.98
3:1	4.18	30	4/21	1.0	0.9972	0.0015	0.0013	320.8	0.0004	0.1538	0.8459	346.11
		35	5/25	0.5	0.9972	0.0006	0.0023	320.83	0.0002	0.1201	0.8797	353.06
		40	6/27	0.5	0.9978	0.0002	0.002	320.83	0.0002	0.1201	0.8797	353.11

При понижении давления во многих системах отмечается увеличение относительных летучестей разделяемых компонентов [8, 9]. Заметный эффект  $\partial \alpha_{12}^{PA} / \partial P < 0$  наблюдается, в частности, и в системах циклогексан (1)–бензол (2)–1,2-пропандиол и циклогексан (1)–метанол (2)–ДМСО (рис. 5). В последнем случае понижение рабочего давления колонны экстрактивной ректификации обеспечивает получение более чистого продукта, что связано с увеличением  $\alpha_{12}^{PA}$  (табл. 4).

Сравним расчетные методики, используемые для формирования множества потенциальных разделяющих агентов: оценка разности  $\Delta(\Delta g^E)$  значений избыточной энергии Гиббса в бинарных составляющих исходный компонент–РА и определение селективности РА по значениям коэффициентов активности при бесконечном разбавлении. Будем обсуждать величины

$$S = \frac{\alpha_{12}^{PA}}{\alpha_{12}^{AZ}} = \alpha_{12}^{PA} \quad (\text{табл. 2–4}) \quad \text{и} \quad S^\infty = \frac{\gamma_1^\infty}{\gamma_2^\infty} \quad (\text{табл. 6}).$$

Таблица 6. Расчет селективности по данным о коэффициентах активности компонентов при бесконечном разбавлении разделяющим агентом.

РА	298.15 К			323.15 К			353.15 К		
	$\gamma_1^\infty$	$\gamma_2^\infty$	$S^\infty$	$\gamma_1^\infty$	$\gamma_2^\infty$	$S^\infty$	$\gamma_1^\infty$	$\gamma_2^\infty$	$S^\infty$
Циклогексан (1)–метанол (2)									
ДМСО	30.1	0.32	94.1	25.2	0.35	72	20.9	0.38	55
Циклогексан (1) – ДМФА (2)									
1,5-Пентандиол	4.2	0.32	13.1	4.3	0.35	12.3	4.35	0.38	11.4
Тетрагидрофуран (1)–вода (2)									
Этиленгликоль	6.6	0.8	8.25	5.85	0.83	7.05	5.2	0.87	6
ДМСО	3.4	0.23	14.8	3.18	0.27	11.8	3	0.32	9.4
Циклогексан (1)–бензол (2)									
1,2- Пропандиол	16.5	2.3	7.2	15	2.5	6	13.5	2.7	5
1,5-Пентандиол	4.2	0.98	4.3	4.3	1.2	3.6	4.35	1.34	3.25

Во всех случаях  $\partial \alpha_{12}^{PA} / \partial P < 0$ . Это означает, что селективное действие РА в условиях реального процесса ректификации при атмосферном давлении будет меньше оцененного при 298.15 К. При больших расходах РА в системе циклогексан–метанол–ДМСО значения  $S$  в несколько раз ниже значений  $S^\infty$  (рис.2 а), однако они достаточно высоки для обоснованного выбора ДМСО в качестве эффективного разделяющего агента. Для экстрактивной системы циклогексан–ДМФА–1,5-пентандиол имеем противоположные результаты: данные  $S^\infty$  сильно занижены относительно  $S$  (рис. 2б). Для экстрактивной ректификации системы

циклогексан–бензол по данным  $S^\infty$  более перспективным представляется 1,2-пропандиол, хотя при атмосферном давлении 1,5-пентандиол более эффективен (табл. 5).

Одновременно наблюдается однозначное соответствие между величинами  $\Delta(\Delta g^E)$ , значениями  $\alpha_{12}^{PA}$  и результатами расчета экстрактивной ректификации бинарных азеотропных систем. Результаты расчета процесса экстрактивной ректификации во всех гетерогенных системах подтвердили эффективность выбора потенциальных разделяющих агентов по величине максимальной разности значений избыточной энергии Гиббса при 298.15 К в бинарных составляющих исходный компонент–РА.

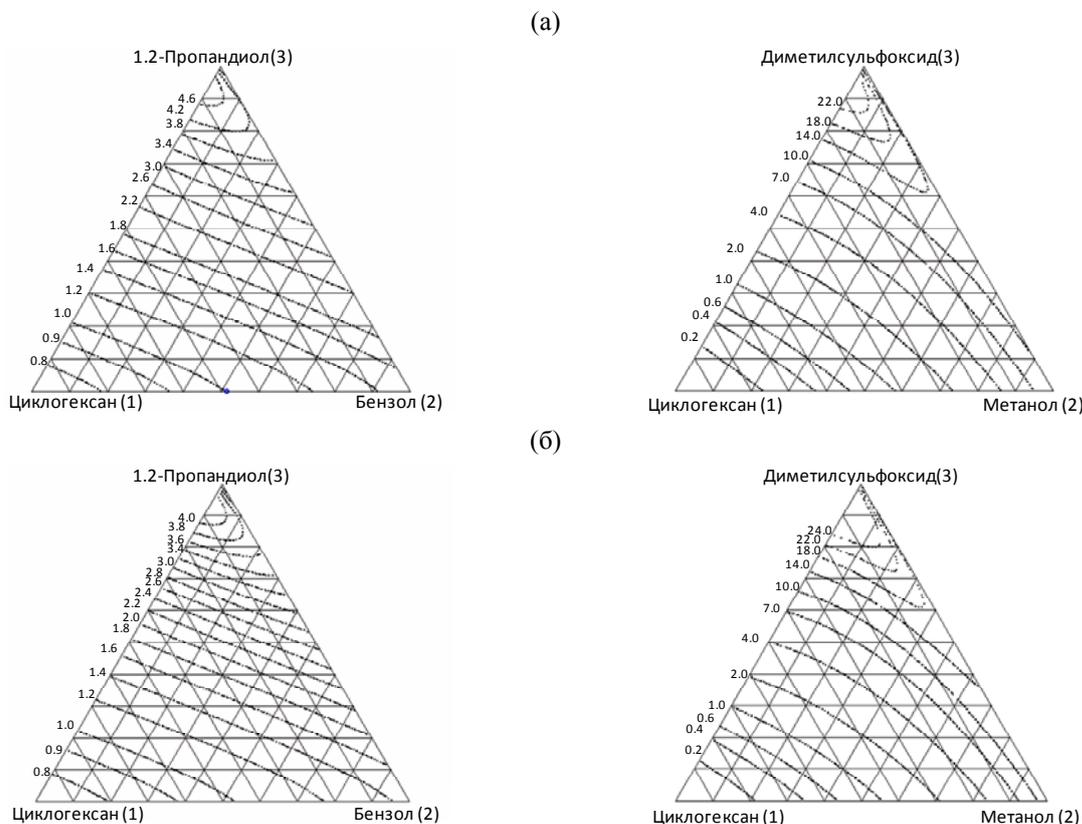


Рис. 5. Диаграммы изолиний относительной летучести систем циклогексан (1)–бензол (2)–1,2-пропандиол (3) и циклогексан (1)–метанол (2)–ДМСО (3): а) 250 мм рт.ст.; б) 500 мм рт.ст.

Для всех систем были рассмотрены режимы экстрактивной ректификации с флегмированием. Лучшие результаты (меньшие значения флегмовых чисел и эффективности колон, незначительные расходы РА) достигнуты для режимов экстрактивной ректификации исходных расслаивающихся смесей: циклогександиметилформамид с 1,5-пентандиолом (табл. 2) и тетрагидрофуран–вода с этиленгликолем или ДМСО (табл. 3).

Их эффективность можно объяснить реализацией благоприятного для экстрактивной ректификации фактора, когда все бинарные составляющие трехкомпонентной системы относятся к разным классам растворов [8, 9, 14], одновременно наблюдаются сильные положительные отклонения от идеального поведения в одной из бинарных смесей (наличие расслаивания) и отрицательные отклонения – в другой.

### Обозначения и сокращения

T – температура, К; P – давление, мм рт. ст.; N – число теоретических тарелок ректификационной колонны;  $N_{РА} / N_F$  – уровни ввода в колонну потоков разделяющий агент/питание;  $РА:F_0$  – соотношение количеств потоков разделяющий агент/питание; R – флегмовое число; x – состав жидкой фазы, мольн. д.;  $\Delta g^E$  – избыточная молярная энергия Гиббса, Дж/моль;  $\alpha_{12}^{РА}$  – относительная летучесть компонентов; ДМСО – диметилсульфоксид; ДМФА – диметилформамид; РА – разделяющий агент; б – бензол; цг – циклогексан; д – дистиллат; к – куб; 1, 2, 3 – компоненты.

### ЛИТЕРАТУРА:

1. Коган В.Б. Азеотропная и экстрактивная ректификация. – Л.: Химия, 1971. 439 с.
2. Биттрих Г.Й., Гайле А.А., Лемпе Д., Проскураков В.А., Семенов Л.В. Разделение углеводов с использованием селективных растворителей. – Л.: Химия, 1987. 224 с.
3. Павлов С.Ю. Выделение и очистка мономеров для синтетического каучука. – Л.: Химия, 1987. 232 с.
4. Гайле А.А., Сомов В.Е., Варшавский О.М., Семёнов Л.В. Сульфолан. – Спб.: Химиздат, 1998. 143 с.
5. Гайле А.А., Залищевский Г.Д. N-Метилпирролидон. Получение, свойства и применение в качестве селективного растворителя. – СПб.: Химиздат, 2005. 704 с.
6. Tiverios P.G., Van Brunt V. Extractive distillation solvent characterization and shortcut design procedure for methylcyclohexane–toluene mixtures // Ind. Eng. Chem. Res. 2000. V. 39. № 6. P.1614–1623.
7. Van Dyk B., Nieuwoudt I. Design of solvents for extractive distillation // Ind. Eng. Chem. Res. 2000. V. 39. № 5. P. 1423–1429.
8. Раева В.М., Себякин А.Ю., Сазонова А.Ю., Фролова А.К. Выбор потенциальных разделяющих агентов для экстрактивной ректификации смеси циклогексан – бензол // Вестник МИТХТ. 2011. Т. 6. № 1. С. 43–53.
9. Раева В.М., Сазонова А.Ю., Себякин А.Ю., Кудрявцева Д.Ю. Критерий выбора потенциальных разделяющих агентов экстрактивной ректификации // Вестник МИТХТ. 2011. Т. 7. № 4. С. 20–27.
10. Серафимов Л.А., Фролова А.К., Бушина Д.И. Ректификация азеотропных бинарных смесей с экстрактивным агентом // Теор. основы хим. технологии. 2008. Т. 42. № 5. С. 521–530.
11. Серафимов Л.А., Фролова А.К., Челюскина Т.В. Подбор экстрактивных агентов при разделении биазеотропных бинарных смесей экстрактивной ректификацией // Теор. основы хим. технологии. 2009. Т. 43. № 6. С. 648–657.
12. Огородников С.К., Лестева Т.М., Коган В.Б. Справочник по азеотропии. – Л.: Химия, 1971. 848 с.
13. Серафимов Л.А. Термодинамико-топологический анализ диаграмм гетерогенного равновесия многокомпонентных смесей // Журн. физ. химии. 2002. Т. 76. № 8. С. 1351–1359.
14. Серафимов Л.А., Фролова А.К., Раева В.М. Термодинамический анализ полного пространства избыточных функций смешения бинарных растворов // Теор. основы хим. технологии. 1996. Т. 30. № 6. С. 611–617.

## ТЕОРИЯ И ПРАКТИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ СКОРОСТЕЙ ЗАРОЖДЕНИЯ И РОСТА МИКРОКАПЕЛЬ В ТРЕХКОМПОНЕНТНЫХ ЖИДКИХ СМЕСЯХ ПРИ ОГРАНИЧЕННОЙ РАСТВОРИМОСТИ КОМПОНЕНТОВ

Ю.А. Таран, ассистент, Т.И. Пынкова, аспирант, А.Л. Таран, профессор

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

*МИТХТ им. М.В. Ломоносова*

*e-mail: pynkova\_@mail.ru*

**В** статье рассмотрена возможность применения подходов теории формальной аналогии процессов со структурной перестройкой исходной системы для изучения динамики образования эмульсий за счет пересыщения относительно равновесных концентраций в трехкомпонентных растворах.

*The article discusses the possibility of applying the approaches of the theory of the formal analogy of processes with structural transformation of the original system for studying the dynamics of emulsions formation by supersaturation with respect to the equilibrium concentrations in three-component solutions.*

**Ключевые слова:** эмульсия, скорость зарождения, скорость роста, трехкомпонентная система, пересыщение, формальная аналогия процессов.

**Key words:** emulsion, rate of nucleation, rate of growth, three-component solution, supersaturation, formal analogy of processes.

Динамика процесса образования и разрушения эмульсий и получение зависимостей для расчета изменения степени превращения во времени  $\eta(\tau)$  представляет интерес для разработчиков процессов экстракции [1, 2], жидкофазной эмульсионной полимеризации [3], производства эмульсий различного назначения (средства защиты растений, фарм- и ветпрепараты, лакокрасочные материалы, экологически безопасные и эффективные растворители и т.д.) [4–7].

Рассмотрим процесс образования эмульсии из «гомогенного» раствора за счет пересыщения относительно равновесных концентраций, лежащих на бинодальной кривой трехкомпонентного раствора, при переходе их в гетерогенную область. Строгое описание динамики образования капель эмульсий при создании пересыщения относительно равновесного состава, лежащего на бинодальной кривой, достаточно сложно [5] и отличается для различных способов создания пересыщения (изменением температуры раствора, добавлением «высаливающего» («высаживающего») агентов и т.д. [5, 8]) [3, 4, 5, 8].

Для упрощения получения результатов по динамике рассматриваемого процесса с допустимой для инженерных расчетов погрешностью можно воспользоваться подходами предложенной на кафедре ПАХТ МИТХТ теории формальной аналогии процессов со структурной перестройкой исходной системы [9, 10]. Суть ее в том, что процесс перестройки структуры исследуемой системы может проходить не иначе, как путем зарождения в ней элементов (зародышей или центров новообразований) с новой структурой и их последующего роста до достижения предельной степени превращения

$\eta(\tau)$ , иногда равной 1. В данном случае под «фазой» понимают систему с определенной структурой. То, что под действием «термодинамического стимула» («выигрыша» в изменении свободной энергии Гиббса, представляемом в виде переохлаждения, пересыщения, разности давлений, электрических потенциалов и т.д.), протекают «классические» фазовые превращения (конденсация-испарение, кристаллизация-плавление (растворение), десублимация-сублимация, обратимые полиморфные превращения в кристаллической фазе) общеизвестно [11–14]. То, что с формальной точки зрения метастабильную («старую») фазу можно рассматривать, как систему, способную под действием «термодинамического стимула» и локальных флуктуаций перейти в гетерофазное состояние с «проигрышем» соответствующей энергии за счет образования «межфазной поверхности» стабильной («новой») фазы, а, соответственно, отнести к формально аналогичным процессам «классических» фазовых превращений такие процессы, как гранулирование порошков-дробление (стирание) гранул [9, 10], образование капель эмульсий (диспергирование)-коалесценция капель, закупорка каналов фильтров путем роста «бляшек» отложений на стенках-регенерация путем их удаления (размывания) промывкой (продувкой) фильтра, переход гидродинамически устойчивого течения (ламинарного) образованием «пятен турбулентности» и их ростом в области переходного режима в турбулентное и других, есть основная идея предложенного формально аналогичного подхода. Такой подход позволяет легко получить необходимые для инженерных расчетов параметры динамики превращений (изменение во времени степени превращения в системе  $\eta(\tau)$  и изме-

нение во времени структуры «двухфазной» системы с использованием хорошо разработанных математических описаний «классических» фазовых превращений, подходов к расчету (экспериментальному определению) кинетических параметров, наработок по аппаратному оформлению этих процессов [11–14] для менее изученных, названных выше, формально аналогичных им процессов. При этом формальная аналогия не затрагивает физико-химических механизмов построения фаз, явлений переноса и оканчивается на уровне коэффициентов кинетических моделей (объемного, последовательного и объемно-последовательного превращений [9, 11–14]), которые количественно могут быть определены в настоящее время в основном экспериментально. Предлагаемая формальная аналогия позволяет провести границу между предметами изучения инженерных дисциплин (типа ПАХТ) и дисциплин физического и физико-химического профиля. Последние изучают механизмы образования, построения новой фазы и явления переноса. На этом уровне указанные процессы не являются аналогичными даже формально.

Косвенным подтверждением существования предлагаемой формальной аналогии процессов с «фазовыми» превращениями является давнее и успешное использование уравнения Колмогорова-Авраами [15] для описания изопотенциальных процессов как классических фазовых превращений (кристаллизации, конденсации, десублимации, полиморфных превращений [9, 11–14], так и для описания реакционных процессов [16], гранулирования порошков [9] и др. [9,17]. Колмогоров же получил это уравнение, описывающее динамику превращения [15], используя понятия о скоростях зарождения и роста точек на числовой оси и аппарата математической статистики.

Для использования данного подхода при определении степени превращения  $\eta(\tau)$  (изменения во времени доли дисперсной фазы в эмульсии) и функции распределения капель эмульсии по размерам во времени необходимо иметь данные по скоростям зарождения и роста центров образования дисперсной фазы (капель в эмульсии) от пересыщения относительно равновесной концентрации. В качестве примера приведем результаты работы с системой вода–ацетон–ксилол, равновесные данные для которой даны на рис. 1 (часть данных получена нами, а остальные взяты из [17]).

Для экспериментального определения скоростей зарождения центров образования дисперсной фазы использована обобщенная методика, предложенная в [9]. Она основана на положении о вероятностном характере этого процесса.

Скорость зарождения центров дисперсной

фазы (новообразований)  $\omega_3$  трактуют, как и для других формально аналогичных процессов [9, 11–13], в виде наиболее вероятного числа зародышей  $M(\tau)$ , образующихся в единице объема «старой» фазы  $V$  в единицу времени  $\tau$ :

$$\omega_3 = \frac{1}{V} \frac{dM(\tau)}{d\tau}. \quad (1)$$

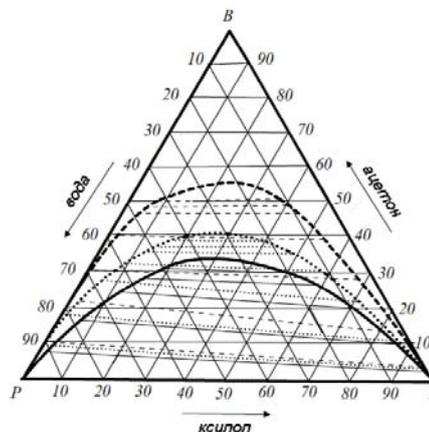


Рис. 1. Бинальные кривые и коноды для системы вода – ацетон – ксилол [17].  
Сплошная линия – температура смеси  $t=33^\circ\text{C}$ ;  
точечная –  $t=24^\circ\text{C}$ ; пунктирная –  $t=15^\circ\text{C}$ .

Поскольку, исходя из физической картины явления [5, 3], число положительных событий в этом случае много меньше числа элементарных актов, вероятность  $P(\kappa, \tau)$  образования  $\kappa$  центров превращения за время  $\tau$  хорошо описывается распределением Пуассона [18]:

$$P(\kappa, \tau) = \frac{M(\tau)^\kappa}{\kappa!} \exp[-M(\tau)]. \quad (2)$$

Вероятность образования одного и более центров превращения определяется выражением:

$$P(\kappa, \tau) = 1 - \exp[-M(\tau)], \quad \kappa \geq 1. \quad (3)$$

Последнюю определяли экспериментально через эмпирическую функцию ожидания начала превращения (появления первого центра) превращения  $F(\tau)$ :

$$P(\kappa, \tau) \cong F(\tau) = \frac{n(\tau)}{n_\Sigma + 1} = 1 - \exp[-M(\tau)], \quad \kappa \geq 1, \quad (4)$$

где  $n(\tau)$  – число опытов, в которых превращение началось ко времени  $\tau$ ,  $n_\Sigma$  – общее число опытов.

Скорость зарождения центров превращения определяли по экспериментальным данным, фиксирующим момент начала превращения, с использованием зависимостей в бесконечно малых и конечных приращениях соответственно:

$$\omega_3 = -\frac{1}{V} \frac{d\{\ln[1 - F(\tau)]\}}{d\tau} \cong -\frac{1}{V} \frac{\Delta \ln[1 - F(\tau)]}{\Delta \tau}. \quad (5)$$

Поскольку при определении скорости зародышеобразования использовали конечные приращения  $\Delta \ln[1 - F(\tau)]$  и  $\Delta \tau$ , то точная фиксация времени появления первого центра превра-

щения критических размеров [19] (микрокапли субмикронных размеров) не играет решающей роли (важно лишь, чтобы погрешность определения этого параметра была систематической). Таким образом, можно зафиксировать момент, когда капля достигает размеров, регистрируемых визуально (по появлению опалесценции) или инструментально на установке, разработанной нами [20] (рис. 2).

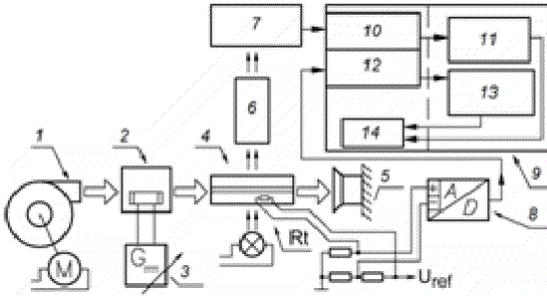


Рис. 2. Блок-схема измерительной установки исследования процесса зародышеобразования.

1 - центробежный вентилятор, 2 - воздуховод с нагревателем, 3 - регулируемый источник питания, 4 - измерительная ячейка, 5 - вытяжка, 6 - объектив микроскопа, 7 - матрица видеокамеры, 8 - АЦП (аналого-цифровой преобразователь), 9 - ПК (персональный компьютер), 10 - карта видеозахвата, 11 - программное обеспечение видеозаписи, 12 - порт для подключения АЦП, 13 - программное обеспечение записи температуры, 14 - диск для записи данных, Rt - термистор (датчик температуры).

Данная установка позволяет получать видеоряд в качестве инструментальной записи с оптического микроскопа с увеличением ( $\times 10^3$ ) двухмерного изображения зарождения и роста центров превращения в тонком ( $\delta=0.5\text{мм}$ ) слое раствора. После цифровой обработки каждый кадр видеоряда содержал численные значения соответствующего момента времени с начала процесса, выводимые на ПЭВМ и обрабатываемые с помощью соответствующего программного обеспечения. Для каждого раствора и при каждом пересыщении эксперимент повторяли 20 раз. При этом удавалось непосредственно измерить скорости зарождения и роста одиночных капель размером  $\geq 0.1$  мкм, т.е. в условиях максимально приближенных (при использовании обычной оптики  $\times 10^3$ ) к образованию центров превращения критических размеров [19]. После обработки каждого кадра видеоряда (при необходимости его фрагментов),

$$\eta(\tau_k) = \int_{\tau_{инд}}^{\tau_k} \beta \left[ \int_{\tau}^{\tau_k} v_{\Lambda}(\tau') d\tau' \right]^n \omega_3(\tau) [\eta_{max} - \eta(\tau)] d\tau + \frac{\beta}{V} \left[ \int_{\tau_{инд}}^{\tau_k} v_{\Lambda}(\tau') d\tau' \right]^n \quad (6)$$

где  $\beta$  - фактор формы;  $\beta=4/3\pi$  для сферических частиц;  $n$  - размерность роста;  $n=3$  для объемного роста;  $\eta_{max}$  - максимально возможная степень превращения, в данном случае соответ-

ствующая «плотной упаковке»  $\eta_{max}=0.6$ ;  $V$  - объем исходной фазы;  $инд$  - индукционный период,  $k$  - конечный.

видеоряда в целом и одновременной записи температуры, а, следовательно, и концентрационного пересыщения целевого компонента в образце, выводили на периферийные устройства динамическую картину процесса («фильм» о зарождении и росте капель в растворе).

Полученные экспериментально данные, обработанные на основе описанных теоретических представлений, позволили получить зависимость скорости зарождения центров эмульгирования от пересыщения по целевому компоненту в гетерофазной области.

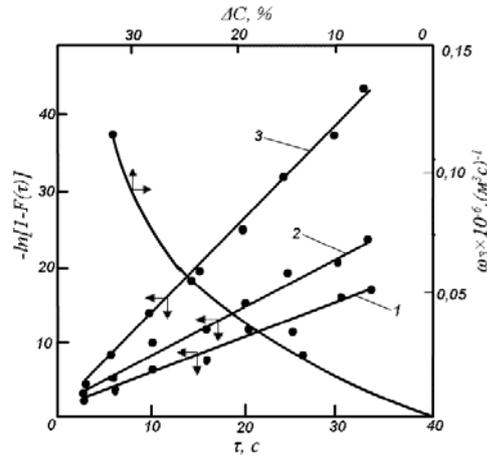


Рис. 3. Зависимость эмпирической функции ожидания начала превращения  $F(\tau)$  от времени  $\tau$  и скорости зарождения центров превращения  $\omega_3$  от пересыщения  $\Delta C$  по целевому компоненту В (ацетон): 1 - пересыщение 14%; 2 - пересыщение 24%; 3 - пересыщение 32%.

Линейный характер зависимости  $-\ln[1-F(\tau)]=f(\tau)$  при изопотенциальном превращении  $\Delta C$ ,  $\Delta t_s = \text{const}$ , т.к. пересыщение создавалось за счет фиксированного переохлаждения метастабильной фазы, свидетельствует о стационарном процессе зародышеобразования [9, 11, 12]  $\omega_3 = \text{const}$ , что характерно для невязких систем, не содержащих ВМС.

Для определения линейной скорости роста радиуса капель  $v_{\Lambda}$  использовали метод непосредственного наблюдения за ростом капель на установке (рис. 2) и сопоставляли ее с  $v_{\Lambda}$ , определенной по зависимости, характерной для гомогенного изопотенциального объемного превращения, записанной в дифференциальной и разностной форме (6 и 7) соответственно [9]. Это допустимо, ибо при гетерогенном превращении отсутствует  $\tau_{инд}$ . В данном случае  $\tau_{инд}$  был зафиксирован в опытах:

где  $\beta$  - фактор формы;  $\beta=4/3\pi$  для сферических частиц;  $n$  - размерность роста;  $n=3$  для объемного роста;  $\eta_{max}$  - максимально возможная степень превращения, в данном случае соответ-

$$\eta(\tau_k) = \frac{4}{3} \pi \left[ \sum_{i=1}^{N_1} \left[ \sum_{j=1}^{N_2} v_{\Delta j} \Delta \tau_j \right]^3 \omega_3 \left[ \eta_{\max} - \eta \left( \sum_{i=1}^{N_1} \Delta \tau_i \right) \right] \Delta \tau_i + \frac{1}{V} \left[ \sum_{i=1}^{N_1} v_{\Delta i} \Delta \tau_i \right]^3 \right], \quad (7)$$

где  $N_1 = (\tau_k - \tau_{\text{инд}}) / \Delta \tau_i$ ,  $N_2 = (\tau_k - i \tau_i - \tau_{\text{инд}}) / \Delta \tau_i$

$$\Delta \tau_j = \begin{cases} 0,5 \Delta \tau_i, & npi - j = 1 \\ \Delta \tau_i, & npi - j > 1 \end{cases}$$

Экспериментально получив зависимость изменения превращения во времени  $\eta(\tau)$ , зная  $\omega_3$  и  $\eta_{\max}$ , рассчитывали методом однопараметрической оптимизации, изложенным в [9], линейную скорость роста капель эмульсии  $v_{\Delta}$  (рис. 4)

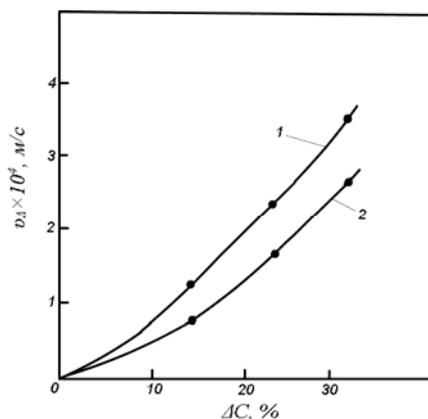


Рис. 4. Зависимость линейной скорости роста микрокапель эмульсии вода – ацетон – ксилол в зависимости от пересыщения  $\Delta C$  по целевому компоненту В (ацетон): 1 – данные, полученные путем непосредственного эксперимента на установке (рис. 2); 2 – данные, полученные путем опосредованного эксперимента и расчета по зависимости  $\eta(\tau)$  – уравнение (7).

Причем, как и в ранее проведенных работах [9, 10], для расчета  $v_{\Delta}$  брали начальный участок кривой  $\eta(\tau)$  для  $\eta \leq 0,1$ , когда «стесненность» роста капель эмульсии минимальна. Линейную скорость роста капель эмульсии определяли параллельно двумя независимыми методами: опосредованным по зависимости  $\eta(\tau)$  при известной  $\omega_3$ , полученной описанным выше способом, и непосредственно на установке, созданной на кафедре ПАХТ, используемой для непосредственного инструментально-оптического определения скоростей зарождения и роста кристаллов в оптически прозрачных растворах (расплавах) [20], в разработанном программном обеспечении которой имеется возможность выделения межфазных границ произвольной формы, расчета скоростей движения границы (или ее участков) и обработки экспериментальных данных интер- и экстраполяционными зависимостями. Подробно методика работы с описан-

ной установкой приведена в [20].

Таким образом, скорости зарождения и роста центров эмульгирования получены двумя независимыми экспериментальными методами: непосредственно на установке (рис. 2) и опосредованно по массиву  $\tau_{\text{инд}}$  и зависимости  $\eta(\tau)$  по вышеописанной методике. Расхождения не превысили 15%. Для получения каждой точки на рис. 3, 4 проводилась серия из 20 экспериментов двумя различными методами. Погрешность определения  $\omega_3$  и  $v_{\Delta} = f(\Delta C)$  не превышала 10%.

Наличие экспериментально полученных скоростей зарождения  $\omega_3$  и роста  $v_{\Delta}$  центров эмульгирования в зависимости от пересыщения  $\Delta C$  (рис. 3, 4) позволило рассчитать зависимости изменения во времени степени превращения гомогенного раствора в эмульсию  $\eta(\tau)$  и интегральную функцию распределения капель по размерам  $\xi(d)$  в любой момент времени с использованием уравнения (7), при  $\Delta C = \text{const}$  по алгоритму, разработанному, успешно применявшемуся для расчета объемной кристаллизации, и описанному в [9], также сопоставить результаты расчета с данными независимого эксперимента (рис. 5). Удовлетворительное согласование расчета и эксперимента убедило нас в работоспособности теории формальной аналогии процессов со структурной перестройкой исходной системы и ее полезности при инженерном решении вышеописанных задач.

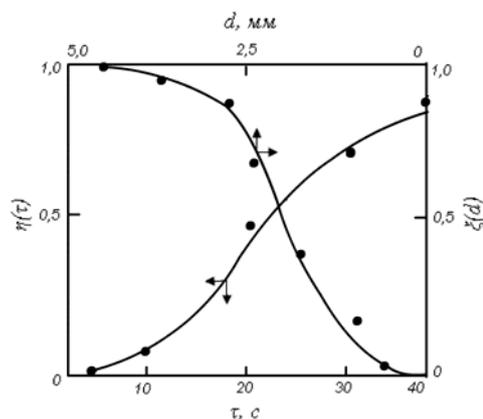


Рис. 5. Зависимость степени превращения гомогенного раствора в эмульсию от времени  $\eta(\tau)$  и интегральной функции распределения капель эмульсии по размерам (диаметром –  $d$ )  $\xi(d)$  ко времени  $\tau=10$  с. Сплошные линии – расчет по уравнению (7); точки – эксперимент;  $\Delta C=24\%$ .

**ЛИТЕРАТУРА:**

1. Трейбал Р. Жидкостная экстракция. – М.: Химия, 1966. 724 с.
2. Айнштейн В.Г., Захаров М.К., Носов Г.А., Захаренко В.В., Зиновкина Т.В., Таран А.Л., Костанян А.Е. Общий курс процессов и аппаратов химической технологии: в 2-х кн. / под общ. ред. В.Г. Айнштейна. – М.: Университетская книга, Логос, Физматкнига, 2006. Кн. 1. 872 с. Кн. 2. 912 с.
3. Лебедев А.В. Эмульсионная полимеризация и ее применение в промышленности. – М.: Химия, 1976. 240с.
4. Нанонаука и нанотехнологии. Энциклопедия систем жизнеобеспечения / Гл. ред. О.О. Аваделькарим, Бай Чуньли, С.П. Капица. – М.: ИД Магистр-пресс., 2009. 991 с.
5. Неппер Д. Стабилизация коллоидных дисперсий полимерами. – М.: Мир, 1986. 487 с.
6. Крестов Г.А., Афанасьев В.Н., Ефремова Л.С. Физико-химические свойства бинарных растворителей : справочник. – Л.: Химия, 1988. 688 с.
7. Чуешов В.И., Чернов М.Ю., Хохлова Л.М. Промышленная технология лекарств : учебник : в 2-х т. / под ред. В.И. Чуешова. – Харьков: МТК Книга, изд-во НФАУ, 2002. Т. 2. 716 с.
8. Солодовник В.Д. Микрокапсулирование. – М.: Химия, 1980. 216 с.
9. Таран А.Л. Теория и практика процессов гранулирования расплавов и порошков: дис. ... д-ра техн. наук. – М.: МИТХТ, 2001. 524 с.
10. Таран А.Л., Носов Г.А. Формальная аналогия кинетики гранулирования мелкодисперсных материалов и фазового превращения // Теор. основы хим. технологии. 2001. Т. 35. № 5. С. 523–526.
11. Зельдович Я.Б. Избранные труды. Химическая физика и гидродинамика. – М.: Наука, 1984. 374 с.
12. Любов Б.Я. Кинетическая теория фазовых превращений. – М.: Metallургия, 1969. 263 с.
13. Френкель Я.И. Кинетическая теория жидкостей. – Л.: Наука, 1975. 592 с.
14. Горелик А.Г., Амитин А.В. Десублимация в химической промышленности. – М.: Химия, 1986. 272 с.
15. Колмогоров А.Н. К статической теории кристаллизации металлов // Изв. АН СССР. Сер. Математическая. 1937. Вып. 3. С. 355–359.
16. Эмануэль Н.М., Кнорре Д.Г. Курс химической кинетики : учебник для химических факультетов университетов. – М.: Высшая школа, 1984. 463 с.
17. Зюлковский З. Жидкостная экстракция в химической промышленности / под ред. П.Г. Романкова – Л.: Ленинградское отделение Госхимиздата, 1963. 480 с.
18. Боровков А.А. Курс теории вероятностей. – М.: Наука, 1972. 287 с.
19. Григорьев Г.А., Еськова Е.В., Андреянцева А.А., Ильиничева В.Б. Анализ термодинамических условий образования эмульсий при самодиспергировании // Вестник МИТХТ. 2009. Т. 4. № 5. С. 42–47.
20. Таран Ю.А. Разработка и анализ процессов гранулирования расплавов с использованием экологически безопасных энергосберегающих схем : дис. ... канд. техн. наук. – М.: МИТХТ, 2011. 254 с.

