

Федеральное агентство
по образованию**Вестник
МИТХТ****1/2011****февраль****Научно-технический
журнал**Издается с февраля 2006 г.
Выходит один раз
в два месяца*Учредитель*
МИТХТ им. М.В.Ломоносова**Главный редактор:**
проф. Тимофеев В.С.
Зам. главного редактора:
проф. Фролкова А.К.
проф. Фомичев В.В.**Редакционная коллегия:**
доц. Биглов Р.Р.
проф. Дробот Д.В.
проф. Корнюшко В.Ф.
акад. РАН Кузнецов Н.Т.
акад. РАН Мирошников А.И.
проф. Мирошников Ю.П.
чл.- корр. РАН Озерин А.Н.
проф. Серафимов Л.А.
проф. Сухорукова С.М.
проф. Тверской В.А.
акад. РАН Цивадзе А.Ю.
акад. РАМН Швеи В.И.
доц. Юловская В.Д.

ISSN 1819-1487

СОДЕРЖАНИЕ**СИНТЕЗ И ПЕРЕРАБОТКА ПОЛИМЕРОВ И КОМПОЗИТОВ НА ИХ ОСНОВЕ**

- Р.Р. Булатова, И.В. Бакеева.* Наноккомпозитные гели 3
- В.А. Козлов, Ю.Н. Филатов, Ю.А. Наумова.* Исследование процесса электроформования смесей фторполимеров и свойств получаемых материалов 22
- Н.Н. Комова, А.Д. Грусков, Г. Е. Заиков.* Анализ изменения релаксационных параметров в процессе их измерения 26
- Т.А. Контарева, В.Д. Юловская, Е.С. Оболонкова, И.Н. Насруллаев, О.А. Серенко.* Влияние температуры на механические свойства резинопластов на основе полиэтилена 33
- Т.Х. Тенчурун, А.К. Будыка, А.И. Гуляев, В.А. Рыкунов, Ю.Н. Филатов, А.Д. Шепелев.* Исследование процесса растяжения жидкой полимерной струи в электрическом поле из растворов полиакрилонитрила 37

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

- В.М. Раева, А.Ю. Себякин, А.Ю. Сазонова, А. К. Фролкова.* Выбор потенциальных разделяющих агентов для экстрактивной ректификации смеси циклогексан – бензол 43
- Ю.А. Таран, М.К. Захаров.* Энергосберегающие схемы в технологиях производства продуктов, гранулированных кристаллизацией капель расплавов 54
- К.Ю. Тархов, Л.А. Серафимов, А.М. Андреева.* Особенности влияния относительной летучести компонентов на расчет и структуру диаграмм фазового равновесия жидкость–пар многокомпонентных смесей 61
- А.Ю. Троянkin, А.А. Диденко, А.М. Каталевич, Н.В. Меньшуткина.* Экспериментальные и аналитические исследования тонкодисперсных порошков, полученных методом сублимационной сушки в условиях активной гидродинамики 74

ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

- А.В. Галанцев, Д.В. Дробот, Л.В. Яшина.* Термодинамическое описание фазовых равновесий в бинарных хлоридных системах 79
- А.М. Лебедев, А.И. Каменев, А.А. Иценко.* Инверсионно-вольтамперометрические измерения аналитических сигналов Cd(II) и Pb (II) на ртутно-графитовых электродах 82

ТРУДЫ ГУМАНИТАРНОГО ФАКУЛЬТЕТА МИТХТ

- А.А. Деревянченко, С.Ю. Иванов.* Исследование ценностных и жизненных принципов студентов-отличников (по материалам социологического опроса) 87
- С.Ю. Иванов, Д.В. Иванова, С.Н. Антонюк, Н.И. Прокопов.* Особенности профессиональной мобильности выпускников вуза на рынке труда в условиях инновационного образования 90
- Л.А. Иванова.* Некоторые лексико-грамматические особенности научно-технической прозы на примере текстов по химии 95
- Л.А. Иванова.* Средства индивидуализации референта в английском языке 98
- Е.Е. Ледников.* Знание и мнение: их роль в науке и коммуникации 101
- Е.Л. Лукомская.* К вопросу об употреблении неопределенного артикля перед именем собственным (на материале французского языка) 104
- Е.Л. Лукомская.* К вопросу об особенностях употребления определенного артикля перед именами собственными – экспансия (расширение) понятия имени собственного (на материале французского языка) 107

**ФЕСТИВАЛЬ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКОГО ТВОРЧЕСТВА МОЛОДЕЖИ
ЗАО, г. Москва – 2010**

- Тезисы докладов Фестиваля научно-технического творчества молодежи ЗАО, г. Москва – 2010 109

Review MITHT

1/2011

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
15.02.2011 г. Формат 60х90/8.
Бумага офсетная.
Гарнитура Times.
Печать офсетная.
Уч. изд. листов 4,4.
Заказ № 18.
Тираж 500 экз.

Отпечатано с оригинал-макета в
«ГЕЛИОПРИНТ»

119602, Москва, Ак. Анохина, 38, к. 1

CONTENTS

SYNTHESIS AND PROCESSING OF POLYMERIC COMPOSITES

- R.R. Bulatova, I.V. Bakeeva.* Nanocomposite gels 3
V.A. Kozlov, Y.N. Filatov, Y.A. Naumova. Investigation of electrospinning process of fluoropolymers and properties of electrospun microfibrinous materials 22
N.N. Komova, A.D. Gruskov, G.E. Zaikov. The analysis of relaxation parameters changing during their measurement 26
T.A. Kontareva, V.D. Yulovskaya, E.S. Obolonkova, I.N. Nasrullaev, O.A. Serenko. Effect of temperature on mechanical properties of composite based on polyethylene and rubber particles 33
T.H. Tenchurin, A.K. Budyka, A.I. Gulajev, V.A. Rykunov, A.D. Shepelev, Yu.N. Filatov. Investigation of stretching process of liquid jet being in electrostatic field from polyacrylonitrile solutions 37

THEORETICAL BASED OF CHEMICAL TECHNOLOGY

- V.M. Raeva, A.Y. Sebyakin, A.Y. Sazonova, A.K. Frolova.* The choice of possible entrainers for the extractive distillation of binary mixture benzene – cyclohexane 43
Y.A. Taran, M.K. Zakharov. Energy saving schemes in the technologies of manufacturing products granulated by crystallization of melts drops 54
K.Yu. Tarkhov, L.A. Serafimov, A.M. Andreeva. Peculiarities of the influence of relative volatility of components on the calculation and structure of multicomponent vapor-liquid equilibrium diagrams 61
A.Y. Troyankin, A.A. Didenko, A.M. Katalevich, N.V. Menshutina. Experimental and analytical research of fine powders produced by spray freeze drying with active hydrodynamics 74

CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF INORGANIC MATERIALS

- A.V. Galantsev, D.V. Drobot, L.V. Yanshina.* Thermodynamic description of phase equilibrium in systems $MCl_3-M'Cl_3$, ($M = Nb, Ta, Mo, W, Re$) and $MCl_3-M'Cl_3$, ($M = Ln$) 79
A.M. Lebedev, A.I. Kamenev, A.A. Ischenko. Stripping voltammetric measurements of Cd(II) and Pb(II) analytical signals at mercury-graphite electrode 82

WORKS OF HUMANITARIAN FACULTY MITHT

- A.A. Derevyanchenco, S.U. Ivanov.* The investigation of Moscow state academy of fine chemical technology excellent student's life principles (in accordance with the public opinion poll) 87
S.U. Ivanov, D.V. Ivanova, S.N. Antonyuk, N.I. Prokopov. Features of professional mobility of high school graduates on the labour market in the conditions of innovative education 90
L.A. Ivanova. On lexical and grammar features of chemical science prose 95
L.A. Ivanova. Means of the referent individualization in the English language 98
E. E. Lednikov. Knowledge and belief: their role in science and communication 101
E. L. Lukomskaya. The use of the indefinite article with proper nouns in the French language 104
E. L. Loukomskaya. Some features of the use of the definite article with proper nouns in French – expansion of the proper nouns notion 107

THE YOUNG PEOPLE SCIENTIFIC AND TECHNICAL FESTIVAL

- Abstracts of reports made in the young people scientific and technical festival of the western administrative district 109

НАНОКОМПОЗИТНЫЕ ГЕЛИ

Р.Р. Булатова, аспирант, *И.В. Бакеева, доцент

кафедра Химии и технологии наноразмерных и композиционных материалов

*кафедра Химии и технологии высокомолекулярных соединений им. С.С. Медведева

МИТХТ им. М. В. Ломоносова

e-mail: regina.bulatova@mail.ru

Целью работы является анализ нанокомпозитных гелей, состоящих из водорастворимых органических полимеров и неорганических наноструктур, сравнение способов их получения, образующихся связей, строения, а также установление взаимосвязи условий синтеза со структурой и свойствами.

The aim of our work is to analyze nanocomposite gels consisting of water-soluble organic polymers and inorganic nanostructures; to compare the synthesis methods, the formed bonds, the structure, as well as to establish the relationship between the synthesis conditions and the structure and properties.

Ключевые слова: нанокомпозиты, органо-неорганические гибридные системы, наночастицы, гидрогели.

Key words: nanocomposites, organic-inorganic hybrid systems, nanoparticles, hydrogels.

Введение

В течение последних десятилетий происходит бурное развитие области полимерного материаловедения, посвященное разработке методов синтеза и оптимизации условий получения композитных полимерных материалов, имеющих в своем составе наноразмерные структуры, а также изучению их свойств. В наносостоянии, вследствие существенного увеличения доли поверхностных атомов и роли поверхностных эффектов, такие фундаментальные свойства, как структура электронных уровней и переходов, электронное сродство, проводимость, температура фазовых переходов и другие, оказываются зависимыми от размера, формы и химического окружения наночастиц [1-7]. Внедрение неорганических наночастиц в органический полимер с учетом перечисленных особенностей способствует появлению у образующегося нанокомпозита (гибридного композита) новых свойств, например, флуоресцентных, оптических, каталитических [6, 8-11], свойств суперпарамагнетизма [12, 13]. Такие материалы уже используют в биотехнологии и медицине [12, 14], энергетике [14], строительстве [14, 15, 16], производстве упаковочных материалов [14, 17], микроэлектронике [18], оптике и оптоэлектронике [19, 20], катализе [10, 11, 21-24], сенсорных устройствах [21, 25] и других областях.