## СИНТЕЗ ЭВРИСТИЧЕСКИХ ПРИЕМОВ ДЛЯ КОНЦЕПТУАЛЬНОГО ПРОЕКТИРОВАНИЯ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКТОРОВ ЕМКОСТНОГО ТИПА С НЕПОДВИЖНЫМ СЛОЕМ КАТАЛИЗАТОРА

М.А. Цыканова, специалист, Л.Н. Бутенко, профессор,

О.А. Базрова, аспирант

Волгоградский государственный технический университет

e-mail: tsykanova-marina@yandex.ru

**Н**астоящая работа посвящена разработке метода синтеза эвристических приемов для концептуального проектирования объектов различных предметных областей. Рассмотрены синтез частных эвристических приемов для концептуального проектирования химических реакторов емкостного типа с неподвижным слоем катализатора.

*This article is devoted to the development of a method for synthesizing heuristic techniques for conceptual designing of objects in different topical areas. The synthesis of specific heuristic techniques for conceptual designing of capacitive type chemical reactors with a stationary catalyst layer is considered.*

**Ключевые слова:** эвристический прием, межотраслевой фонд, концептуальное проектирование, химический реактор, интерпретация, инверсия.

**Key words:** heuristic reception, inter-industry fund, conceptual designing, chemical reactor, interpretation, inversion.

В настоящее время для создания новых химических реакторов емкостного типа с неподвижным слоем катализатора (ХРНК емкостного типа) требуется привлечение инструментария когнитивных технологий. Данный инструментарий использует знания о различных познавательных процессах в сфере мышления человека и при поддержке информационными технологиями позволяет их радикально интенсифицировать. Это приводит к резкому изменению технологии решения задач по проектированию систем любого вида, особенно на стадии концептуального проектирования, когда необходимо принимать решения в условиях высокой неопределенности. Для решения данных задач могут применяться эвристические приемы (ЭП). Существует несколько фондов ЭП, которые представлены в работах Альтшуллера Г.С. [1], А.И. Половинкина [2], И.Н. Дорохова [3]. Возрастающая сложность задач концептуального проектирования химических реакторов и сжатые сроки их решения требуют синтеза новых ЭП. Однако в литературных источниках не описан способ их получения, и поэтому особую актуальность приобретает разработка метода синтеза ЭП, что позволит формулировать новые ЭП для решения задач концептуального проектирования ХРНК емкостного типа.

Решение задач исследования и проектирования метода синтеза ЭП основывается на использовании методов поиска новых решений. Анализ особенностей существующих методов поиска новых решений позволил определить основные тенденции их развития: интенсификация процесса переноса знаний, формализация, изобретение нового инструментария и нового информационного обеспечения. Выявленные тенденции было предложено использовать при решении задач исследования и

проектирования метода синтеза ЭП.

В результате анализа существующих фондов ЭП было установлено:

- 1) большинство фондов ЭП не учитывают описания предметной области;
- 2) ЭП не учитывают структуры предметной области;
- 3) ЭП не обеспечивают получения новых свойств объектов.

В качестве информационной базы использован межотраслевой фонд ЭП преобразования объекта [2]. Выбор данного фонда основывается на его универсальности и системном, всестороннем охвате проблемы, задачи. Использование в качестве информационной базы обобщенных ЭП межотраслевого фонда позволяет именовать синтезируемые приемы как частные. Полученные результаты позволили перейти к постановке задачи: синтезировать из обобщенных ЭП частные, учитывающие описание и иерархическую структуру предметной области и обеспечивающие получение новых свойств объектов. Для достижения поставленных целей необходимо первоначально исследовать понятие «эвристический прием».

В результате исследования понятия «эвристический прием» с помощью метода концептуального анализа и синтеза [4] было получено следующее обобщенное определение: ЭП – это сложное правило, описывающее совокупность целенаправленных интеллектуальных действий над объектами в предметной области и используемое при исследовании, проектировании для порождения концептов, идей на основе процессов получения выводного знания. Поскольку обобщенный ЭП выражается в форме текста, то было проведено его исследование с помощью лингвистического подхода [5]. В результате было установлено, что текст обобщенного ЭП

представляет собой целостное образование, части которого взаимосвязаны семантически и синтаксически. Содержание обобщенного ЭП выражается в форме инфинитивного предложения. Данная синтаксическая конструкция предназначена для выражения модальности побуждения субъекта к действию. Языковое значение обобщенного ЭП формируется взаимным действием семантики образца инфинитивного предложения и лексической семантики тех слов, которые заняли позиции его компонентов. Следовательно, при синтезе частных ЭП необходимо использовать термины конкретной предметной области и инфинитивные конструкции.

Полученные результаты позволили сформулировать основные требования к ЭП как системе:

- 1) содержание описания совокупности интеллектуальных действий;
- 2) направленность на достижение определенной цели (исследования, проектирования);
- 3) обеспечение получения новых идей;
- 4) доступность для восприятия другими субъектами;
- 5) смысловая направленность;
- 6) информационная выразительность.

Для формулирования основных требований к методу синтеза ЭП было проведено исследование данного понятия с помощью метода концептуального анализа и синтеза [4]. На основе построенной концептуальной модели было получено следующее определение: метод синтеза ЭП – это система целенаправленных интеллектуальных процедур для получения правил, описывающих совокупности интеллектуальных действий над объектами в предметной области и используемых при исследовании, проектировании для порождения концептов, идей. На основе полученного определения были сформулированы основные требования к методу синтеза ЭП:

- 1) представление в виде системы целенаправленных интеллектуальных процедур;
- 2) направленность на получение текстов ЭП, используемых при исследовании, проектировании;
- 3) адаптивность к различным предметным областям;
- 4) доступность для восприятия другими субъектами.

На основе феноменологии [6] были выделены процедуры синтеза ЭП: генерация цели синтеза ЭП, поиск/построение иерархического описания объекта, анализ объекта, классификация параметров объекта, выбор обобщенных ЭП, интерпретация и конкретизация обобщенных ЭП [7]. Остановимся более подробно на рассмотрении некоторых из них.

Процедура поиска иерархического описания объекта состоит из следующих интеллектуальных операций: 1) поиск источников инфор-

мации; 2) поиск иерархического описания объекта в источниках информации. Процедура построения иерархического описания объекта состоит из следующих операций: 1) декомпозиция объекта; 2) выбор элемента объекта; 3) соединение объекта и его элемента(ов) в иерархическую структуру. Глубина многоуровневого разделения объекта на элементы определяется поставленной задачей и уровнем знаний об объекте. При этом интеллектуальные операции декомпозиции и выбора выполняются для элемента, соответствующего  $n$ -му уровню иерархии описания объекта, где  $n=1, \dots, m$ . Процедура анализа объекта состоит из следующих операций: 1) поиск источников информации; 2) сбор информации о параметрах и математических моделях физико-технических эффектов для  $n$  уровня иерархии описания объекта, где  $n=0, 1, \dots, m$ . Процедура принятия решения (выбор обобщенных ЭП) состоит из следующих интеллектуальных операций [8]: 1) разработка оценочных шкал критериев выбора; 2) оценка наименований групп межотраслевого фонда (обобщенных ЭП) по шкалам выделенных критериев; 3) упорядочение наименований групп межотраслевого фонда (обобщенных ЭП); 4) анализ результатов упорядочения.

Когнитивные процедуры интерпретации и конкретизации имеют очень сложную, скрытую структуру, затрудняющую их экспериментальное выявление и исследование. Поскольку предметом исследования герменевтики является текст, то при рассмотрении процедуры интерпретации был использован инструментарий герменевтики и, в частности, предложенная Х. Гадамером трехкомпонентная структура процесса понимания [9]. Было установлено, что интерпретация (истолкование) обобщенного ЭП – когнитивная процедура, обеспечивающая «перевод» текста обобщенного ЭП на язык, объединяющий речь текста, конкретной предметной области и самого интерпретатора. Интерпретация проводится с учетом контекста (целевые установки, психологические особенности личности субъекта) и в результате получается новый инструмент, в котором сохраняется целевая функция обобщенного ЭП.

Порождение частных ЭП предполагает переход к конкретной предметной области. Переход от абстракций и обобщений обратно к конкретной действительности основывается на процедуре конкретизации. Конкретизация реализует возврат ко всей полноте индивидуальной специфики осмысливаемого объекта при удержании всего богатства его абстрактных отношений. Процедуры интерпретации и конкретизации связаны между собой взаимной соподчиненностью, образуя иерархию приоритетов: верхний уровень – интерпретация, нижний уровень – конкретизация и процесс обработки

обобщенного ЭП протекает одновременно на двух взаимосвязанных уровнях [10].

Частный ЭП должен обладать системным свойством целостности. Для обеспечения целостности могут применяться различные подходы, однако в данном случае предлагается использование когнитивной процедуры инверсии. Одним из требований целостности является наличие противоположной процедуры. Применение инверсии позволяет получать целостные системы «прием-антиприем», которые могут быть использованы для выполнения противоположных функций, и обеспечивают получение новых свойств объектов.

На основе методов концептуального анализа и синтеза, лингвистики, феноменологии, герменевтики разработан метод синтеза ЭП для концептуального проектирования объектов различных предметных областей [11]. Разработанный метод включает 6 стадий:

$$G_n = \langle G_l(Ob, C_g), (S_r(P_s, Ob) \vee S_s(P_s, Ob, K_d, C_d, K_l, Re)), A_n(Ob_h) \rangle,$$

$$C_l(Pr^n, K_c, R_c), Ch(K_p^n, Inf, Kh, R_w), In(Kn(W_{HR}, K_p^n, Mt^n, Sp)), Inv(S, K_p^n, Mt^n, T_m) \rangle,$$

где  $G_l$  – процедура генерации цели синтеза ЭП,  $Ob$  – наименование объекта предметной области,  $C_g$  – условия генерации цели синтеза ЭП,  $S_r$  – процедура поиска иерархического описания объекта,  $P_s$  – цель синтеза ЭП,  $S_s$  – процедура построения иерархического описания объекта,  $K_d = \{kd_1, \dots, kd_t\}$  – множество критериев декомпозиции объекта,  $C_d$  – условия декомпозиции объекта,  $K_l = \{kl_1, \dots, kl_f\}$  – множество критериев выбора элемента объекта;  $Re$  – правило выбора элемента объекта,  $A_n$  – процедура анализа объекта,  $Ob_h$  – иерархическое описание объекта,  $C_l$  – процедура классификации параметров объекта для  $n$  уровня иерархии,  $Pr^n = \{pr_1^n, \dots, pr_e^n\}$  – множество параметров объекта для  $n$  уровня иерархии,  $K_c = \{kc_1, \dots, kc_w\}$  – множество классификационных признаков,  $R_c$  – классообразующая функция,  $Ch$  – процедура принятия решения (выбор обобщенных ЭП),  $K_p^n = \{kp_1^n, \dots, kp_u^n\}$  – множество классов параметров объекта для  $n$  уровня иерархии,  $Inf$  – межотраслевой фонд ЭП,  $Kh = \{kh_1, \dots, kh_v\}$  – множество критериев выбора обобщенных ЭП,  $R_w$  – правило выбора обобщенных ЭП,  $In$  – процедура интерпретации ЭП,  $Kn$  – процедура конкретизации ЭП,  $W_{HR}$  – обобщенные ЭП,  $Mt^n = \{mt_1^n, \dots, mt_b^n\}$  – множество математических моделей физико-технических эффектов для  $n$  уровня иерархии описания объекта,  $Sp$  – условия интерпретации/конкретизации ЭП,  $Inv$  – процедура инверсии частных ЭП,  $S$  – система частных ЭП после стадии интерпретации/конкретизации,  $T_m$  – условия инверсии частных ЭП.

Рассмотрим синтез частных ЭП для концептуального проектирования ХРНК емкостного типа:

1. Генерация цели синтеза ЭП. Целью

- 1) генерация цели синтеза ЭП;
- 2) поиск/построение иерархического описания объекта;
- 3) анализ объекта;
- 4) классификация параметров объекта для  $n$  уровня иерархии, где  $n=0, 1, \dots, m$ ;
- 5) выбор обобщенных ЭП;
- 6) интерпретация/конкретизация и инверсия ЭП для  $n$  уровня иерархии описания объекта, где  $n=0, 1, \dots, m$ .

Частные ЭП для  $n$  уровня иерархии используются при получении приемов для  $(n+1)$  уровня иерархии. При этом последовательность процедур интерпретации/конкретизации и инверсии применяется для каждого уровня иерархии описания объекта. В процессе синтеза происходит увеличение количества частных ЭП за счет применения различных видов инверсии.

Метод синтеза ЭП формально можно представить так:

синтеза ЭП является повышение эффективности концептуального проектирования ХРНК емкостного типа.

2. Поиск/построение иерархического описания ХРНК емкостного типа. На основе иерархического описания химико-технологических систем, представленного в работе [3], иерархическое описание ХРНК емкостного типа имеет следующий вид:

0 уровень (макроуровень) – ХРНК емкостного типа;

1 уровень (мезоуровень) – контактная ступень;

2 уровень (микроуровень) – контактное устройство.

3. Анализ ХРНК емкостного типа. В результате анализа выделено множество параметров и математических моделей физико-технических эффектов для 0, 1, 2 уровней иерархии описания ХРНК емкостного типа.

4. Классификация параметров ХРНК емкостного типа для 0, 1, 2 уровней иерархии. Множество параметров ХРНК емкостного типа разделено на следующие классы: технические, технологические, тепловые, теплофизические, механические, силовые, конструктивные. Множество параметров контактной ступени разделено на следующие классы: технологические, кинетические, тепловые, гидродинамические, силовые, геометрические. Множество параметров КУ разделено на следующие классы: технологические, кинетические, термодинамические, механические, силовые, геометрические.

5. Выбор обобщенных ЭП. Межотраслевой фонд содержит описания обобщенных ЭП для преобразования технических объектов. ХРНК емкостного типа относится к техническим объ-

ектам, поэтому для синтеза частных ЭП были отобраны все наименования групп межотраслевого фонда. Выбор обобщенных ЭП основывается на применении процедуры принятия решения, состоящей из следующих этапов [8]:

5.1. Разработка оценочных шкал критериев выбора. В результате исследования был выявлен критерий  $k$  – «применимость». Применимость – критерий, характеризующий возможность применения данного обобщенного ЭП для преобразования ХРНК емкостного типа, может оцениваться как: «высокая» – данный обобщенный ЭП может использоваться для преобразования ХРНК емкостного типа; «низкая» – данный обобщенный ЭП не может использоваться для преобразования ХРНК емкостного типа.

5.2. Оценка обобщенных ЭП по шкале выделенного критерия. Каждому обобщенному ЭП ставится в соответствие вербальная оценка.

5.3. Упорядочение обобщенных ЭП. На основе правила выбора – из двух вербальных оценок предпочтительнее оценка «высокая» – проводится сравнение и упорядочение обобщенных ЭП.

5.4. Анализ результатов упорядочения. В соответствии с полученным упорядочением определяется базовое множество обобщенных ЭП, имеющих вербальную оценку «высокая».

Из базового множества обобщенных ЭП был выбран следующий прием [2]: «сделать в объекте (элементе) отверстия или полости (инверсия приема)».

6. Интерпретация/конкретизация и инверсия ЭП для 0, 1, 2 уровней иерархии ХРНК емкостного типа. В результате получена следующая система частных ЭП:

6.1. Изготовить элемент химического реактора с отверстиями. Изготовить элемент химического реактора без отверстий.

6.1.1. Получить элемент контактной ступени реактора с высокой долей свободного объема. Получить элемент контактной ступени реактора с низкой долей свободного объема.

6.1.1.1. Получить контактное устройство реактора с высокой долей свободного объема. Получить контактное устройство реактора с низкой долей свободного объема.

На основе разработанного метода синтеза был сформирован объектно-ориентированный фонд ЭП для концептуального проектирования ХРНК емкостного типа, который содержит описание 226 частных ЭП. Ниже приведены примеры синтезированных частных ЭП.

1. Использовать элементы химического реактора одинаковой формы. Использовать элементы химического реактора разной формы.

1.1. Использовать элементы контактной ступени реактора одинаковой формы. Использовать элементы контактной ступени реактора разной формы.

1.1.1. Использовать контактные устройства реактора одинаковой формы. Использовать контактные устройства реактора разной формы.

2. Разработать конструкцию многофункционального химического реактора. Разработать конструкцию однофункционального химического реактора.

2.1. Разработать многофункциональную контактную ступень реактора. Разработать однофункциональную контактную ступень реактора.

2.1.1. Синтезировать многофункциональное контактное устройство реактора. Синтезировать однофункциональное контактное устройство реактора.

3. Использовать внешний источник энергии в химическом реакторе. Использовать получаемую в химическом процессе энергию в реакторе.

3.1. Использовать внешний источник энергии в химическом реакторе для обеспечения эффективной работы контактной ступени. Использовать получаемую в химическом процессе энергию для обеспечения эффективной работы контактной ступени.

3.1.1. Использовать внешний источник энергии в химическом реакторе для обеспечения эффективной работы контактных устройств. Использовать получаемую в химическом процессе энергию для обеспечения эффективной работы контактных устройств.

На этапе концептуального проектирования, в силу сложности объекта проектирования и неопределенности информации, необходимо использовать инструментарий информационных технологий. В плане интеграции когнитивных и информационных технологий спроектирована и реализована информационно-поисковая система по ЭП для концептуального проектирования ХРНК емкостного типа «Himreactor». Автоматизированная система разработана на основе использования иерархического описания ХРНК емкостного типа, множества параметров для каждого уровня иерархии и объектно-ориентированного фонда ЭП. Информационно-поисковая система предназначена для разрешения конфликтов между параметрами химического реактора на основе частных ЭП.

Таким образом, на основе использования методов концептуального анализа и синтеза, лингвистики, феноменологии, герменевтики разработан метод синтеза ЭП для концептуального проектирования объектов различных предметных областей. Разработанный метод синтеза использован при формировании объектно-ориентированного фонда ЭП для концептуального проектирования ХРНК емкостного типа. Разработана информационно-поисковая система «Himreactor», предназначенная для разрешения конфликтов между параметрами химического реактора на основе частных ЭП.

**ЛИТЕРАТУРА:**

1. Альтшуллер Г.С. Алгоритм изобретения. – М.: Московский рабочий, 1973. 296 с.
2. Половинкин А.И. Основы инженерного творчества. – М.: Машиностроение, 1988. 368 с.
3. Дорохов И.Н., Меньшиков В.В. Системный анализ процессов химической технологии. Интеллектуальные системы и инженерное творчество в задачах интенсификации химико-технологических процессов и производств. – М.: Наука, 2005. 584 с.
4. Теслинов А.Г. Концептуальное проектирование сложных решений. – СПб.: Питер, 2009. 288 с.
5. Казарина В.И. Современный русский синтаксис: структурная организация простого предложения. – Елец: ЕГУ им. И.А. Бунина, 2007. 329 с.
6. Теслинов А.Г. Развитие систем управления: методология и концептуальные структуры. – М.: Глобус, 1998. 229 с.
7. Цыканова М.А., Бутенко Л.Н. Процедуры получения частных эвристических приемов объектно-ориентированного фонда для проектирования аппаратов химико-технологических систем // Известия ВолгГТУ. Сер. «Актуальные проблемы управления, вычислительной техники и информатики в технических системах». 2008. № 4. С. 102–104.
8. Гудков П.А. Методы сравнительного анализа. – Пенза: Изд-во ПГУ, 2008. 81 с.
9. Основные концепции философской герменевтики Х.-Г. Гадамера и лингвистика [Электронный ресурс]. URL: <http://www.ruthenia.ru/> (дата обращения: 15.12.2011).
10. Александров Е.А. Основы теории эвристических решений. Подход к изучению естественного и построению искусственного интеллекта. – М.: Советское радио, 1975. 256 с.
11. Цыканова М.А., Бутенко Л.Н., Базрова О.А. Синтез частных эвристических приемов для проектирования химических процессов // Известия ВолгГТУ. Сер. «Актуальные проблемы управления, вычислительной техники и информатики в технических системах». 2011. № 10. С. 125–128.

## О ВОЗМОЖНОСТИ УВЕЛИЧЕНИЯ ГЛУБИНЫ ОТБОРА ВАКУУМНЫХ ДИСТИЛЛАТОВ ПРИ ПЕРЕГОНКЕ НЕФТИ ЗА СЧЕТ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЙ МЕХАНОАКТИВАЦИИ

С.В. Иванов, аспирант, П.С. Антонюк, студент, В.А. Луцковская, студент,  
\*В.В. Кравченко, старший научный сотрудник, \*\*С.И. Воробьев, профессор,  
В.Н. Торховский, старший научный сотрудник

кафедра Технологии нефтехимического синтеза и искусственного жидкого топлива им. А.Н. Баширова

\*Центр инструментальных методов исследований

\*\*кафедра Коллоидной химии им. С.С. Воюцкого

МИТХТ им. М.В. Ломоносова

e-mail: ivanovmitht@gmail.com

**П**одтверждено высказанное ранее предположение о том, что за счет предварительной механоактивации можно повысить выход вакуумных дистиллатов (газойлей) при разгонке нефти, относящейся по ГОСТ Р51858-2002 к битуминозному типу. Однако суммарный выход дистиллатных фракций при этом увеличивается менее, чем на 1% мас. по сравнению с их потенциальным содержанием.

*The possibility of increasing the amount of vacuum gasoil from oil distillation by preliminary oil mechanical activation was confirmed. The oil was bituminous type on the basis of GOST R51858-2002. However, overall increase of distillate fractions is less than 1% mass compared to their potential content.*

**Ключевые слова:** битуминозная нефть, механоактивация, гидродинамическая кавитация, фракционный состав

**Key words:** bituminous oil, mechanical activation, hydrodynamic cavitation, fractional composition.

Увеличение глубины отбора дистиллатных фракций при первичной перегонке является одним из мероприятий, позволяющих полнее использовать углеводородный потенциал нефти. Создана, но пока в ограниченном масштабе внедрена отечественная технология вакуумной перегонки мазута с отбором газойлей, выкипающих до 580–600°C [1].

Перегонка мазутов в промышленных условиях обычно сопровождается вводом в куб вакуумной колонны водяного пара в количестве до 1.5% от массы мазута. Наряду с позитивным влиянием (улучшение отпарки углеводородов) имеют место и отрицательные эффекты: необходимость увеличения площади сечения колонны, разбавление паров углеводородов и снижение за счет этого к.п.д. тарелок ректификационных колонн, увеличение нагрузки на систему создания вакуума и др. Повышение суммарного выхода вакуумных дистиллатов (на 7.8% мас.) и улучшение их качества достигается путем реконструкции вакуумной колонны с оснащением ее регулярными насадками фирмы Кох-Глитч с распределителями пара и жидкости [2].

Получение тяжелых вакуумных дистиллатов с температурой конца кипения 580–600°C расширяет сырьевую базу процессов, углубляющих переработку нефти (каталитический крекинг, гидрокрекинг).

При исследовании механоактивации нефтяного сырья, вызванной гидродинамической кавитацией в дезинтеграционном агрегате ДА-1 при давлении сжатия 30 МПа, было установлено [3], что последующая первичная перегонка тяжелых (по ГОСТ Р51858-2002) западно-

сибирских нефтей (плотность 870–880 кг/м<sup>3</sup>) с высоким содержанием высококипящих *n*-алканов сопровождается увеличением доли углеводородов, выкипающих до 100–200°C, на 3–7.5% об. Начало кипения этих нефтей после механоактивации снизилось на 9–18°C по сравнению с исходным образцом.

Иную картину наблюдали [4], когда механоактивации в ДА-1 перед первичной перегонкой подвергали частично отбензиненную нефть одного из месторождений Республики Коми. Она характеризовалась повышенным содержанием силикагелевых смол (более 14%) и асфальтенов (выше 7%); содержание парафина не превышало 1%. Плотность этой нефти составляла 937 кг/м<sup>3</sup> (битуминозная по ГОСТ Р51858-2002). Увеличение в ДА-1 давления сжатия в интервале 20–50 МПа сопровождалось незначительным повышением температуры начала кипения и снижением концентрации углеводородов, выкипающих до 360°C. Повышение содержания фракций, кипящих в диапазоне 360–500°C, не компенсировало снижение доли легкого погона, поэтому суммарный выход дистиллатных фракций постепенно снижался. Соответственно доля тяжелого остатка (гудрона) в нефти возрастала по мере увеличения давления сжатия. Установлено также, что описанные изменения фракционного состава нефти сопровождаются и изменением ее углеводородного состава. По данным ИК-спектроскопии увеличилась относительная концентрация ароматических соединений, образование которых вызвано реакциями циклизации и дегидроциклизации парафинов и нафтенатов.

При определении характеристик гудронов было показано [4], что пенетрация (при 25°C) и температура размягчения после механоактивации при давлении сжатия выше 40 МПа отличаются от аналогичных показателей гудрона, выработанного из начального образца нефти. Пенетрация увеличилась, а температура размягчения снизилась, что мы связали с разрушением ассоциатов асфальтенов в гудроне и образованием дисперсной системы с пониженной вязкостью. В связи с этим было высказано предположение о возможности (за счет увеличения выхода паровой фазы из активированного сырья) более глубокого отбора вакуумных дистиллатов, температура конца кипения (КК) которых может заметно превысить 500°C.

Цель настоящей работы заключается в проверке справедливости высказанного предположения. Принцип действия ДА-1 описан в [3]. Характеристика нефти и ее перегонка (исходного образца и после механоактивации давлением сжатия 40 и 50 МПа) в основном соответствовали изложенным в [4]. Отличие при

перегонке заключалось в том, что отбор вакуумного дистиллата с температурой кипения выше 430°C заканчивали не при 500°C, а в момент появления в колбе, используемой для перегонки, неконденсирующихся паров (признак деструкции) и повышения за счет этого остаточного давления сверх 1 мм рт. ст. Фиксируемую при этом температуру принимали за КК. Образец нефти после механоактивации давлением 50 МПа был разделен на две части. Одна из них, так же, как и образец после механоактивации давлением 40 МПа, была перегнана не позднее 2 ч после обработки, а вторая – через месяц. Результаты опыта 2(м) показывают как изменились свойства нефти через месяц после прекращения действия механической нагрузки.

Образцы гудрона были охарактеризованы глубиной проникновения иглы (пенетрацией) по ГОСТ 11501-78 и температурой размягчения, определяемой по ГОСТ 11506-73 методом «кольца и шара» (КиШ).

Полученные результаты приведены в таблице и на рис. 1 и 2.

Таблица. Влияние давления сжатия и глубины отбора вакуумных дистиллатов на фракционный состав нефти.

Показатели	Исходный образец нефти		После механоактивации при давлении, МПа				
			40		50		
	Опыт 1 [4]	Опыт 2	Опыт 1[4]	Опыт 2	Опыт 1 [4]	Опыт 2	Опыт 2 (м)
Начало кипения (НК), °C	119	120	123	121	122	121	124
Выкипает, % мас.: до 200°C	7.1	6.7	6.6	6.0	6.9	6.7	6.4
до 300°C	23.8	23.7	21.4	20.7	21.0	21.2	21.3
до 360°C	32.5	32.0	28.8	28.7	28.1	28.2	27.8
до 430°C	40.1	40.2	37.2	38.2	37.8	37.3	38.1
до 500°C (КК)	52.7	56.7 (528)	51.0	55.5 (510)	49.7	57.4 (538)	57.1 (530)
>500°C (КК) (гудрон)	46.4	42.4	48.0	43.5	49.1	41.4	41.8
Потери	0.9	0.9	1.0	1.0	1.2	1.2	1.1
Итого:	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
Σ (430°C–КК)	12.6	16.5	13.8	17.3	11.9	20.1	19.0
Δ (КК–500°C)	–	4.0	–	4.5	–	7.7	7.4

Из представленных в таблице данных видно, что предварительная механоактивация (давление сжатия 50 МПа) и повышение за счет этого при перегонке нефти температуры КК вакуумных дистиллатов до 538°C позволяет увеличить выход последних на 7.7% мас., что подтверждает справедливость высказанного ранее [4] предположения. Однако при сравнении достигнутого результата с одновременно возросшим отбором вакуумных дистиллатов (до температуры КК, равной 528°C) из исходного образца нефти заключаем, что за счет механоактивации суммарное повышение выхода дистиллатных фракций (НК–КК) сос-

тавило всего 0.7% мас.; увеличение в нефти концентрации компонентов, кипящих выше 430°C, лишь компенсировало снижение доли низкокипящих соединений.

Графические зависимости, приведенные на рис. 1, позволяют сделать вывод: по мере увеличения суммарного выхода дистиллатных фракций за счет повышения глубины отбора вакуумного газойля после предварительной механоактивации при давлении сжатия 40–50 МПа доля мальтенов (углеводородов и смол с повышенным содержанием ароматических структур [4]) в гудронах снизилась, что привело к одно-

значному и ожидаемому изменению пенетрации и температуры размягчения. в отличие от зафиксированного в [4] характера изменения этих показателей.

Для нефтей, подобных по показателям исследованной, можно рассмотреть варианты механоактивации, связанные с более высоким давлением сжатия и/или увеличением числа циклов воздействия. Однако характер зависимости, пред-

ставленной на рис. 2, показывает, что существенного повышения суммарного выхода дистиллатных фракций (выше 56.7% мас.) только за счет механоактивации достичь не удастся. Полагаем, что использование для перегонки активированной нефти реконструированной вакуумной колонны в промышленных условиях [2] даст возможность получить желаемый результат.

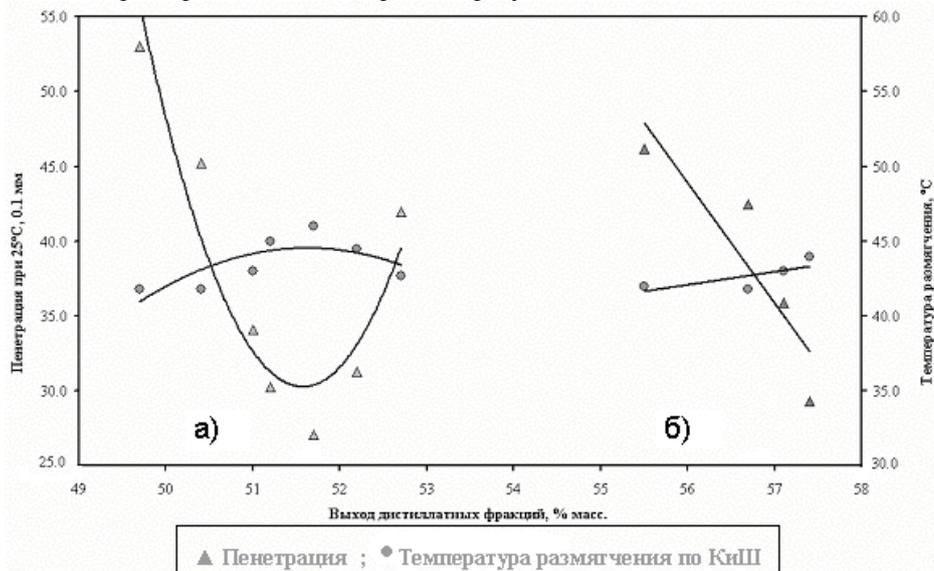


Рис. 1. Характер изменения пенетрации и температуры размягчения гудрона при глубине отбора дистиллатных фракций до 500°C [4] (а) и до температуры КК (б).

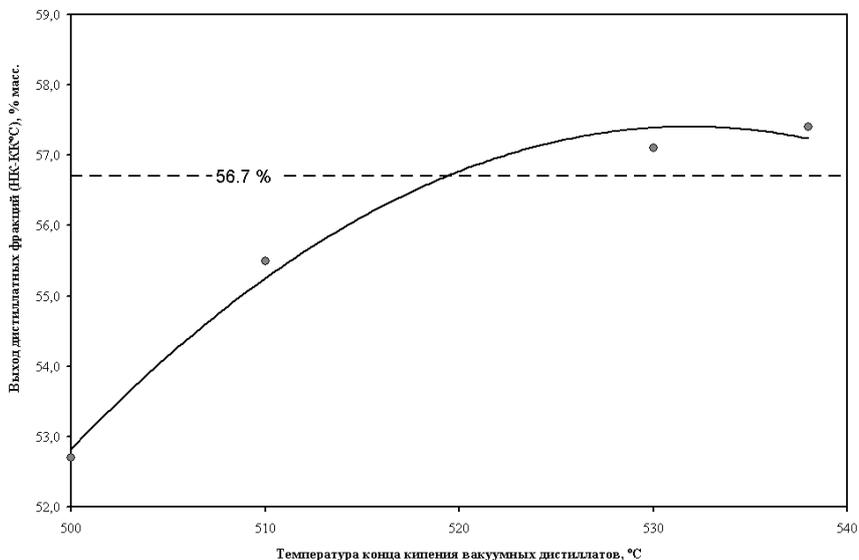


Рис. 2. Взаимосвязь конца кипения вакуумного газойля и суммарного выхода дистиллатных фракций.

#### ЛИТЕРАТУРА:

1. Капустин В.М., Чернышова Е.А. Развитие нефтепереработки и нефтехимии в России // Нефтехимия. 2010. Т. 50. № 4. С. 259–266.
2. Технология переработки нефти: в 2 ч. Ч. 1. Первичная переработка нефти / Под ред. О.Ф. Глаголевой и В.М. Капустина. – М.: Химия, КолосС, 2005. 400 с.
3. Воробьев С.И., Торховский В.Н., Тугорский И.А., Казмалы И.К. Механоактивация углеводородов с помощью дезинтегратора высокого давления // Вестник МИТХТ. 2008. Т. 3. № 3. С. 77–84.
4. Иванов С.В., Антонюк П.С., Луцковская В.А., Кравченко В.В., Воробьев С.И., Торховский В.Н. Влияние механоактивации на состав нефти и характеристики ее фракции, выкипающей выше 500°C // Вестник МИТХТ. 2010. Т. 5. № 4. С. 40–43.

## ПРЕДКЕРАМИЧЕСКИЕ МОНОМЕРЫ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ НИТРИДА И КАРБОНИТРИДА КРЕМНИЯ МЕТОДАМИ ХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ

\*О.Г. Рыжова, начальник сектора, \*А.А. Григорьев, младший научный сотрудник, \*П.А. Стороженко, генеральный директор,  
\*А.Н. Поливанов, заместитель директора, \*С.В. Жукова, младший научный сотрудник, \*Т.И. Шулятьева, старший научный сотрудник,  
\*\*И.А. Тимофеев, начальник сектора, \*\*Е.А. Богачев, начальник отделения

\*ФГУП ГНИИХТЭОС

\*\*ОАО «Композит», г. Королев Московской обл.

e-mail: alex.grigorev@bk.ru

**Т**ри(*N*-метил)триметилциклотрисилазан (циклосилазан-1) и тетра(*N*-метил)тетраметилциклотетрасилазан (циклосилазан-2), являющиеся перспективными предкерамическими мономерами для получения окислительностойких материалов и формирования матриц композиционных материалов на основе нитрида, карбонитрида кремния методами химического осаждения из газовой фазы, были получены аминоллизом метилдихлорсилана, выделены и охарактеризованы методами спектроскопии ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{29}\text{Si}$  и газожидкостной хроматографии. В результате проведенных исследований выявлены факторы, влияющие на направление реакции. В зависимости от природы растворителя реакция может быть направлена либо в сторону образования циклосилазана-1, либо циклосилазана-2. По своей эффективности, определенной как отношение циклосилазан-1/циклосилазан-2, растворители могут быть расположены в последовательности: бензин «Галоша» > бензин «Галоша» + диэтиловый эфир (ДЭ) > бензин «Нефрас» + ДЭ > метилхлорид + ДЭ > бензол.

*Tris(N-methyl)trimethylcyclotrisilazane (cyclosilazane-1) and tetra(N-methyl)tetramethylcyclotetrasilazane (cyclosilazane-2), that are promising preceramic monomers for the production of oxygen-proof materials based on silicon carbonitride and nitride by CVD and CVI, were obtained through methylchlorosilane aminolysis, isolated and characterized by  $^1\text{H}$ ,  $^{29}\text{Si}$  NMR and gas-liquid chromatography. The conducted research resulted in the identification of factors effecting the reaction direction. According to solvent nature the reaction may be directed either towards cyclosilazane-1 formation or cyclosilazane-2 formation. In terms of efficiency, that is defined as cyclosilazane-1 to cyclosilazane-2 ratio, the solvents may be arranged in the following sequence: rubber solvent > rubber solvent + DE (diethyl ether) > nefras + DE > dichloromethane + DE > benzene.*

**Ключевые слова:** метилдихлорсилан, аминолиз, три(*N*-метил)триметилциклотрисилазан, тетра(*N*-метил)тетраметилциклотетрасилазан, нитрид кремния, карбонитрид кремния, CVD/CVI.

**Key words:** methylchlorosilane, aminolysis, tris(*N*-methyl)trimethylcyclotrisilazane, tetra(*N*-methyl)tetramethylcyclotetrasilazane, silicon nitride, silicon carbonitride, CVD/CVI.

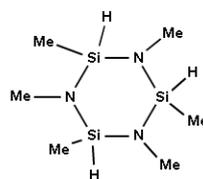
Повышенный интерес к нитридокремниевым материалам связан с их способностью лучше выдерживать термоциклические нагрузки и термоудар при сохранении равных механических свойств с карбидокремниевыми материалами.

Ранее нами было показано [1–3], что кремнийорганические соединения класса циклосилазанов, а именно три(*N*-метил)триметилциклотрисилазан (циклосилазан-1) и тетра(*N*-метил)тетраметилциклотетрасилазан (циклосилазан-2) являются перспективными предкерамическими мономерами для получения окислительностойких материалов и формирования матриц композиционных материалов на основе нитрида и карбонитрида кремния методами химического осаждения из газовой фазы (CVD/CVI).

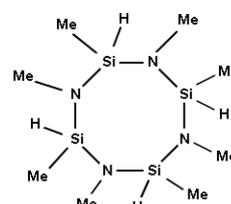
Выбранные соединения отвечают основным требованиям, предъявляемым к таким предкерамическим мономерам: соотношение азот–кремний 1 : 1, температура кипения не выше 100°C при 1 мм рт. ст., отсутствие примесей хлорид-ионов [4].

Несмотря на большое количество работ, посвященных синтезу органогидридциклосила-

занов, промышленного способа получения таких соединений до сих пор не существует. Поэтому исследование особенностей процесса и свойств полученных органогидридциклосилазанов представляет не только научный, но и практический интерес.



Циклосилазан 1

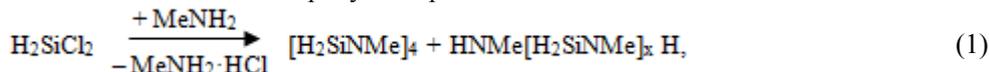


Циклосилазан 2

Циклосилазан-1 и циклосилазан-2 были получены по реакции аминолиза метилдихлорсилана (МДХС).

Проведенные ранее исследования показали, что единого мнения о механизме процесса до сих пор не существует. Так, в работе [5] было установлено, что при аминоллизе метилдихлорсилана в эфире в смеси присутствуют тример (28% мас.), тетрамер (54% мас.) и пентамер

(17% мас.), однако данных о выделении циклических соединений не приводится. В то же время авторы [6] считают, что при взаимодействии дихлорсилана с метиламином наряду с



где  $x \sim 10$ .

При изучении реакции МДХС с метиламином в бензоле авторами работы [7] были выделены среди продуктов реакции, наряду с  $9\text{RHSiCl}_2 + 28\text{MeNH}_2 \rightarrow [\text{HMeNSiHR}]_2\text{NMe} + [\text{RHSiNMe}]_3 + [\text{RHSiNMe}]_4 + 18\text{MeNH}_2 \cdot \text{HCl}$  ↓  
R = Me

Так как исследования этого процесса с целью уточнения его механизма и выявления факторов, влияющих на направление реакции, проводились достаточно давно, представляло интерес изучить этот процесс методами спектроскопии ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{29}\text{Si}$ , ИК-спектроскопии, газожидкостной хроматографии (ГЖХ), возможности которых за прошедшие годы существенно возросли.

Особенности процесса аминолита МДХС изучали в среде бензина «Галоша» при осуществлении контроля за составом реакционной смеси с помощью ГЖХ на основных стадиях процесса, а именно: стадия 1 – получение «фильтрата» после аминолита и стадия 2 – после отгонки растворителя от «фильтрата».

ГЖХ-анализ полученных реакционных смесей показал, что в хроматограммах наряду с пиками, соответствующими продуктам реакции, выделенными ранее [7], были зарегистрированы дополнительные пики, которые нами были отнесены к стереоизомерам [8] циклосилазан-1 и циклосилазан-2 (рис. 1).

В табл. 1 приведен состав реакционных смесей по данным ГЖХ на стадиях 1 и 2.

Приведенные в табл. 1 данные указывают на существование различий в составах реакционной смеси на стадиях 1 и 2. Так, после отгонки растворителя концентрация соединения (пик № 1) уменьшается в результате повышения сте-

циклосилазанами в результате раскрытия циклов образуются линейные органосилазаны в соответствии с ниже приведенной схемой реакции 1:

циклосилазаном-1 и циклосилазаном-2, бис(метиламинометилсилил)метиламин в соотношении 6 : 4 : 1 соответственно (реакция 2).

Характер изменений в составе реакционной смеси свидетельствует о преимущественном образовании на стадии 1 циклосилазан-2, которой при повышении температуры (стадия 2 – отгонка растворителя) превращается в циклосилазан-1. Циклотрисилазаны, по мнению авторов [9], термодинамически более устойчивы, в результате чего при повышении температуры высокомолекулярные циклосилазаны перегруппировываются в тримерные циклосилазаны.

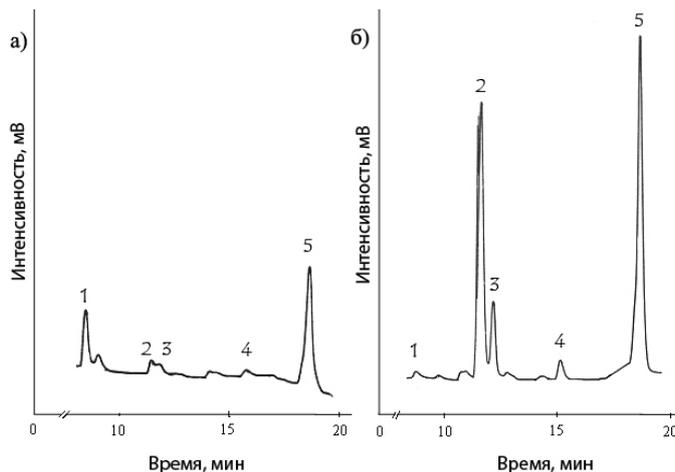


Рис. 1. ГЖХ-хроматограммы реакционных смесей: а – «фильтрат» после аминолита МДХС (стадия 1); б – после отгонки растворителя от «фильтрата» (стадия 2).

Таблица 1. Состав основных продуктов в реакционных смесях в бензине «Галоша» по данным ГЖХ (% мас.).

№ пика	Соединение	«Фильтрат» после аминолита МДХС (стадия 1)	После отгонки бензина «Галоша» (стадия 2)
1	$[\text{HMeNSiHMe}]_2\text{NMe}$	0.5	0.22
2	$[\text{HMeSiNMe}]_3$ <i>транс</i> -изомер	0.14	31.36
3	$[\text{HMeSiNMe}]_3$ <i>цис</i> -изомер	0.14	7.19
4	Побочный продукт	0.1	2.7
5	$[\text{HMeSiNMe}]_4$	1.26	18.79
Отношение циклосилазан-1/ циклосилазан-2		0.22	2.05

Таблица 2. Содержание циклосилазана-1 и циклосилазана-2 в реакционных смесях в различных растворителях по данным ГЖХ (% мас.).

	«Фильтрат» после аминоллиза МДХС (стадия 1)	После отгонки растворителя (стадия 2)
№ 1. Бензин «Нефрас» + ДЭ		
Циклосилазан-1	5.29	38.42
Циклосилазан-2	8.55	51.99
Отношение циклосилазан-1/ циклосилазан-2	0.62	0.738
№ 2. Метиленхлорид + ДЭ		
Циклосилазан-1	1.60	30.90
Циклосилазан-2	2.00	43.10
Отношение циклосилазан-1/ циклосилазан-2	0.80	0.717
№ 3. Бензин «Галоша» + ДЭ		
Циклосилазан-1	2.63	27.70
Циклосилазан-2	1.14	15.54
Отношение циклосилазан-1/ циклосилазан-2	2.3	1.78
№ 4. Бензол		
Циклосилазан-1	3.16	15.29
Циклосилазан-2	4.74	24.85
Отношение циклосилазан-1/ циклосилазан-2	0.67	0.615
№ 5. Бензин «Галоша»		
Циклосилазан-1	0.28	38.55
Циклосилазан-2	1.26	18.79
Отношение циклосилазан-1/ циклосилазан-2	0.22	2.05

Для выявления зависимости направления реакции аминоллиза МДХС, а, следовательно, и выхода циклосилазанов от природы растворителя были изучены методом ГЖХ реакционные смеси в следующих растворителях и их смесях с диэтиловым эфиром (ДЭ) (табл. 2):

- 1 – бензин «Нефрас» и ДЭ;
- 2 – метиленхлорид и ДЭ;
- 3 – бензин «Галоша» и ДЭ;
- 4 – бензол;
- 5 – бензин «Галоша».

Введение в реакционную смесь ДЭ связано с тем, что из-за плохой растворимости метиламина в метиленхлориде экзотермическая реакция аминоллиза МДХС проходила на поверхности, а не в объеме. Поэтому дальнейшие исследования проводили в смеси различных растворителей и ДЭ, в котором все реагенты и особенно метиламин хорошо растворяются. Из приведенных в табл. 2 данных видно, что природа растворителя влияет на состав реакционной смеси на стадиях 1 и 2. Так, на стадии 1 реакция может быть направлена в зависимости от природы растворителя либо в сторону образования циклосилазана-1 (растворитель – бензин «Галоша» + ДЭ), либо в сторону обра-

зования циклосилазана-2 (растворитель – бензин «Галоша»). После отгонки растворителя (стадия 2) содержание циклосилазана-1 увеличивается в смеси растворителей № 1, № 3, № 5 и уменьшается в смеси № 2, № 4.

По своей эффективности, определенной как отношение циклосилазан-1/циклосилазан-2 (стадия 2), растворители могут быть расположены в последовательности: бензин «Галоша» > бензин «Галоша» + ДЭ > бензин «Нефрас» + ДЭ > метиленхлорид + ДЭ > бензол.

Полученные циклосилазаны-1 и -2 были выделены и охарактеризованы методами спектроскопии ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{29}\text{Si}$  в дейтерохлороформе и дейтеробензоле. В спектрах  $^1\text{H}$ -ЯМР как в дейтерохлороформе (рис. 2), так и в дейтеробензоле (рис. 3, 4) регистрируются сигналы всех групп протонов циклосилазана-1 и циклосилазана-2:  $\text{CH}_3\text{HSi}$  ( $\delta$  0.203–0.242 м.д.),  $\text{HCH}_3\text{Si}$  ( $\delta$  4.807–4.846 м.д.),  $\text{CH}_3\text{N}$  ( $\delta$  2.498–2.539 м.д.). На примере спектров  $^1\text{H}$ -ЯМР циклосилазана-1 видно, что в отличие от дейтерохлороформа (рис. 2) дейтеробензол повышает информативность спектров, наложение сигналов фрагментов  $\text{CH}_3\text{HSi}$  и  $\text{CH}_3\text{N}$  *цис*- и *транс*-изомеров практически отсутствует (рис. 3).

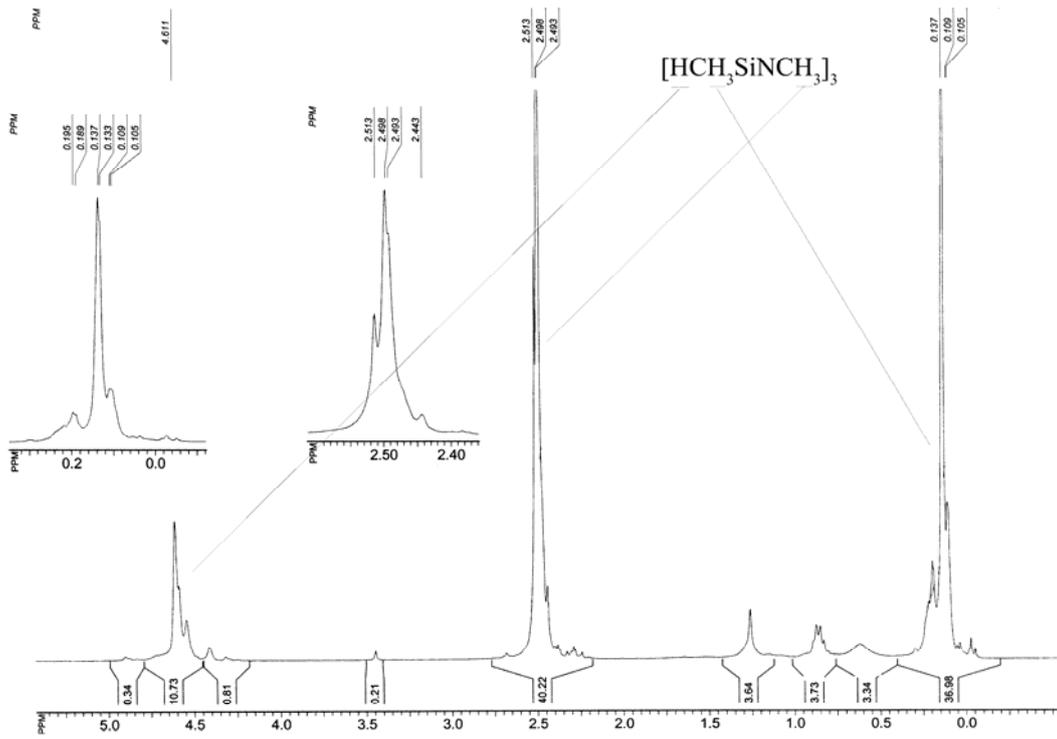


Рис. 2. Спектр <sup>1</sup>H-ЯМР циклосилазана-1 в дейтерохлороформе.

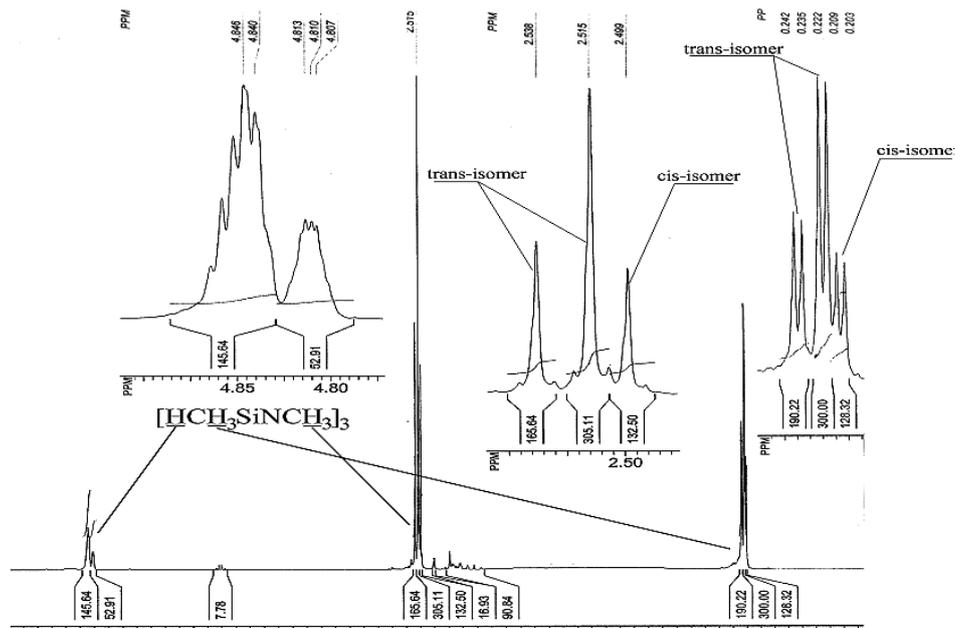
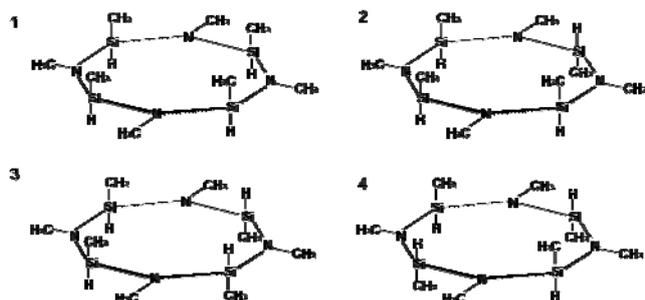
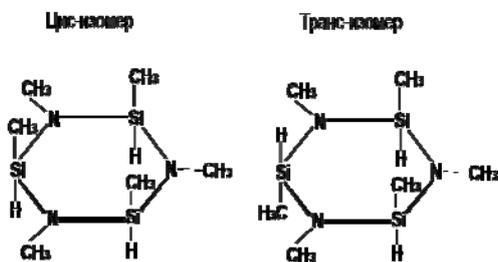


Рис. 3. Спектр <sup>1</sup>H-ЯМР циклосилазана-1 в дейтеробензоле.

По интегральным интенсивностям сигналов кремния в спектрах <sup>29</sup>Si-ЯМР циклосилазана-1 (рис. 5) было определено соотношение *транс*- и *цис*-стереоизомеров, равное 2.7 : 1. Для циклосилазана-2 в спектрах <sup>29</sup>Si-ЯМР (рис. 6)

зарегистрированы сигналы кремния 4-х стереоизомеров. Соотношения стереоизомеров 1:2:3:4, определенные по данным спектров <sup>29</sup>Si-ЯМР, составляют 1:2.34:2.55:1.95 соответственно:



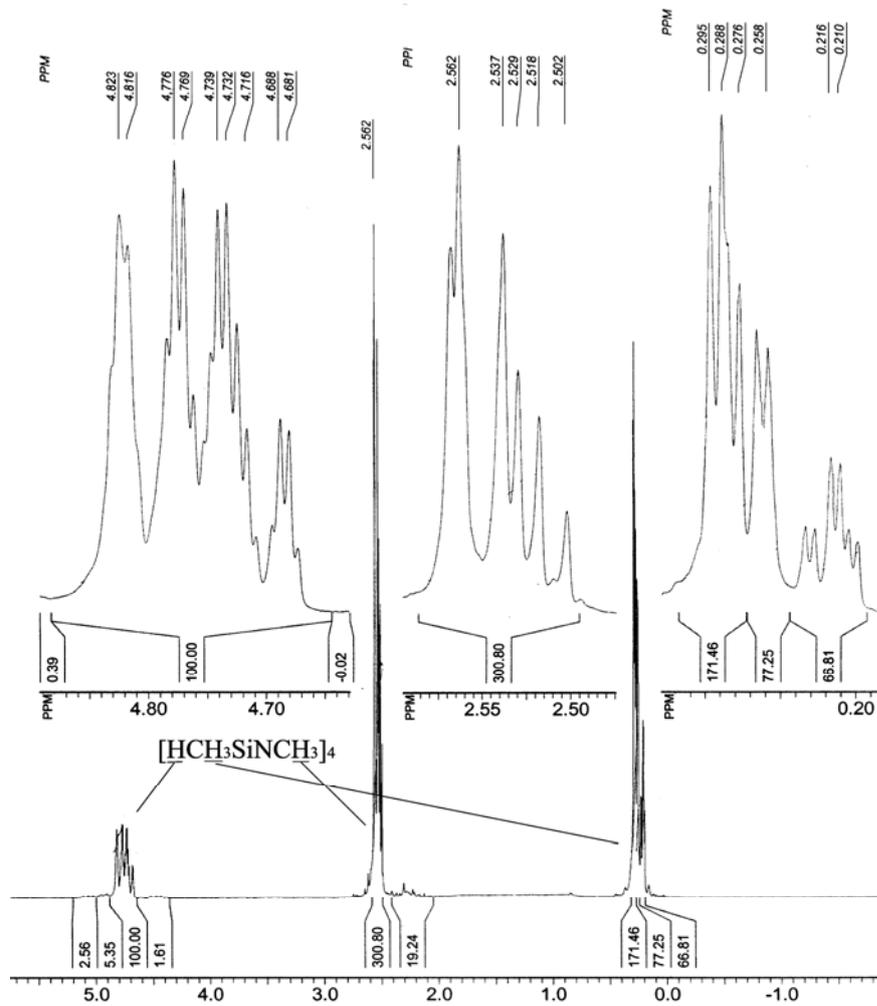


Рис. 4. Спектр  $^1\text{H}$ -ЯМР циклосилазана-2 в дейтеробензоле.

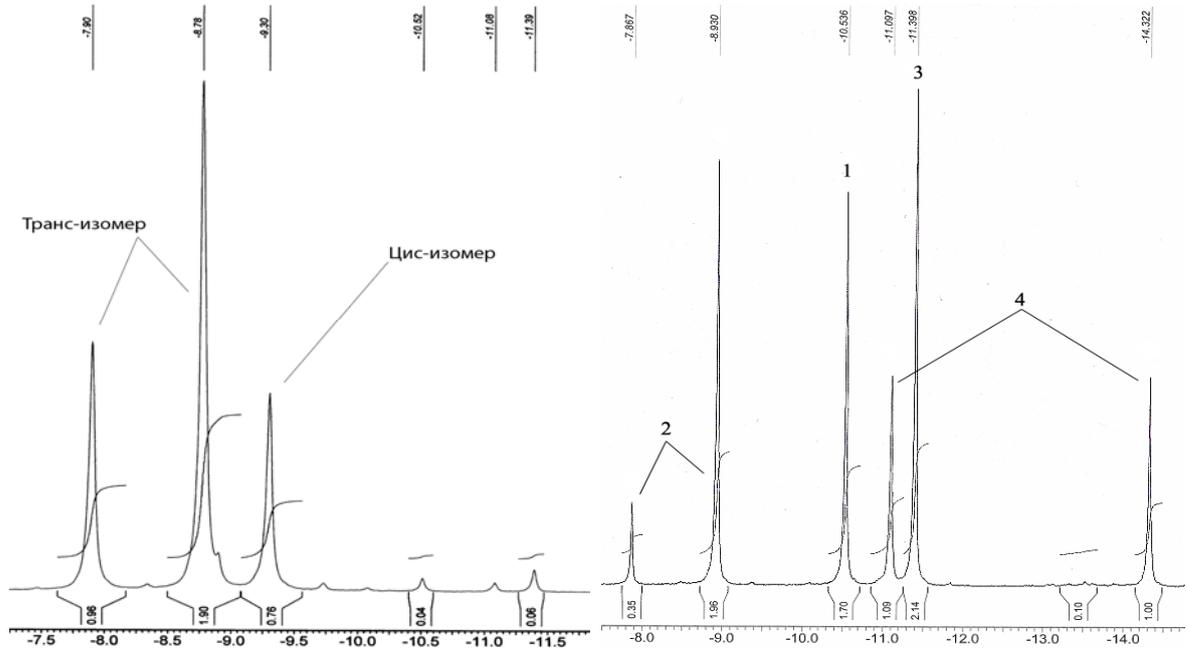


Рис. 5. Спектр ЯМР  $^{29}\text{Si}$  циклосилазана-1 в дейтеробензоле.

Рис. 6. Спектр ЯМР  $^{29}\text{Si}$  циклосилазана-2 в дейтеробензоле.



**ЛИТЕРАТУРА:**

1. Ryzhova O.G., Polivanov A.N., Timofeev I.A. Process for new composite material based on silicon nitride with high resistance to thermal-cycle load and thermal shock // Abstr. of the 4<sup>th</sup> Eur. Organosilicon Days. – Bath, September 9–11, 2007. P-44. P. 204.
2. Ryzhova O.G., Polivanov A.N., Storozhenko P.A., Timofeev I.A. Precursors of silazanes class and methods of composites manufacture based on silicon nitride, silicon carbonitride // Abstr. of the 15<sup>th</sup> Int. Symp. on Organosilicon Chemistry. – Jeju, Korea, August 1–6, 2008. P159. P. 191.
3. Рыжова О.Г., Григорьев А.А., Стороженко П.А., Поливанов А.Н., Жукова С.В. Исследование метилцикросилазанов методом спектроскопии ЯМР  $^{29}\text{Si}$ ,  $^1\text{H}$  // Сб. тезисов докладов III молодежной научно-техн. конф. «Наукоемкие химические технологии-2009». – Москва, 13–14 ноября 2009. С. 12.
4. Ryzhova O.G., Pankov K.A., Storozhenko P.A., Polivanov A.N., Timofeev I.A., Bogachev E.A. Pre-ceramic monomers for coating on the basis of silicon nitride, produced by CVD method // Abstr. of the 5<sup>th</sup> Eur. Organosilicon Days. – Vienna, September 2009. P. 184.
5. Yu Ga-Er., Parrick J., Edirisinghe M., Ralph B. Synthesis of silicon oxynitride from a polymeric precursor // J. Mater. Sci. 1994. V. 29. P. 1680–1685.
6. Seyferth D., Wiseman G. H. Polysilazane routes to silicon nitride // Polym. Prepr. 1984. V. 25. P. 10–12.
7. Семенова Е.А., Жинкин Д.Я., Андрианов К.А. Реакция диалкилдихлорсиланов и алкилдихлорсиланов с метиламином // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1962. № 10. С. 2036–2039.
8. Потапов В.М. Стереохимия: учебн. пособие для вузов / 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Химия, 1988. 464 с.
9. Жинкин Д.Я., Семенова Е.А., Соболевский М.В., Андрианов К.А. Превращение алкилцикло-силазанов при повышенных температурах // Элементоорган. соед. 1963. № 12. С. 16–17.

## НОВЫЙ ПОДХОД К ВЭЖХ-АНАЛИЗУ ЖИДКИХ ВИТАМИНСОДЕРЖАЩИХ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ФОРМ

Е.А. Белозерцева, аспирант, Е.И. Финкельштейн, профессор,  
С.В. Еремин, старший преподаватель, В.И. Швец, заведующий кафедрой  
кафедра Биотехнологии и бионанотехнологии МИТХТ им. М.В. Ломоносова  
e-mail: belozcat@yandex.ru

**Р**азработана методика одностадийного количественного анализа жирорастворимых витаминов и некоторых вспомогательных веществ ряда жидких лекарственных средств на обращенной фазе в изократическом режиме.

A single-step HPLC method for the determination of fat-soluble vitamins and some additives in several liquid medicines by reverse phase in the isocratic mode was developed.

**Ключевые слова:** ВЭЖХ, жирорастворимые витамины, антиоксиданты.

**Key words:** HPLC, fat-soluble vitamins, antioxidants.

Анализ (количественный и качественный) многокомпонентных лекарственных средств, в состав которых входят соединения различной природы, обычно сопряжен с определенными трудностями. В этом отношении наиболее показательна ситуация с поливитаминными препаратами, содержащими как жиро-, так и водорастворимые компоненты. Хотя общепризнано, что высокоэффективная жидкостная хроматография (ВЭЖХ) – самый эффективный метод анализа лекарственных средств, позволяющий получать наиболее достоверные результаты [1, 2], очень часто методики анализа, предусматриваемые нормативной документацией на поликомпонентные препараты, не предполагают одновременное определение этим методом всех активных соединений [3]. При этом для ВЭЖХ-определения различных компонентов одного и того же препарата предлагается использовать не только различные элюенты, но и колонки с разными сорбентами [3, 4].

В соответствии с проектом ОФС «Количественное определение витаминов» [3] отдель-

ные группы витаминов определяются одновременно. А именно, одновременно (на одной хроматограмме) определяют жирорастворимые витамины А, D и Е; также одновременно определяют водорастворимые витамины В<sub>1</sub>, В<sub>2</sub>, В<sub>5</sub>, В<sub>6</sub>, В<sub>С</sub> и Р. Однако для таких жирорастворимых компонентов поливитаминных препаратов, как витамин К<sub>1</sub> и β-каротин, предусмотрены отдельные методики. Также отдельно определяются В<sub>3</sub>, В<sub>12</sub> и биотин. Поэтому представлялось целесообразным разработать способ ВЭЖХ-анализа поливитаминных препаратов, позволяющий одновременно определять все жирорастворимые витамины, а также изучить возможность определять наряду с этим и водорастворимые витамины (хотя бы некоторые). Цель первого этапа исследования заключалась в разработке метода одновременного определения жирорастворимых витаминов и других компонентов, входящих в состав того или иного препарата. В качестве объектов были выбраны жидкие лекарственные средства, состав которых приведен в табл. 1.

Таблица 1. Объекты анализа.

Препарат	Компоненты	
	действующие	вспомогательные (антиоксиданты)
«Аевит» (масляный раствор)	токоферилацетат, ретинилпальмитат	–
«Аекол» (масляный раствор)	β-каротин, менадион, ретинилацетат, токоферилацетат	бутилокситолуол (БОТ)
«Веторон-Е» (солюбили- зированный водный раствор)	β-каротин, токоферилацетат, кислота аскорбиновая	–
«Кудесан» (солюбилизи- рованный водный раствор)	убихинон Q <sub>10</sub> , токоферилацетат	–
«Ретинола пальмитат» (масляный раствор)	ретинилпальмитат	бутилоксианизол (БОА), БОТ

Согласно [3], витамины А, D и Е разделяют на колонке с сорбентом С<sub>18</sub>, используя в качестве подвижной фазы (ПФ) смесь метанол–ацетонитрил (80:20). При анализе масляных растворов, так же, как и при анализе твердых

форм, предварительной стадией является омыление для перевода эфиров витаминов А и Е соответственно в ретинол и токоферол, что позволяет существенно сократить время регистрации хроматограммы по сравнению с опреде-

лением эфиров. Однако можно полагать, что такой же результат может быть достигнут и другим путем.

ПФ метанол–ацетонитрил обычно используют при разделении жирорастворимых витаминов, однако применяют также изопропанол и тетрагидрофуран [5]. При разделении каротиноидов применяют смеси метанола, ацетонитрила и дихлорметана [5]. Для выбора условий анализа перечисленных в табл. 1 препаратов изучено разделение входящих в их состав компонентов на колонках с сорбентом  $C_{18}$  в зависимости от состава ПФ. Полученные результаты позволили предложить принципиально новую ПФ для ВЭЖХ-анализа смесей жирорастворимых витаминов и других соединений.

#### Экспериментальная часть

Метанол (х.ч., Merck, Германия), изопропанол (о.с.ч., Panreac, Испания) и ацетонитрил (х.ч., Криохром, Россия) использовали без дополнительной очистки. Диоксан (ч.д.а., Merck, Германия) и тетрагидрофуран (ч.д.а., ISP, Германия) очищали от перекисных примесей стандартными методами [6] и перегоняли в атмосфере азота.

*Стандартные образцы:* ретинилпальмитат, 98% (F. Hoffmann-La Roche Ltd., Швейцария); бутилоксианизол, 98.5% (Beta Pharma (Shanghai) Co. Ltd., Китай); бутилокситолуол, 99.8% (Parchem Trading Ltd., США); токоферилацетат, 96% (Roche Diagnostics GmbH, Германия); убихинон  $Q_{10}$ , 99% (Zhejiang Nhu Co. Ltd., Китай); холекальциферол, 98% (Sigma, США); менадион, 98%

(Parchem Trading Ltd., США);  $\beta$ -каротин, 96% (Parchem Trading Ltd., США).

Навески препаратов (табл. 1) и соответствующих стандартов растворяли в 5 мл ПФ, выдерживали на водяной бане при 35°C в течение 10 мин и охлаждали до комнатной температуры.

Анализ проводили при комнатной температуре на хроматографе высокого давления Knauer (Германия) с диодноматричным детектором GBC (Австралия), объем вводимой пробы 20 мкл. Типы использованных колонок и составы ПФ приведены в табл. 2.

Для обработки хроматограмм использовали программное обеспечение WinChrom.

#### Результаты и их обсуждение

Выбор условий разделения различных по свойствам компонентов проведен на примере препарата «Ретинола пальмитат». При хроматографировании масляных лекарственных форм, таких как «Ретинола пальмитат», необходимо решить проблему удаления растительного масла с колонки. С этой целью в качестве ПФ обычно используют смеси, содержащие изопропанол, который смешивается с растительными маслами [7, с. 92] и способствует эффективному удалению их с колонки. Поэтому нами в качестве ПФ были испытаны тройные смеси изопропанол–метанол–вода и изопропанол–ацетонитрил–вода. Поскольку во всех случаях пик ретинилпальмитата эффективно отделяется от пиков антиоксидантов ( $R > 10$ ), пригодность системы характеризуется разрешением пиков антиоксидантов БОТ и БОА. Результаты приведены в табл. 2.

Таблица 2. Результаты разделения БОА и БОТ в изопропанолсодержащих ПФ.

Колонка	ПФ	Состав ПФ	Разрешение пиков БОА и БОТ (R)
Symmetry C18, 5 мкм, 150×3.9 мм,	изопропанол–метанол–вода	85:85:30	<1
		70:15:15	
		70:13:17	
		73:10:17	
		50:50:10	
		50:50:8	
Zorbax C8, 7 мкм, 250×4.6 мм	изопропанол–метанол–вода	55:50:10	<1
		50:50:5	
		50:50:7	
Wakosil C18, 5 мкм, 150×4.6 мм	изопропанол–метанол–вода	50:50:8	<1
		50:50:5	
		50:50:8	
		50:50:8	
		50:50:8	
		55:50:10	
	изопропанол–ацетонитрил–вода	50:50:8	<1
		50:50:8	
		50:50:10	
		55:50:10	

Видно, что использование ПФ, содержащих изопропанол (независимо от их состава), не позволяет добиться полного разрешения пиков антиоксидантов, то есть разрешение между пиками  $R < 1.5$ . Добавление ион-парных реагентов не приводило к увеличению этого значения. Поэтому были использованы принципиально другие ПФ, содержащие вместо спиртов, циклические эфиры – ТГФ или диоксан. Вязкость

этих модификаторов (0.460 и 1.194 мПа·с соответственно) существенно ниже вязкости изопропанола (2.073 мПа·с) [7]. ТГФ и диоксан [7, с. 334] смешиваются с растительными маслами, то есть обеспечивают эффективную очистку колонки. Результаты разделения в системах циклический эфир–вода приведены в табл. 3 и на рис. 1а–в.

Таблица 3. Результаты разделения БОА и БОТ в системах циклический эфир–вода.