Еще одним важным современным направлением в химии высокомолекулярных соединений является создание «умных» полимерных материалов [26-28]. Они способны без какого-либо вмешательства со стороны человека выполнять определенные самоконтролируемые действия, реагируя на изменения внешних условий: температуры, pH, ионной силы раствора, воздействия света или электрического поля, добавления термодинамически плохого растворителя или присутствия соразтворенных веществ. Движущей силой изменений становится нарушение

баланса сил притяжения и отталкивания между звеньями цепей полимера, происходящее под действием выше перечисленных факторов [26, 29, 30]. Восприимчивые полимерные гели являются одними из таких материалов. Для получения чувствительных многофункциональных гелей в процессе их синтеза используют вещества определенного строения, т. е. имеющие в своем составе стимулочувствительные участки, группы, ионы. Это могут быть (со)мономеры [26, 29, 31, 32], амфифильные олигомеры (блочного или блочно-градиентного строения) [29, 31, 33], сшивающие агенты, содержащие различные функциональные группы [30, 34-38], а также неорганические наноструктуры [39, 40]. Восприимчивые гели чаще всего применяют в качестве носителей для контролируемого выделения (испускания) лекарства [29, 30, 41-43], катализаторов с регулируемой активностью [18, 20, 32, 34], «мягких» манипуляторов [44], мембран с регулируемой проницаемостью [45, 46].

В связи со сказанным выше, гели, содержащие в своей сетке органический полимер и неорганические наноразмерные включения (органо-неорганические гибридные гели или нанокомпозитные гели), могут быть отнесены к перспективным нанокомпозитным материалам.

Все многообразие способов получения нанокомпозитов можно свести к пяти основным направлениям:

- неорганические наночастицы и полимер синтезируют отдельно, затем наночастицы диспергируют в полимере (его растворе или расплаве);
- неорганические наночастицы и полимер синтезируют отдельно, после чего полимер прививают к неорганическому ядру;
- на неорганических наночастицах, полученных предварительно, проводят гетерофазную полимеризацию органического мономера;
- неорганические наночастицы синтезируют

руют в растворе полимера (синтез *in situ*);

- совмещают синтез неорганических наноструктур с полимеризацией органического мономера.

Нанокompозитные гели синтезируют аналогичными способами. Однако в зависимости от типа взаимодействий и связей, в результате которых происходит образование пространственной сетки геля, возникает необходимость либо в дополнительном использовании сшивающего агента, либо применении определенного температурного режима для выдерживания реакционной смеси, либо смене состава растворителя. Лишь в отдельных случаях наночастицы становятся узлами физической сетки геля. Подбор веществ предшественников, их концентраций и соотношений, с учетом сродства компонентов, осуществляют исходя из ожидаемых физико-химических характеристик и физико-механических свойств нанокompозитных гелей.

Получение нанокompозитных гелей в результате смешения предварительно полученных компонентов, на первый взгляд, наиболее очевидный и простой метод. Исходные реагенты, полимер и наночастицы, представляют собой стабильные соединения с определенными характеристиками, и их синтезируют с использованием стандартных методик, оборудования. Но достичь равномерного распределения наночастицы в полимере не всегда возможно из-за их ограниченной совместимости, что приводит к неоднородности (анизотропии) свойств нанокompозитного материала. Широкое распространение получил метод синтеза нанокompозитов *in situ*. Его достоинство заключается в гомогенном диспергировании полученных наночастиц в полимере, не допуская при этом разделения компонентов на две фазы, что возможно в предыдущем случае. Прививка полимера к поверхности или полимеризация мономера на поверхности наночастиц дает возможность получить высокостабильный нанокompозит, хотя выполнение синтезов требует применения тонких технологий на каждом этапе превращений.

Изучение опубликованных в научной литературе данных позволяет выделить несколько видов нанокompозитных гелей. К первому типу относят материалы с наноразмерным компонентом, равномерно распределенным по всему объему полимерной матрицы, которая его стабилизирует, сохраняя уникальные свойства, оставаясь высокоэластичным носителем. В качестве наноразмерных включений могут выступать как сферические наночастицы [35, 47, 48], наностержни [33, 38, 39, 43], так и наноразмерные полости [49, 50, 51]. Вторая большая группа включает в себя коллоидные растворы, содержащие частицы типа ядро/оболочка; чаще всего ядром является неорганическая по природе наночастица, а оболочкой – органический

полимерный гель [31, 38, 43, 49, 50-52]. К этому же типу можно отнести полые нанобъекты, имеющие внешнюю оболочку из полимерного геля и внутренний свободный объем, образованный в результате отжига или растворения ядра – неорганической наночастицы [49].

Упомянутыми неорганическими компонентами нанокompозитных гелей являются наночастицы благородных металлов: золота [33, 35, 43, 52, 53], серебра [36]; полупроводников: оксида кремния [54], алюминия [55], титана [56, 57], цинка [47] сульфид кадмия [58]; магнитные наночастицы: магнетит [31], магемит [59]. При получении металлических наночастиц (будь то благородные, магнитные, полупроводниковые металлы или керамика) не выявлено каких-либо предпочтительных методов, однако явно прослеживается преобладание химических перед физическими. Наночастицы получают разложением (термическим, фотохимическим и др.) органометаллического прекурсора или восстановлением солей металла в растворах или микроэмульсиях. Стандартной методикой синтеза наночастиц золота является восстановление золотохлористоводородной кислоты цитратом натрия [60-64]. Пропусканием сероводорода через раствор сульфата кадмия синтезируют частицы CdS [65], частицы магнетита получают соосаждением солей двух- и трехвалентного железа (чаще всего используют гидраты хлоридов или сульфатов) в щелочных условиях [66-71], наночастицы железа и кобальта образуются при взаимодействии соответствующей соли металла с боргидридом натрия [66, 72, 73]. Большинство из известных на сегодняшний день методик синтеза наноструктур проводят в инертной атмосфере с участием низкомолекулярных стабилизаторов для предотвращения окисления и агрегации частиц.

Наночастицы, инкорпорированные в органический полимерный гель

Процесс связывания в общую сетку геля цепей полимера с наночастицами в каждом случае индивидуальный и зависит от наличия функциональных групп в звеньях макромолекул полимера и особенностей поверхности наночастиц [74, 75].

Влияние различных факторов на нанокompозит, представляющий собой ПВС-покрытые магнитные наночастицы, и промежуточные продукты синтеза было изучено в работе [59] с применением пошагового метода. На первой стадии соосаждением солей получали стабильные наночастицы магнетита (диаметр 9 нм, pH=2), представляющие собой кристаллические структуры оксида железа [59]. На следующем этапе, магнитную суспензию прикапывали к раствору ПВС (14-61 кДа). В зависимости от массового соотношения ПВС/Fe³⁺ менялась

коллоидная стабильность, размер и распределение наночастиц по размеру. Увеличение концентрации полимера приводило к росту диаметра и расширению распределения частиц по размерам. Число остаточных ацетатных групп в цепях ПВС играло важную роль; чем меньше их количество, тем сильнее было водородное связывание макромолекул с поверхностью наночастиц и, следовательно, стабильнее наночастицы.

Появление физически сшитых гибридных гелей было отмечено при условии $\text{ПВС}/\text{Fe}^{3+} > 2$; макромолекулы ПВС, присутствующие в избытке, взаимодействовали с уже сформированным адсорбционным слоем полимера на поверхности наночастиц, главным образом, с образованием водородных связей между цепями (рис. 1).

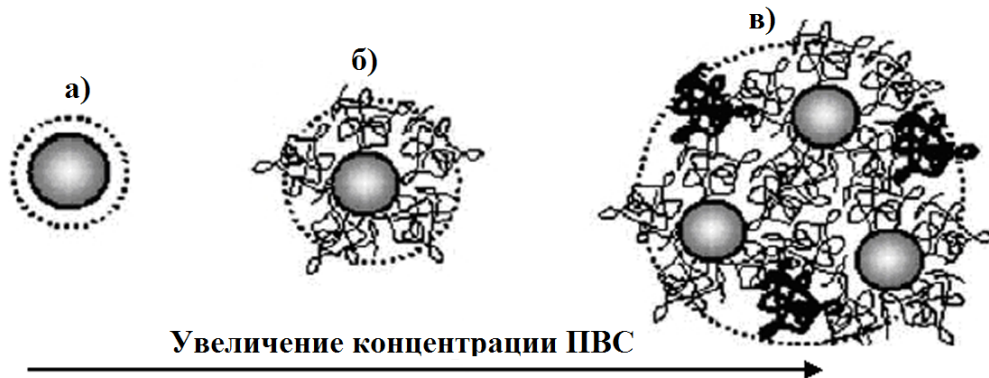


Рис. 1. Схема получения физически сшитого гибридного геля: а) магнитные наночастицы стабильные за счет сил электростатического отталкивания; б) частицы, стабилизированные цепями ПВС; в) образование геля; черными более жирными линиями показаны области, представляющие собой межмакромолекулярные сшивки цепей ПВС в результате образования водородных связей [59].

Химически сшитый гель, ПВС-частицы магнетита, образовывался после смешения коллоидного раствора наночастиц $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (10 нм) с этанольным раствором ПВС (22 кДа) и добавления сшивающего агента глутарового альдегида [37]. С целью получения высокодисперсных наночастиц в работе были использованы вещества, создающие стерические или электростатические факторы для их стабилизации. Благодаря малому размеру высокоактивных наночастиц и сильному взаимодействию макромолекул ПВС с дисперсионной средой, нанокомпозитный гель проявлял способность целиком реагировать на сильное магнитное поле.

Иной магниточувствительный нанокомпозит синтезировали при 60°C смешением наночастиц магнетита с ПВС (72 кДа), растворенным в диметилсульфоксиде, и действии ультразвука [76]. Получившуюся смесь пятикратно подвергали циклу замораживания/оттаивания (охлаждали до -20°C в течение 16 ч, нагревали до 25°C в течение 6 ч), что приводило к образованию физически сшитого гибридного геля. В работе были использованы наночастицы трех видов: большого (150–500 нм), среднего (40–60 нм), малого (5–10 нм) размеров. Лучшее стимулочувствительное поведение демонстрировали материалы с большими частицами, инкорпорированными в матрицу геля, вследствие высокого значения намагниченности и низкой коэрцитивной силы.

Механизм взаимодействия макромолекул ПВС с поверхностью включенных наночастиц в приведенных примерах идентичный: происходит связывание полярных ОН-групп, входящих в состав звеньев ПВС, с заряженной поверхностью наночастиц. Известно, что незаряженные

полимеры, такие как ПЭГ и ПВС, адсорбируются на поверхности оксидных наночастиц с образованием водородных связей между функциональными группами полимера и гидроксильной или протонированной поверхностью частиц [77].

Взаимодействие между карбонильными группами ПАК и наночастицами магнетита показано в работе [78]. Смешение предварительно полученных нано- Fe_3O_4 (10 нм) и ПАК (57 кДа) проводили в атмосфере инертного газа в растворе этанола. Полагали, поскольку одна макромолекулярная цепь ПАК может реагировать более чем с одной частицей, которая, в свою очередь, способна одновременно связаться с функциональными группами разных макромолекул, то создаются условия для образования сшитых структур, гибридных гелей (рис. 2).

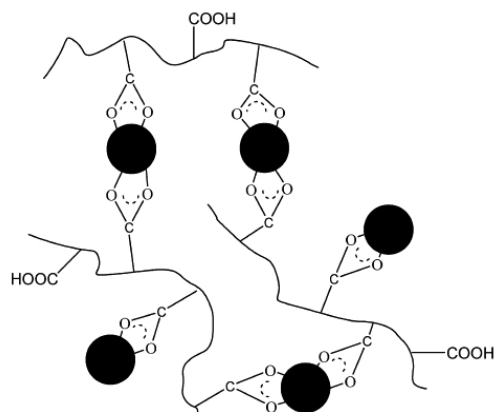


Рис. 2. Схема нанокомпозитного геля ПАК/ Fe_3O_4 [77].

Данные ИК-спектроскопии таких гелей показали наличие новых полос поглощения в областях 1582 и 1411 см^{-1} , что связано с антисимметричной и симметричной вибрацией связи $\text{R}-\text{COO}^-$ и свидетельствует о координационном взаимодействии карбонильной группы с поверхностью частицы оксида металла [78]. Появление новых полос в области 1600 и 1400 см^{-1} также было отмечено при исследовании нанокомпозитов ПАК/ M_xO_y (где $\text{M} = \text{Ca}, \text{Mg}, \text{Cu}, \text{Zn}$) в работе [79] и ПАК/ Al_2O_3 в работе [80].

Особенности структурообразования органических полимеров в растворах можно использовать для успешного формирования нанокомпозитных гелей. Например, молекулы коллагена в водных растворах при $\text{pH}=7.4$ и температуре 37°C способны выстраиваться в высокоупорядоченные структуры (происходит их самосборка), что и было применено авторами работы [81]. Магнитные наночастицы (10 нм) добавляли к раствору коллагена в определенных условиях ($\text{pH}=4$ и 37°C) в объемном соотношении $1:10$, соответственно, после чего для увеличения pH до требуемого значения вводили фосфатный буфер, а затем N -(3-диметиламинопропил)- N' -этилкарбодиимид и N -гидроксисульфосукцинимид натрия, которые образовывали сшивки за счет амидных связей между amino- и карбоксильными группами коллагеновых молекул, сохраняя первоначально образовавшиеся структуры. Включение магнитных наночастиц в коллагеновый гель приводило к увеличению их стабильности и отсутствию морфологических деформаций геля при воздействии переменного магнитного поля.

Смешивание предварительно полученных компонентов часто осложняется их агломерацией и нередко изменением поверхностного слоя наночастиц (например, окисление, галогенирование), что требует участия дополнительного стабилизатора. Поэтому в ряде случаев для получения гомогенных нанокомпозитов синтез наноструктур целесообразно проводить непосредственно в матрице полимера, что было реализовано в работе [35]. Предварительно сформированный гель, представляющий собой ПНИПАм сшитый N,N' -цистаминбисакриламидом (ЦБАм) и/или N,N' -метиленабисакриламидом (МБАм), опускали на 24 ч в раствор KAuCl_4 . После чего было отмечено значительное увеличение его массы и изменение цвета до бледно-розового, что указывало на образование наночастиц золота и было подтверждено появлением пика на УФ-спектрах в области 520 нм . Дисульфидные группы либо свободные тиолаты ЦБАм способны окисляться до сульфонов, восстанавливая Au^{3+} до Au^0 , поэтому золотосодержащий гибридный гель ПНИПАм с высоким содержанием ЦБАм и низким содержанием МБАм разительно отличался по свой-

вам от аналогичного геля, не содержащего наноструктуры. Показано, что оптические свойства, равновесное набухание и термочувствительность нанокомпозитных гелей сильно зависят не только от природы, концентрации и соотношения сшивающих агентов, но и от содержания наночастиц золота.

Два вида подобных гибридных систем состава ПВС/ Fe_3O_4 основанных на гелях: без обработки (гель I) и предварительно высушенном при комнатной температуре (гель II) были получены в работе [71]. Образование пленки геля (первая стадия) состояла в смешении водного раствора ПВС (133 кДа , $\text{pH}\approx 1$) и смеси хлоридов железа со сшивающим агентом – глутаровым альдегидом. Для формирования нанокомпозита полученные гели I и II, обрабатывали раствором щелочи NaOH (концентрацией от 5 до 10 моль/л), в результате чего цвет пленки изменялся от светло-коричневого до черного, что свидетельствовало об образовании нанофазы Fe_3O_4 ($3\text{--}80\text{ нм}$). Определяющим параметром стабилизации наночастиц в условиях высокого значения pH являлась микровязкость реакционной среды, которая была обусловлена присутствием в системе полимера. Усиление межмолекулярных взаимодействий, вызванное ростом концентрации полимера, обеспечивало уплотнение полимерной оболочки вокруг поверхности наночастиц. Увеличение микровязкости реакционной среды затрудняло диффузию наночастиц, в результате, как следствие, наблюдали рост агрегативной устойчивости мелкодисперсной фазы.

Цепи ПВС защищали образующиеся наночастицы $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ от окисления и агрегации в условиях гидротермального синтеза, способствуя получению изотропного нанокомпозита с узким распределением частиц по размеру [82]. По мнению авторов, макромолекулы ПВС координируют и удерживают в межцепном пространстве ионы железа, а впоследствии и растущие частицы, что эффективно их стабилизирует и регулирует размер. Концентрации ПВС и солей железа антибатно влияют на размер наночастиц; с ростом концентрации ПВС размер наноструктур уменьшается, а распределение частиц по размеру становится уже.

Приведенные примеры показывают, что равномерное распределение неорганической нанофазы по объему, занимаемому макромолекулами, происходит в результате возникновения устойчивой системы кооперативных связей между наночастицами и макромолекулами [26, 83]. Наличие в полимере функциональных групп (преимущество имеют макромолекулы, имеющие электронодонорные группы, а именно, гидроксильные, карбоксильные) или гетероатомов, способных к координации, способствует более целенаправленному и интен-

сивному процессу взаимодействия. Цепи полимера и наноразмерные полости, представляющие собой свободный объем между макромолекулами полимера, активно влияют на характеристики формирующихся наночастиц, контролируя рост, размер, химическое окружение неорганической фазы, и стабилизируют их.

В свою очередь, образующиеся зародыши, достигнув нанометрового размера, за счет высокой поверхностной энергии встраиваются в полимерную матрицу, что в отдельных системах приводит к самопроизвольному гелеобразованию. Например, прочные связи возникали между макромолекулами ПВС (86 и 300 кДа) и наночастицами золота (6-10 нм) в процессе синтеза последних в водных растворах ПВС (*in situ*) [84]. Основой формирования гибридных гелей послужили взаимодействия высокополярных гидроксильных групп звеньев ПВС с заряженной поверхностью наночастиц золота (результат сорбции по поверхности наночастиц отрицательно заряженных цитрат-ионов). Именно взаимодействия между макромолекулами ПВС и растущими наночастицами золота определяли размер и собственно число образующихся частиц неорганической нанофазы; кроме того, перечисленные параметры зависели от молекулярной массы ПВС [84].

Микрогели

Коллоидная система в виде дисперсии органо-неорганических наночастиц, имеющих структуру ядро-оболочка (далее по тексту микрогель), имеет максимальное содержание инкорпорированной нанофазы. Однако у таких частиц нередко отмечают появление поверхностных дефектов, т. к. во время синтеза трудно контролировать образование сфер правильной формы [31, 52].

Получение фото- и термочувствительного нанокомпозитного микрогеля с быстрым откликом в области физиологических температур было реализовано в работе [85]. Серии органических гелей были синтезированы свободнорадикальной осадительной сополимеризацией *N*-изопропилакриламида (НИПАм) с сомономером (*N*-изопропилметакриламидом (НИПМАм), малеиновой кислотой (МК), ундекановой кислотой, бутилметакрилатом) и сшивающим агентом МБАм; и гелей с взаимопроницаемой структурой состава поли(НИПАм-НИПМАм)/ПАК, отличающиеся соотношением гидрофильных/гидрофобных групп. Диаметр микрогелевых частиц, получившихся в результате сильного ионного взаимодействия между органическим гелем и нанопроволоками золота (соотношение 1:2 соответственно), колебался в среднем от 100 до 700 нм в зависимости от природы сомономера и соотношения органических компонентов. Показано, что при внедрении нанопроволок в органический микрогель

состава поли(НИПАм-МК) или поли(НИПАм-НИПМАм)/ПАК, полоса поглощения на абсорбционном спектре сдвигается на 20 нм по сравнению с «голыми нанопроволоками» (*bare nanorods*), что, по мнению авторов, говорит о незначительном изменении диэлектрической проницаемости среды окружающей наноструктуры и подтверждает взаимодействие полимерных молекул и нанопроволок. При этом абсорбционное поведение собственно нанопроволок оставалось неизменным.

При синтезе покрытых гелевой оболочкой наночастиц можно пойти дальше, а именно, растворить неорганическую основу, получив при этом полые наноструктуры [49]. За основу были взяты наночастицы золота. Выбор наночастиц золота, как объекта для исследований, был сделан авторами вследствие хорошо отработанного способа их синтеза и идентификации (УФ-видимой спектроскопией), а также легкостью дальнейшего растворения. Стабилизированные наночастицы золота (нано-Au) пропускали через мембрану (с диаметром пор 0.2 мкм) в атмосфере азота, отделяя однородные по форме и размеру. Затем их раствор при перемешивании добавляли к раствору ПНИПАм при температуре 25°C (рис. 3). Синтез гелевой оболочки проводили свободно-радикальной сополимеризацией (сшивающий агент МБАм) при температуре выше нижней критической температуры растворения (НКТР) ПНИПАм (при 70°C), чтобы абсорбированный на поверхности нано-Au слой полимерного геля коллапсировал, сохраняя гидрофобное неорганическое ядро. Наночастицы золота, ядро сформировавшегося нанокомпозита, легко растворяли при последующей обработке KCN. Макромолекулы сомономеров придавали многофункциональность нанокомпозиту, например, ПАК – pH чувствительность, а 4-акриламидофлуоресцеин – флуоресцирующую способность.