Колонка	ПФ	Скорость потока, мл/мин	Разрешение пиков БОА и БОТ (R)
Wakosil C18, 5 мкм, 150×4.6 мм	диоксан–вода (9:1)	0.5	2.5
	диоксан–вода (88:12)	0.5	3.1
Сепарон C18, 5 мкм, 100×4 мм	ТГФ–вода (7:3)	1	5.7
	диоксан–вода (88:12)	0.5	3.7

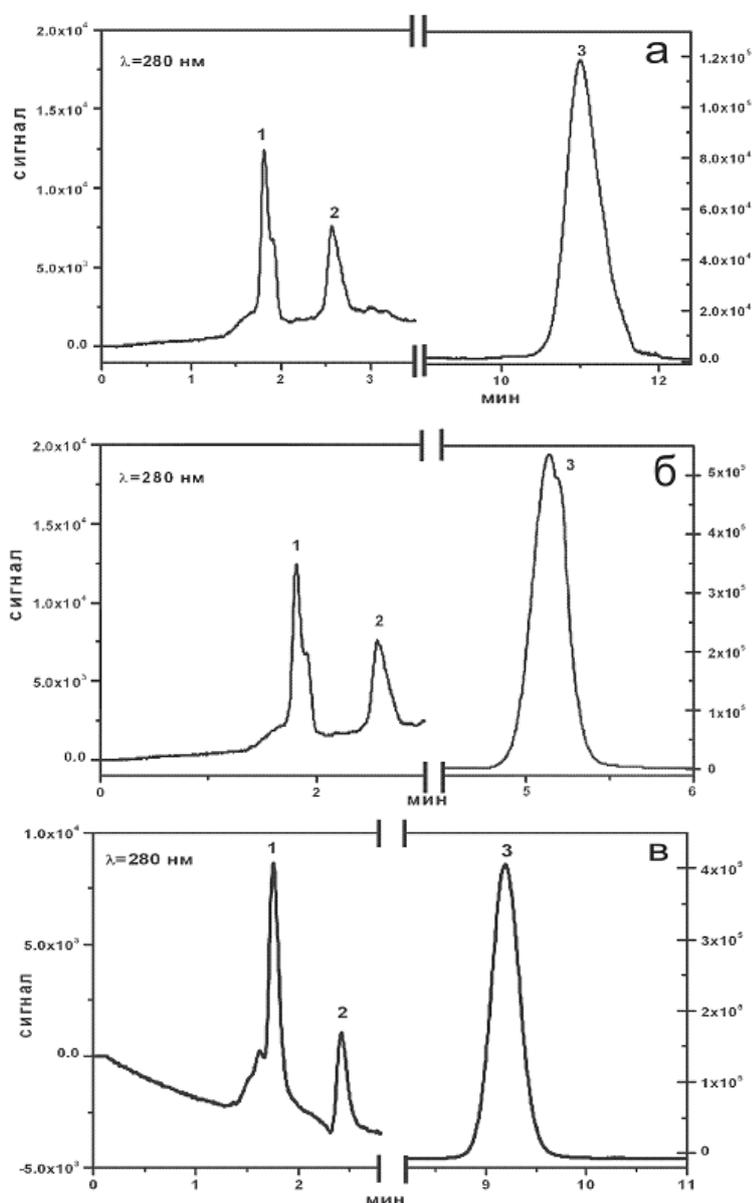


Рис. 1. Хроматограммы препарата «Ретинола пальмитат»: а – колонка Wakosil C18, 5 мкм, 150×4.6 мм, ПФ диоксан–вода (9:1), скорость потока 1.0 мл/мин; б – колонка Сепарон C18, 5 мкм, 100×4 мм, ПФ ТГФ–вода (7:3), скорость потока 0.5 мл/мин; в – колонка Сепарон C18, 5 мкм, 100×4 мм, ПФ диоксан–вода (88:12), скорость потока 0.5 мл/мин. 1 – БОА, 2 – БОТ, 3 – ретинилпальмитат.

В случае ПФ ТГФ–вода достигается эффективное разрешение пиков антиоксидантов и резко уменьшается время удерживания ретинилпальмитата, однако форма пика последнего искажена. Вероятно, это обусловлено влиянием ТГФ, так как известно, что при повышенном содержании ТГФ в ПФ может происходить искажение формы пиков определяемых соединений и даже их расщепление [7, с. 340]. Поэтому в дальнейшем в качестве модификатора был использован только диоксан.

Установлено, что наилучшее разделение всех компонентов этого препарата (разрешение пиков антиоксидантов  $R = 3.72$  при времени удерживания ретинилпальмитата не более 10 мин) достигается при составе ПФ диоксан–вода 88:12 (рис. 1в).

В литературе имеются сведения, что ТГФ и диоксан обычно используют в бинарных системах растворителей для обращенно-фазных разделений [7, с. 336], однако по нашим данным, в литературе отсутствуют сведения об использовании диоксана в качестве компонента ПФ при анализе витаминов [5, 8–22].

Диоксан имеет ряд преимуществ перед ТГФ: он дешевле и значительно стабильнее. Кроме того, ТГФ легко окисляется кислородом воздуха, образуя взрывоопасные перекиси. Окисляемость ТГФ в 11.3 раза больше окисляемости диоксана. А именно, по данным [23] окисляемость для ТГФ и диоксана составляет 0.78 и 0.069 (л/моль·с)<sup>1/2</sup> соответственно. При этом для октадецилсилана элюирующая сила диоксана (11.7) в 3 раза превышает элюирующую силу ТГФ (3.7) [7, с. 337].

Проведено разделение модельной смеси витаминов (менадион, ретинилацетат, холекальциферол, токоферилацетат,  $\beta$ -каротин, ретинилпальмитат), а также анализ препаратов «Аевит», «Аекол», «Кудесан», «Веторон-Е». Полученные хроматограммы приведены на рис. 2–4. На рис. 3б и 4б показаны спектры (УФ и видимая область) пиков, времена удерживания которых соответствует  $\beta$ -каротину. Пики расщеплены, спектры отвечают различным временам удерживания. Видно, что спектру  $\beta$ -каротина соответствуют только спектры в точках 1 и 2, у последующих другая форма, и соответствующие соединения, вероятно, представляют собой продукты деструкции  $\beta$ -каротина. Их наличие обусловлено, скорее всего, некорректным хранением препаратов перед поступлением на анализ.

Из рис. 2–4 видно, что пики определяемых компонентов разрешаются до базовой линии ( $R \geq 1.5$ ). Пики симметричны на хроматограммах как анализируемых препаратов (таб. 1), так и модельной смеси ( $0.8 \leq T \leq 1.5$ ). На примере ряда соединений, входящих в состав анализируемых препаратов, показана линейная зависимость площади пика от концентрации вещества. Найдены соответствующие уравнения регрессии (табл. 4), где  $C$  – концентрация вещества,  $S$  – площадь пика. Во всех случаях коэффициент корреляции не хуже 0.9998. Результаты определения действующих веществ и вспомогательных компонентов приведены в табл. 5. Видно, что найденные величины укладываются в диапазон декларируемых значений содержания компонентов.

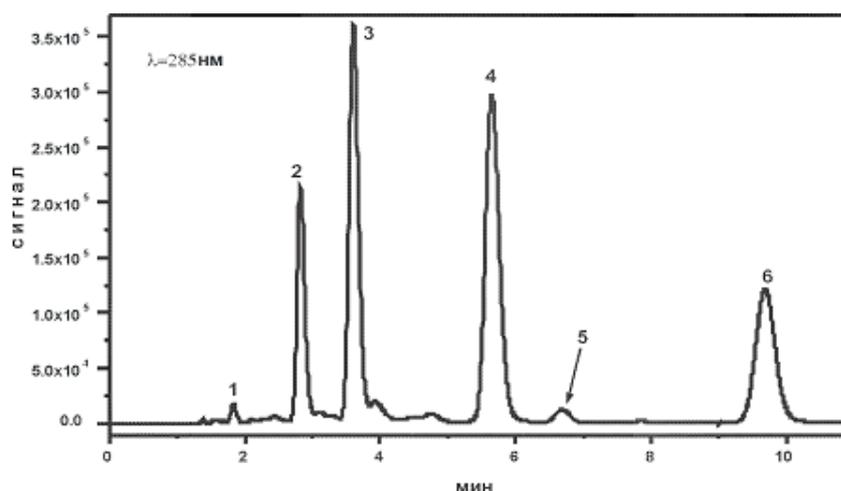


Рис. 2. Хроматограмма модельной смеси жирорастворимых витаминов. Колонка Сепарон С18, 5 мкм, 100×4 мм, ПФ диоксан–вода (88:12), скорость потока 0.5 мл/мин. 1 – менадион, 2 – ретинола ацетат, 3 – холекальциферол, 4 – токоферола ацетат, 5 –  $\beta$ -каротин, 6 – ретинола пальмитат.

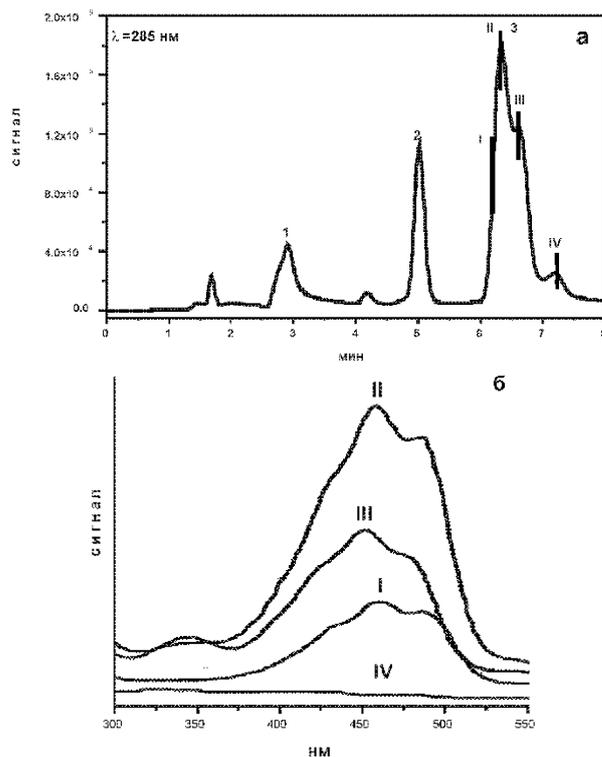


Рис. 3. а) Хроматограмма препарата «Веторон-Е». Колонка Сепарон С18, 5 мкм, 100×4 мм, ПФ диоксан–вода (88:12), скорость потока 0.5 мл/мин. 1 – аскорбиновая кислота, 2 – токоферола ацетат, 3 – β-каротин; б) спектры в точках, обозначенных на хроматограмме (для наглядности смещены по оси ординат).

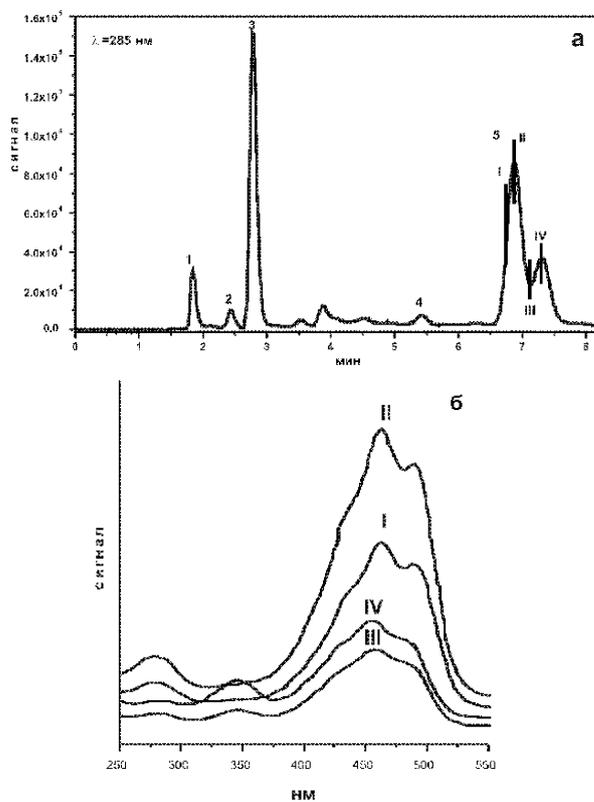


Рис. 4. а) Хроматограмма препарата «Аекол». Колонка Сепарон С18, 5 мкм, 100×4 мм, ПФ диоксан–вода (88:12), скорость потока 0.5 мл/мин. 1 – менадион, 2 – БОТ, 3 – ретинола ацетат, 4 – токоферола ацетат, 5 – β-каротин; б) спектры в точках, обозначенных на хроматограмм (для наглядности смещены по оси ординат).

Таблица 4. Основные характеристики определения ( $n = 3$ ;  $P = 0.95$ ).

Вещество	Диапазон линейности, мг/мл	Уравнение регрессии
Бутилоксианизол	0–0.0074	$S=(1.52 \times 10^7 \pm 2.42 \times 10^3) \times C$
Бутилокситолуол	0–0.0076	$S=(7.34 \times 10^6 \pm 5.4 \times 10^4) \times C$
Менадион	0–0.0124	$S=(2.06 \times 10^7 \pm 9 \times 10^3) \times C$
Токоферилацетат	0–0.1081	$S=(1.02 \times 10^7 \pm 2.8 \times 10^4) \times C$
Ретинилпальмитат	0–0.251	$S=(2.64 \times 10^7 \pm 1.3 \times 10^5) \times C$
Убихинон Q <sub>10</sub>	0–0.677	$S=(2.70 \times 10^7 \pm 9.9 \times 10^4) \times C$
Холекальциферол	0–0.047	$S=(5.20 \times 10^7 \pm 1.6 \times 10^5) \times C$

Таблица 5. Результаты анализа препаратов.

Образец	Компонент	Декларируемое содержание	Найдено
«Аевит»	токоферилацетат	0.090–0.110 мг/капс.	0.1 мг/капс.
	ретинилпальмитат	0.047–0.063 мг/капс.	0.056 мг/капс.
«Аекол»	бутилокситолуол	≤0.2 мг/мл	0.25 мг/мл
	менадион	0.4–0.6 мг/мл	0.57 мг/мл
	токоферилацетат	1.6–2.0 мг/мл	1.68 мг/мл
«Веторон-Е»	токоферилацетат	40±15% мг/мл	35 мг/мл
«Кудесан»	убихинон Q <sub>10</sub>	30±15% мг/мл	31 мг/мл
	токоферилацетат	4.5±15% мг/мл	4.6 мг/мл
«Ретинола пальмитат»	бутилоксианизол	0.1–1.1 мг/мл	0.096 мг/мл
	бутилокситолуол	0.1–1.1 мг/мл	0.092 мг/мл
	ретинилпальмитат	49.6–60.5 мг/мл	56.2 мг/мл

Разработанная методика одностадийного ВЭЖХ-анализа, согласно результатам статистической обработки полученных данных, соответствует требованиям, предъявляемым к фармакопейным методикам количественного анализа. На основе методики разрабатывается проект дополнений к общей фармакопейной статье

«Количественное определение витаминов» для включения в Государственную Фармакопею РФ XII издания.

*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. Kazakevich Y., LoBrutto R. HPLC for pharmaceutical scientists. – New Jersey: John Wiley & Sons, Hoboken. 2007. 1108 p.
2. Daharwal S.J., Garg G., Saudagar R. B., Saraf S. Methods of estimation of multi-component formulations: A review // Pharm. Rev. 2006. V. 4. № 3. On-line: <http://www.pharmainfo.net/reviews/methods-estimation-multi-component-formulations-review>.
3. Финкельштейн Е.И., Рудакова И.П., Самылина И.А. Методы количественного определения витаминов в лекарственных формах // Фармация. 2007. № 4. С. 45–48.
4. Фармакопея США: USP 29: Национальный формуляр: NF 24: сборник стандартов. В 2-х т. + CD, 978-5-9704-1187-2. – М.: ГЭОТАР-Медиа, 2009.
5. De Leenheer A.P., Lambert W.P., van Bocxlaer J.F. Modern chromatographic analysis of vitamins. – New York: Marcel Dekker Inc, 2000. 606 p.
6. Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж, Тупс Э. Органические растворители. Физические свойства и методы очистки. – М.: Изд-во иностр. лит-ры, 1958. 500 с.
7. Садек П. Растворители для ВЭЖХ. – М.: Бином. Лаборатория знаний, 2006. 704 с.
8. Nollet Leo M.L. Food analysis by HPLC. – New York: Marsel Dekker, Inc., 2000. 1049 p.
9. Andreoli R., Careri M., Manini R., Mori G., Musci M. HPLC analysis of fat-soluble vitamins on standard and narrow bore columns with UV, electrochemical and particle beam MS detection // Chromatogr. 1997. V. 44. № 11/12. P. 605–612.
10. Browne R.W., Armstrong D. Simultaneous determination of serum retinol, tocopherols, and carotenoids by HPLC // Methods in Mol. Biol. 1998. V. 108. P. 269–275.
11. Wang L.-H., Huang S.-H. Determination of vitamins A, D, E, and K in human and bovine serum, and β-carotene and vitamin A palmitate in cosmetic and pharmaceutical products, by isocratic HPLC // Chromatogr. 2002. V. 55. № 5/6. P. 289–296.
12. Wielinski S., Olszanowski A. Simultaneous determination of retinol acetate, retinol palmitate,

cholecalciferol, tocopherol acetate and alphacalcidol in capsules by non-aqueous reversed-phase HPLC and column backflushing // *Chromatogr.* 1999. V. 50. № 1/2. P. 109–112.

13. Ohrnacht R., Boros B., Kiss I., Jelinek L. Quick and sensitive HPLC separations on non-porous reversed-phase packings // *Chromatogr.* 1999. V. 50. № 1/2. P. 75–81.

14. Zenkevich I.G., Kosman V.M., Makarov V.G., and Dadali Yu.V. Quantitative refractometric-spectrophotometric analysis of oil solutions of vitamins A and E // *Russian J. Appl. Chem.* 2001. V. 74. № 6. P. 1034–1035.

15. Gavrilov A.S., Ivakin A.F., Zyryanov V.V., Petrov A.Yu. A refined oil-multivitamin preparation // *Pharmaceut. Chem. J.* 2002. V. 36. № 9. P. 512–514.

16. Sary E., Cruz A.M., Donomai C.A., Monfardini J.L., Vargas J.T.F. Determination of vitamins A-palmitate, A-acetate, E-acetate, D<sub>3</sub> and K<sub>1</sub> in vitamin mix by isocratic reverse phase HPLC // *J. High Resolut. Chromatogr.* 1989. V. 12. № 6. P. 421–423.

17. Moreno P., Salvado V. Determination of eight water- and fat-soluble vitamins in multi-vitamin pharmaceutical formulations by high-performance liquid chromatography // *J. Chromatogr. A.* 2000. V. 870. № 1. P. 207–215.

18. Zhao B., Tham S.-Y., Lu J., Lai M.H., Lee L.K.H., Moochhala S.M. Simultaneous determination of vitamins C, E and  $\beta$ -carotene in human plasma by high-performance liquid chromatography with photodiode-array detection // *J. Pharm. Pharmaceut. Sci.* 2004. V. 7. № 2. P. 200–204.

19. Hanachi P. Using HPLC to determination the composition and antioxidant activity of *Berberis vulgaris* // *Europ. J. Scient. Res.* 2009. V. 29. № 1. P. 47–54.

20. Gazdik Zb., Zitka O., Petrlova J., Adam V., Zehnalek J., Horna A., Reznicek V., Beklova M., Kizek R. Determination of vitamin C (ascorbic acid) using high performance liquid chromatography coupled with electrochemical detection // *Sensors.* 2008. V. 8. № 11. P. 7097–7112.

21. Rudenko A.O., Kartsova L.A. Determination of water-soluble vitamin B and vitamin C in combined feed, premixes, and biologically active supplements by reversed phase HPLC // *J. Analyt. Chem.* 2010. V. 65. № 1. P. 71–76.

22. Staroverov V.M., Deineka V.I., Grigor'ev A.M., Prokhoda E.F., Pokrovskii M.V., Ivanov V.V. HPLC analysis of water-soluble vitamins in the multivitamin syrup oligovit // *Pharmaceut. Chem. J.* 2004. V. 38. № 3. P. 172–174.

23. Howard J.A., Ingold K.U. Absolute rate constants for hydrocarbon autooxidation. XVII. The oxidation of some cyclic ethers // *Can. J. Chem.* 1969. V. 47. № 20. P. 3809–3815.

## ХИМИЧЕСКАЯ МОДИФИКАЦИЯ ПОЛИМЕРОВ 4-ВИНИЛБЕНЗИЛХЛОРИДА И АНТИМИКРОБНЫЕ СВОЙСТВА ОБРАЗУЮЩИХСЯ ГИДРОКСИЛСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИМЕРОВ

М.Г. Дьякова, научный сотрудник, Н.М. Скляревская, студент,  
\*\*Е.А. Дешева, ведущий научный сотрудник, \*В.В. Кравченко, старший  
научный сотрудник, Н.В. Шевлякова, старший научный сотрудник,  
\*\*Н.Д. Новикова, заведующая лабораторией, В.А. Тверской, профессор  
кафедры Химии и технологии высокомолекулярных соединений им. С.С. Медведева,  
\*Центр инструментальных методов исследования МИТХТ им. М.В. Ломоносова  
\*\*ГНЦ РФ Институт медико-биологических проблем РАН  
e-mail: tverskoy@mitht.ru

**Х**имической модификацией гомо- и сополимеров 4-винилбензилхлорида со стиролом синтезированы полимеры, содержащие фрагменты бензилового спирта и фенолов. Показано, что эти модифицированные полимеры подавляют рост тест-культур плесневых грибов.  
*Polymers containing fragments of benzyl alcohol and phenols were synthesized by chemical modification of homo- and copolymers of 4-vinylbenzylchloride-styrene. It was shown that these modified polymers inhibit the growth of test cultures of mold fungi.*

**Ключевые слова:** поли(4-винилбензилхлорид), сополимеры, химическая модификация, водородная связь, ИК-спектроскопия, фунгицидные свойства.

**Key words:** poly(4-vinylbenzyl chloride), copolymers, chemical modification, hydrogen bond, IR-spectroscopy, fungicidal properties.

### Введение

Высокая химическая активность связи С–Сl в поливинилбензилхлориде (ПВБХ) и сополимерах винилбензилхлорида (ВБХ) делает их удобными матрицами для химической модификации с введением различного типа функциональных групп, обеспечивающих широкий спектр применения этих модифицированных полимеров [1, 2]. В частности, хлорметильная группа в мягких условиях с количественным выходом ацилируется карбоновыми кислотами, содержащими заместители различной природы, в виде солей щелочных металлов [2–4]. В работах [5, 6] показано, что последующее омыление сложноэфирных групп приводит к образованию полимеров, содержащих звенья винилбензилового спирта.

Известно, что спирты, фенолы и их производные обладают широким спектром биоцидного действия [7]. В работах [8–11] синтезированы полимеры, содержащие фенольные производные, с различным количеством гидроксильных групп, и показано, что эти полимеры имеют ярко выраженные антимикробные свойства. Показано [12, 13], что алкилзамещенные фенолы ингибируют рост клеток, поддерживая анабиоз последних при образовании их покоящихся форм. Эти соединения относятся к полимодальным индукторам анабиоза [14–16].

В монографии [17] и обзоре [18] отмечаются преимущества полимеров, содержащих химически связанные биоцидные группы, по сравнению с низкомолекулярными биоцидами. Такие полимерные биоциды позволяют создавать на их основе защитные пленки, устойчивые

к заселению микроорганизмами, в них не происходит выпотевания биоцида. Безусловно, что биоцидные свойства таких полимеров, в первую очередь, должны зависеть от концентрации в них функциональных групп, обеспечивающих эти свойства. Поэтому цель настоящей работы – синтез сополимеров с различным содержанием групп бензилового спирта и фенольных групп химической модификацией (со)полимеров 4-ВБХ и сравнение их антифунгальных свойств.

### Экспериментальная часть

4-ВБХ («Aldrich») очищали от ингибитора 4-*трет*-бутилпирокатехина пропусканием через колонку с прокаленным оксидом алюминия. Стирол отмывали от ингибитора гидрохинона 30% водным раствором едкого кали, а затем водой от избытка щелочи до нейтральной реакции промывных вод, сушили над прокаленным хлоридом кальция и перегоняли под вакуумом. ДМСО осушали, последовательно выдерживая сутки над прокаленным хлоридом кальция, затем в течение 6 ч над гидридом кальция при 80°C, после чего перегоняли над свежей порцией гидрида кальция при температуре 62°C и остаточном давлении 5 мм рт. ст. Остальные растворители и реагенты использовали без дополнительной очистки.

Полимеризацию 4-ВБХ и его сополимеризацию со стиролом проводили в растворе бензола при суммарной концентрации мономеров 1.8 моль/л с инициатором азо-бис(изобутиронитрилом) при температуре 70°C в запаянных ампулах, предварительно продутых азотом. По окончании полимеризации полимеры из раствора осаждали изопропиловым спиртом,

пересаждали из раствора в бензоле также изопропиловым спиртом. Полученные полимеры белого цвета сушили в вакууме при температуре 50°C до постоянной массы. Получены ПВБХ и сополимеры с содержанием звеньев 4-ВБХ 51, 37, 26 и 15 моль-звено % со среднечисловой молекулярной массой  $(1.3-2.1) \times 10^4$  и средневесовой молекулярной массой  $(2.4-8.5) \times 10^4$ .

Ацилирование ПВБХ и сополимеров проводили следующим образом. К растворам (со)полимеров в ДМСО при температуре 80°C при интенсивном перемешивании добавляли двухкратный избыток (по отношению к звеньям 4-ВБХ) ацетата калия. По окончании процесса растворы полимеров отфильтровывали от непрореагировавшего ацетата калия и образующегося в ходе реакции хлорида калия. После чего полимеры из растворов осаждали водой и пересаждали из растворов в ацетоне также водой. Полимеры сушили в вакуум-сушильном шкафу до постоянной массы.

Омыление полученных модифицированных полимеров проводили гидроокисью натрия в растворе смеси 1,4-диоксана с водой при температуре 100°C, как описано в работе [19]. По окончании процесса растворители отгоняли на роторном испарителе, полимеры многократно промывали водой и сушили в вакууме.

Ацилирование (со)полимеров 4-ВБХ цезиевыми солями 4-оксibenзойной (ОБК), 3,4- и 2,5-диоксibenзойных кислот (3,4- и 2,5-ДОБК, соответственно) проводили в растворах ДМФА и ДМСО при 1.2- и 2-х-кратном избытке соли по отношению к количеству звеньев 4-ВБХ в (со)полимерах при температуре 70°C. По окончании процесса полимеры осаждали из раствора водой, отделяли от раствора на стеклянном фильтре и высушивали под вакуумом.

Состав сополимеров, степень их ацилирования и омыления рассчитывали по содержанию хлора.

ИК-спектры полимеров регистрировали на спектрометре «Bruker EQUINOX 55» на полимерных пленках, сформированных на германиевых пластинах, и в таблетках КВг. Моле-

кулярные массы полимеров определяли методом гель-проникающей хроматографии, в качестве элюента использовали ТГФ, 1 мл/мин, измерения проводили с помощью колонки PL-GEL 5 и MIXC, 300×7.5 мм.

Оценку антимикробной активности синтезированных полимеров проводили путем определения их грибостойкости.

Для этого образцы с пленочными покрытиями, сформированными на стеклянных пластинах размером 3×3 см, заражали суспензией спор грибов в воде, используя культуры Всероссийской коллекции микроорганизмов следующих видов: *Aspergillus niger* van Tieghem ВКМ F-1119, *Aspergillus terreus* Thom ВКМ F-1025, *Aspergillus oryzae* (Ahlburg) Cohn ВКМ F-55, *Chaetomium globosum* Kunze ВКМ F-109, *Paecilomyces varioti* Bainier ВКМ F-378, *Penicillium funiculosum* Thom ВКМ F-1115, *Penicillium chrysogenum* Thom ВКМ F-245, *Penicillium cyclopium* Westling ВКМ F-265 и *Trichoderma viride* ВКМ F426.

Для получения взвеси спор грибов, используемой для заражения образцов материалов, приготовленные суспензии спор каждого вида грибов смешивали в равных частях.

Заражение образцов с пленочными покрытиями, помещенных в стерильные чашки Петри, осуществляли путем равномерного нанесения приготовленной взвеси спор грибов на их поверхность с помощью пипетки из расчета  $10^4$  колониеобразующих единиц (КОЕ) на  $1 \text{ см}^2$  площади. При этом слияние капель не допускали. Зараженные таким образом образцы выдерживали в боксе до высыхания капель, но не более 60 мин.

Чашки Петри с зараженными ассоциацией грибов образцами выдерживали в течение 28 сут в условиях, благоприятных для развития микромицетов: температуре  $28 \pm 1^\circ\text{C}$  и относительной влажности воздуха более 90%.

В конце экспонирования производили оценку степени роста грибов на пленочных покрытиях в соответствии с шестибальной шкалой, приведенной в таблице.

Шкала роста грибов в баллах.

Балл	Характеристика балла
0	При осмотре под микроскопом рост плесневых грибов не виден.
1	При осмотре под микроскопом видны проросшие споры и незначительно развитый мицелий в виде неветвящихся гиф.
2	При осмотре под микроскопом виден мицелий в виде ветвящихся гиф, возможно спороношение.
3	При осмотре невооруженным глазом рост грибов едва виден, но отчетливо виден под микроскопом.
4	При осмотре невооруженным глазом отчетливо виден рост грибов, покрывающих менее 25% испытываемой поверхности.
5	При осмотре невооруженным глазом отчетливо виден рост грибов, покрывающих более 25% испытываемой поверхности.

### Результаты и их обсуждение

Рассчитанные константы сополимеризации стирола ( $M_1$ ) и 4-ВБХ ( $M_2$ ):  $r_1 = 0.71$  и  $r_2 = 1.2$ , соответствуют ранее определенным величинам этих констант [20, 21]:  $r_1 = 0.71-0.72$  и  $r_2 = 1.1-1.4$ . Близкая реакционная способность этих мономеров позволила синтезировать сополимеры, макромолекулы которых мало различаются по составу независимо от степени конверсии.

Первой стадией синтеза полимеров, содержащих звенья 4-винилбензилового спирта, является ацилирование ПВБХ и сополимеров 4-ВБХ ацетатом калия. Оказалось, что независимо от времени этой реакции (от 1 до 10 ч) для всех (со)полимеров достигалась высокая (94–96 моль-звено %) степень ацилирования. Сравнение ИК-спектров пленок полимеров до и после ацилирования показало, что в результате ацилирования практически исчезает полоса  $675\text{ см}^{-1}$ ,

относящаяся к валентным колебаниям связи C–Cl, и полоса  $1266\text{ см}^{-1}$ , относящаяся к вверным деформационным колебаниям  $\text{CH}_2\text{Cl}$ -групп, и появляется полоса  $1738\text{ см}^{-1}$ , относящаяся к валентным колебаниям карбонила сложноэфирной группы.

В ИК-спектрах полимеров после омыления гидроокисью натрия появляется широкая полоса с максимумом  $3375\text{ см}^{-1}$ , относящаяся к валентным колебаниям связанных водородными связями OH-групп, на спаде которой наблюдается незначительная полоса с максимумом  $3656\text{ см}^{-1}$  (рисунок). Также появляется интенсивная полоса с максимумом  $1014\text{ см}^{-1}$ , относящаяся к валентным колебаниям C–O первичного спирта [22]. Практически полное омыление сложноэфирных групп в этих полимерах подтверждается исчезновением в ИК-спектрах полосы  $1742\text{ см}^{-1}$ .

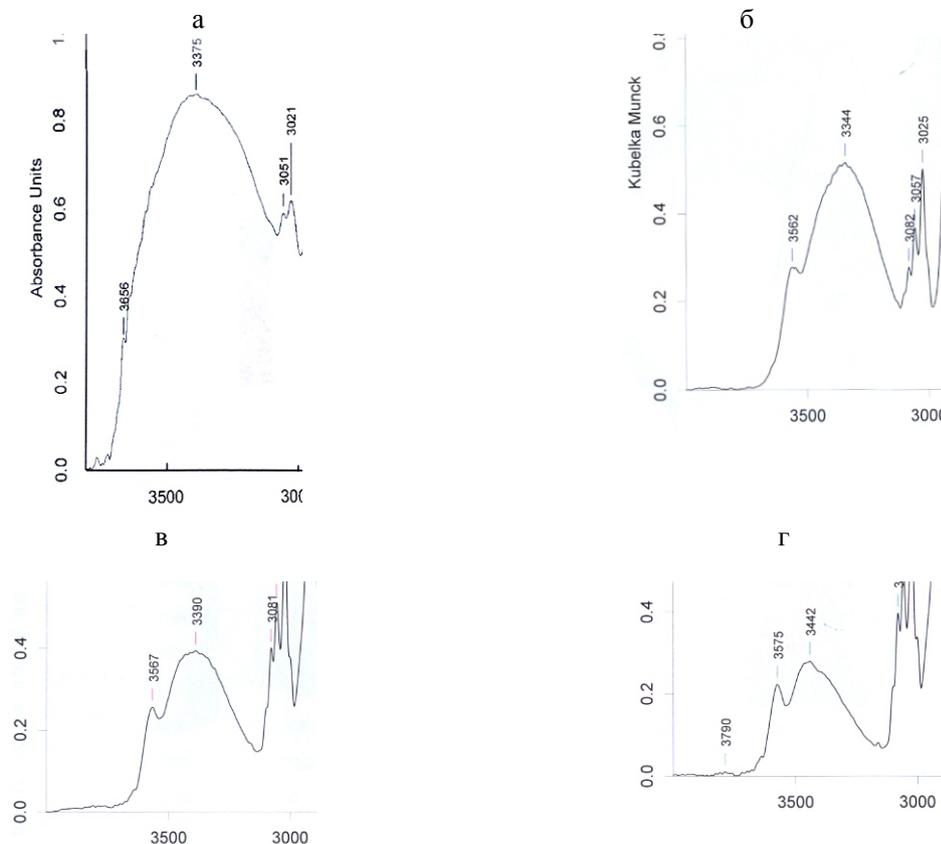


Рисунок. ИК-спектры поглощения ПВБХ (а) и сополимеров, содержащих 51 (б), 26 (в) и 15 (г) моль-звено % звеньев 4-ВБХ, после ацилирования ацетатом калия и омыления щелочью.

В отличие от исходного и ацилированного ПВБХ, растворимых в широком круге органических растворителей, после омыления полимеры теряют растворимость в неполярных органических растворителях и лишь набухают в изопропанол, метилцеллозольве, ДМСО и ДМФА. В работах [23, 24] предполагают, что причиной этого является образование межмолекулярных простых эфирных связей в результате взаимодействия остаточных хлорметильных

групп со спиртовыми группами, либо образование водородных связей между последними.

В отличие от содержащего группы бензилового спирта гомополимера 4-ВБХ, аналогичным образом модифицированные сополимеры 4-ВБХ со стиролом растворимы в ДМФА, ТГФ, МЭК, этилацетате, но не растворимы в низших спиртах, метилцеллозольве. Сополимеры с низким (менее 50 моль-звено %) содержанием звеньев 4-ВБХ после реакций модификации растворимы в хлороформе.

Анализ ИК-спектров этих омыленных сополимеров позволяет предположить, что улучшение их растворимости связано не только с уменьшением концентрации в макромолекуле звеньев, содержащих группы бензилового спирта, но и с одновременным уменьшением доли связанных водородными связями гидроксильных групп и увеличением доли свободных гидроксильных групп (см. рис.).