Термо- и/или pH-чувствительные микрогели, в которых малые частицы золота сферической формы (60 нм) покрыты биосовместимым гидрогелем поли(НИПАм-АК), были изучены в работе [52]. Предварительно полученные наночастицы Au, стабилизированные олеиновой кислотой, смешивали с растворами мономеров НИПАм и АК в массовом соотношении 94:6, соответственно, после чего проводили свободнорадикальную полимеризацию, инициированную персульфатом аммония (рис. 4). После охлаждения полученную смесь отфильтровывали через мембрану (с диаметром пор 1 мкм), центрифугировали и промывали, в результате чего получали покрытые гидрогелем частицы золота размером от 100 до 230 нм, неоднородные по форме. Использование ПАВ при полимеризации способствовало получению частиц с более тонкой и гладкой гелевой оболочкой, причем

гораздо легче образовывались частицы с тонкой оболочкой (толщина оболочки ≤ 50 нм), чем с толстой (толщина оболочки ≥ 60 нм). При уве-

личении температуры и снижении pH диаметр нанокомпозитных частиц уменьшался.

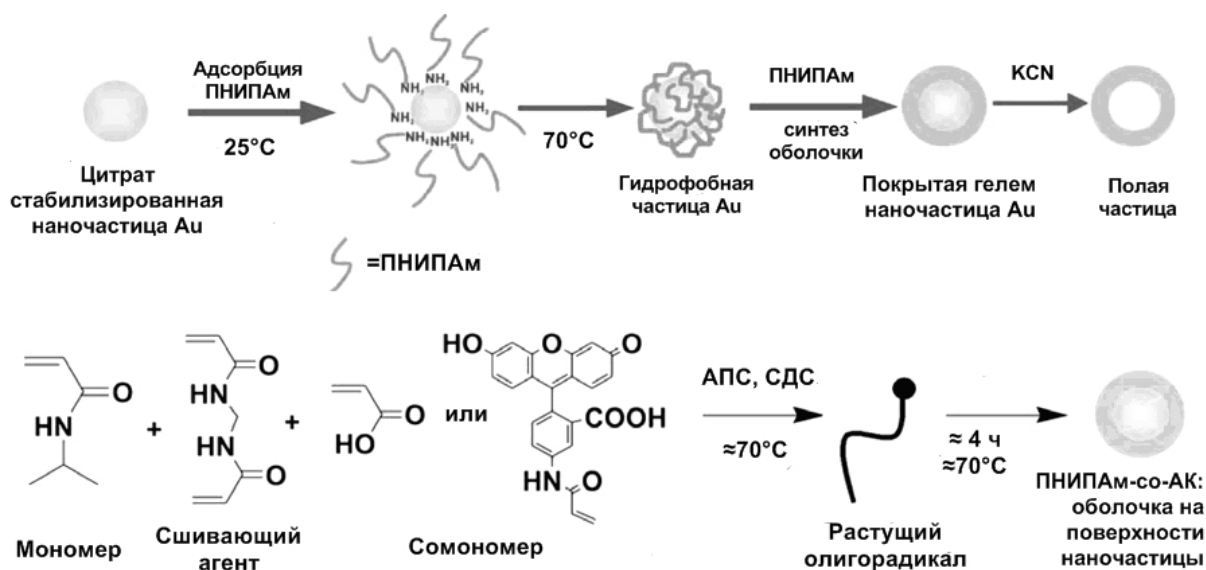


Рис. 3. Схема получения микрогелей структуры ядро/оболочка [49].

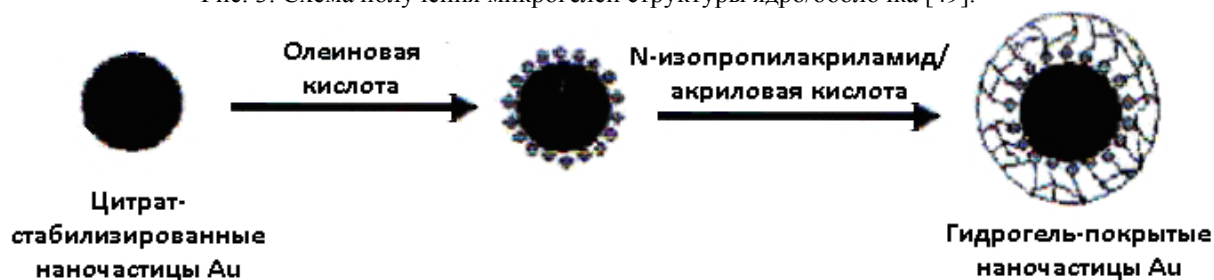


Рис. 4. Схема получения микрогеля: частицы золота покрытые биосовместимым гидрогелем поли(НИПАм-АК) [52].

pH-чувствительные нанокомпозиты разного упорядоченного строения рассмотрены в работе [86]. Первоначально получали наночастицы CdTe восстановлением теллура боргидридом натрия в атмосфере азота, стабилизируя цетилтриметиламмоний бромидом (ЦТАБ), а органический гель – свободнорадикальной полимеризацией с участием НИПАм, АК и сшивающего агента МБАм при иницировании полимеризации персульфатом калия. Инкорпорирование (при pH=6) неорганических наноструктур в органические микрогелевые частицы происходило в результате электростатического притяжения между положительно заряженной поверхностью нанокристалла и отрицательно заряженными поли(НИПАм-АК). Само-сборка нанокомпозитного микрогеля осуществлялась в условиях поддержания pH среды в присутствии тиогликолевой кислоты (ТГК) или гидроксида натрия (кислотной/щелочной, соответственно) (рис. 5). Нанокомпозиты структуры ядро/оболочка образовывали высокоупорядоченные материалы благодаря pH-чувствительности полимерной оболочки и диполь-дипольному взаимодействию нанокристаллов. В зависимости от pH среды получали как фрактальные ветвящиеся структуры (pH=3.73), так и пористые

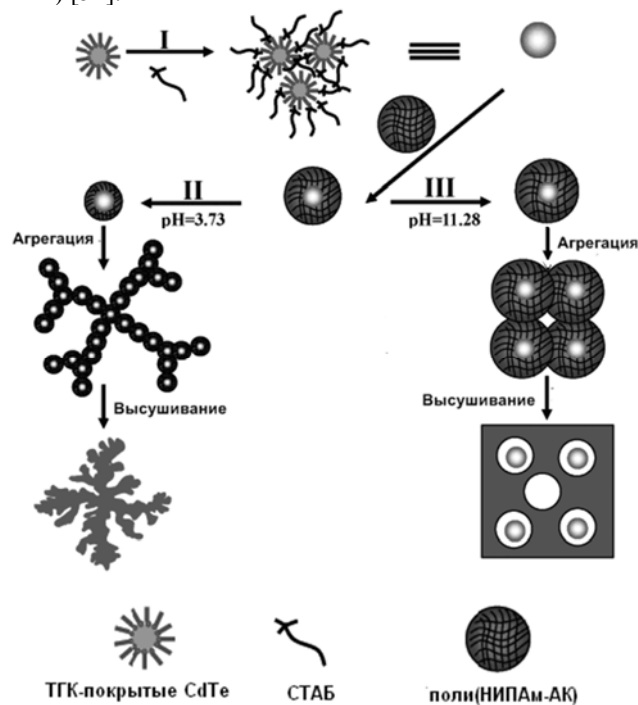


Рис. 5. Схематическое представление процесса самосборки микрогеля CdTe/поли(НИПАм-АК) [86].

пленки ($\text{pH}=11.28$), в которых наблюдали фазовое разделение между CdTe и поли(НИПАм-АК).

Существует ограничение по количеству наночастиц (синтезированных предварительно), которые внедряют в органические гелевые матрицы, из-за возможности образования агрегатов из наночастиц, что существенно влияет на свойства конечного композита. Целенаправленно получать высокоорганизованные структуры внутри полимерных микросфер позволяет темплатный синтез.

Синтез стабильных флуоресцентных нанокластеров серебра в полифункциональном органическом геле был проведен в работе [36]. Гель состава поли(НИПАм-АК-2-гидроксиэтилакрилат) (молярное соотношение мономеров 1:0.17:0.13, соответственно), сшитый МБам, получали осадительной полимеризацией. Наночастицы серебра были образованы в результате УФ-облучения полимерного геля с иммобилизованной солью AgNO_3 (220 нм при 25°C и $\text{pH}=3.92$, $[\text{Ag}^+]:[\text{COOH}]=1:1$), что проявлялось в изменении цвета геля. То же наблюдали при кратковременном фото или γ -излучении. Использование полимерного геля позволило контролировать не только нуклеацию и рост очень малых нанокластеров Ag , но и защитить эти наноструктуры от взаимодействия с гасителями люминесценции.

Было показано, что, в зависимости от состава нанокompозита, изменяется притяжение между Ag^+ и группами $-\text{COO}^-$ и возможна флуоресценция нанокластеров металла. Размер органического геля и степень ионизации АК влияют на интенсивность и длину волны фотогенерированной люминесценции, а электростатическое отталкивание между заряженными цепями гидрогеля обеспечивает коллоидную стабильность образующихся нанокластеров.

Типичные структуры ядро/оболочка образовывались, когда к полученным наночастицам магнетита (14 ± 1 нм), после их отмывки и обработки ультразвуком, добавляли раствор 2-гидроксиэтилметакрилата (ГЭМА) и сшивающий агент МБам, и инициировали полимеризацию УФ излучением (рис. 6) [87].

Образование гелевой оболочки на поверхности наночастиц есть результат сополимеризации виниловых групп исходных реагентов. Размер частиц магнитного микрогеля мог быть изменен в результате варьирования объема мономера или времени облучения. В работе показано, что каждая частица нанокompозитного материала содержит лишь одну частицу Fe_3O_4 , что указывает на течение полимеризации мономера непосредственно на поверхности частиц.