Представлял интерес синтез фенолсодержащих полимеров путем ацилирования (со)полимеров 4-ВБХ оксibenзойными кислотами. Ввиду того, что гидроксильная группа в фенолах более кислая, чем в бензиловом спирте, такая замена может привести к усилению биоцидных свойств полимера [11]. В настоящей работе в качестве ацилирующих агентов использовали цезиевые соли ОБК, 3,4-ДОБК и 2,5-ДОБК. Оказалось, что независимо от природы растворителя достигается высокая (до 90 моль-звено %) степень ацилирования звеньев 4-ВБХ, как в ПВБХ, так и в сополимерах. Синтезированные полимеры не растворяются, а лишь слабо набухают даже в полярных органических растворителях. Возможная причина этого, как и для вышерассмотренных полимеров, содержащих звенья винилбензилового спирта, – сшивание макромолекул в результате взаимодействия гидроксильных групп присоединившихся к полимерам оксикислот с хлорметильными группами с образованием простой эфирной связи.

Испытания на стойкость к воздействию плесневых грибов проведены для сополимеров, модифицированных с образованием звеньев винилбензилового спирта. После модификации

эти сополимеры содержат звенья винилбензилового спирта, стирола и небольшое количество (5–6 моль-звено %) непрореагировавших звеньев ВБХ. Оказалось, что все сополимеры, независимо от содержания групп бензилового спирта, полностью подавляли рост тест-культур плесневых грибов. По шестибалльной шкале рост составлял 0 баллов. Для определения того, какие из функциональных групп ответственны за столь высокую биостойкость этих модифицированных сополимеров, была исследована стойкость к росту тех же тест-культур пленок полистирола и сополимера стирола с низким (7 моль-звено %) содержанием звеньев ВБХ. Оказалось, что степень роста тест-культур на пленке полистирола составляла 3 балла (рост отчетливо виден под микроскопом), а на пленке сополимера – 2 балла (при осмотре под микроскопом виден мицелий в виде ветвящихся гиф). Это указывает на то, что высокая биостойкость модифицированных сополимеров в основном определяется содержанием в их макромолекулах групп бензилового спирта.

К сожалению, из-за образования межмолекулярных сшивок между макромолекулами и невозможности вследствие этого приготовления растворов и формирования из них пленок не удалось исследовать в тех же условиях стойкость к росту плесневых грибов сополимеров, модифицированных окси- и диоксибензойными кислотами.

Таким образом, показано, что полимеры 4-ВБХ даже с низким содержанием звеньев с группами бензилового спирта являются эффективными биоцидами.

#### ЛИТЕРАТУРА:

1. Camps M., Chatzopoulos M., Montheard J.-P. Chloromethylstyrene: Synthesis, polymerization, transformations, applications // *J. Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem. Phys.* 1982-1983. V. C22. № 3. P. 343–407.
2. Ayres J.T., Mann C.K. Some chemical reactions of poly(*p*-chloromethylstyrene) resin in dimethylsulfoxide // *J. Polymer Sc. Polymer Lett.* 1965. V. 3. № 6. P. 505–508.
3. Пашкин И.И., Тверской В.А., Грехова Н.Г., Андриевский А.М., Праведников А.Н., Струкова М.П. Синтез и свойства поли-*n*-винилбензилового эфира 2,5,7-тринитрофлуоренон-4-карбоновой кислоты // *Высокомолек. соед. А.* 1983. Т. 25. № 6. С. 1307–1310.
4. Коршак В.В., Штильман М.И., Крамар В.Д., Лялюшко Н.С., Ярошенко И.В. Полимеры, содержащие активированную хлорметильную группу, как носители карбоксилсодержащих регуляторов роста растений // *Высокомолек. соед. Б.* 1980. Т. 22. № 10. С. 791–794.
5. Vamford C.H., Lindsay H. Introduction of hydroxymethyl groups into polystyrene and styrene // *Polymer.* 1973. V. 14. № 7. P. 330–332.
6. Stamberg J., Wichterle O., Doskocilova D. Introduction of hydroxymethyl groups into polystyrene and styrene. Comments // *Polymer.* 1974. V. 15. № 5. P. 323–324.
7. Ильичев В.Д., Бочаров Б.В., Анисимов А.А., Наумов Н.П., Зевина Г.Б., Емельянова И.А. Биоповреждения: учеб. пособие для биол. спец. вузов / под ред. В.Д. Ильичева. – М.: Высшая школа, 1987. 352 с.
8. Nonaka T., Uemura Y., Ohse K., Jyono K., Kurihara S. Preparation of resins containing phenol derivatives from chloromethylstyrene-tetraethyleneglycol dimethacrylate copolymer beads and antibacterial activity of resins // *J. Appl. Polym. Sci.* 1997. V. 66. № 8. P. 1621–1630.
9. Jeong J.-H., Byoun Y.-S., Lee Y.-S. Poly(styrene-*alt*-maleic anhydride)-4-amino phenol conjugate: synthesis and antibacterial activity // *React. & Funct. Polym.* 2002. V. 50. № 3. P. 257–263.

10. Lee Y.-S., Byoun Y.-S. Poly(styrene-co-4-vinylbenzyl chloride) conjugated with 3-(dimethylamino)phenol // Bull. Korean Chem. Soc. 2002. V. 23. № 12. P. 1833–1835.
11. Tashiro T. Antibacterial and bacterium adsorbing macromolecules // Macromol. Mater. Eng. 2001. V. 286. № 2. P. 63–87.
12. Осипов Г.А., Эль-Регистан Г.И., Светличный В.А., Козлова А.Н., Дуда В.И., Капрельянц А.С., Помазанов В.В. О химической природе ауторегуляторного фактора  $d_1$  *Pseudomonas carboxydoflava* // Микробиология. 1985. Т. 54. Вып. 2. С. 186–190.
13. Батраков С.Г., Эль-Регистан Г.И., Придачина Н.Н., Ненашева В.А., Козлова А.Н., Грязнова М.Н., Золотарева И.Н. Тирозол – ауторегуляторный фактор  $d_1$  дрожжей *Saccharomyces cerevisiae* // Микробиология. 1993. Т. 62. Вып. 4. С. 633–638.
14. Дуда В.И., Пронин С.В., Эль-Регистан Г.И., Капрельянц А.С., Митюшина Л.Л. Образование покоящихся рефрактильных клеток у *Bacillus cereus* под влиянием ауторегуляторного фактора // Микробиология. 1982. Т. 51. Вып. 1. С. 77–81.
15. Эль-Регистан Г.И., Дуда В.И., Светличный В.А., Козлова А.Н., Типисева И.А. Динамика ауторегуляторного фактора  $d_1$  в периодических культурах *Pseudomonas carboxydoflava* и *Bacillus cereus* // Микробиология. 1983. Т. 52. Вып. 2. С. 238–243.
16. Мулюкин А.Л., Луста К.А., Грязнова М.Н., Бабусенко Е.С., Козлова А.Н., Дужа М.В., Митюшина Л.Л., Дуда В.И., Эль-Регистан Г.И. Образование покоящихся форм в автолизирующихся суспензиях микроорганизмов // Микробиология. 1997. Т. 66. Вып. 1. С. 42–49.
17. Афиногенов Г.Е., Панарин Е.Ф. Антимикробные полимеры. – СПб.: Гиппократ, 1993. 264 с.
18. Штильман М.И., Tzatzarakis M., Лоттер М.М., Tsatsakis A.M. Полимерные фунгициды // Высокомолек. соединения. Б. 1999. Т. 41. № 8. С. 1363–1376.
19. Veihoffer T.W., Glass J.E. The introduction of hydroxyl functionality into polymers: the synthesis, polymerization, and hydrolysis of vinylbenzyl acetate // J. Polymer Sci. A: Polymer Chem. 1988. V. 26. № 2. P. 343–353.
20. Montheard J.P., Jegat C., Camps M. Vinylbenzylchloride (chloromethylstyrene), polymers, and copolymers. Recent reactions and applications // J. Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem. Phys. 1999. V. C39. № 1. P. 135–174.
21. Negre M., Bartholin M., Guyot A. Autocrosslinked isoporous polystyrene resins // Angew. Makromol. Chem. 1979. Bd. 80. P. 19–30.
22. Сильверстейн Р., Басслер Г., Моррил Т. Спектрометрическая идентификация органических соединений / пер. с англ. – М.: Мир, 1977. 592 с.
23. Nishikubo T., Iizawa T., Kobayashi K., Okawara M. Alkylation reaction of poly(chloromethylstyrene) with malononitrile and diethyl methylmalonate using phase transfer catalysts // Makromol. Chem., Rapid Commun. 1981. Bd. 2. № 6-7. P. 387–392.
24. Gibson H.W., Baily F.C. Chemical modification of polymers. II. Reaction of poly(vinylbenzyl chloride) and phenols // J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed. 1974. V. 12. № 9. P. 2141–2143.

## РАЗРАБОТКА НЕПРЯМОГО МЕТОДА ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЭНАНТИОМЕРНОЙ ЧИСТОТЫ МОНОМЕРОВ ХИРАЛЬНЫХ ПОЛИАМИДНЫХ МИМЕТИКОВ НУКЛЕИНОВЫХ КИСЛОТ (ПАНКМ)

Ю.Г. Кириллова, доцент, А.В. Рякин, студент, Д.И. Прохоров, научный сотрудник, М.А. Льянов, инженер, О.В. Есипова, доцент, С.В. Еремин, старший преподаватель, Е.Н. Звонкова, профессор  
кафедра Биотехнологии и бионанотехнологии МИТХТ им. М.В. Ломоносова  
e-mail: panam.mitht@gmail.com

Описан подход для определения энантиомерной чистоты хиральных  $\alpha$ -(бензил)-карбоксиэтил- и  $\gamma$ -метилзамещенных мономеров полиамидных миметиков нуклеиновых кислот (ПАНКМ) непрямым методом. Способ основан на получении C-концевых производных с метиловым эфиром L- или DL-изолейцина с последующим определением относительного содержания основного и минорного диастереомеров с помощью обращенно-фазовой ВЭЖХ. Также представлен анализ  $^1\text{H}$ -ЯМР-спектров диастереомерных смесей.

An indirect approach for the determination of enantiomeric purity of chiral  $\alpha$ -(benzyl)-carboxyethyl- and  $\gamma$ -methyl-substituted monomers of polyamide nucleic acids mimics (PANAM) is described. The test consist in the synthesis of C-terminal diastereomers with methyl ester of L- or DL-isoleucine for each PANAM monomer and estimation of the relative content (abundance ratio) of main and minor diastereomers by means of reverse phase HPLC and  $^1\text{H}$ -NMR spectroscopy.

**Ключевые слова:** пептидно-нуклеиновые кислоты (ПНК), полиамидные миметики нуклеиновых кислот (ПАНКМ), хиральные мономеры, энантиомерная чистота, обращенно-фазовая ВЭЖХ,  $^1\text{H}$ -ЯМР-спектроскопия.

**Key words:** peptide nucleic acids (PNA), polyamide nucleic acids mimics (PANAM), chiral monomers, enantiomeric purity, reverse phase HPLC,  $^1\text{H}$ -NMR-spectroscopy.

### Введение

С момента открытия полиамидных миметиков нуклеиновых кислот (ПАНКМ), более известных в иностранной литературе как «классические» пептидно-нуклеиновые кислоты (ПНК) [1], был предложен ряд различных модификаций этих молекул с целью улучшения аффинности и/или специфичности их связы-

вания с мишенями – комплементарными последовательностями нуклеиновых кислот (НК) [2, 3]. Одна из наиболее интересных модификаций данного класса НК-миметиков основана на введении заместителя в  $\alpha$ - или  $\gamma$ -положения аминокислотного фрагмента, что приводит к образованию структурно-упорядоченных хиральных молекул ПАНКМ (рис. 1).

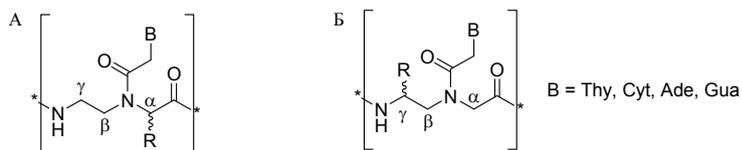


Рис. 1. Хиральные  $\alpha$ -ПАНКМ (А) и  $\gamma$ -ПАНКМ (Б).

Из опубликованных ранее источников известно [4], что конфигурация оптических центров хиральных миметиков нуклеиновых кислот напрямую влияет на их физико-химические свойства и биохимическое поведение (направление закручивания спирали, стабильность образуемых комплексов с нуклеиновыми кислотами и др.). В этой связи, актуальной задачей является разработка хорошо воспроизводимых методов для оценки и контроля энантиомерной чистоты (ЭЧ) мономеров и олигомеров ПАНКМ. В настоящее время в литературе описан способ определения ЭЧ мономеров с предварительной дериватизацией по N-концу L- и D-мономеров ПАНКМ с последующим анализом с помощью  $^{19}\text{F}$ -ЯМР-спектроскопии [5]. Также были представлены работы по определению ЭЧ мономеров и олигомеров ПАНКМ с предварительной дериватизацией веществ и последую-

щим анализом диастереомерных смесей методом ВЭЖХ [6].

Кроме того, был представлен метод синтеза мономера  $\gamma$ -ПАНКМ на основе L-Glu, и проведена оценка его ЭЧ на хиральном сорбенте прямым способом, без предварительной дериватизации [7]. Другой хроматографический метод – газовая хроматография (ГХ) на хиральном сорбенте был использован для оценки ЭЧ олигомеров ПАНКМ, проведенной после полного гидролиза олигомерной последовательности и обработки продуктов гидролиза трифторуксусным ангидридом [8].

Ранее нами также был предложен прямой способ оценки ЭЧ различных мономеров ПАНКМ, основанный на использовании ВЭЖХ в сочетании с хиральным сорбентом на основе иммобилизованного антибиотика – эремомицина, который обладает высокой энантиоселек-

тивностью по отношению к модифицированным  $\alpha$ - и  $\beta$ -аминокислотам и их производным [9]. Для большинства анализируемых нами веществ в данных условиях наблюдалось разделение отдельных энантиомеров, однако полной селективности и универсальности данный метод не продемонстрировал. Также следует отметить, что при разделении некоторых мономеров было зафиксировано наличие дополнительных пиков в хроматограмме, которые, скорее всего, соответствуют ротамерным структурам, возникающим в результате затрудненного вращения вокруг амидной связи в мономере ПАНКМ (рис. 2).

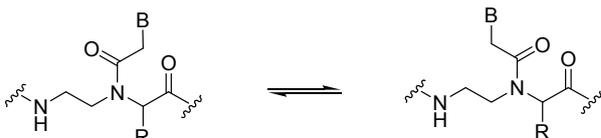


Рис. 2. Ротамерные структуры в молекуле ПАНКМ.

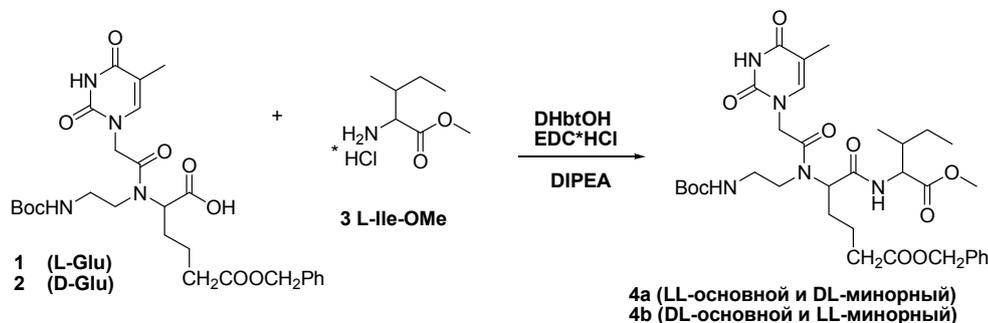


Рис. 3. Схема получения С-концевых диастереомеров  $\alpha$ -замещенных тиминового мономера ПАНКМ.

Подбор системы для разделения *LL*- и *DL*-диастереомеров проводили для смеси производных **4a** и **4b** (рис. 4В), при этом мы не наблюдали расщепления на ротамеры, и компоненты смеси удалось разделить полностью. ВЭЖХ-анализ соединения **4a** в подобранной системе показал следующий результат: содержания *LL*-диастереомера – 90.1% и *DL* – 9.9% (рис. 4Б).

Анализ  $^1\text{H}$ -ЯМР-спектров показал наличие основных и дополнительных пиков, причем для каждого диастереомера, как правило, наблюдали удвоение сигналов из-за наличия в растворе ротамерных форм (см. рис. 2). Сигнал, позволяющий с наибольшей достоверностью оценить соотношение диастереомеров в смеси, соответствует протонам терминальной метильной группы изолейцинового фрагмента.

В случае диастереомеров **4a, b** сравнение сигналов ОМе-группы (рис. 4Г и 4Д) показывает, что **4a** содержит существенную примесь (~7.5%) минорного *DL*-диастереомера, (сигналы с химическим сдвигом 3.61 м.д. (6.1%) и 3.59 м.д. (1.3%). Смесь диастереомеров **4b** также содержит примесь, содержание которой, по данным расчетов в программе WINNMR, составляет ~ 9% (сумма относительных интегральных площадей для пиков при 3.62 и 3.61 м.д.). Таким образом, анализ данных ОФ ВЭЖХ

## Результаты и их обсуждение

Представляемый в данной работе альтернативный подход к определению энантиселективности синтеза мономеров ПАНКМ основан на получении С-концевых диастереомеров, с последующим разделением их с помощью обращенно-фазовой ВЭЖХ.

Этот метод был использован для оценки энантиомерной чистоты  $\alpha$ -замещенных тиминового мономера ПАНКМ **1, 2** [10] (рис. 3), представляющих собой оптические изомеры. Эти соединения конденсировали с асимметрическим агентом *L*-IleOMe **3**, используя *N*-этил-*N*'-(3-диметиламинопропил)карбодимид (EDC) в присутствии нуклеофильной добавки – 3-гидрокси-1,2,3-бензотриазин-4-она (DHbtOH), в результате чего были получены два диастереомера **4a, b**, структура которых была подтверждена данными  $^1\text{H}$ -ЯМР-спектроскопии.

и результатов  $^1\text{H}$ -ЯМР-спектроскопии достаточно хорошо коррелирующих между собой, позволяют сделать вывод о недостаточной ЭЧ исходных мономеров **1** и **2**, однако следует учитывать тот факт, что образование нежелательного стереоизомера возможно в результате рацемизации в процессе получения диастереомера по С-концу.

Альтернативным подходом для решения поставленной задачи может служить синтез пары диастереомеров для исходного мономера ПАНКМ (например, *L*-конфигурации) путем конденсации последнего с оптически чистым, а также рацемическим асимметрическим агентом и последующая оценка соотношения главных и минорных компонентов в данных смесях с помощью методов анализа, используемых ранее для соединений **4a, b**.

В данной работе такой подход был использован для оценки ЭЧ тиминового  $\gamma$ -метилзамещенного мономера ПАНКМ **5** [11]. Это соединение конденсировали с *L*-IleOMe **3** и с рацемическим *DL*-IleOMe **6** соответственно (рис. 5) в описанных ранее для  $\alpha$ -(бензил)-карбокситил-мономеров (**1** и **2**) условиях, в результате чего были получены две диастереомерные смеси **7a** и **7b**, структура компонентов была подтверждена данными  $^1\text{H}$ -ЯМР-спектроскопии.

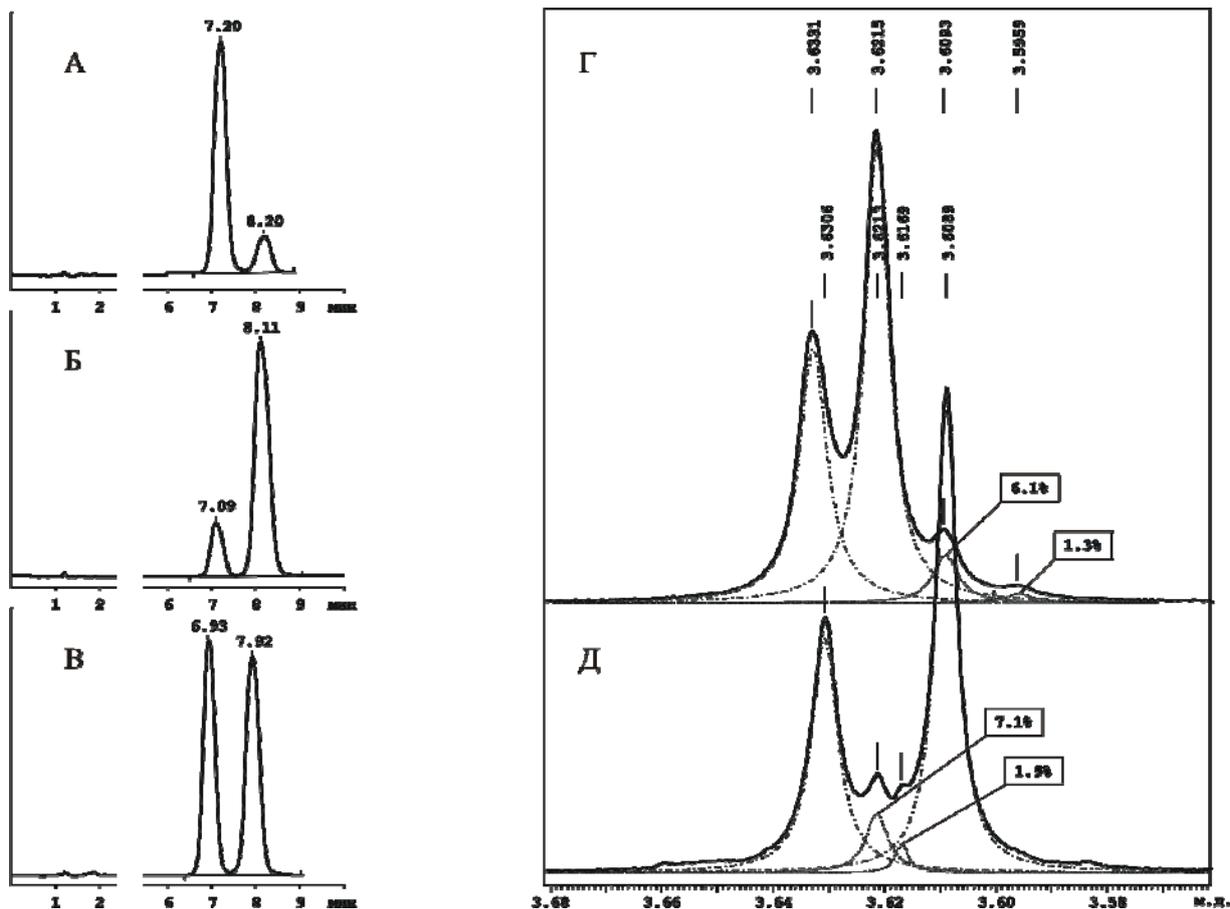


Рис. 4. Хроматограммы диастереомеров **4a** (А), **4b** (Б) и их смеси (В); фрагменты <sup>1</sup>H-ЯМР-спектров области эфирной метильной группы диастереомера **4a** (Г) и смеси **4a** и **4b** (Д).

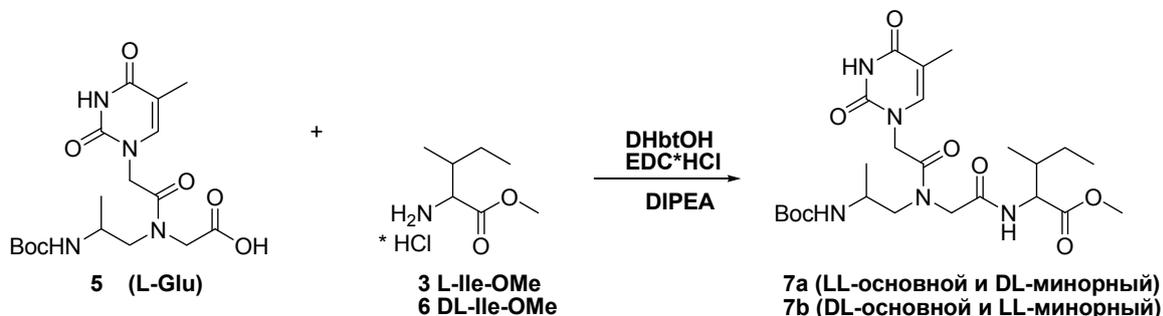


Рис. 5. Схема получения диастереомеров тиминового  $\gamma$ -метилзамещенного мономера ПАНКМ.

Так же, как и в случае соединений **4a, b**, для диастереомеров **7a, b** был проведен анализ хроматограмм и <sup>1</sup>H-ЯМР-спектров (рис. 6). Видно, что содержание минорного *DL*-диастереомера в смеси **7a** незначительно (<<5%), причем на данных хроматограммах отсутствует разделение ротамеров. В свою очередь, данные <sup>1</sup>H-ЯМР-спектроскопии демонстрируют отсутствие сигналов, соответствующих минорным компонентам, что так же означает, что ЭЧ мономера **5** составляет не менее 95%, в рамках предела обнаружения <sup>1</sup>H-ЯМР-спектроскопии.

Полученные результаты показывают, что разработанные нами подходы к определению энантиомерной чистоты мономеров ПАНКМ с использованием дериватизации по С-концу, ОФ ВЭЖХ и <sup>1</sup>H-ЯМР-спектроскопии позволяют

подтвердить высокое значение энантиомерных избытков исходных мономеров **1, 2** и **7**.

Однако, в случае заряженных мономеров **1, 2** возможна дополнительная рацемизация в процессе получения соответствующих диастереомеров **4a, b**, поэтому остается актуальным поиск альтернативных путей, исключая возможность этого побочного процесса в ходе дериватизации. Одним из решений данной проблемы может служить поиск новых хиральных селекторов для прямого анализа ВЭЖХ (на основе хитозана и др.), а также получение других диастереомерных производных, например модификацией по N-концу исследуемых мономеров ПАНКМ, с последующим анализом как методом ЯМР-спектроскопии, так и ВЭЖХ.

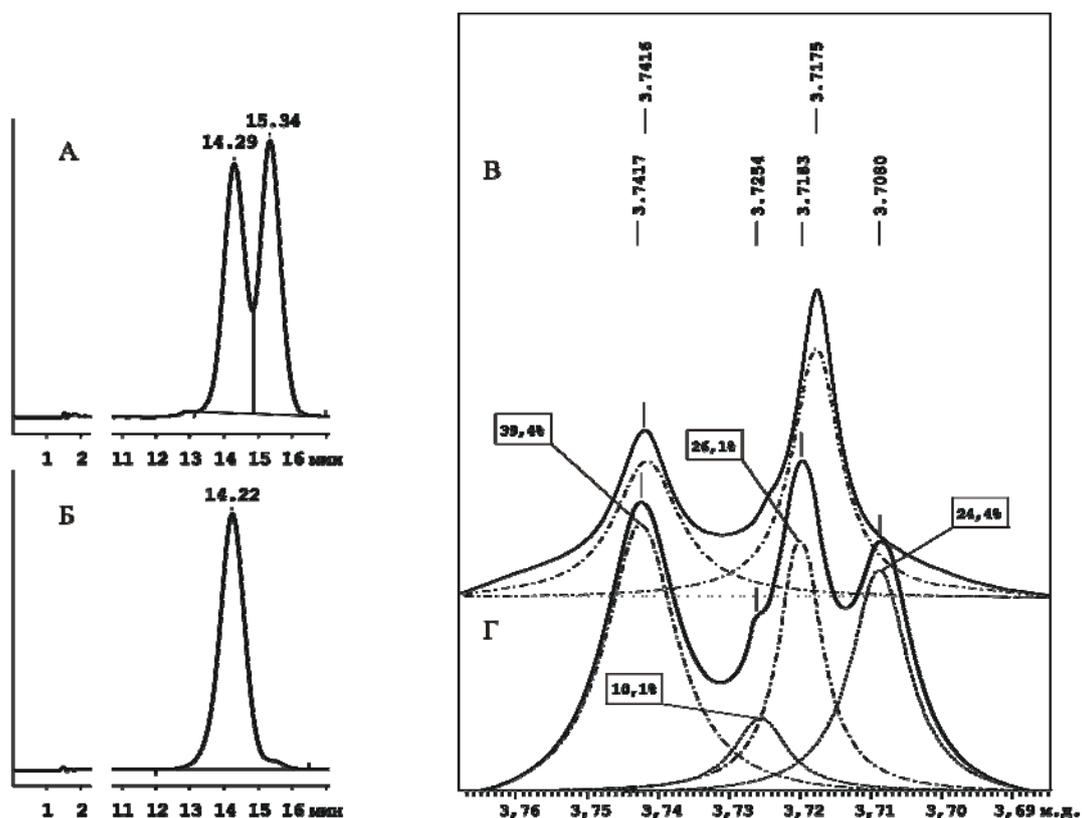


Рис. 6. Хроматограммы диастереомерных смесей **7a** (*LL*-основной и *DL*-минорной) (А) и **7b** (*LL*-основной и *DL*-минорной; *LD*-основной и *DD*-минорной) (Б); фрагменты  $^1\text{H}$ -ЯМР-спектров области эфирной метильной группы диастереомеров **7a** (В) и **7b** (Г).

#### Экспериментальная часть

В работе использовались отечественные реактивы и препараты марки «х. ч.» и «ч. д. а»: этилацетат, ацетон, *n*-гексан,  $\text{NaHCO}_3$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KHSO}_4$  диизопропилэтиламин, а также импортные реактивы: метиловый эфир *L*-изолейцина гидрохлорид (Reanal, Венгрия). Протекание реакций контролировали с помощью ТСХ на пластинках Silica gel 60 F254 (Merck, Германия), используя в качестве элюента этилацетат. Визуализацию пятен на пластинках проводили в УФ-свете (254 нм), опрыскиванием 0.5% раствором нингидрина в этаноле с последующим нагреванием, насыщенным раствором перманганата калия с последующей отмывкой в воде. Растворители удаляли на ротационном вакуумном испарителе (20 мм рт. ст.). Вещества сушили в вакууме масляного насоса (0.5 мм рт. ст.).

Спектры  $^1\text{H}$ -ЯМР полученных соединений регистрировали при 25°C на импульсном Фурье-спектрометре Bruker DPX-300 (Германия) с рабочей частотой 300 МГц. Химические сдвиги протонов приведены в миллионных долях относительно внутреннего стандарта тетраметилсилана ( $\delta$  0.000 м.д.).

Высокоэффективную жидкостную хроматографию проводили на хроматографе высокого давления фирмы Knauer (Германия), детекция при длине волны 254 нм. Разделение полученных диастереомеров проводили, используя обращенно-фазовую колонку Separon SGX RP-S

S18, 5 мкм, 4×150 мм, система для разделения ацетонитрил–вода, 1:1, скорость потока 1 мл/мин. Обработку хроматограмм проводили с использованием программы Мультихром, версия 1.5.

Гидрохлорид метилового эфира *DL*-изолейцина **5** получали по известному методу [13].

**Общая методика получения диастереомерных производных мономеров ПАНКМ** (на примере соединения **4a**).

**Метиловый эфир *N*-[(*mpem*-бутилоксикарбонил)-аминоэтил]-*N*-(тимин-1-илацетил)-*L*- $\gamma$ -глутамил(*O*-бензил)-*L*-изолейцина (**4a**).** К раствору 0.07 г (0.12 ммоль)  $\gamma$ -бензилового эфира-*N*-[(*mpem*-бутилоксикарбонил)-аминоэтил]-*N*-(тимин-1-илацетил)-*L*-глутаминовой кислоты (**1**) в 7 мл ДМФА добавляли 0.03 г (0.16 ммоль)  $\text{EDC}\cdot\text{HCl}$ . Реакционную смесь перемешивали в течение 30 мин. Затем добавляли 0.026 г (0.16 ммоль)  $\text{DhbtOH}$ , 53 мкл (0.31 ммоль) диизопропилэтиламина и гидрохлорид метилового эфира *L*-изолейцина 0.024 г (0.12 ммоль), перемешивали 24 ч. Растворитель удаляли в вакууме масляного насоса, к остатку прибавляли насыщенный раствор  $\text{NaCl}$  (5 мл), экстрагировали этилацетатом (10 мл × 2). Объединенный экстракт промывали 0.1 М раствором  $\text{KHSO}_4$ , насыщенным раствором  $\text{NaHCO}_3$ , насыщенным раствором  $\text{NaCl}$ . Растворитель удаляли, вещество сушили в вакууме масляного насоса. Выход: 0.04 г (55.7%);  $R_f$  0.46.

<sup>1</sup>H-ЯМР-спектр (DMSO-*d*<sub>6</sub>, δ, м.д.): 10.20 (1H, с, NH); 8.3 (1H, с, HN-Thy); 7.4 (5H, м, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 5.30 (2H, м, CH<sub>2</sub>Ph); 4.80 (2H, с, -NThy-CH<sub>2</sub>-); 4.40-4.60 (2H, м, CH<sub>2</sub>); 3.68 (3H, м, -OCH<sub>3</sub>); 3.47 (1H, м, α-CH-); 2.35 (2H, м, γ-CH<sub>2</sub>); 2.30 (1H, м, β-CH<sub>2</sub>); 1.95 (1H, м, β-CH<sub>2</sub>); 1.86 (3H, с, CH<sub>3</sub>-Thy); 1.47 (9H, с, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); 1.18 (2H, м, -CH<sub>2</sub>-Ile); 0.95 (6H, м, 2(CH<sub>3</sub>)-Ile).

Соединения **4b** и **7a**, **b** получали таким же образом, соблюдая аналогичные стехиометрические соотношения всех компонентов.

**Метиловый эфир *N*-[(трет-бутилоксикарбонил)-аминоэтил]-*N*-(тимин-1-илацетил)-*D*-γ-глутамил(*O*-бензил)-*L*-изолейцина (**4b**).**

Выход: 0.08 г (65.7%). *R*<sub>f</sub> 0.68.

<sup>1</sup>H-ЯМР-спектр (DMSO-*d*<sub>6</sub>, δ, м.д.): 10.50 (1H, с, NH); 8.40 (1H, с, HN-Thy); 7.50 (5H, м, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 5.40 (2H, м, CH<sub>2</sub>Ph); 4.90 (2H, с, -NThy-CH<sub>2</sub>-); 4.70-4.50 (2H, м, CH<sub>2</sub>); 3.70 (3H, м, -OCH<sub>3</sub>); 3.51 (1H, м, α-CH-); 2.39 (2H, м, γ-CH<sub>2</sub>); 2.32 (1H, м, β-CH<sub>2</sub>); 1.97 (1H, м, β-CH<sub>2</sub>); 1.86

(3H, с, CH<sub>3</sub>-Thy); 1.46 (9H, с, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); 1.19 (2H, м, -CH<sub>2</sub>-Ile); 0.95 (6H, м, 2(CH<sub>3</sub>)-Ile).

**Метиловый эфир *N*-[(трет-бутилоксикарбонил)аминоизопротил]-*N*-(тимин-1-илацетил)-глицил-*L*-изолейцина (**7a**).**

Выход: 0.05 г (90.2%). *R*<sub>f</sub> 0.57.

<sup>1</sup>H-ЯМР-спектр (CDCl<sub>3</sub>, δ, м.д.): 7.40 (1H, с, H-Thy); 4.86 (2H, м, -CH<sub>2</sub>-N-); 3.9 (2H, м, -N-CH<sub>2</sub>-CO-N-); 3.74 (3H, м, -OCH<sub>3</sub>); 3.50 (1H, д, -CH); 1.90 (3H, с, CH<sub>3</sub>-Thy); 1.74 (3H, м, CH<sub>3</sub>-Ala); 1.45 (9H, с, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); 1.26 (2H, м, -CH<sub>2</sub>-Ile); 0.90 (6H, м, 2(CH<sub>3</sub>)-Ile).

**Метиловый эфир *N*-[(трет-бутилоксикарбонил)аминоизопротил]-*N*-(тимин-1-илацетил)-глицил-*DL*-изолейцина (**7b**).**

Выход: 0.05 г (91.2%). *R*<sub>f</sub> 0.53.

<sup>1</sup>H-ЯМР-спектр (CDCl<sub>3</sub>, δ, м.д.): 7.20 (1H, с, H-Thy); 4.82 (2H, м, -CH<sub>2</sub>-N-); 3.87 (2H, м, -N-CH<sub>2</sub>-CO-N-); 3.72 (3H, м, -OCH<sub>3</sub>); 3.44 (1H, д, -CH); 1.89 (3H, с, CH<sub>3</sub>-Thy); 1.72 (3H, м, CH<sub>3</sub>-Ala); 1.43 (9H, с, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); 1.25 (2H, м, -CH<sub>2</sub>-Ile); 0.89 (6H, м, 2(CH<sub>3</sub>)-Ile).

Работа выполнена при финансовой поддержке Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы (госконтракт № 14.740.11.0634) и Российского фонда фундаментальных исследований (грант 09-04-01026а).

#### ЛИТЕРАТУРА:

- Nielsen P.E., Egholm M., Berg R.H., Buchardt O. Sequence-selective recognition of DNA by strand displacement with a thymine-substituted polyamide // *Science*. 1991. V. 254. P. 1497–1500.
- Puschl A., Sforza S., Haaima G., Dahl O., Nielsen P.E. Peptide Nucleic Acids (PNAs) with a functional backbone // *Tetrahedron Lett.* 1998. V. 39. P. 4707–4710.
- Haaima G., Lohse A., Buchardt O., Nielsen P.E. Peptide nucleic acids (PNAs) containing thymine monomers derived from chiral amino acids: Hybridization and solubility properties of D-lysine PNA. // *Anqew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1996. V. 35. № 17. P. 1939–1941.
- Corradini R., Sforza S., Tedeschi T., Totsingan F., Marchelli R. Peptide nucleic acids with a structurally biased backbone: effects of conformational constraints and stereochemistry // *Curr. Topics in Med. Chem.* 2007. V. 7. № 7. P. 681–694.
- Sahu B., Chenna V., Lathrop K.L., Thomas S.M., Zon G., Livak K.J., Ly D.H. Synthesis of conformationally preorganized and cell-permeable guanidine-based γ-Peptide Nucleic Acids (γGPNAs) // *J. Org. Chem.* 2009. V. 74. P. 1509–1516.
- Dueholm K.L., Petersen K.H., Jensen D.K., Egholm M., Nielsen P.E., Buchardt O. Peptide nucleic acid (PNA) with a chiral backbone based on alanine. // *Bioorg. & Med. Chem. Lett.* 2004. V. 4. № 8. P. 1077–1080.
- Huang H., Joe G.H., Choi S.R., Kim S.N., Kim Y.T., Pak C.S., Hong J.H., Lee W. Synthesis of enantiopure γ-glutamic acid functionalized peptide nucleic acid monomers. // *Bull. Korean Chem. Soc.* 2010. V. 31. № 7. P. 2054–2056.
- Corradini R., Silvestro G. Direct enantiomeric separation of N-aminoethylamino acids: determination of the enantiomeric excess of chiral peptide nucleic acids by GC. // *Tetrahedron: Asymmetry*. 1999. V. 10, № 11. P. 2063–2066.
- Прохоров Д.И., Льянов М.А., Есипова О.В., Еремин С.В., Кириллова Ю.Г. Разработка теста для определения оптической чистоты хиральных мономеров ПАНКМ // *Вестник МИТХТ*. 2011. Т. 5. № 6. С. 63–65.
- Прохоров Д.И., Боярская Н.П., Кириллова Ю.Г., Тевяшова А.Н., Есипова О.В., Звонкова Е.Н., Швец В.И. Синтез тиминсодержащего мономера отрицательно заряженных ПНК. // *Хим.-фарм. журн.* 2005. Т. 39. № 6. С. 39–43.
- Льянов М.А., Кириллова Ю.Г., Прохоров Д.И., Лютик А.И., Есипова О.В., Швец В.И. Синтез двух тиминсодержащих мономеров ПНК на основе L-аланина и глицина // *Вестник МИТХТ*. 2011. Т. 5. № 1. С. 104–108.
- Гершкович А.А., Кибирев В.К. Химический синтез пептидов. – Киев: Наукова думка. 1992. 360 с.

## ВЗАИМОСВЯЗЬ ПРЕДЕЛЬНОГО НАПРЯЖЕНИЯ СДВИГА В МОДЕЛЬНЫХ ДИСПЕРСИЯХ ТЕХНИЧЕСКОГО УГЛЕРОДА С ПОКАЗАТЕЛЯМИ РЕЗИНОВЫХ СМЕСЕЙ И РЕЗИН

Л.А. Ковалева, аспирант, Н.Я. Овсянников, доцент,

\* Р.И. Эстрин, старший научный сотрудник А.Е. Корнев, профессор

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

\* кафедра Технологии нефтехимического синтеза и искусственного жидкого топлива им. А.Н. Башкирова

МИТХТ им. М.В. Ломоносова

e-mail: kovaleva-85@mail.ru

Установлено влияние морфологических характеристик технического углерода на предельное напряжение сдвига в его модельных дисперсиях в дибутилфталате. Показана возможность прогнозирования ряда свойств резиновых смесей и резин с помощью показателя предельного напряжения сдвига.

*The influence of morphological characteristics of carbon black on the critical shear stress in its model dispersions in dibutyl phthalate was established. The possibility of forecasting the properties of a number of rubber mixtures and rubbers by means of the critical shear stress was shown.*

**Ключевые слова:** технический углерод, резина, электропроводность, модельная дисперсия, предельное напряжение сдвига, суммарное число контактов

**Key words:** carbon black, rubber, conductivity, model dispersion, critical shear stress, summary quantity of contacts.

### Введение

Для большинства эластомеров удельное объемное электрическое сопротивление ( $\rho_v$ ) составляет  $10^{11} - 10^{14}$  Ом·м. Однако на их основе можно изготавливать эластичные электропроводящие материалы путем введения в эластомерную матрицу наполнителей с высокой электрической проводимостью, способных образовывать непрерывную токопроводящую структуру. Наиболее широкое применение для этой цели находят печные марки технического углерода с комплексом специальных физико-химических свойств [1].

К настоящему времени накоплен значительный объем информации о влиянии различных факторов на электрические свойства резин, важными из которых являются: содержание и тип наполнителя, тип эластомерного связующего, тип пластификаторов, технологические и технические параметры их изготовления и эксплуатации. Однако решающее влияние на уровень электропроводности эластомерных композиций оказывают морфологические характеристики технического углерода: дисперсность, удельная адсорбционная поверхность, структурность и пористость частиц.

При различных степенях наполнения техническим углеродом в резинах формируются определенные углерод-эластомерные структуры, непосредственное исследование которых в резинах, представляющих собой многокомпонентные гетерогенные системы, связано с большими трудностями. Определение методом подбора содержания технического углерода, при котором формируется развитая пространственная углерод-эластомерная структура, сопряжено с необходимостью проведения большого числа

экспериментов, что является весьма длительным и трудоемким процессом. Поэтому целесообразно в качестве моделей наполненных эластомеров использование концентрированных дисперсий технического углерода в низкомолекулярной жидкости [2].

Преимущество моделей заключается в том, что, представляя объект в форме, отличной от его реального состояния, они делают более понятной общую структуру исследуемого объекта, позволяют вскрыть важные причинно-следственные связи между строением технического углерода и свойствами резиновых смесей и резин.

Предлагаемые в данной статье результаты получены с применением в качестве дисперсионной среды дибутилфталата (ДБФ), который широко используется для анализа технического углерода. В качестве среды он относительно безопасен в силу своей малой летучести.

### Материалы и методы исследования

Исследования структурно-механических характеристик модельных дисперсий проводились с помощью конического пластометра Ребиндера. Метод основан на изменении упругой силы сопротивления погружению металлического конуса в дисперсию технического углерода в зависимости от его содержания в низкомолекулярной жидкости или растворе каучука [3]. Дисперсии технического углерода в ДБФ общей массой 90г смешивали в течение 8 мин в мешалке закрытого типа с дисковой лопастью. В качестве привода мешалки использовался станок, обеспечивающий вращательное (1400 об/мин) и возвратно-поступательное движение рабочего органа – ротора.

Способность технического углерода к структурообразованию оценивали по значению предельного напряжения сдвига ( $P_{mo}$ ) в дисперсиях с различным содержанием технического углерода в ДБФ:

$$P_{mo} = k_a \cdot \frac{F_i}{h_i^2} \quad (1)$$

где  $k_a = 0.42$  – постоянная конуса;  $F_i$  – величина силы, действующей на конус, кг;  $h_i$  – глубина погружения конуса при данной нагрузке, м.

Объектами исследования являлись печные марки технического углерода общего назначения (П234, П514, П803) и специальные марки технического углерода (П367Э, УМ66, УМ76, УМ85), придающие резинам электропроводность. Для определения показателей резиновых смесей и резин, содержащих различное количество технического углерода перечисленных марок, на лабораторных вальцах ЛБ 320 160/160

по стандартным рецептурам изготавливали резиновые смеси с использованием в качестве эластомерной основы каучука общего назначения СКМС-30 АРК. Изученные марки технического углерода отличаются друг от друга размером частиц, формой их агрегатов и рядом других физико-химических показателей. В табл. 1 представлены основные характеристики исследованных марок технического углерода, полученные с помощью метода Комплексного анализа саж (КомпАС) [4].

Метод КомпАС позволяет получать комплекс объективной информации об удельной поверхности (адсорбционной –  $A_a$  и внешней –  $A_e$ ) и уровне структурности, оцениваемой по конечной степени заполнения пористого агрегата технического углерода пироуглеродом  $S_k = V_n/V_c$ , где  $V_n$  – объем пор агрегата,  $V_c$  – объем частиц технического углерода.

Таблица 1. Основные характеристики исследованных марок технического углерода.

Показатель	Марка технического углерода						
	УМ66	УМ76	УМ85	П367Э	П234	П514	П803
Средний диаметр частиц, нм	29.0	24.7	23.0	39.2	35.1	74.1	245.1
Удельная адсорбционная поверхность $A_a$ , м <sup>2</sup> /г	200	280	350	150	105	45	14.4
Удельная внешняя поверхность $A_e$ , м <sup>2</sup> /г	115	135	145	85	95	45	13.6
Абсорбция ДБФ, см <sup>3</sup> /100г	95	105	115	153	103	103	95
$S_k = V_n/V_c$	1.4	1.6	1.7	3.0	1.9	2.1	2.0

### Результаты и их обсуждение

Зависимость предельного напряжения сдвига от содержания технического углерода изученных марок в модельных дисперсиях представлены на рис. 1.

Каждой кривой отвечает участок, для которого характерно резкое увеличение сопротивления сдвига в модельных дисперсиях технического углерода, что связано с началом формирования развитой пространственной структуры наполнителя в дибутилфталате. Концентрация технического углерода, при которой это происходит, зависит от морфологических характеристик наполнителя. Чем выше дисперсность и структурность технического углерода, тем ниже его концентрация, необходимая для образования развитой пространственной структуры в дисперсии, что отражено в полученных зависимостях. Кривые, полученные для высокодисперсных и низкоструктурных марок УМ66, УМ76, УМ85 и высокоструктурной, но среднесперсной марки П367Э располагаются в области более низких значений содержания технического углерода, в то время как для остальных марок, по мере уменьшения степени их дисперсности,

кривые смещены в область более высоких концентраций наполнителя. Таким образом, содержание технического углерода, при котором в дисперсии начинается формирование развитой структуры наполнителя для специальных марок технического углерода находится в интервале [20 ÷ 30] масс.ч., для марки П234 – [40 ÷ 50] масс.ч., для марки П514 – [50 ÷ 60] масс.ч. и для марки П803 – [80 ÷ 90] масс.ч.

Из рис. 1 также видно, что при одинаковом наполнении дисперсий значения предельного напряжения сдвига для электропроводных марок технического углерода УМ76 и П367Э практически совпадают, несмотря на резкие различия в их морфологических характеристиках: технический углерод УМ76 превосходит П367Э по значениям удельной адсорбционной  $A_a$  и внешней  $A_e$  поверхностей в 2 и 1,6 раза соответственно, но имеет в 1,5 раза меньшее значение  $S_k$  (меньшую структурность) и меньший объем агрегатов. Следовательно, влияние на величину предельного напряжения сдвига высокой дисперсности технического углерода УМ76 сопоставимо влиянию высокой структурности технического углерода П367Э.

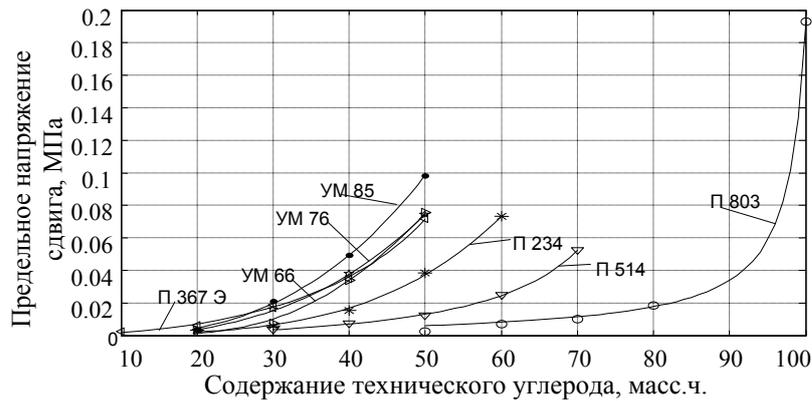


Рис. 1. Зависимости предельного напряжения сдвига в модельных дисперсиях от содержания технического углерода различных марок.

Таким образом, основными морфологическими факторами, влияющими на величину  $P_{m0}$  в модельных дисперсиях технического углерода в ДБФ, являются дисперсность и объём агрегатов технического углерода, характеризующий его структурность. От последнего зависит плотность упаковки агрегатов в объёме дисперсионной среды, мерой которой может служить объёмная концентрация агрегатов ( $C$ ) и число контактов ( $n$ ) каждого агрегата с соседними агрегатами:

$$C = \frac{V_{агр}}{V_{общ}} = \frac{V_{ч} + V_n}{V_{ч} + V_{ДБФ}} = \frac{\frac{M}{\rho_{ту}} + \frac{M \cdot S_k}{\rho_{ту}}}{\frac{M}{\rho_{ту}} + \frac{100}{\rho_{ДБФ}}} = \frac{M \cdot (1 + S_k)}{\frac{M}{\rho_{ту}} + \frac{100}{\rho_{ДБФ}}}, \quad (2)$$

где  $C$  – объёмная концентрация агрегатов;  $V_{агр}$  – объём агрегатов в навеске,  $m^3$ ;  $V_{общ}$  – общий объём системы,  $m^3$ ;  $V_{ч}$  – объём частиц технического углерода,  $m^3$ ;  $V_n$  – объём пор агрегата,  $m^3$ ;  $V_{ДБФ}$  – объём дибутилфталата в дисперсии,  $m^3$ ;  $M$  – масса навески технического углерода, кг;  $\rho_{ту} = 1800 \text{ кг/м}^3$  – плотность технического углерода;  $S_k$  – конечная степень заполнения пористого пространства агрегата технического углерода пироуглеродом;  $\rho_{ДБФ} = 1050 \text{ кг/м}^3$  – плотность дибутилфталата; 100 – масса дибутилфталата, кг.

Для количественной оценки числа контактов каждого агрегата с соседними агрегатами можно воспользоваться моделью, представляющей каждый агрегат в виде шара, внутри которого находятся соприкасающиеся частицы одинакового диаметра, характерного для каждой марки технического углерода. Применительно к такой модели зависимость концентрации шаров (агрегатов) в общем объёме системы ( $V_{общ}$ ) от  $n$  выразится формулой [5]:

$$C = \frac{V_{шаров}}{V_{общ}} = \frac{(n-2)^2}{n^2 - n}, \quad (3)$$

где  $V_{шаров} = V_{агр}$  – общий объём агрегатов в системе,  $m^3$ ;  $V_{общ} = V_{ч} + V_{ДБФ}$  – общий объём системы,  $m^3$ ;  $n$  – число контактов каждого агрегата с соседними агрегатами.

Решив уравнение (3) относительно  $n$ , получим:

$$n = \frac{4 - C + (C^2 + 8 \cdot C)^{0.5}}{2 \cdot (1 - C)}. \quad (4)$$

Зная массу навески технического углерода ( $M$ ), по формуле (2) можно вычислить объёмную концентрацию агрегатов в навеске и, используя формулу (4), найти число контактов каждого агрегата с соседними агрегатами.

Зависимость предельного напряжения сдвига в модельных дисперсиях различных марок технического углерода от числа контактов каждого агрегата с соседними агрегатами представлена на рис. 2.

Из рис. 2 видно, что для каждой из исследованных марок технического углерода, несмотря на ряд принятых допущений, зависимость  $P_{m0} = f(n)$  является линейной, т.е. с увеличением числа контактов каждого агрегата с соседними агрегатами предельное напряжение сдвига в модельных дисперсиях увеличивается.

Прямые, принадлежащие различным маркам технического углерода, расположены под разными углами относительно оси абсцисс, причем, чем выше дисперсность наполнителя, тем круче поднимается прямая  $P_{m0} = f(n)$  с увеличением числа контактов. Такое положение прямых на координатной плоскости обусловлено не только числом контактов каждого агрегата с соседними агрегатами, но также и количеством самих контактирующих агрегатов ( $N_{агр}$ ), т.е. общим количеством контактов в системе  $KK = N_{агр} \cdot n$ . Рассматривая агрегаты различных марок технического углерода состоящими из одинакового количества частиц с характерным для каждой марки диаметром,

получаем, что количество таких контактирующих агрегатов тем больше, чем выше дисперсность технического углерода. Так как марки технического углерода серии УМ являются

высокодисперсными, то они обеспечивают высокое количество контактов ( $KK$ ) и, соответственно, высокое напряжение сдвига в модельных дисперсиях.

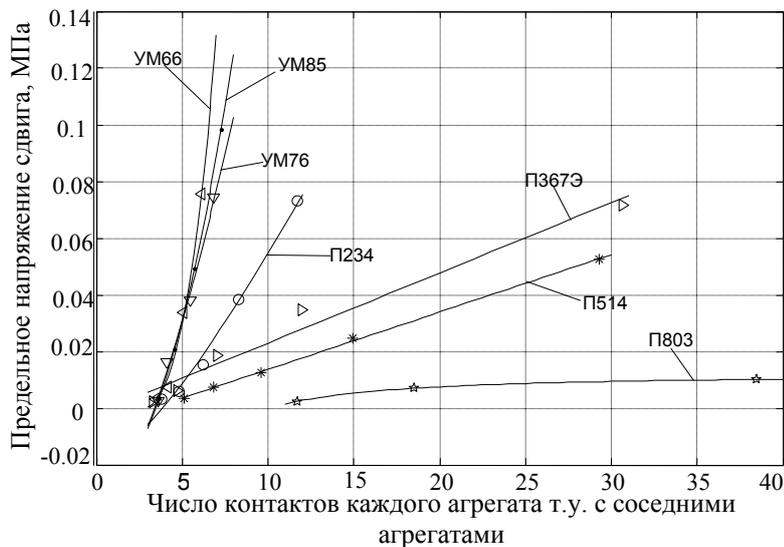


Рис. 2. Зависимость предельного напряжения сдвига в модельных дисперсиях от числа контактов каждого агрегата технического углерода с соседними агрегатами.

В работе [6] показана возможность использования объединенного дисперсно-структурного параметра  $KK$  для анализа и прогнозирования электрических свойств резин. Следовательно, между величиной предельного напряжения сдвига и электропроводностью резин должна быть функциональная зависимость. Возможно также, могут быть аналогичные зависимости между  $P_{m0}$  и другими характеристиками резиновых смесей и резин.

Для подтверждения этого предположения на рис. 3 и 4 приведены зависимости минимального крутящего момента (определенный согласно реограммам, описывающим кинетику вулканизации резиновых смесей), минимальной вязкости резиновых смесей по Муни, напряжения

при удлинении 300% и электрической проводимости ( $1/\rho_v$ ) резин, содержащих технический углерод УМ76, от  $P_{m0}$  в модельных дисперсиях наполнителя в ДБФ.

Из приведенных иллюстраций видно, что между  $P_{m0}$  дисперсий и всеми исследованными характеристиками резиновых смесей и резин обнаружена линейная зависимость, т.е. по мере увеличения предельного напряжения сдвига они возрастают.

С помощью программы TABLE CURVE 2D были получены уравнения, наилучшим образом описывающие представленные зависимости, а также рассчитаны критерии качества моделей, которые представлены в табл. 2.

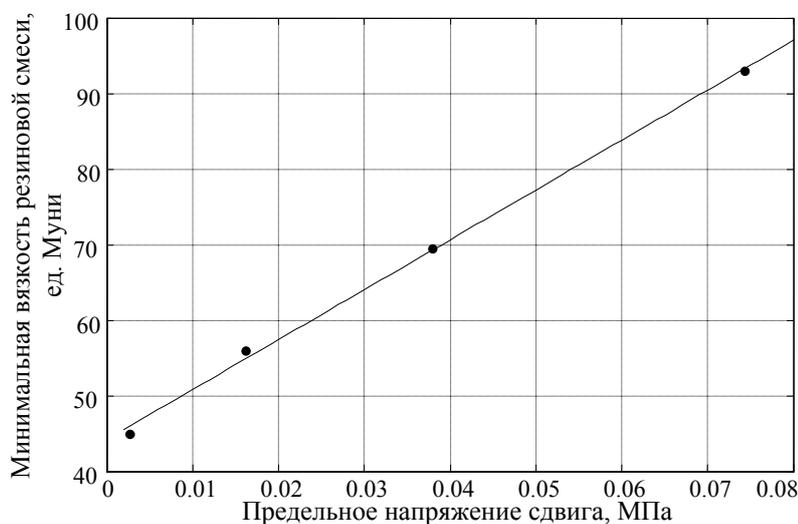


Рис. 3. Зависимость минимальной вязкости резиновых смесей по Муни от предельного напряжения сдвига в модельных дисперсиях технического углерода УМ76 в ДБФ.

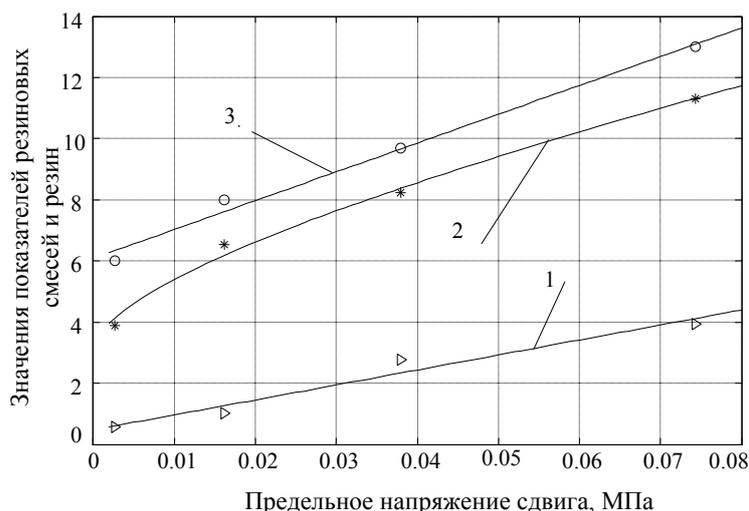


Рис. 4. Зависимости характеристик резиновых смесей и резин от предельного напряжения сдвига в модельных дисперсиях технического углерода УМ76 в ДБФ:  
 1 – электрическая проводимость ( $1/\rho_v$ ), (Ом м)<sup>-1</sup>; 2 – напряжение при удлинении 300 %, МПа;  
 3 – минимальный крутящий момент, дН·м.

Таблица 2. Критерии качества моделей, описывающих зависимость характеристик резиновых смесей и резин от величин  $P_{m0}$ .

Характеристика	R <sup>2</sup>	S	F
Минимальный крутящий момент, дН·м	0.990	0.370	190.5
Напряжение при удлинении 300%, МПа	0.993	0.321	279.7
Минимальная вязкость, ед. Муни	0.998	1.067	1123.7
$1/\rho_v$ , (Ом м) <sup>-1</sup>	0.963	0.370	51.75

где R<sup>2</sup> – коэффициент детерминации (квадрат коэффициента корреляции между экспериментальными и рассчитанными значениями исследуемого показателя); S – стандартная ошибка; F – критерий Фишера [7].

По величинам стандартной ошибки и критерия Фишера, приведенным в табл. 2, можно судить об адекватности предложенной модели. Согласно полученным данным показатель критерия Фишера имеет весьма высокие значения, а стандартная ошибка невысока, из чего следует, что показатель предельного напряжения сдвига в модельных дисперсиях может быть использован для прогнозирования

некоторых характеристик реальных резиновых смесей и резин.

#### Заключение

Таким образом, установлена взаимосвязь величины предельного напряжения сдвига в модельных дисперсиях с рядом свойств резиновых смесей и резин, что дает возможность использовать величину  $P_{m0}$  для прогнозирования их технологических, физико-механических и электрических показателей.

Показано, что при одинаковом наполнении значения  $P_{m0}$  для электропроводных марок технического углерода УМ76 и П367Э практически совпадают несмотря на резкие различия в их морфологических характеристиках. Это делает возможным замену технического углерода П367Э на УМ76 в рецептурах электропроводящих резин.

*Работа выполнена при финансовой поддержке и в рамках ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры России» на 2009–2013 гг.*

*(Госконтракт № 14.740.11.0417от 20.09. 2010 г.)*

#### ЛИТЕРАТУРА:

1. Гуль В.Е., Шенфиль Л.З. Электропроводящие полимерные композиции. – М.: Химия, 1984. 240 с.
2. Корнев А.Е., Овсянников Н.Я., Оськин В.М. Электропроводящие резины со стабильными электрическими характеристиками // Каучук и резина. 2000. № 6. С. 28–32.
3. Оськин В.М. Создание электропроводящих резин с повышенной стабильностью эксплуатационных свойств : дис. ... канд. техн. наук. – М., 1989. 181 с.
4. Песин О.Ю., Эстрин Р.И. Метод комплексного анализа саж (КомпАС) и перспективы его использования // Химия твердого топлива. 1997. № 3. С. 14–29.
5. Эстрин Р.И. Информационные возможности метода комплексного анализа саж // Наука и технология углеводов. 2000. № 4 (11). С. 92–101.
6. Эстрин Р.И., Овсянников Н.Я., Корнев А.Е., Ковалева Л.А. Влияние особенностей структурных параметров печных марок технического углерода на электрические характеристики резины // Каучук и резина. 2010. № 3. С. 24–27.
7. Агаянц И.М. Справочник статистических решений. Методические указания для выполнения магистерских диссертаций. – М.: ИПЦ МИТХТ, 2007. 79 с.

## СИНТЕЗ И ПЕРЕРАБОТКА ПОЛИМЕРОВ И КОМПОЗИТОВ НА ИХ ОСНОВЕ

УДК: 678.067.5:532.135

## РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭПОКСИДНОГО ОЛИГОМЕРА, НАПОЛНЕННОГО СТЕКЛЯННЫМИ МИКРОШАРИКАМИ

Е.С. Полянская, магистр, П.В. Суриков, доцент, Л.Б. Кандырин, профессор

кафедра Химии и технологии переработки пластмасс и полимерных композитов

МИТХТ им. М.В. Ломоносова

e-mail: plastmassy@mitht.ru

**И**сследованы особенности течения наполненных и высоконаполненных композиций на основе эпоксидного олигомера с наполнителем монофракционного состава (стеклянные микрошарики) в двух режимах: при постоянной скорости сдвига; при постоянном напряжении сдвига.

*Specific features of the flow of filled and highly filled composites with a filler having monofractional structure (glass microspheres) on the basis of epoxy oligomers were investigated in two modes: at a constant shear rate and at a constant shear stress.*

**Ключевые слова:** стеклянные микрошарики, эпоксидные олигомеры, предел текучести, полимерные композиционные материалы, псевдопластичность.

**Key words:** glass microspheres, epoxy oligomers, flow limit, polymeric composite material, pseudoplasticity.

## Введение

Полимерные композиты на основе эпоксидных олигомеров находят широкое применение в качестве конструкционных материалов и адгезивов. Преимуществами эпоксидных связующих являются: хорошая адгезия к армирующим элементам, отсутствие выделения летучих побочных продуктов при отверждении, пониженная усадка [1]. В настоящее время актуальной задачей является расширение спектра технологических и эксплуатационных характеристик композиционных материалов на основе эпоксидных олигомеров. Одним из вариантов решения этой задачи является создание композитов с высоким содержанием твердого наполнителя (стеклянных микрошариков) в термоактивной олигомерной матрице.

Целью данной работы является исследование особенностей течения наполненных и высоконаполненных композиций на основе жидкого эпоксидного связующего и наполнителя со сферической формой частиц. Подобные композиции часто служат основой для получения изделий из стеклопластиков.

## Экспериментальная часть

В качестве объектов исследования были выбраны: эпоксидный олигомер ЭД-20 (ГОСТ 10587-84) – эпоксидное число 20-22.5%; молекулярная масса 360, плотность при 20°C – 1150 кг/м<sup>3</sup>; динамическая вязкость 20°C – 25 Па·с; в качестве наполнителя использовали стеклянные микрошарики 125-200 ТУ (МРТУ №6-48-05786904-106-92); приблизительно равного диаметра, составляющего ~160 мкм.

Оценка величины максимальной доли наполнителя  $\varphi_{\max}$  была проведена экспериментально по измерению насыпной плотности. Ее рассчитывали по отношению значений насыпной и истинной (плотность стекла  $\rho_{\text{ист}}=2650$  кг/м<sup>3</sup>) плотностей [2]:

$$\varphi_{\max} = \rho_{\text{нас}} / \rho_{\text{ист}} \quad (1)$$

Максимальная доля наполнителя оказалось равной 0.64, что соответствует статистически плотной упаковке. Все исследованные композиции имели степень наполнения, не превышающую  $\varphi_{\max}$ .

Исследование реологических свойств дисперсно-наполненных композиций на основе эпоксидных связующих, а также самих связующих проводили методом ротационной вискозиметрии. Для этого использовали вискозиметр Брукфильда (HBDV-II) – реологический прибор, основанный на принципе проведения измерений при постоянной скорости вращения ротора. С целью исследования эффекта структурообразования был использован реометр (R/S RHEOMETER) – реологический прибор, работающий не только в режиме постоянства скорости сдвига, но и в режиме постоянства напряжения сдвига.

## Результаты и их обсуждение

Экспериментальные данные представлены на рис. 1 в виде графиков зависимости относительной вязкости систем от объемной доли наполнителя.

Зависимости относительной вязкости от объемной доли стеклянных микрошариков, полученные в режиме постоянства скорости сдвига (рис. 1 а) и режиме постоянства напряжения сдвига (рис. 1 б), имеют явное сходство. При концентрациях наполнителя до 35% об. на рис. 1 наблюдается относительно небольшое возрастание вязкости. При этом, проявляется ньютоновский характер течения композиции. При дальнейшем увеличении концентрации наполнителя, вязкость резко возрастает, и жидкость показывает псевдопластические свойства, т.е. вязкость начинает зависеть от скорости и напряжения сдвига. На рис. 1 это видно по расхождению зависимостей относительной

вязкости от содержания наполнителя, полученных при различных условиях измерения.

Отклонение поведения течения композиций от ньютоновского хорошо иллюстрируют кривые течения в двойных логарифмических координатах, представленные на рис. 2. Для концентраций наполнителя менее 35% об.

тангенс угла наклона зависимостей на графиках близок к 1, что характерно для ньютоновского течения жидкостей. При дальнейшем увеличении концентрации наполнителя тангенс угла наклона зависимостей возрастает, достигая величины 3 и более, что характеризует неньютоновский характер течения композиций.

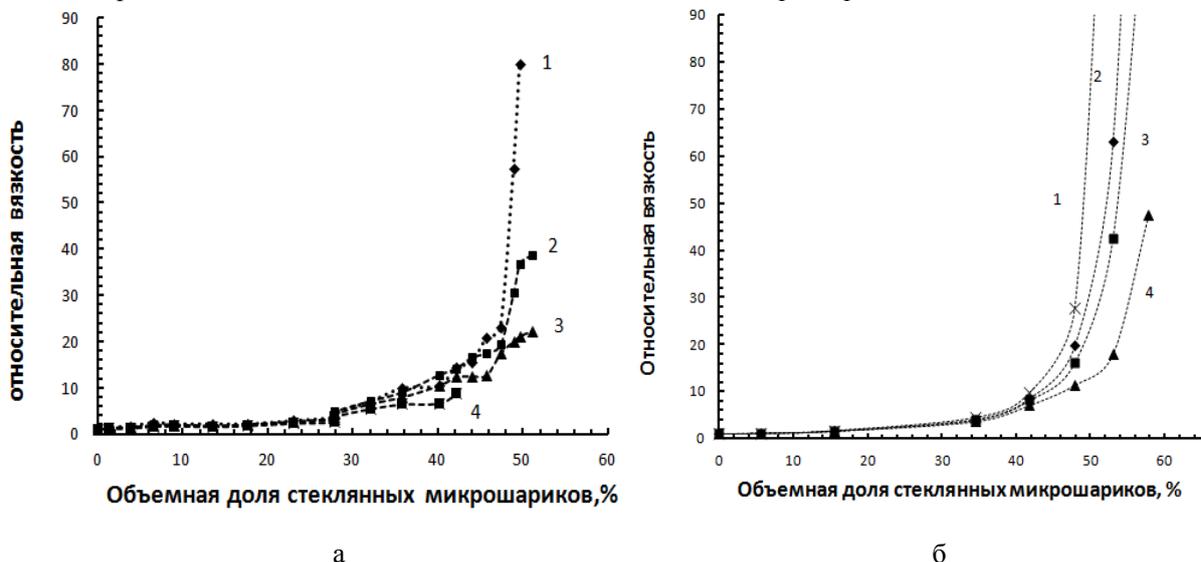


Рис. 1. Графики зависимости относительной вязкости от объемной доли микрошариков для системы ЭД-20 – стеклянные микрошарики.  
 а – скорости сдвига 1– 0.1 с<sup>-1</sup>; 2 – 0.25 с<sup>-1</sup>; 3 – 0.5 с<sup>-1</sup>; 4 – 1.0 с<sup>-1</sup>;  
 б – напряжения сдвига 1– 50 Па; 2 – 200 Па; 3 – 400 Па; 4 – 1000 Па.