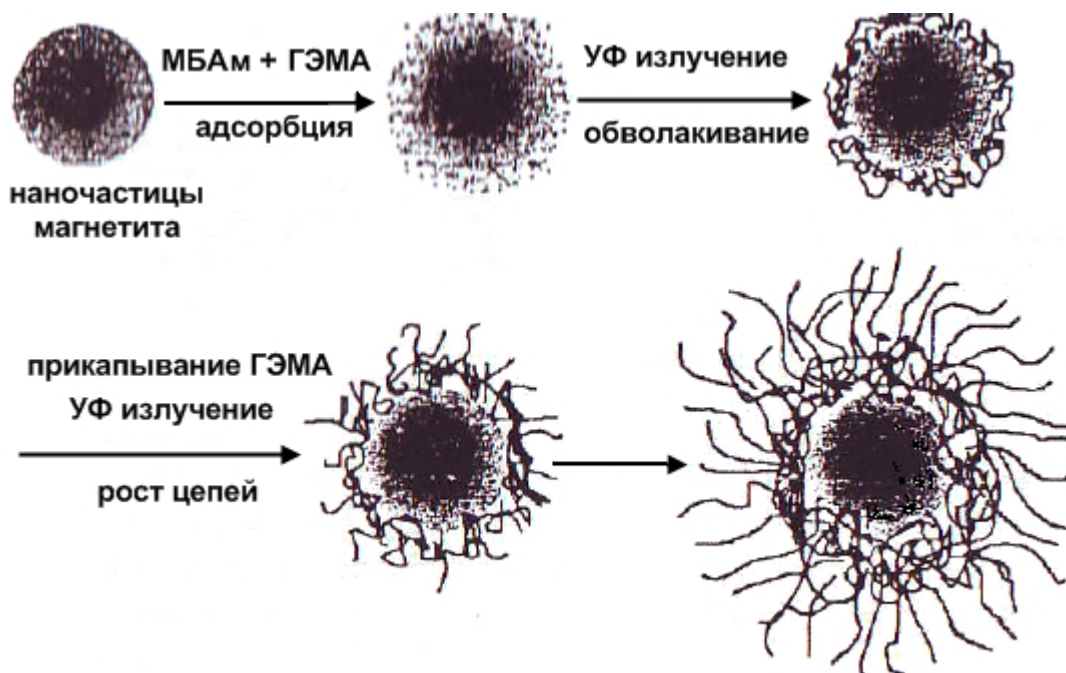


Рис. 6. Схематическое представление синтеза магнитного микрогеля [87].

Таким образом, целенаправленно комбинируя вещества предшественники, учитывая их химическую природу, варьируя концентрации компонентов, молекулярную массу полимера, соотношение полимера и солей металла, подбирая условия синтеза (температуру, pH , растворитель), можно синтезировать материал заданного состава и морфологии.

Особое внимание в процессе получения гибридного композита заслуживает природа межфазных взаимодействий, которая может определяться силами Ван-дер-Ваальса, водородными связями, гидрофильно-гидрофобными взаимодействиями, а также ковалентными или ионными связями. Возникающие разные по природе и силе взаимодействия и связи на молеку-

лярном и надмолекулярном уровнях между полимерными органическими макромолекулами и неорганическими наноструктурами будут определять комплекс свойств органо-неорганических гибридных гелей.

Свойства нанокомпозитных гелей и микрогелей

Оптические свойства

Характерную чувствительность на световое излучение определенных длин волн демонстрируют гибридные композиты с наночастицами благородных металлов, которые могут быть распределены как в матрице полимерного геля, так и закапсулированы внутри микрогелевых частиц. Другие внешние факторы, например, температура и pH, вызывающие изменение размеров гелей в результате процессов сжатия или (де)сорбции различных количеств растворителей, затрагивают поведение цепей органического полимера. Совокупный ответ нанокомпозита на внешние стимулы является наиболее быстрым и сильным.

Нанокомпозит, состоящий из геля ПНИПАм и стабилизированных ПЭГ наностержней золота способен претерпевать переход коллапс/набухание не только при изменении температуры (температуры фазового перехода – $T_{фп}$), на которую реагирует ПНИПАм ($T_{фп}=32^{\circ}\text{C}$), но и на действие ИК-излучения, что является проявлением свойств наностержней [33, 43]. Более быстрый отклик на световую волну, а не на изменение температуры, авторы связывают с отсутствием ряда ступеней в механизме сжатия гибридного геля. Наностержни золота поглощают в 3 раза больше световых волн, чем вода, иммобилизованная в геле без нанофазы, что приводит к моментальному образованию ямки в гибридном геле на месте действия облучения и последующему росту суженной области. Показано, что в случае, когда стимулом процесса является ИК-излучение, скорость изменения объема геля сильно зависит от концентрации внедренных наночастиц; мощность облучения менее значимо влияет на этот параметр.

Картину резкого изменения размера нанокомпозита наблюдали при действии на него лазером [43]. При нагреве до 30°C и облучении при $\lambda=810$ нм размер нанокомпозитных микрогелевых частиц поли(НИПАм-АК)/Au резко изменялся на $53\pm 1.4\%$ (рис. 7). Контрольный эксперимент был проведен для органических гелевых частиц не допированных наночастицами; их размер изменялся лишь на $10\pm 1.4\%$. Широкое варьирование размера нанокомпозитного материала авторы связывают с локальным нагреванием микрогелевых частиц, что приводит к переходу световой энергии наностержней Au в тепловую.

По абсорбционным спектрам гибридного композита, содержащего наночастицы благородных металлов, можно контролировать содержание компонентов, качественно определять структурные изменения материала. Данные абсорбционных спектров позволяют определить толщину органической оболочки микрогелей, имеющих в качестве ядра наночастицы Au или Ag. Для наночастиц золота характерным является наличие полосы плазмонного резонанса при 520-540 нм (в зависимости от размера наночастиц), с появлением гидрогелевой оболочки и ростом ее толщины интенсивность полосы ослабевает [52, 88, 89]. В случае варьирования концентрации сшивающего агента ЦБАм в ПНИПАм/Au гибридном геле на абсорбционном спектре фиксировали сдвиг в область более низких значений длин волн (т. е. происходило изменение содержания компонентов) [35]. Аналогичный сдвиг регистрировали и при фазовом переходе золотосодержащего гибридного геля (структурные изменения материала) [90]. Однако отмечено, что смещение полосы абсорбционного поглощения не наблюдается для ПНИПАм/Au гибридного геля, в котором частицы Au были получены *in situ*.

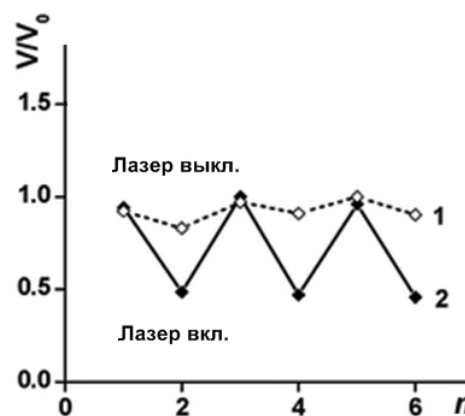


Рис. 7. Зависимость изменения объема органического (1) и нанокомпозитного (2) поли(НИПАм-АК) микрогелей от количества циклов (n) включения и выключения лазера [41].

На оптические свойства нанокомпозитных микрогелей поли(НИПАм-АК-ГЕА)/Ag влияют pH и температура окружающей среды. Интересна зависимость фотолюминесценции от длины волны при разных значениях кислотности на примере микрогеля поли(НИПАм-АК-ГЕА)/Ag [36]. Нанокомпозитные микрогели, синтезированные при низких значениях pH ($\text{pH}=3.92-4.41$), обладали слабой интенсивностью фотолюминесценции, так как в этих условиях АК не была целиком депротонирована ($\text{pK}_a=4.25$) и находилась в не набухом состоянии. При значениях pH, близких к нейтральным ($\text{pH}=5.04-8.34$), АК полностью ионизована, эмиссионный пик фотолюминесценции сдвигается в красную область. Если реакцию синтеза нанокомпозита

проводить в сильнощелочной среде ($\text{pH}=8.89$), то фотолюминесценция у образованного гибридного микрогеля отсутствовала из-за образования нефлюоресцирующего осадка AgOH .

Магнитные свойства

Уникальность магнитных наночастиц (металлический кобальт, никель, железо; оксиды никеля, железа, кобальта, марганца; ферриты металлов) заключается в проявлении у них суперпарамагнетизма, т. е. такие структуры характеризуются нулевой коэрцитивной силой и отсутствием намагниченности. Обусловлено это тем, что меньше определенного критического размера частиц (а для каждого материала он индивидуален) изменение намагниченности уже не связано с движением доменных стенок. Так как наноструктуры становятся однодоменными, то основное влияние на магнитные свойства материала оказывают только тепловые флуктуации (термическая активация). Поэтому при внедрении таких наночастиц в матрицу полимерного геля можно ожидать получение нанокompозитного материала, способного претерпевать структурные изменения при действии магнитного поля. Причем изменение формы и подвижность нанокompозитного материала будут обусловлены эластичным поведением цепей органического полимера, а стимулом для этого станет чувствительность наночастиц к воздействию магнитного поля.

Если сравнивать скорость отклика и степень изменения объема двух гелей, содержащего и не содержащего магнитные наночастицы, то при действии магнитного поля цикл коллапс/набухание для гибридного геля будет происходить гораздо быстрее, а диапазон варьирования пористости этого материала гораздо шире [76]. При действии магнитного поля наночастицы притягиваются друг к другу, что вызывает образование агломератов и, следовательно, сужение пор нанокompозита, а в дальнейшем, возможна и физическая деформация геля [81]. Чтобы максимально долго сохранять изначальные свойства полифункционального нанокompозита и ослабить напряжение при деформации полимерной матрицы, следует учитывать и контролировать продолжительность действия прикладываемого переменного магнитного поля [13, 76].

Магнитные характеристики (прежде всего H_c) зависят как от размера частиц магнитного компонента, так и от взаимодействий между наночастицами [71, 81]. О влиянии размерного эффекта на магнитные свойства химически сшитого геля $\text{PVC}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ судили по кривым намагничивания образцов с разным размером частиц, далеко отстоящих друг от друга и не образующих агрегатов (композиции с низким содержанием дисперсного компонента). Значение коэрцитивной силы при наличии агрегации первичных частиц может на порядок превышать

значение H_c для случая, когда агрегация либо отсутствует, либо ее степень незначительна: $90 \cdot 10^{-4}$ и $9 \cdot 10^{-4}$ Тл для композиций на основе геля I и II, соответственно [71] (обозначения гелей приведены выше по тексту в разделе «Наночастицы, инкорпорированные в органический полимерный гель»).