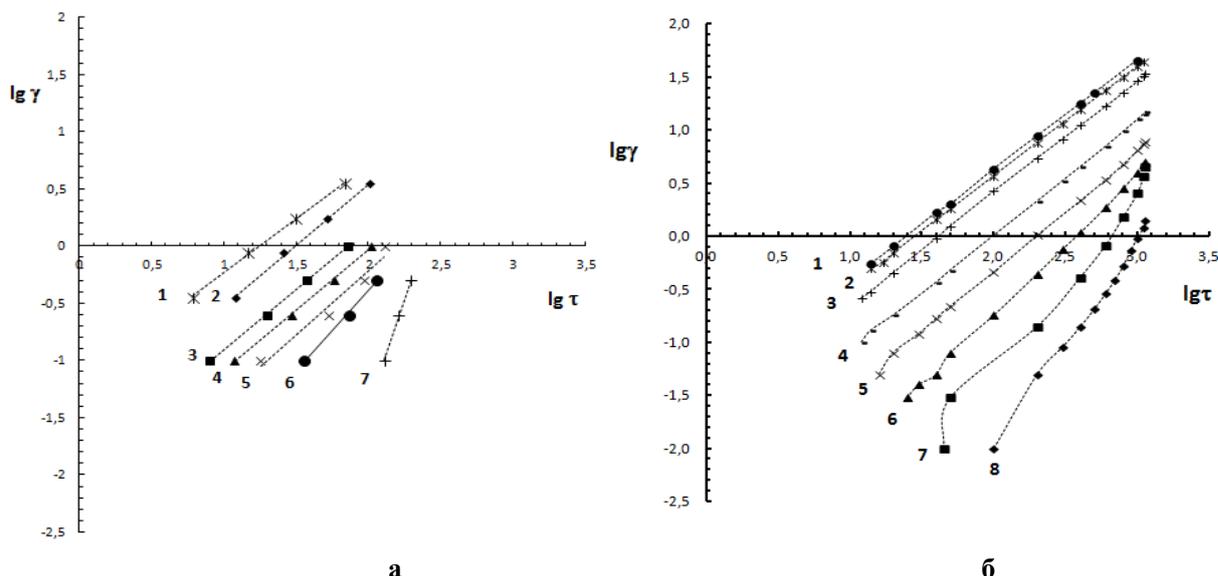


Рис. 2. Зависимость  $lg\gamma=f(lg\tau)$  для систем ЭД-20 – стеклянные микрошарики:  
 а – при  $\phi$ : 1 – чистая смола, 2 – 13%; 3 – 28%; 4 – 32%; 5 – 40%; 6 – 46%; 7 – 51% ( $\gamma=const$ );  
 б – при  $\phi$ : 1 – чистая смола, 2 – 5%, 3 – 14%, 4 – 32%, 5 – 39%, 6 – 45%, 7 – 50%; 8 – 55% ( $\tau=const$ ).

Зависимости, представленные на рис. 2 б. и полученные на реометре в режиме постоянства напряжения сдвига, в отличие от зависимостей рис. 2 а, охватывают больший диапазон скоростей и напряжений сдвига, за счет чего, кривые течения имеют более полный вид. При высоком содержании наполнителя и малых напряжениях

сдвига (рис. 2 б, кривые 5–8) зависимости отклоняются от линейных, показывая резкое падение скорости сдвига, что является указанием на появление предела текучести ( $\tau_{пред}$ ), характерного для структурирующихся наполненных систем [3]. Причем, из рис. 2 б видно, что величина предела текучести является

функцией содержания наполнителя. Получить корректную оценку величины предела текучести по представленным на рис. 2 а зависимостям во всем исследованном диапазоне концентраций наполнителя не представляется возможным.

Для описания реологического поведения подобных структурирующихся систем можно воспользоваться уравнением Кессона [4]:

$$\tau^{1/2} = \tau_{\text{пред}}^{1/2} + (\eta_p \gamma')^{1/2} \quad (2)$$

В этом случае величина предел текучести наглядно определяется графическим построением зависимости  $\tau^{1/2} = f(\gamma^{1/2})$  в координатах уравнения (2) и экстраполяции ее к  $\gamma=0$ . Полученные экспериментальные зависимости в координатах уравнения Кессона представлены на рис. 3.

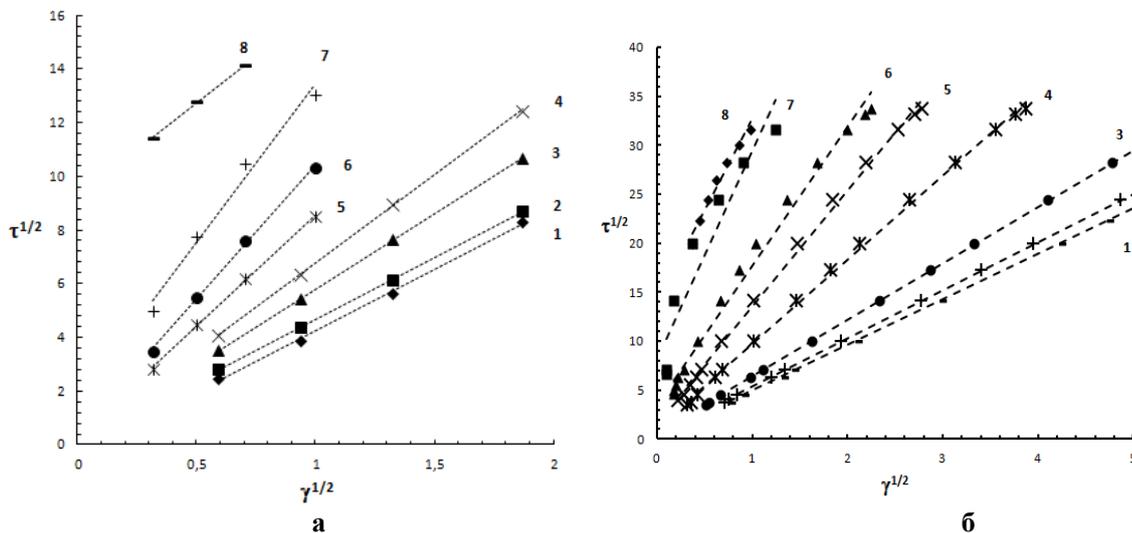


Рис. 3. Графики зависимости  $\tau^{1/2} = f(\gamma^{1/2})$  для системы ЭД-20 – стеклянные микрошарики: а – при  $\dot{\gamma}$ : 1 – чистая смола; 2 – 1.3%; 3 – 9%; 4 – 23%; 5 – 27.8%; 6 – 32%, 7 – 42%, 8 – 51% (в режиме  $\dot{\gamma} = \text{const}$ ); б – при  $\tau$ : 1 – чистая смола, 2 – 5%, 3 – 14%, 4 – 32%, 5 – 39%, 6 – 45%, 7 – 50%; 8 – 55% (в режиме  $\tau = \text{const}$ ).

Вблизи начала координат они носят линейный характер, причем для концентраций наполнителя до 40% об. предел текучести отсутствует. При более высоком содержании наполнителя на зависимостях, полученных как на вискозиметре, так и на реометре, появляется предел текучести. Зависимости величины пре-

дела текучести от объемной доли стеклянных микрошариков представлены на рис. 4.

Зависимости, полученные при разных режимах измерения (рис.4 а и 4 б) согласуются между собой. Они нелинейные – при концентрации наполнителя более 50% об. наблюдается резкое возрастание предела текучести.

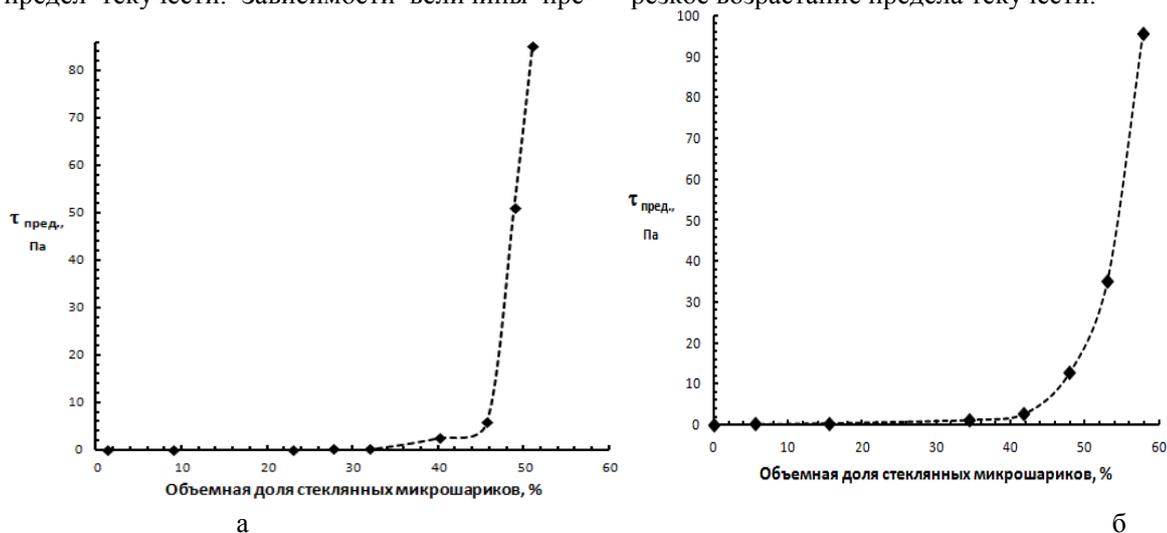


Рис. 4. Графики зависимости предела текучести от объемной доли стеклянных микрошариков: а – в режиме  $\dot{\gamma} = \text{const}$ ; б – в режиме  $\tau = \text{const}$ .

Зависимости, представленные на рис. 1 и рис. 4 имеют схожий вид, что соответствует общим закономерностям изменения реологических свойств наполненных систем с увели-

чением содержания наполнителя. Росту вязкости способствует то, что твердые частицы наполнителя не деформируются вместе со слоями окружающей жидкости и препятствует

ее течению. К росту вязкости также ведут: столкновения частиц при течении; затраты энергии на их взаимное трение; изменения в структуре полимера (в слоях на поверхности раздела с твердым наполнителем возможно образование граничного адсорбционного слоя).

Все приведенные выше причины приводят к нелинейному росту вязкости от содержания наполнителя. Однако, при больших напряжениях сдвига, высоконаполненные композиции показывают псевдопластические свойства за счет возникновения и последующего разрушения случайных структур из частиц наполнителя.

Аналогичное объяснение, связанное с формированием сплошного каркаса частиц наполнителя, имеет появление у композиций предела текучести. При относительно небольших значениях напряжения сдвига композиция становится нетекучей, проявляя свойства Бингамовской жидкости. При этом, увеличение напряжения сдвига обеспечивает течение композиции при относительно невысоком росте ее вязкости (проявление эффекта псевдопластичности), что придает технологическим свойствам эпоксидного композиционного материала новое качество.

#### **Заключение**

Проведенные исследования показали, что, как метод измерения вязкости в режиме постоянства скорости сдвига, так и метод измерения вязкости в режиме постоянства напря-

жения сдвига, позволяют провести оценку реологических свойств исследованных композиций. Оба метода позволяют зарегистрировать рост вязкости с увеличением объемной доли наполнителя и установить появление псевдопластических свойств при содержании микрошариков более 35% об.

На кривых течения, полученных в режиме постоянства напряжения сдвига можно непосредственно наблюдать появление предела текучести, резко возрастающего при содержании наполнителя более 50% об. Оценка величины предела текучести высоконаполненных композиций при измерении в режиме постоянства скорости сдвига требует экстраполяции зависимости напряжения сдвига от скорости сдвига в координатах уравнения Кессона.

Появление предела текучести и возможность задания его величины изменением содержания микрошариков в олигомере позволяет регулировать технологические свойства композиционных материалов на основе эпоксидных олигомеров. В частности, это дает возможность создавать заготовки, обладающие формоустойчивостью в процессе получения изделий из стеклопластиков.

Более детальное рассмотрение причин появления предела текучести и псевдопластических свойств, а также физика этих явлений представляет научный интерес и требует дальнейшего изучения.

#### **ЛИТЕРАТУРА:**

1. Кербер М.Л., Виноградов В.М., Головкин Г.С., Горбаткина Ю.А., Крыжановский В.К., Куперман А.М., Симонов-Емельянов И.Д., Халиулин В.И., Бунаков В.А. Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технология: учеб. пособие / Под ред. А.А. Берлина. – СПб.: Профессия, 2008. 560 с.
2. Наполнители для полимерных композиционных материалов: справочное пособие / пер. с англ. / Под ред. П.Г. Бабаевского. – М.: Химия, 1981. 736 с.
3. Малкин А.Я., Исаев А.И. Реология: концепции, методы, приложения / пер. с англ. – СПб.: Профессия, 2007. 560 с.
4. Casson N. Rheology of disperse systems / Ed. C.C. Mill. – London: Pergamon Press, 1959. 223 с.

## ВЛИЯНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ НА АДсорбЦИЮ И СТРОЕНИЕ ГРАНИЧНЫХ СЛОЕВ ЭПОКСИДНЫХ ОЛИГОМЕРОВ НА ЖИДКОЙ И ТВЕРДОЙ ГРАНИЦАХ РАЗДЕЛА ФАЗ

И.Д. Симонов-Емельянов, заведующий кафедрой,  
 А.Н. Трофимов, соискатель, \*В.С.Копытин, старший преподаватель,  
 \*В.М. Комаров, профессор, \*\*Г.А. Симакова, профессор  
 кафедра Химии и технологии переработки пластмасс и полимерных композитов  
 \*кафедра Информационных технологий  
 \*\*кафедра Коллоидной химии им. С.С. Воюцкого  
 МИТХТ им. М.В. Ломоносова  
 e-mail: komarov@mitht.ru

Изучено влияние молекулярной массы (ММ) на адсорбцию эпоксидных олигомеров (ЭО) на границе раздела раствор эпоксидного олигомера в толуоле–вода и на поверхности дисперсного наполнителя (стекла). Проведено сравнение полученных экспериментальных результатов с расчетными параметрами адсорбционного слоя на основе теоретической модели адсорбции. Анализ полученных результатов свидетельствует о том, что адсорбция на поверхности раздела раствор эпоксидного олигомера в толуоле – вода является мономолекулярной, а коэффициент заполнения поверхности меньше, чем при наиболее плотной упаковке, также как и для предельно насыщенного адсорбционного слоя на поверхности стекла. При этом адсорбция на границе раздела со стеклом была полимолекулярной и с ростом ММ уменьшалась с 6 до 2 монослоев.

*The effect of molecular mass on adsorption of epoxy oligomers on water-toluene solution interfaces and a glass dispersed filler surface was investigated. Comparison of results (experimental and calculated on the basis of the theoretical adsorption model of) indicated that adsorption on the water-toluene interface was monomolecular. On the contrary, adsorption on the glass dispersed filler surface was polymolecular.*

**Ключевые слова:** адсорбция, эпоксидный олигомер, поверхностное натяжение, молекулярная масса, макромолекула.

**Key words:** adsorption, oligomer, surface, molecular mass, macromolecule.

Создание новых полимерных композиционных материалов (ПКМ) непосредственно связано с использованием гетерогенных, гетерофазных полимерных систем. Формирование границы раздела фаз и ее структура и свойства являются фундаментальной проблемой полимерного материаловедения и определяется как неравновесной термодинамикой взаимодействующих поверхностей, так и кинетикой процесса, связанной с пропиткой полимерами дисперсных и армированных систем [1–4]. Термодинамические свойства исходных фаз в ПКМ определяют начальный этап взаимодействия в наполненных гетерогенных системах – адсорбцию, смачивание и растекание полимерного связующего по поверхности наполнителя.

Процессы адсорбции играют существенную роль не только в комплексе конечных физико-химических и физико-механических свойств полимерных материалов, но и в технологических процессах формования ПКМ при его переработке в изделия. Центральным вопросом этой проблемы является адсорбция полимеров на твердых поверхностях и формирование границы раздела фаз. Совместная работа полимерной матрицы и армирующих элементов структуры, например, в стеклопластиках на основе эпоксидных связующих, обеспечивается наличием границы раздела фаз. Адсорбция полимеров на поверхности стекловолокна определяет особен-

ности структуры граничного слоя, плотность упаковки и расположение макромолекул в граничных слоях, а также молекулярную подвижность цепей, их релаксационные и другие свойства. Результирующим свойством, зависящим от многих переменных, является адгезия и адгезионная прочность на границе раздела фаз. Однако, адгезионное взаимодействие на границе раздела полимер – твердое тело в первую очередь будет зависеть от адсорбционного взаимодействия.

Адсорбционная теория адгезии [1], связывающая адгезию с действием межмолекулярных сил на границе раздела, т.е. с адсорбцией, является в настоящее время наиболее актуальной. Однако ее развитие сдерживается вследствие отсутствия достоверной информации, с одной стороны, об адсорбированных макромолекулах, их расположении на твердых поверхностях, взаимодействии и образовании связей, с другой – о структуре и строении твердой поверхности, расположении на ней активных центров и распределении их по энергиям, а также о строении и структуре граничных слоев [3, 4].

В настоящей работе исследовали влияние молекулярных характеристик эпоксидных олигомеров (ЭО) на поверхностное натяжение, адсорбцию на границе раздела раствор эпоксидного олигомера в толуоле – вода и с твердой поверхностью (стекло), определяли адсорбционные характеристики ЭО. На основе теоретических

положений адсорбционной теории рассчитывали параметры граничных слоев, геометрические размеры адсорбированных молекул и адсорбционные характеристики на поверхностях раздела фаз.

В качестве объектов исследования использовали растворы разной концентрации в толуоле эпоксидиановых олигомеров на основе эпихлор-

гидрина и дифенилолпропана [5] промышленных марок DER-330, ЭД-22, ЭД-20, ЭД-16 и ЭД-8, различающиеся молекулярными характеристиками (табл. 1). Адсорбентом был выбран стеклянный порошок из бесщелочного не модифицированного стекла, гранулометрический состав, диаметр частиц и удельную поверхность которого определяли стандартными методами.

Таблица 1. Молекулярно-массовые характеристики эпоксидиановых олигомеров.

Эпоксидный олигомер, марка	$M_{cp}$	$M_w/M_n$	Общее число фракций	Содержание 1-ой фракции, об. д.
DER-330	364	1.03	3	0.92
ЭД-22	395	1.07	5	0.83
ЭД-20	403	1.08	5	0.81
ЭД-16	635	1.28	11	0.42
ЭД-8	1257	1.43	>15	0.14

Примечание: первая фракция с  $M_M = 340$ .

Поверхностное натяжение растворов ЭО в толуоле определяли стагагмометрическим методом. На рис. 1 в качестве примера приведены зависимости поверхностного натяжения от концентрации раствора ЭО марки DER-330 до и после адсорбции на стекле. Видно, что поверхностное натяжение на границе раздела вода – раствор ЭО в присутствии дисперсного наполнителя выше, что можно объяснить большей адсорбцией на его поверхности.

Параметры и характеристики адсорбции вычисляли из изотерм зависимостей поверхностного натяжения от концентрации раствора ЭО в толуоле.

Как правило, для обработки изотерм поверхностного натяжения используют графический метод, который не всегда корректен. В работе для более точного вычисления производной  $d\sigma/dc$  использовали аппроксимирующую функцию  $f = \sigma(c)$  следующего вида:

$$\sigma(c) = \sigma_0 - \frac{K_1 \cdot K_2 \cdot c}{(1 + K_2 \cdot c)}$$

где  $\sigma_0 = \sigma(c=0)$ ;  $K_1 = \sigma_0 - \sigma_{мин}$ , мДж/м<sup>2</sup>;  $K_2$  – нормированный множитель, м<sup>3</sup>/моль;  $\sigma_{мин} = \sigma(c \rightarrow \infty)$ .

Анализ показал, что максимальная погрешность вычислений в этом случае не превышала погрешности используемого экспериментального метода измерения поверхностного натяжения, равной ~3%.

Для определения количества адсорбированного ЭО на границах раздела толуол–вода использовали связь между избыточным количеством вещества, приходящимся на единицу поверхности, адсорбцией ( $\Gamma$ , моль/м<sup>2</sup>) и способностью вещества снижать поверхностное натяжение разбавленных растворов, описываемое известным уравнением Гиббса [7]:

$$\Gamma = - \frac{c}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dc},$$

где  $c$  – концентрация раствора, моль/м<sup>3</sup>;  $R$  – универсальная газовая постоянная;  $T$  – абсолютная

температура;  $\sigma$  – поверхностное натяжение, мДж/м<sup>2</sup>;  $d\sigma/dc$  – поверхностная активность.

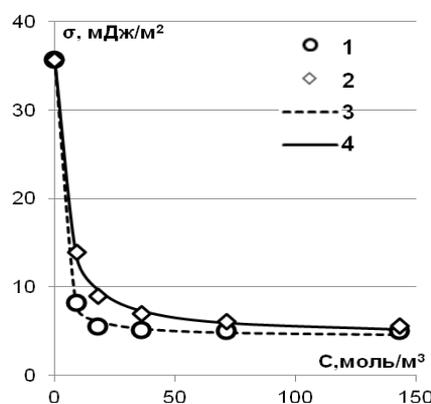


Рис.1. Зависимость межфазного натяжения ЭО марки DER-330 без (1) и в присутствии наполнителя (2) от концентрации,  $T = 295K$ . 1 –  $\sigma$ , мДж/м<sup>2</sup>; 2 –  $\sigma'$ , мДж/м<sup>2</sup>; 3 –  $\sigma_{расч.}$ , мДж/м<sup>2</sup>; 4 –  $\sigma'_{расч.}$ , мДж/м<sup>2</sup>.

Из зависимостей поверхностного натяжения растворов от концентрации до и после адсорбции эпоксидного олигомера рассчитаны значения адсорбции из растворов ЭО на границе раздела вода–толуол при различных концентрациях олигомеров и определены характеристики поверхностного слоя:

- максимальное значение адсорбции  $\Gamma_{макс}$  и  $\Gamma'_{макс}$  на границе раздела вода–толуол.

- площадь, занимаемая молекулой ЭО в предельно насыщенном монослое,  $S_{мол}$  и  $S'_{мол}$ ;

- толщину адсорбционного слоя,  $\delta$  и  $\delta'$ ;

Величины со штрихом относятся к измерениям в присутствии дисперсного наполнителя. Зависимости поверхностного натяжения растворов от концентрации до и после адсорбции эпоксидного олигомера на межфазной границе раствор эпоксидного олигомера–вода использовали для расчета значения адсорбции на поверхности стеклянного наполнителя  $A_{ст}$ .

Таблица 2. Характеристики адсорбционного слоя на границе раздела раствор ЭО – вода.

Эпоксидный олигомер марки	$\sigma_{мин}$ , мДж/м <sup>2</sup>	$\sigma'_{мин}$ , мДж/м <sup>2</sup>	$\delta$ , Å	$\delta'$ , Å	$G$ , мДж·м/моль	$G'$ , мДж·м/моль	$r_m$ , Å
DER-330	17.23	17.46	11.7	16.3	-28.5	-8.6	66
ЭД-22	10.67	10.89	14.2	17.5	-22.2	-7.2	70
ЭД-20	5.86	6.47	14.4	17.2	-18.7	-8.1	71
ЭД-16	4.83	5.99	26.0	26.4	-3.6	2.0	99
ЭД-8	4.39	4.44	34.3	35.2	-3.1	-1.8	164

где  $G$  и  $G'$  – поверхностная активность, равная  $d\sigma/dc(c=0)$  и  $d\sigma'/dc(c=0)$ , соответственно;  $r_m$  – наиболее вероятное расстояние между концами макромолекулы, рассчитанное по модели [11].

Из данных таблицы видно, что с ростом ММ возрастает толщина адсорбционного слоя и поверхностная активность на границе раздела вода – толуол. Толщина адсорбционного слоя ЭО ниже максимально возможной, равной  $r_m$ , что свидетельствует о том, что в адсорбционном

слое макромолекулы располагаются не в виде плотно упакованных цилиндров (щетки).

В табл. 3 представлены результаты для максимальной адсорбции на поверхности раздела поверхности вода-раствор ЭО и коэффициенты ее заполнения ( $\theta$  и  $\theta'$ ).

Таблица 3. Зависимость адсорбционных характеристик на межфазной поверхности вода-раствор ЭО.

Смола	$M_{cp}$	Доля 1-й фракции, об.д.	$A$ , г/м <sup>2</sup>	$A'$ , г/м <sup>2</sup>	$\theta$	$\theta'$
DER	364	0.92	0.0006	0.0004	0.57	0.40
ЭД-22	395	0.83	0.0007	0.0006	0.53	0.44
ЭД-20	403	0.81	0.0008	0.0008	0.60	0.54
ЭД-16	635	0.43	0.0018	0.0018	0.41	0.41
ЭД-8	1257	0.14	0.0049	0.0048	0.20	0.19

Полученные результаты показывают, что количество адсорбированного вещества на этих межфазных границах раздела возрастает с ростом молекулярной массы и снижается с ростом доли 1-й фракции (фракции с наименьшей  $M_{cp}$ ), хотя степень заполнения поверхности, напротив, снижается с ростом  $M_{cp}$ , и возрастает с ростом доли 1-й фракции.

Адсорбцию на поверхности стекла  $A_{ст.}$  рассчитывали по стандартной методике, используя изотермы поверхностного натяжения без и в присутствии в растворе ЭО дисперсного стеклонеполнителя [12].

Зависимость адсорбции всех исследуемых эпоксидных олигомеров на поверхности адсорбента – стекла от концентрации представляла собой S-образную кривую, что свидетельствует о двух различных механизмах адсорбции (рис. 2).

На начальном участке кривой до концентрации  $c_{моно}$  адсорбция хорошо описывается уравнением Ленгмюра, что свидетельствует о ее мономолекулярном характере. Значения  $A_{моно}$ , при концентрации, равной  $c_{моно}$  в зависимости от  $M_{cp}$  ЭО представлены на рис. 3.

С ростом концентрации ЭО в толуоле выше  $c_{моно}$  наблюдается полимолекулярная адсорбция или адсорбция агрегатов [2], пока не установится равновесие между составом (по ММ) макромолекул в адсорбционном слое и в объеме фазы.

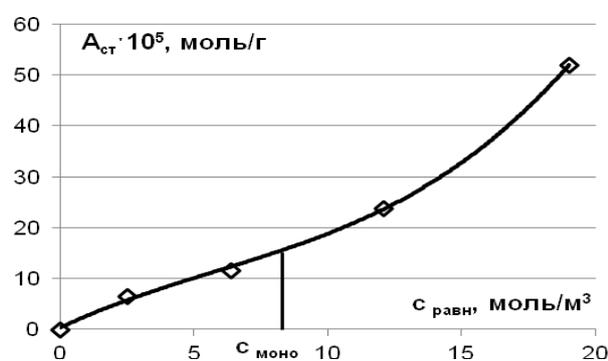


Рис. 2. Зависимость адсорбции ЭО марки DER-330 на поверхности дисперсного наполнителя от равновесной концентрации.

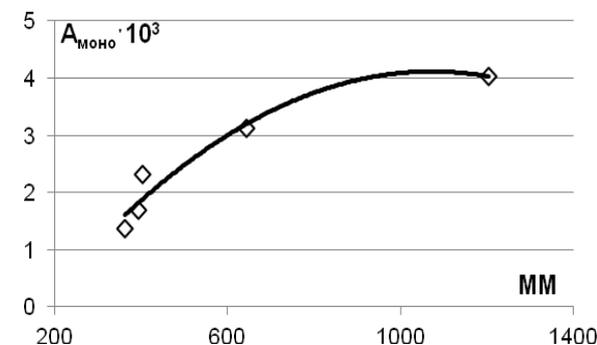


Рис. 3. Зависимость мономолекулярной адсорбции ЭО на поверхности дисперсного стеклянного наполнителя от ММ.

Используя полученные данные по  $A_{\text{моно}}$ , были рассчитаны коэффициенты заполнения поверхности ( $\Theta$ ) дисперсного наполнителя – стекла в мономолекулярном слое и количество адсорбционных слоев  $n$  (табл. 4), по формуле:

$$\Theta = A_{\text{моно}} / A_{\text{макс}}$$

где значение  $A_{\text{макс}}$  рассчитано в предположении, что макромолекулы ЭО располагаются на поверхности в виде плотно упакованных сферо-

цилиндров (щетки) при кубической упаковке с коэффициентом упаковки равным 0.785.

Видно, что  $A_{\text{моно}}$ , как и в случае адсорбции на поверхности раздела вода-раствор ЭО, возрастает, а степень заполнения поверхности падает с ростом  $M_{\text{ср}}$  (уменьшением доли 1-й фракции). В то же время максимальное количество адсорбированного олигомера, напротив, при этом уменьшается.

Таблица 4. Зависимость адсорбционных характеристик ЭО на поверхности дисперсного стеклянного наполнителя.

Эпоксидный олигомер марки	$M_{\text{ср}}$	$A_{\text{моно}}, \text{г/м}^2$	$A_{\text{макс}}, \text{г/м}^2$	$\Theta_{\text{моно}}$	$A_{\text{см}}, \text{г/м}^2$	$n$
DER-330	364	0.0024	0.0069	0.33	0.0332	6
ЭД-22	395	0.0028	0.0074	0.37	0.0250	4
ЭД-20	403	0.0030	0.0075	0.41	0.0179	3
ЭД-16	635	0.0032	0.0105	0.28	0.0178	2
ЭД-8	1257	0.0035	0.0175	0.19	0.0176	1

где  $A_{\text{см}}$  – максимальная адсорбция на поверхности дисперсного наполнителя,  $n$  – соответствующее ей количество адсорбционных слоев.

Учитывая тот факт, что значения толщины адсорбционного слоя как на границе раздела вода–раствор ЭО, так и на поверхности дисперсного наполнителя, ниже, чем эти величины при максимальной адсорбции макромолекул, можно предположить, что молекулы ЭО в мономолекулярном слое ориентируются не перпендикулярно, а параллельно относительно поверхности.

Таким образом, термодинамически наиболее выгодной парой адсорбент–поверхность с точки зрения заполнения поверхности (до 41%) и взаимодействия с ней является эпоксидный олигомер ЭД-20 и ЭД-22, что следует учитывать при создании ПКМ на основе эпоксидных связующих.

#### ЛИТЕРАТУРА:

1. Берлин А.А., Басин В.Е. Основы адгезии полимеров. – М.: Химия, 1974. 392 с.
2. Ребиндер П.А. Поверхностные явления в полимерах. – Киев: Наукова думка, 1971. С. 3–4.
3. Липатов Ю.С., Сергеева Л.М. Адсорбция полимеров. – Киев: Наукова думка, 1972. 200 с.
4. Липатов Ю.С. Межфазные явления в полимерах. – Киев: Наукова думка, 1980. 260 с.
5. Зайцев Ю.С., Кочергин Ю.С., Пактер М.К. Эпоксидные олигомеры и клеевые композиции / Отв. ред. А.П. Греков. – Киев: Наукова думка, 1990. 200 с.
6. Рабинович А.Л. Механика армированных полимеров. – М.: Наука, 1966. 252 с.
7. Пугачевич П.П., Бегляров Э.М., Лавыгин И.А. Поверхностные явления в полимерах. – М.: Химия, 1982. 200 с.
8. Цветков В.Н. Жесткоцепные полимерные молекулы. – Л.: Наука, 1986. 380 с.
9. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теоретическая физика: в 10-ти т. Т. 5. Статистическая физика. – М.: Наука, 1976. Ч. 1. 576 с.
10. Комаров В.М. Направленное регулирование свойств олигомеров и композиций на их основе с помощью системного анализа конформационных характеристик макромолекул и дисперсности наполнителя: дис. ... д-ра физ.-мат. наук. – М.: МИТХТ, 2004. 223 с.
11. Трофимов А.Н., Копытин В.С., Комаров В.М., Симакова Г.А., Симонов-Емельянов И.Д. Формирование граничных слоев в стеклопластиках на основе эпоксидных смол // Пластические массы. 2009. № 4. С. 16–20.
12. Вирасурия С., Симакова Г.А., Яковлева И.Н., Грицкова И.А. Влияние молекулярной массы полистирола на свойства адсорбционных межфазных слоев ПАВ // Коллоидный журнал. 1988. Т. 50. № 3. С. 562–566.

## ВЛИЯНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ДОБАВОК НА СВОЙСТВА РЕЗИН НА ОСНОВЕ ТРОЙНОГО ЭТИЛЕН-ПРОПИЛЕНОВОГО КАУЧУКА

Д.В. Ситникова, аспирант, \*Фролова О.А., аспирант,

А.М. Буканов, профессор

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

МИТХТ им. М.В. Ломоносова

\*Казахстанско-Британский Технический Университет

e-mail: darsit@rambler.ru

**Ц**елью настоящей работы было изучение влияния различных технологических добавок на свойства резиновых смесей на основе тройного этилен-пропиленового каучука в системах с разными типами наполнителей, выбор наиболее эффективных добавок, обеспечивающих сочетание хороших технологических и физико-механических свойств эластомерных материалов.

*The work focuses on investigating the influence of the processing additives on the filler dispersion and properties of the rubber compounds based on EPDM with carbon black and silica filler. It was found that these processing additives mainly change technological properties of the rubber mixes with a carbon black filler and essentially change both technological and physical-mechanical properties of the mixes with a silica filler. Besides, a combination of additives appeared to have stronger influence on the properties of the rubber compounds, especially with a carbon black filler.*

**Ключевые слова:** технологически активные добавки, ТАД, этилен-пропиленовый каучук, СКЭПТ, перерабатываемость.

**Key words:** processing additives, ethylene-propylene rubber, EPDM, processability.

### Введение

К резинам, применяемым для изготовления изделий, предъявляется определенный комплекс требований в соответствии с конкретными условиями эксплуатации. Поскольку изготовление и переработка резиновых смесей является наиболее энергоемкими процессами шинного и резинотехнического производства, снижение времени изготовления резиновых смесей и их вулканизации является важной задачей для предприятий резинотехнической промышленности. Другим важным аспектом при изготовлении резиновых смесей является снижение вязкости смеси и улучшение диспергирования порошкообразных ингредиентов смеси [1]. Одним из перспективных способов регулирования технологических свойств резиновых смесей является использование специальных ингредиентов – технологических активных добавок (ТАД). В резиновых смесях технологические добавки могут выполнять роль активаторов, диспергаторов и гомогенизаторов ингредиентов и наполнителей, вторичных активаторов.

Изучение влияния технологических добавок проводили в системах на основе каучуков, полученных растворной полимеризацией, в частности СКЭПТ, характеризующихся низким содержанием некаучуковых компонентов (отсутствие жирных или смоляных кислот, которые остаются, например, в виде примесей эмульгаторов при выделении каучука при эмульсионной полимеризации). Как известно, эмульгатор влияет на молекулярные характеристики каучука, а следовательно, и на свойства резиновых смесей

и РТИ: действуя как поверхностно-активное вещество (ПАВ) изменяет распределение ингредиентов, а также участвует в процессе вулканизации и тем самым влияет на технологический процесс и свойства вулканизатов [2].

Этилен-пропилен-диеновые каучуки – одни из самых универсальных и перспективных типов синтетических каучуков. Превосходное сопротивление высоким и низким температурам, окислению, действию озона и погодному старению, стойкость к действию полярных сред, отличные диэлектрические свойства в сочетании с привлекательными технико-экономическими характеристиками обеспечивают все увеличивающийся спрос на эти каучуки в автомобилестроении, кабельной промышленности, производстве резиновых изделий бытового назначения [3].