Идентичную зависимость магнитных характеристик от размера наночастиц наблюдали для физически сшитого гибридного геля $\text{PVC}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ [76]. Отсутствие петли гистерезиса и соответственно меньшее значение коэрцитивной силы остается характерным показателем однодоменных наночастиц, распределенных в матрице гидрогеля. Значение намагниченности насыщения было выше для частиц с большим размером (рис. 8).

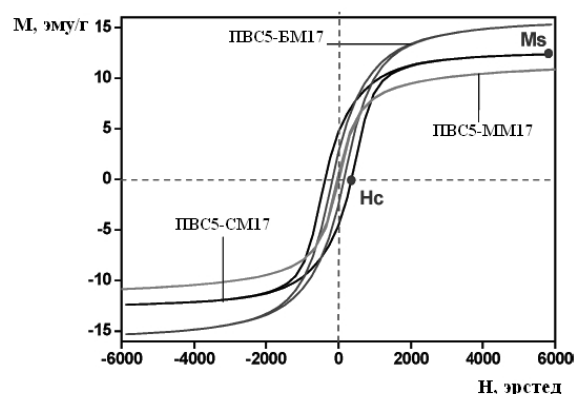


Рис. 8. Петля гистерезиса для гибридных гелей с инкорпорированными наночастицами магнетита разного размера. Большие магнитные частицы (БМ) имели размер 150–500 нм, средние (СМ) – 40–60 нм, маленькие (ММ) – 5–10 нм [76].

Реакция всего нанокompозита на действие приложенного магнитного поля зависит и от соотношения компонентов; с уменьшением плотности сшивки микрогель становится более чувствительным к действию магнитного поля [91].

При покрытии магнитных наночастиц оболочкой из гидрогеля, суперпарамагнитные свойства частиц сохраняются. Действительно, нанокompозитные микрогели также характеризуются отсутствием петли гистерезиса, то есть очень малыми значениями остаточной намагниченности и коэрцитивной силы, однако величина намагниченности насыщения такого коллоидного раствора значительно ниже, чем то же значение для «голых наночастиц» [87]. Например, у нанокompозитного микрогеля состава $\text{ПГЭМА}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ это может происходить либо вследствие немагнитной природы полимерной оболочки, либо по причине частичного окисления поверхности наночастиц магнетита в процессе полимеризации вплоть до образования следовых количеств магемита, чье значение намагниченности насыщения (76 эму/г) заметно меньше того же параметра для компактного магнетита (92 эму/г).

Процессы набухания и сорбция/десорбция

В определенных условиях окружающей среды скорость сорбции и величина равновесной степени набухания будут определяться химическим составом цепей полимера и частотой сетки геля. Для нанокомпозитных гелей число параметров для регулирования этих свойств возрастает. К ним могут быть отнесены концентрация и размер включенных наночастиц, появление дополнительных физических сшивок между цепями полимера и наночастицами, чувствительность гибридного материала к излучениям разной природы или магнитному полю.

Сорбционная способность нанокомпозитных гелей на примере систем ПВС/Ау изучена в работе [84]. Показано, что пленки нанокомпозитного геля с разным массовым содержанием неорганической нанофазы сорбируют больше паров воды (рис. 9), чем пленка, политая из раствора ПВС, что связано с изменением надмолекулярной упаковки макромолекулярных цепей ПВС с введением наноструктур. С ростом концентрации и размера наночастиц равновесная степень набухания гелей повышалась, поскольку большая часть воды сорбировалась именно в полостях вокруг узлов сетки – наночастиц золота, а объем полостей прямо пропорционален размеру частиц. При увеличении молекулярной массы ПВС, использованного для получения нанокомпозита, увеличивались не только величина равновесной степени набухания и проницаемость нанокомпозитных пленок, но и механическая прочность геля. Для серии нанокомпозитных гелей ПСВ_{НМ}/Ау равновесная степень набухания повышалась с ростом размера наночастиц золота, и эта тенденция присутствовала независимо от значения давления паров воды (P/P_s) [84].

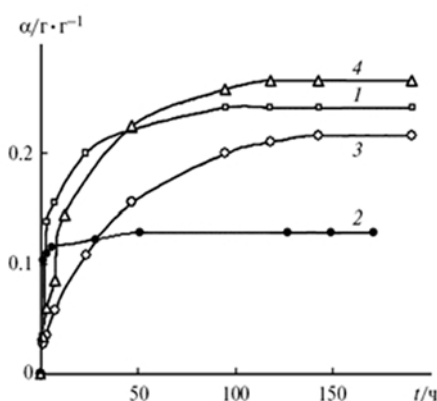


Рис. 9. Кинетические кривые сорбции паров воды при $P/P_s=0.42$ сухих пленок: ПВС_{НМ}/Ау_{станд} (1); ПВС_{НМ} (2); ПВС_{НМ}/Ау_{нед} (3); ПВС_{НМ}/Ау_{изб} (4) [84].

Исследования физико-химических свойств золотосодержащего ПНИПАм геля разного состава и морфологии были проведены в работе [35]. Было показано, что низкосшитые гибридные композиты набухают легче, а уменьшение содержания сшивающего агента способно

увеличить гибкость всего материала [31, 35]. Введение в систему наночастиц золота увеличивало равновесную степень набухания и приводило к росту $T_{фп}$ всего нанокомпозита. Основываясь на данных УФ-спектров было доказано, что при уменьшении содержания сшивающего агента размер частиц становился больше и, как следствие, увеличивалась их агрегация. Авторы связывают эти эффекты с окислением дисульфидных групп ЦБАм при образовании наночастиц золота.

Размер нанокомпозитного микрогеля поли(НИПАм-МК)/Ау в набухом состоянии был на 7 % меньше по сравнению с соответствующим полимерным гелем без наночастиц [85]. Различия в степени набухания связывают с более высоким значением ионной силы гибрида и появлением физических сшивок между цепями полимерной оболочки и поверхностью наностержней золота. Тот же эффект, но в меньшей степени, проявлялся при сополимеризации ПНИПАм с гидрофобными сомономерами. Размер набухшего нанокомпозитного микрогеля поли(НИПАм-НИПМАм)/ПАК/Ау при 40°C и pH=7 меньше по сравнению с соответствующими органическими гелевыми частицами поли(НИПАм-НИПМАм)/ПАК; в целом поведение нанокомпозитного микрогеля при изменении температуры идентично поведению геля поли(НИПАм-НИПМАм)/ПАК.

По механизму отсутствия/наличия электростатического отталкивания полимерных цепей происходит сжатие гибридного геля при увеличении температуры или набухание при охлаждении образца (рис. 10а) [52]. Введение 6 мас. % АК в золотосодержащий гибридный гель, по мнению авторов, должно было бы привести к увеличению значения $T_{фп}$ ПНИПАм с 32 до 34°C. Однако наблюдалось резкое снижение диаметра микрогелевых частиц в области 30–45°C (рис. 10 б), что служило явным доказательством коллапса нанокомпозитного материала именно в этом диапазоне значений температуры. Изменение происходило за счет сжатия макромолекул в полимерном геле.

Инкорпорирование неорганического компонента (стабилизированных ПЭГ нанопроволок Ау) в матрицу ПНИПАм геля практически не влияет на значение $T_{фп}$ [33]. Однако степень набухания нанокомпозита является очень чувствительной характеристикой от концентрации наночастиц: гидрогели с их меньшим содержанием (от 0 до 10 μM) проявляют не такое сильное и резкое сокращение, как композиты с более высоким содержанием нанопроволок золота (100 μM). Авторы отмечали, что механизмы процесса коллапса/набухания гелей и аналогичных им гибридных гелей резко отличаются. Коллапс для нанокомпозитов происходит при действии ИК-излучения: на месте воздействия образуется

ямка, и, после определенного индукционного периода, появляется суженная область, которая постепенно начинает расти по длине, и это характерно только для нанокомпозитов. Определены минимальные значения силы излучения и концентрации наночастиц, что свидетельствует о зависимости степени коллапса образца от фо-

тотермического преобразования света гибридным гелем. Воспроизведение формы и размера нанокомпозита при повторных циклах коллапс/набухание более десятка раз говорит о том, что агрегации частиц не происходит, а значит, полимерные цепи эффективно стабилизируют поверхность наностержней золота.

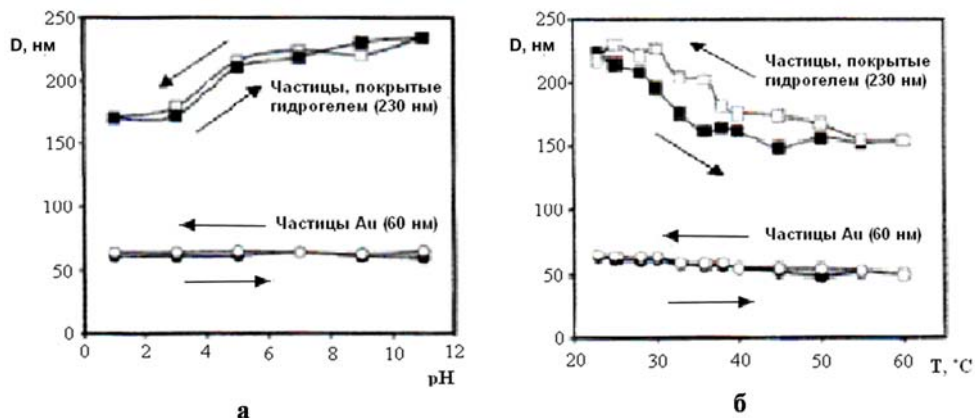


Рис. 10. Изменение гидродинамического диаметра непокрытых и покрытых гидрогелем частиц золота как функции от pH (а) и температуры (б) [52].

Чувствительным параметром к наличию наночастиц является испускающая способность (т. е. выброс вещества) гибридного геля на основе коллагена с внедренными магнитными частицами [81]. Скорость испускания введенного в такой нанокомпозит декстрана увеличивалась с ростом концентрации наночастиц в гибридном геле, но лишь до определенного значения, равного 1 мг/мл. Этот эффект может быть связан с изменением объема гибридного геля, т. к. при большем содержании магнитных частиц, происходило бы их агрегирование, что блокировало поры между цепями полимера, значительно уменьшая скорость испускания декстрана.