### Объекты и методы исследования

В работе изучали влияние технологических добавок в системах с разными типами наполнителей (полярный кремнекислотный наполнитель и неполярный технический углерод) в эластомерной матрице на основе тройного этилен-пропиленового каучука марки СКЭПТ-40. Были взяты добавки, отличающиеся полярными функциональными группами (карбоксильные, амидные) и непредельностью углеводородной части молекул: стеариновая кислота (St), олеиновая кислота (Ol), этаноламид стеариновой кислоты (StA), этаноламид олеиновой кислоты (OlA), стеарат цинка ( $ZnSt_2$ ), олеат цинка ( $ZnOl_2$ ). Содержания добавки составляло 2.5 масс.ч. в рецептуре

на основе СКЭПТ-40Д с 50 масс.ч. наполнителя (технический углерод (ТУ), марка – П-324, коллоидная кремнекислота (БС), марка – БС-100).

Резиновые смеси изготавливались в лабораторном резиносмесителе со свободным объемом 100 см<sup>3</sup> по двухстадийному (для смесей с ТУ) и трехстадийному (для смесей с БС) режиму смешения, вулканизация резиновых смесей проводилась в прессе с электрическим индукционным обогревом при температуре 160°С. Оценка технологических свойств осуществля-

лась на анализаторе технологического процесса RPA2000, физико-механические свойства определялись стандартными методами (ГОСТ 270-75, ГОСТ 23016-78, ГОСТ 263-75, ГОСТ 6950-73).

### Результаты и их обсуждение

В табл. 1-3 представлены некоторые реологические, вулканизационные и физико-механические свойства резиновых смесей и вулканизатов.

Таблица 1. Характеристики резиновых смесей на основе СКЭПТ, наполненных техническим углеродом П-324, с различными технологическими добавками.

Показатель	Без ТАД	St	StA	Ol	OlA	ZnSt <sub>2</sub>	ZnOl <sub>2</sub>
Вязкость, кПа·с, при 1.5 с <sup>-1</sup>	96.1	93.2	95.9	99.6	97.0	90.8	100.0
Минимальный крутящий момент, M <sub>L</sub> , дН·м	1.9	1.8	2.0	2.2	2.0	1.9	1.9
Максимальный крутящий момент, M <sub>H</sub> , дН·м	29.2	26.4	26.3	26.7	24.7	25.2	27.7
Время начала вулканизации, t <sub>s</sub> , мин	1.8	2.3	1.3	1.9	1.2	2.4	1.9
Время достижения оптимума вулканизации, t <sub>90</sub> , мин	32.1	29.5	28.8	27.5	26.5	31.8	28.9
Условное напряжение, МПа при удлинении 100, %	5.8	3.4	2.3	2.9	1.9	2.5	4.3
Условная прочность при растяжении, МПа	21.4	18.9	19.5	19.8	19.6	19.5	20.9
Относительное удлинение при разрыве, %	394	293	377	341	391	330	414
Сопrotивление раздиру, кН/м	25.0	25.0	21.5	23.7	26.2	23.7	23.5
Гистерезисные потери, tg δ	0.18	0.19	0.20	0.23	0.23	0.22	0.18

Таблица 2. Характеристики резиновых смесей на основе СКЭПТ, наполненных белой сажей БС-100, с различными технологическими добавками.

Показатель	Без ТАД	St	StA	Ol	OlA	ZnSt <sub>2</sub>	ZnOl <sub>2</sub>
Вязкость, кПа·с, при 1.5 с <sup>-1</sup>	167.8	137.1	136.7	127.9	132.1	135.3	140.2
Минимальный крутящий момент, M <sub>L</sub> , дН·м	7.9	4.8	5.9	4.4	5.4	4.3	6.1
Максимальный крутящий момент, M <sub>H</sub> , дН·м	32.2	27.6	31.6	22.8	26.5	25.8	25.7
Время начала вулканизации, t <sub>s</sub> , мин	0.5	0.5	0.6	0.5	0.6	1.0	0.6
Время достижения оптимума вулканизации, t <sub>90</sub> , мин	69	71	68	63	59	69	63
Условное напряжение, МПа при удлинении 100 %	3.2	2.3	2.9	2.3	2.4	2.2	2.5
Условная прочность при растяжении, МПа	16.1	17.5	18.1	17.8	17.1	16.1	15.4
Относительное удлинение при разрыве, %	473	604	532	664	650	586	689
Сопrotивление раздиру, кН/м	39.7	30.3	38.9	44.7	41.2	30.3	37.7
Гистерезисные потери, tg δ	0.32	0.29	0.28	0.31	0.31	0.29	0.32

Лабораторные испытания показали, что снижение вязкости при введении технологических добавок в наибольшей степени наблюдается в смесях с коллоидной кремнекислотой (понижение вязкости составило до 25%). Это связано с тем, что, адсорбируясь на границе раздела

каучук-наполнитель, ПАВ понижает поверхностное натяжение, облегчая перемещение надмолекулярных структур [1].

Анализируя вулканизационные характеристики, приведенные в таблицах, можно сделать вывод, что в смесях, наполненных техническим

углеродом (табл. 1), наиболее интенсивно снижает показатель оптимального времени вулканизации олеиновая кислота и ее производные. Увеличение индукционного периода наблюдается в смесях, содержащих стеарат цинка. В смесях, наполненных белой сажей (табл. 2), значительно увеличилось время вулканизации (что обусловлено природой наполнителя), однако тенденции в действии добавок по отношению к показателю оптимума вулканизации сохранились.

Согласно полученным данным для смесей, наполненных техническим углеродом видно, что при введении технологически активной добавки уменьшаются показатели условного напряжения при удлинении 100%, прочности при растяжении. В смесях, наполненных белой сажей, условное напряжение при заданном удлинении также уменьшается при введении добавки, однако, возрастает прочность при растяжении, наибольшим образом при введении этаноламида стеариновой кислоты.

Из литературных данных [4] известно о «сверхаддитивном» влиянии добавок на основе

стеариновой и олеиновой кислот в области их различного соотношения, что обусловлено усилением поверхностно-активных свойств смесевых ПАВ. Представлялось целесообразным проверить совместное действие некоторых добавок: в резиновую смесь одновременно вводили композиции солей и этаноламидов карбоновых кислот, изменяя их процентное содержание. В ходе работы наибольшее изменение свойств было выявлено в смесях, содержащих этаноламид стеариновой кислоты (StA) и стеарат цинка ( $ZnSt_2$ ) по сравнению со смесями без технологических добавок, поэтому провели исследование влияния при сочетании именно этих добавок. В табл. 3 представлены полученные данные для смесей, наполненных разными типами наполнителей.

Анализируя полученные данные можно видеть, что композиция StA: $ZnSt_2$  (70:30 масс.%) в смесях, наполненных как техническим углеродом, так и белой сажей, наиболее сильно изменяет технологические свойства резиновых смесей.

Таблица 3. Влияние сочетания добавок на свойства резин на основе СКЭПТ, наполненных техническим углеродом и белой сажей.

Показатель	ТУ (П-324)		БС (БС -100)	
	StA: $ZnSt_2$ (70:30)	StA: $ZnSt_2$ (30:70)	StA: $ZnSt_2$ (70:30)	StA: $ZnSt_2$ (30:70)
Вязкость, кПа·с, при 1.5 с <sup>-1</sup>	90.9	91.4	137.2	155.3
Пластичность, усл. ед	0.30	0.28	0.15	0.14
Минимальный крутящий момент, M <sub>L</sub> , дН·м	1.8	1.7	5.3	7.1
Максимальный крутящий момент, M <sub>H</sub> , дН·м	26.2	26.1	29.7	32.7
Время начала вулканизации, t <sub>s</sub> , мин	1.6	1.9	0.6	0.5
Время достижения оптимума вулканизации, t <sub>90</sub> , мин.	28.2	28.6	67	69
Условное напряжение, МПа при удлинении 100, %	4.9	4.0	3.3	3.1
Условная прочность при растяжении, МПа	21.9	23.0	19.3	19.6
Относительное удлинение при разрыве, %	305	358	558	516
Сопротивление раздиру, кН/м	23.9	24.7	25.2	24.7
Гистерезисные потери, tg δ	0.19	0.18	0.25	0.25
Твёрдость, усл.ед.	63	62	69	73
Эластичность, %	33	31	38	38

Из приведенных вулканизационных характеристик можно видеть, что в смесях, наполненных техническим углеродом (табл. 3), введение композиции StA: $ZnSt_2$  снижает время достижения оптимума вулканизации в большей степени, чем индивидуальные добавки. В смесях, наполненных коллоидной кремнекислотой, введение как индивидуальных добавок, так и их сочетания практически не влияет на изменение показателей оптимума и индукционного периода вулканизации.

Изучив физико-механические показатели резин, наполненных как техническим углеродом, так и белой сажей, можно отметить, что введение композиции добавок StA: $ZnSt_2$  (70:30) увеличивает условное напряжение при удлинении 100%, условную прочность при растяжении

в большей степени, чем индивидуальные добавки.

Следует отметить, что при сравнении влияния добавок на каучуки общего назначения [5] сохранилась тенденция снижения вязкости в большей степени для смесей с кремнекислотным наполнителем. Сравнивая влияние добавок на физико-механические показатели резин в смесях на основе растворного бутадиен-стирольного каучука ДССК и этиленпропиленового СКЭПТ с наполнителями разной природы можно отметить незначительное влияние добавок в случае саженосаженных смесей и некоторое улучшение показателей прочности при введении отдельных добавок в смеси с кремнекислотным наполнителем.

По результатам оценки комплекса технологических и упруго-прочностных свойств смесей с техническим углеродом на основе ДССК [5] наиболее эффективны добавки стеарата и олеата цинка, в смесях на основе СКЭПТ – добавки этаноламида стеариновой кислоты и стеарат цинка. В смесях с кремнекислотой как для ДССК, так и для СКЭПТ наиболее эффективными оказались добавки этаноламида стеариновой кислоты и стеарат цинка.

Таким образом, можно говорить о различной степени активности добавок с полярным и неполярным наполнителями. В смесях, наполненных техническим углеродом добавки, главным образом, изменяют технологические свойства, а в смесях, наполненных коллоидной кремнекислотой, существенно изменяются как технологические, так и упруго-прочностные свойства. Причем более сильное влияние добавок на изменение технологических и упруго-прочностных свойств отмечено в смесях с белой сажей. Кроме

того, обнаружено, что применение бинарных систем ТАД оказывает большее влияние на реологические, вулканизационные и упруго-прочностные свойства резиновых смесей и их вулканизатов, особенно наполненных техническим углеродом, по сравнению со смесями, содержащими эти добавки по отдельности. В смесях, наполненных белой сажей сочетание добавок практически не изменяет свойства смесей в сравнении с действием этих добавок по отдельности.

Учитывая полученные результаты, касающиеся влияния ТАД на свойства рассмотренных каучуков общего [5] и специального назначения, полученных методом растворной полимеризации, представляет дальнейший интерес изучение действия добавок в эмульсионных каучуках, уже содержащих некоторые ПАВ в качестве эмульгаторов, а также уточнение степени влияния технологических активных добавок на динамические и другие эксплуатационные свойства резин.

#### **ЛИТЕРАТУРА:**

1. Гришин Б.С., Ельшевская Е.А., Писаренко Т.И. Применение поверхностно-активных веществ для улучшения перерабатываемости резиновых смесей. – М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1987. 56 с.
2. Осошник И.А., Шутилин Ю.Ф., Карманова О.В. Производство резиновых технических изделий. – Воронеж: Изд-во Воронеж. гос. технол. акад., 2007. 972 с.
3. Генкина Ю.М. Этилен-пропиленовые каучуки KELTAN – новые технологии, отвечающие современным требованиям // Каучук и резина. 2010. № 2. С. 8–11.
4. Рахматуллина А.П. Композиции на основе олеохимических поверхностно-активных веществ в технологиях синтеза и переработки карбоцепных эластомеров : автореф. дис. ... д-ра техн. наук. – Казань: Казан. гос. технол. ун-т, 2009. С. 44–45.
5. Ситникова Д.В., Буканов А.М. Влияние технологических добавок на свойства резин на основе растворного бутадиен-стирольного каучука // Вестник МИТХТ. 2011. Т. 6. № 5. С. 143–146.

## СИНТЕЗ ПОЛИСТИРОЛЬНЫХ СУСПЕНЗИЙ С ПОЛОЖИТЕЛЬНЫМ $\zeta$ -ПОТЕНЦИАЛОМ ЧАСТИЦ В ПРИСУТСТВИИ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ

А.М. Шестаков, аспирант, \*С.М. Левачев, доцент,

И.А. Грицкова, профессор, А.И. Каданцева, доцент

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

МИТХТ им. М.В. Ломоносова

\*МГУ им. М.В. Ломоносова

e-mail: alexej-85@mail.ru

**И**зучены коллоидно-химические свойства катионных поверхностно-активных веществ, а также кинетические закономерности полимеризации стирола в их присутствии, выбраны условия проведения полимеризации стирола, обеспечивающие получение устойчивых полимерных суспензий с высоким положительным  $\zeta$ -потенциалом частиц.

*Colloid-chemical properties of cationic surfactants, as well as kinetic laws of polymerization of styrene in their presence were studied. Conditions of styrene polymerization providing stable polymeric suspensions with a high positive  $\zeta$ -potential of particles were chosen.*

**Ключевые слова:** гетерофазная полимеризация, катионные поверхностно-активные вещества, стирол.

**Key words:** heterophase polymerization, cationic surfactants, styrene.

Исследование процесса полимеризации стирола в присутствии катионных поверхностно-активных веществ (ПАВ) является актуальной задачей современной химии высокомолекулярных веществ, так как синтезу полистирольных суспензий с положительным зарядом поверхности частиц посвящено крайне небольшое количество публикаций [1]. Это, по-видимому, обусловлено тем, что применение таких ПАВ ограничено отсутствием необходимого ассортимента веществ с требуемыми физико-химическими свойствами.

Интерес к такому типу катионных ПАВ возрос в последние годы, и главное внимание уделяется ПАВ, синтезирующимся из возобновляемых источников сырья, например, из растительных масел. Отличительной особенностью катионных ПАВ является их способность специфически адсорбироваться на отрицательно заряженных поверхностях и таким образом модифицировать поверхность *in situ*. Они используются как диспергаторы, антикоррозионные покрытия, смягчители, бактерициды [2].

Эти свойства катионных ПАВ определяют области применения и полимерных суспензий, частицы которых имеют положительный заряд. Они перспективны при производстве красок, клеев, адгезивов, в бумажной промышленности, при производстве основы ковров, в биотехнологии и др.

Особый интерес представляет изучение кинетических закономерностей полимеризации мономеров и свойства полимерных суспензий, полученных в присутствии катионных ПАВ различного строения.

В качестве катионных ПАВ применяли: алкилбензилдиметиламмоний хлорид (катамин АБ), цетилпиридиний бромид (ЦПБр), поли-*N,N*-

диметил-*N,N*-диаллиламмоний хлорид (ПДМДААХ) [3], а также производные имидазолинов, синтезированных на основе жирных кислот пальмового масла и диэтилентриамин (диамин и гексаамин).

Полимеризацию проводили при 70°C, в качестве инициатора применяли динитрил азоизомасляной кислоты (ДАК), перекись бензоила (ПБ) и окислительно-восстановительные системы (ОВС) различного типа.

Концентрацию ПАВ варьировали в широком интервале значений с целью нахождения условий синтеза устойчивой полимерной суспензии с максимальным положительным зарядом частиц.

Исследования были начаты с изучения коллоидно-химических свойств всех выбранных ПАВ на границе стирол/вода.

На рис. 1 приведены изотермы межфазного натяжения. Видно, что все выбранные ПАВ обладают способностью снижать межфазное натяжение до 11–16 мДж/м<sup>2</sup>, т.е. значений, типичных для ПАВ, используемых в качестве эмульгаторов.

В табл. 1 приведены рассчитанные значения поверхностной активности, площади, занимаемой на поверхности и максимальной адсорбции.

Согласно полученным данным все эти ПАВ характеризуются близкими значениями поверхностной активности и максимальной адсорбции на границе стирол/вода, т.е. по коллоидно-химическим свойствам все исследуемые ПАВ близки.

Полимеризацию стирола проводили при объемном соотношении мономер/вода, равном 1/3 соответственно. Инициировали полимеризацию ОВС перекись водорода/соль железа (II), взятой в массовом соотношении 5/0.05% соответственно в расчете на мономер.

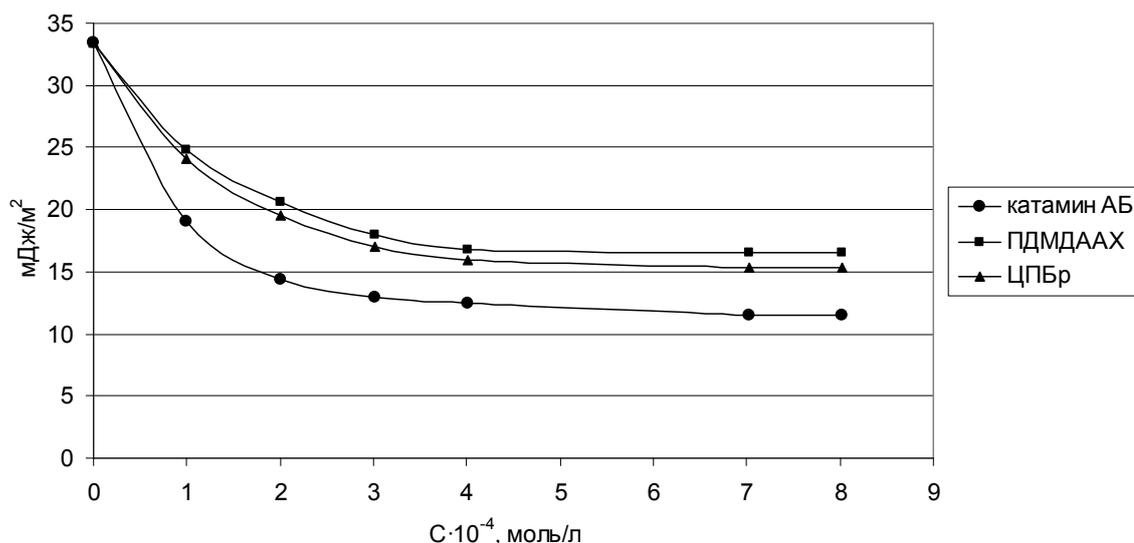


Рис. 1. Изотермы межфазного натяжения на границе стирол/водный раствор ПАВ.

Таблица 1. Характеристики адсорбционного слоя ПАВ.

ПАВ	σ, мДж/м <sup>2</sup>	Γ <sub>макс</sub> , моль/м <sup>2</sup>	S <sub>мол</sub> , м <sup>2</sup>	G, Дж·м/моль
Катамин АБ	11.5	4.7 · 10 <sup>-6</sup>	3.5 · 10 <sup>-19</sup>	24.1
ЦПБр	15.4	4.2 · 10 <sup>-6</sup>	3.9 · 10 <sup>-19</sup>	25.9
ПДМДААХ	16.6	3.9 · 10 <sup>-6</sup>	4.3 · 10 <sup>-19</sup>	26.3

Кинетические кривые конверсия–время имеют типичную для гетерофазной полимеризации форму и отличаются друг от друга величиной начального нестационарного участка, характеризующего время формирования частиц, и участка стационарной скорости. Полимеризация протекала до полной конверсии стирола за 5-8 ч

(в зависимости от условий) и скорость процесса возрастала с увеличением концентрации ПАВ.

Средние размеры полимерных частиц соответствовали наблюдаемым при эмульсионной полимеризации стирола и были равны 0.12-0.2 мкм. Заряд частиц был равен +40 – +60 мВ (в зависимости от концентрации ПАВ) (табл. 2).

Таблица 2. Влияние типа и концентрации эмульгатора на кинетические закономерности полимеризации стирола.

Эмульгатор	Концентрация эмульгатора, %	Конверсия, %	Количество коагулюма, %	ξ-потенциал, мВ	Индекс полидисперсности
Катамин АБ	6	90.7	-	+40.5	1.13
	4	83.5	-	+39.5	1.13
	3	80.2	-	+37.2	1.15
	2	88.3	-	+30.2	1.13
ЦПБр	6	80.5	-	+40.2	1.19
	4	87.3	-	+35.3	1.20
	3	92.3	7	+31.5	1.20
	2	83.2	9	+31.2	1.22
ПДМДААХ	15	61.5	15	+47.7	1.25
	10	47.4	37	+41.8	1.23
	5	10.6	53	+40.5	1.23

Общим для всех исследованных систем было то, что устойчивой реакционной системой была только в присутствии высокой концентрации ПАВ (более 3% масс. в расчете на мономер), а в присутствии ПДМДААХ наблюдалось образование коагулюма даже при его концентрации, равной 15% масс.

При проведении гетерофазной полимеризации стирола в присутствии инициаторов другой природы в реакционной системе наблюдалось выпадение коагулюма, и устойчивых полимерных суспензий получить не удалось (табл. 3).

Таблица 3. Влияние типа и концентрации инициатора на кинетические закономерности полимеризации стирола.

Тип инициатора	Концентрация инициатора, % масс.	Конверсия, %	Коагулюм, %
Перекись бензоила	2	10.4	50
	5	22.7	40
Динитрил азоизомасляной кислоты	1	61.5	10
	2	65.2	10
Персульфат калия	1	4.7	-
	2	10.2	80

Исправить ситуацию удалось при использовании в качестве ПАВ смеси катамина АБ и ПДМДААХ (табл. 4). Однако, несмотря на то, что устойчивость реакционной системы была

высокой в течение всего процесса, частицы имели высокий положительный заряд, концентрация смеси ПАВ была более 6% масс. в расчете на мономер.

Таблица 4. Влияние концентрации смеси эмульгаторов на кинетические закономерности полимеризации стирола.

Катамин АБ, %	ПДМДААХ, %	Конверсия, %	Коагулюм, %	$\zeta$ -потенциал, мВ	d частиц, мкм
2	5	97.8	-	+34.1	0.21
2	10	96.3	-	+40.9	0.22
2	15	87.6	-	+48.5	0.24
1	15	75.7	-	+45.3	0.22
0.5	15	71.3	-	+42.1	0.24

В этом плане перспективными кажутся результаты, полученные в присутствии производных имидазолинов, нового вида катионных ПАВ, синтезированных на основе жирных кислот пальмового масла и диэтилентриамин [4].

Исследования коллоидно-химических свойств этих ПАВ показали, что на межфазной границе стирол/вода при pH = 7 межфазное натяжение менее 0.1 мДж/м<sup>2</sup> [5].

Полимеризацию стирола проводили в присутствии диамина и гексамина с 50%-ной степенью нейтрализации аминогрупп (pH = 7) в

тех же условиях. Полимеризация протекала до полной конверсии стирола за 8 часов, коагулюма не было, т. е. реакционная система была устойчива. Из данных представленных в табл. 5 видно, что уже при концентрации ПАВ 2% масс. в расчете на мономер в реакционной системе отсутствовал коагулюм, а полученные полистирольные частицы характеризовались высоким значением  $\zeta$ -потенциала (+45.6 мВ). Величина  $\zeta$ -потенциала возрастала с увеличением концентрации эмульгатора и при переходе от диамина к гексамину.

Таблица 5. Влияние типа и концентрации эмульгатора на кинетические закономерности полимеризации стирола.

Эмульгатор	Концентрация эмульгатора, %	Конверсия, %	Количество коагулюма, %	$\zeta$ -потенциал, мВ	Индекс полидисперсности
Диамин	6	98.3	-	+58.3	1.05
	4	89.7	-	+50.3	1.10
	3	93.6	-	+47.3	1.13
	2	87.3	-	+45.6	1.19
	6	84.2	-	+68.4	1.03
Гексаамин	4	86.1	-	+66.3	1.20
	3	88.1	-	+58.2	1.22
	2	83.4	-	+56.2	1.25

Повышенная устойчивость реакционной системы в присутствии диамина и гексамина объясняется тем, что производные имидазолинов как продукты растительного происхождения содержат длинноцепочечные жирные кислоты (C<sub>16</sub> – C<sub>18</sub>) в концентрациях около 3% масс., которые видимо и придают дополнительную устойчивость полимерным суспензиям. Кроме того, эти

вещества способны образовывать жидкокристаллические структуры, которые формируют структурно-механический фактор стабилизации.

Проведенные исследования показали, что полимерные суспензии с положительным  $\zeta$ -потенциалом частиц (+40 – +70 мВ) можно синтезировать в присутствии производных имидазолинов различного строения.

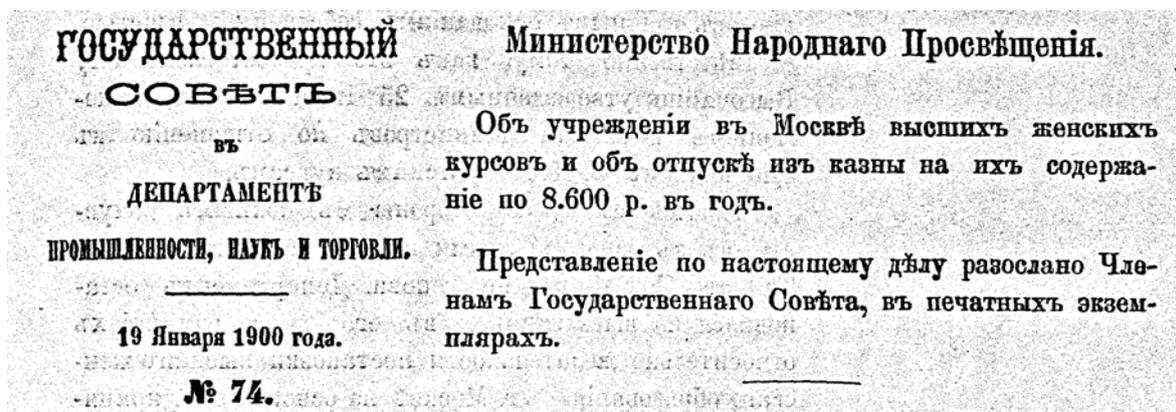
**ЛИТЕРАТУРА:**

1. Седакова Л.И. Исследование полимеризации стирола в присутствии смеси ионогенных и неионных эмульгаторов : дис. ... канд. хим. наук. – М., 1971. 131 с.
2. Holmberg K. Novel surfactants. Synthesis, application and biodegradability / Surfactant Sci. Ser. V. 74. – NY: Marcel Dekker, 1998. P. 241–244.
3. Топчиев Д.А. Полимеры ряда N,N-диметил-N,N-диаллиламмонийгалогенидов. – М.: Наука, 1997. 240 с.
4. Holmberg K. Cleavable surfactants / In: Reactions and synthesis in surfactant systems / Ed. J. Texter. – NY: Marcel Dekker, 2001. 45 p.
5. Грицкова И.А., Левачев С.М., Харлов А.Е., Бондарев А.Н., Каданцева А.И., Шестаков А.М. Производные имидазолинов как перспективный тип катионных эмульгаторов для гетерофазной полимеризации стирола // Коллоидный журнал. 2011. Т. 73. № 6. С. 781–787.

## ВТОРОЕ РОЖДЕНИЕ ВЫСШИХ ЖЕНСКИХ КУРСОВ В МОСКВЕ. К 175-ЛЕТИЮ СО ДНЯ РОЖДЕНИЯ ОСНОВАТЕЛЯ МВЖК ПРОФЕССОРА В.И. ГЕРЬЕ

**Л.Г. Васичева**, заместитель директора  
Музей истории МИТХТ им. М.В. Ломоносова  
e-mail: [muzey@mitht.ru](mailto:muzey@mitht.ru)

19 января 1900 г. на заседании Госсовета в Департаменте промышленности, наук и торговли рассматривался вопрос об учреждении в Москве высших женских курсов. Инициатором столь благородного начинания выступил профессор Московского Императорского Университета Владимир Иванович Герье, который продолжал попытки возобновить работу высших женских курсов, закрытых в 1888 г.



В это время в Москве высшее женское образование было сосредоточено в частном Московском обществе воспитательниц и учительниц, которое было создано через год после закрытия первых курсов В.И. Герье (открыты в 1872 г. – закрыты в 1888 г.). Однако отсутствие правильно организованных высших женских курсов приводило к ненужному многообразию форм обучения, с одной стороны, и к достаточно узкому профилю подготовки выпускниц, с другой.

Министр Народного Просвещения Н. Боголепов выказал поддержку ходатайства В.И. Герье. Но при этом поставил условие, чтобы именно ему, как Министру, было предоставлено право «утвердить относящиеся до сих предметов правила, применительно к Высочайше одобренным, 23 февраля 1889 г., для С.-Петербургских высших женских курсов» [1].

После выступления Боголепова на заседании разгорелись жаркие дебаты. Один из членов Госсовета заявил, что «из трех типов существующих ныне высших для женщин образовательных учреждений – педагогического, медицинского и общеобразовательного, принятого для С.-Петербургских высших курсов, – последний является наименее отвечающим требованиям жизни... На деле весьма редки случаи применения полученных знаний к педагогической деятельности в женских учебных заведениях. Начальство последних избегает приглашения на службу окончивших учение в высших женских курсах, зная по опыту, как они для этого приготовлены. Поэтому желательно, чтобы Министр Народного Просвещения обратил внимание на необходимость придать преподаванию более практический характер» [2].

Другие члены Госсовета, напротив, считали, что программа С.-Петербургских высших женских курсов не может служить образцом для вновь создаваемых в Москве ВЖК. Наиболее жаркие споры разгорелись вокруг содержания образования на физико-математическом отделении. Высказывались мнения, что в программу физико-математического отделения должны быть включены и такие предметы, как ботаника, зоология и гистология, поскольку очевидно их практическое значение в повседневной жизни.

В ответ на изложенные сомнения Министр Народного Просвещения объяснил, что «высшие женские курсы не ставят своей непосредственной задачей удовлетворение потребности нашей средней школы в педагогическом персонале. Цель эту главным образом преследуют другие учебные заведения – так называемые педагогические курсы. При учреждении же высших женских курсов Правительство имело в виду преимущественно идти навстречу проявляющемуся в русском

обществе, среди лиц женского пола, стремлению к изучению наук общеобразовательного характера. Стремление это заслуживает всяческой поддержки, ибо развитие просвещения русской женщины не может не отразиться на возвышении умственного уровня общества и тем содействовать достижению общих культурных задач нашего отечества» [3].

В то же время было отмечено, что выпускницы С.-Петербургских высших женских курсов зарекомендовали себя с лучшей стороны в самых разных областях общественной жизни. Более 30% окончивших курсы проявили себя на педагогическом поприще, как учительницами, так и начальницами различных учебных заведений; другая часть успешно работает секретарями ассистентами в учебных и научных учреждениях, лабораториях и обсерваториях, «а на специалисток по химии существует большой спрос в различного рода фабриках» [4].

Но предложение включить естественнонаучные дисциплины в программу физико-математического отделения высших женских курсов в Москве не соответствует логике физико-математической модели образования, которая к этому времени уже была реализована на курсах в Петербурге и была согласована с программами физико-математических факультетов Российских Университетов.

I. Учредить, съ 1 Юля 1900 г., въ г. Москвѣ высшіе женскіе курсы на Высочайше утвержденныхъ, 23 Февраля 1889 г., главныхъ основаніяхъ для С.-Петербургскихъ высшихъ женскихъ курсовъ, предоставивъ Министру Народнаго Просвѣщенія утвердить собственною властью составленныя, согласно означеннымъ основаніямъ, временныя правила устройства и содержанія сихъ курсовъ.

II. На содержаніе директора и инспекціи учреждаемыхъ курсовъ (отд. I) ассигновать изъ государственнаго казначейства: въ 1900 г. *четыре тысячи триста рублей* и съ 1 Января 1901 г. по *восемь тысяч шестисотъ рублей* ежегодно.

III. Поручить Министру Народнаго Просвѣщенія войти въ соображеніе вопроса объ изданіи положенія о высшихъ женскихъ курсахъ и свои предположенія по сему предмету внести на законодательное утвержденіе по возможности въ непродолжительномъ времени.

Подписали:

*Н. Чихачевъ.*

*Князь М. Волконскій.*

*Николай Маготино.*

*М. Галкинъ-Враской.*

*П. Гудимъ-Левковичъ.*

*Князь А. Вяземскій.*

*Н. Боголюбовъ.*

*Ан. Пашенковъ.*

*П. Романовъ.*

*А. Стишинскій.*

Однако было отмечено, что «в недавнее время и на С.Петербургских женских курсах физико-математическое отделение подразделено на чисто математическое и химическое, причем на последнем читаются лекции и по некоторым, относящимся к изучению природы, наукам, а именно по ботанике и зоологии» [5].

В ходе дискуссии было выдвинуто предложение об организации на ВЖК сельскохозяйственного отделения, но в последующем это предложение поддержки не получило.

В заключение дебатов было принято решение о скорейшем утверждении законодательной властью открытия высших женских курсов в Москве. Вместе с тем было отмечено, что условием для открытия курсов в Москве должны являться Основания, разработанные в 1889 г. для учреждения женских курсов в Санкт-Петербурге. Госсовет отметил также, что успешный десятилетний опыт работы этих курсов устраняет ранее существовавшие препятствия для открытия высших женских курсов в Москве.

Результатом жарких дебатов на Заседании Госсовета 19 января 1900 г. явилась Резолюция, которую так долго ждал профессор Владимир Иванович Герье.

Резолюция об утверждении законодательной властью открытия высших женских курсов в Москве

## ЛИТЕРАТУРА:

1. РГИА, ф.1148, оп.12, д.141, л.336
2. РГИА, ф.1148, оп.12, д.141, л.336(об.)
3. РГИА, ф.1148, оп.12, д.141, л.337
4. РГИА, ф.1148, оп.12, д.141, л.337(об.)
5. РГИА, ф.1148, оп.12, д.141, л.337(об.)

## Владимиру Григорьевичу Слуцкому – 90 лет



3 июня 2012 года исполняется 90 лет Владимиру Григорьевичу Слуцкому, много лет работавшему преподавателем кафедры физвоспитания МИТХТ им. М.В. Ломоносова.

Сразу после окончания школы, в 1941 году, Владимир Слуцкий попал на фронт. После ранения и госпиталя учился на курсах младших лейтенантов Среднеазиатского военного округа. Затем был направлен командиром взвода в учебный пулемётный батальон 8-го отдельного стрелкового полка, где прослужил до декабря 1945 года. За участие в боевых действиях Слуцкий В.Г. награждён орденом «Отечественной войны» 2 степени.

Владимир Григорьевич окончил Государственный центральный институт физической культуры (ГЦИФК) и с 1957 г. вплоть до выхода на пенсию в 1982 г. работал старшим преподавателем по лыжному спорту на кафедре физвоспитания. Более всего он запомнился студентам как начальник летнего оздоровительного лагеря в деревне Красновидово и еще больше – как начальник зимнего спортивно-оздоровительного лагеря и тренер по лыжам сборной команды МИТХТ. Неоднократно был руководителем студентов на сельхозработках.

Бывшие студенты благодарят Владимира Григорьевича за его вклад в воспитание личностей, за приобщение студентов к музыке и поэзии, которые он любил и любит до сих пор. Желаем Владимиру Григорьевичу доброго здоровья и долгих лет жизни.

Завершаем поздравление словами из воспоминаний Владимира Григорьевича Слуцкого. *Всё проходит. Закончилось и моё время работы в МИТХТ в связи с достижением пенсионного возраста. Работа в МИТХТ является лучшим периодом в моей жизни, а работа с лыжной секцией – лучшее, что было в МИТХТ.*

Спасибо Вам, Владимир Григорьевич, за Ваш добросовестный труд по воспитанию молодёжи.

---

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](http://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.