Структурно-механические свойства

Наночастицы, внедренные в гели, отличаются от микрочастиц тем, что не вносят в материал механических деформаций, т. е. сохраняют морфологию нативного органического геля [81]. Сильное межфазное взаимодействие между органической матрицей и неорганическими наночастицами приводит к увеличению прочностных показателей гибридных гелей.

Значимым параметром, влияющим на реологические свойства и физические характеристики гибридного геля состава ПАК/нано- Fe_3O_4 , являлась продолжительность действия прикладываемой силы [78]. Реологические измерения этанольной дисперсии ПАК/нано- Fe_3O_4 проводили, помещая исследуемый раствор в зазор между коаксиальными цилиндрами. Было установлено, что при действии силы от 5 ч и более высокоэластичные свойства исследуемой дисперсии резко увеличиваются, за счет чего наблюдается переход из состояния жидкости в гелеобразное состояние [78]. По мере увеличения времени эксперимента, росла и степень сшивки между цепями полимера и поверхностью наночастиц, приводя к возрастанию таких параметров, как динамический модуль упругости (G'), податливость (G''), комплексная вязкость (η^*) (рис. 11). Под сшивкой в данном случае авторы подразумевали координационное взаимодействие между карбонильными группами ПАК и поверхностью наночастиц магнетита, что было доказано ими не только увеличением механических показателей нанокомпозита, но и данными ИК-спектроскопии.

логические свойства и физические характеристики гибридного геля состава ПАК/нано- Fe_3O_4 , являлась продолжительность действия прикладываемой силы [78]. Реологические измерения этанольной дисперсии ПАК/нано- Fe_3O_4 проводили, помещая исследуемый раствор в зазор между коаксиальными цилиндрами. Было установлено, что при действии силы от 5 ч и более высокоэластичные свойства исследуемой дисперсии резко увеличиваются, за счет чего наблюдается переход из состояния жидкости в гелеобразное состояние [78]. По мере увеличения времени эксперимента, росла и степень сшивки между цепями полимера и поверхностью наночастиц, приводя к возрастанию таких параметров, как динамический модуль упругости (G'), податливость (G''), комплексная вязкость (η^*) (рис. 11). Под сшивкой в данном случае авторы подразумевали координационное взаимодействие между карбонильными группами ПАК и поверхностью наночастиц магнетита, что было доказано ими не только увеличением механических показателей нанокомпозита, но и данными ИК-спектроскопии.

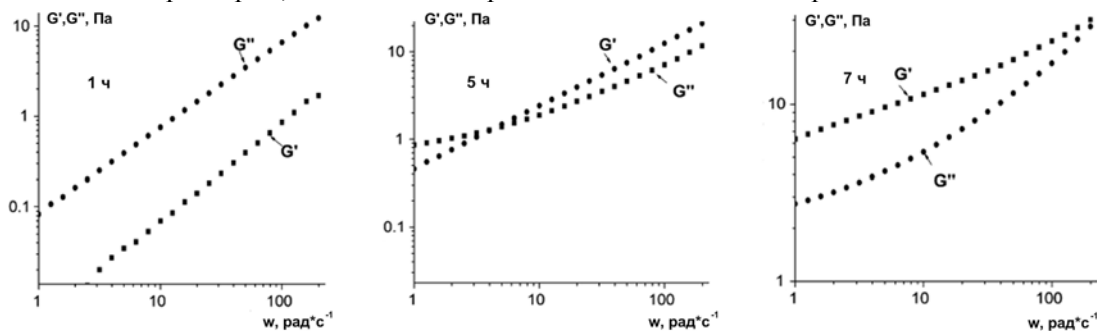


Рис. 11. Зависимость модулей G' и G'' от частоты приложения силы для этанольной дисперсии ПАК/нано- Fe_3O_4 при различных значениях времени действия силы и контролируемой деформации $\gamma_0 = 10\%$ [78].

Для изучения влияния неорганической составляющей нанокомпозита был проведен анализ механических характеристик гибридного геля, представляющего собой сшитый глутаровым альдегидом (2 мол. %) ПВС (феррогель ПВС), и геля ПВС (1 мол. % глутарового альдегида) без наночастиц [13]. На начальном участке зависимость напряжение-деформация для обоих образцов согласуется с законом Гука (рис. 12). При деформации от 5.4 до 8.1 % к образцам было приложено постоянное магнитное поле, наклон кривой растяжения гибридного геля уменьшился, что свидетельствует об изменении модуля упругости нанокомпозита под действием магнитного поля, тогда как наклон кривой ненаполненного геля ПВС оставался прежним.

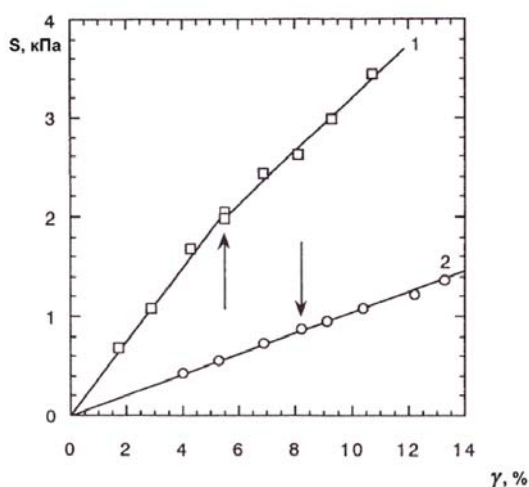


Рис. 12. Диаграмма напряжение-деформация феррогеля ПВС (1) и геля ПВС (2) [13].

Механические свойства нанокомпозитных материалов сильно зависят от содержания в них неорганических включений нанометрового размера [9, 52, 92]. Авторы, исследовавшие влияние различных сомономеров при сшивке *N*-1-(карбоксиэтил)-амид ундекановой кислоты с поверхностью наночастиц золота, определили оптимальную концентрацию неорганического компонента, при которой жесткость всего композита максимальна [92]. Если в качестве сомономера взять додекантиол, то значение предела текучести наногеля (430 Па) достигается при

2.17 мас. % наночастиц, что в несколько раз превышает то же значение для исходного полимера (160 Па); причем в гомологичном ряду алкантиолов с увеличением длины цепи сополимера жесткость композитов возрастает.

Стоит подчеркнуть, что, вне зависимости от природы внедренных частиц, механические свойства геля (жесткость, прочность) при инкорпорировании неорганической нанофазы до определенного значения концентрации резко возрастают [92].

Термочувствительные свойства

Для регулирования скорости и температурного интервала фазового перехода гибридных гелей нередко в процессе их синтеза используют сомомеры, которые одновременно с изменением $T_{фп}$ связывают по поверхностным группам наночастицы с цепями основного полимера.

Исследуя зависимость состав-свойства гибридного геля путем варьирования сшивающих агентов, а также способа введения наночастиц Au (синтезированных предварительно и полученных *in situ*), авторы доказали, что температура фазового перехода композита с высоким содержанием ЦБАм (3.5 мас. % по отношению к НИПАм) и наночастицами, полученными непосредственно в геле, увеличивается до области физиологических температур (т. е. 40°C, тогда как $T_{фп}$ нативного геля равняется 34°C); значение равновесного набухания такого гибридного материала в 3-20 раз превышает аналогичный показатель для геля ПНИПАм без наночастиц.

Гибридный микрогель поли(НИПАм-АК)/Au при снижении температуры обладает чуть меньшей способностью к набуханию по сравнению со своим нативным полимерным аналогом (рис. 13 а) [43]. По мнению авторов, различие проявляется вследствие увеличения ионной силы гибридной системы и за счет физической природы связывания полимерных цепей с поверхностью наностержней золота. Скорость набухания допированных нано-Au и недопированных микрогелевых частиц практически не различается (рис. 13 б).

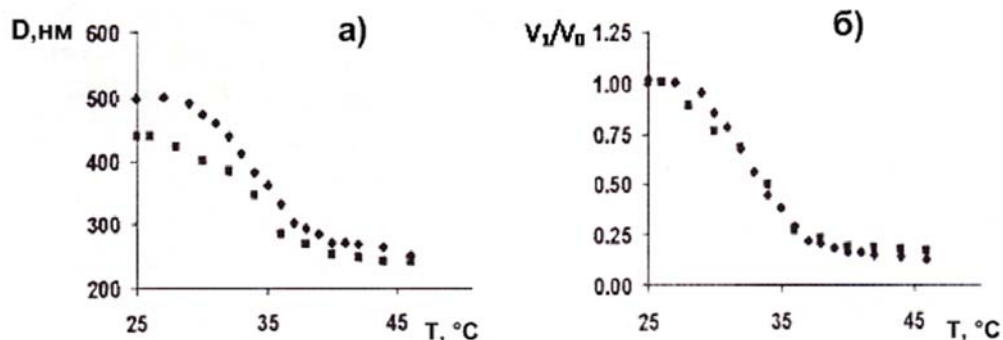


Рис. 13. Зависимость гидродинамического диаметра (а) и скорости набухания (б) от температуры для поли(НИПАм-АК) гелевых частиц (♦) и поли(НИПАм-АК)/Au микрогеля (■) при pH=4 [43].

Изучено влияние содержания сомономерного звена диметиламиноэтилметакрилата (ДМАЭМА) на скорость и резкость фазового перехода композита структуры типа ядро/оболочка поли(НИПАм-со-ДМАЭМА)/(Fe₃O₄/SiO₂) [31]. ДМАЭМА сшивает цепи ПНИПАм, увеличивая

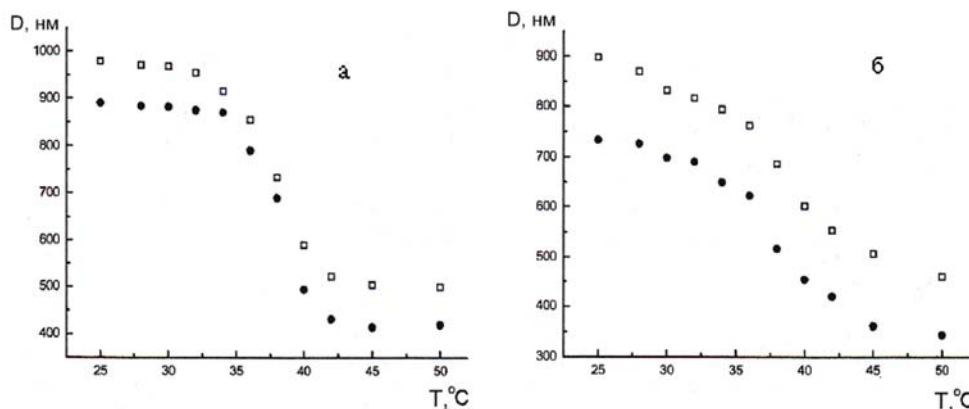


Рис. 14. Гидродинамический диаметр мультисенситивных микросфер как функция от температуры при pH=3 (квадратики) и pH=9 (кружочки): а) образец 4 мас. % ДМАЭМА/(Fe₃O₄/SiO₂); б) образец 8 мас. % ДМАЭМА/(Fe₃O₄/SiO₂) [31].

Обобщая, можно утверждать, что свойства нанокомпозитных гелей зависят и могут быть регулированы многими факторами: химической природой, концентрацией и соотношением компонентов; способом и условиями проведения реакции инкорпорирования неорганической нанофазы в матрицу полимерного геля; молекулярной массой полимера и составом сополимера; размером и формой наноструктур; типом связей, лежащих в основе образования сетки геля и плотностью сшивок.

Применение

Значительное количество исследований нанокомпозитных гелей ориентировано на создание новых материалов-носителей целенаправленной транспортировки и пролонгированного выделения лекарственного средства. Основные требования предъявляемые к ним отражают следующие положения [85]:

- биоинертность;
- стабильность в физиологических условиях (интервал температур 36-41°C, pH=7.4 в буферном растворе) на протяжении определенного времени и при циклическом нагревании и охлаждении;
- наличие перехода коллапс/набухание в физиологических условиях, что имитирует процесс блокировки/выделения лекарственного пре-

разброс по молекулярной массе. Следствием того, что полимерные цепи с разной длиной обладают отличными физико-химическими характеристиками, они демонстрируют фазовый переход при разных температурах, т.е. область фазового перехода становится более размытой (рис. 14).

парата;

- степень набухания геля должна быть достаточной для последующего эффективного пролонгированного выделения лекарства во внешнюю среду;
- наличие функциональных групп у молекул полимера для связывания с поверхностью наночастиц;
- наночастицы должны удерживаться и сохранять стабильность в гелевой матрице, которая претерпевает неоднократный переход коллапс/набухание в физиологических условиях.

Гибридный гель состава ПВС/Fe₃O₄, обладающий высокой эластичностью, способен многократно претерпевать переход из сколлапсированного состояния в набухшее [76]. Интересен механизм испускания лекарства из полости такого нанокомпозитного материала. При включении магнитного поля магнитные моменты частиц выстраиваются по направлению поля, за счет сил притяжения расстояние между наночастицами магнетита начинает уменьшаться, побуждая наночастицы агрегировать. Как результат, происходит резкое сужение пористости феррогеля ПВС/Fe₃O₄, при этом его степень набухания падает от 3.81 до 3.33 раз (рис. 15). Такое положение характеризуется как «закрытая конфигурация».



Рис. 15. Схема реагирования участка нанокомпозитного материала при включении магнитного поля, т. е. появление «закрытой» конфигурации вследствие агрегации наночастиц Fe₃O₄ [76].

При снятии магнитного поля влияние частиц друг на друга ослабевает, гибридный гель вновь набухает (степень набухания увеличивается от 3.33 до 3.72), что способствует испусканию лекарства (рис. 16). Важным параметром при работе такого материала является промежуток времени между включенным/выключенным состоянием магнитного поля, так как в состоянии закрытой конфигурации наночастицы могут агломерировать, значительно уменьшая размер пор и кривизну каналов пор, по которым в дальнейшем диффузия лекарства будет затруднена.

Идентичную рассмотренному примеру работу гибридного геля, полимерную матрицу которого составляет желатин, наблюдали в [91],

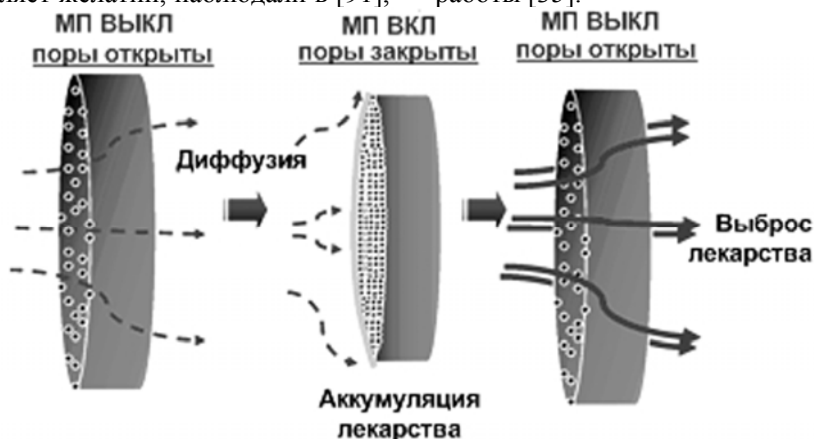


Рис. 16. Механизм испускания лекарства магниточувствительным гелем под действием магнитного поля (МП) [76].

Однако если присутствуют инкорпорированные идентичные микрочастицы, то при подаче переменного магнитного поля они начинают физически деформировать матрицу полимера, зачастую образуя механические повреждения на волокнах геля, что само по себе уже отрицает возможность обратно вернуться к материалу с исходными характеристиками и морфологией. Поэтому лишь наночастицы уместны для внедрения в гель, а их содержание в гибридном материале должно быть четко необходимым. Оптимальная концентрация магнитных частиц, как было найдено авторами [91], составляет 1 мг/мл, превышение этого значения за счет агрегации приводит к закупориванию пор, через которые поступает лекарство.

Гибридные гели с внедренными наночастицами благородных металлов находят применение в качестве антисептических пленок для ран и ожогов, биомедицинских мембран [84]. Переход коллапс/набухание гибридных гелей инициируется фототермически, если в них присутствуют инкапсулированные наночастицы золота [85]. Облучая образцы геля поли(НИПАм-МК) и нанокомпозита состава поли(НИПАм-МК)/нано-Au в течение минуты светом с $\lambda=809$ нм в фосфатном буферном растворе, поддерживающем значение pH=7.4, выявили, что при действии лазера нанокомпозитный гель претерпевает

т. е. постепенное ухудшение набухающей способности материала. Полагали, что магнитные наночастицы, расположенные в сшитом коллагеновом геле, под действием осциллирующего магнитного поля начинают двигаться, тем самым раздвигая волокна полимера, за счет чего и происходил выброс лекарства; причем рассматриваемый процесс являлся обратимым [81]. При включенном магнитном поле с течением времени имеет место факт постепенной агрегации наночастиц, что приводит к закупориванию пор и, как следствие, «слипанию» полимерных цепей. Предположения о возможности агрегации наночастиц в сколлапсированном состоянии придерживаются и авторы работы [35].

более резкие изменения, чем гель в отсутствие наноструктур (рис. 17).

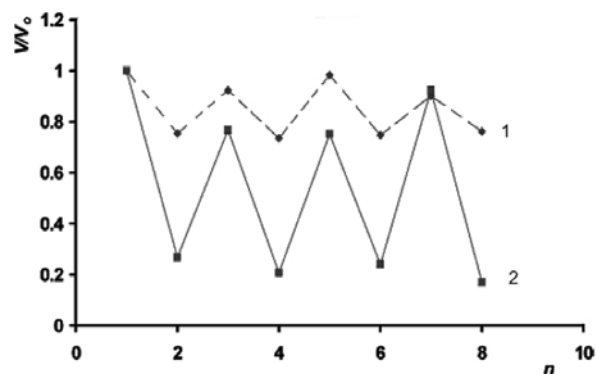


Рис. 17. Изменение степени набухания (V/V_0), как функция количества циклов включения/выключения лазера для микрогеля состава поли(НИПАм-МК) при отсутствии (1) и наличии (2) инкорпорированных наночастиц золота. V_0 и V – объем в исходном состоянии (при 25°C) и при облучении, соответственно [85].

Отмечено, что диаметр нанокомпозитных частиц микрогеля на 7 % меньше размера соответствующих частиц геля, что может быть вызвано более высокой ионной силой гибридных систем и физической природой взаимодействия органической и неорганической фаз.

Мягкие манипуляторы на основе гелей,

позволяющие в перспективе создать робота, чьи движения напоминали бы человеческие – и это одна из быстро развивающихся областей применения полимерных сеток. В ходе исследований с инкорпорированными магнитными наночастицами были созданы искусственные мускулы. Для создания искусственных мускулов, обладающих свойством суперпарамагнетизма, используют однодоменные магнитные частицы, размер которых обычно составляет 10 нм, их содержание в нанокompозите, как правило, не превышает 5 мас. %. Китайскими учеными было предложено сделать манипуляторы на основе геля ПВС с наночастицами магнетита (~7 нм) [93, 94]. Наиболее часто в литературе встречается описание магнитных гелей состава ПВС/ γ - Fe_2O_3 [95]; ПВС/ Fe_3O_4 [96]. Эти материалы способны совершать многообразные движения, которые тонко контролируются магнитным полем, подаваемым с компьютера. Ответ такого геля на внешнее магнитное поле составляет десятки доли секунды.

Нанонаполнитель в магнитосодержащих нанокompозитных гелях гасит удары пуль, осколков и даже ударную волну от близкого взрыва [97]. В настоящее время активно разрабатывают одежду для солдат, которая бы не только защищала от пуль, но и помогала при переносе оружия и боеприпасов, а также сама очищалась от ядовитых загрязнений. Есть прототипы: насыщенный наночастицами железа гель превращается в броню при включении магнитного поля, а затем опять возвращается в первоначальное состояние при его выключении [98].



Рис. 18. Использование нанокompозитов в качестве упаковки для пищевых продуктов.

В последнее время появляется все больше публикаций, посвященных новшествам при создании упаковочных материалов для пищевых продуктов. [99-102]. На основе рассматриваемых гибридных систем разрабатывают упаковки (рис. 18), предотвращающие проникновение вредных газов и способствующие сохранению продуктов в определенном интервале температур, и способные дополнительно информировать потребителя о сроке годности про-

дукта и его составе [103].

Например, наночастицы оксида цинка препятствуют проникновению УФ лучей в упаковку, обладают еще и антимикробным воздействием. В качестве детектора (сенсора) проникновения кислорода в упаковку можно использовать густосшитый гибридный гель, в составе которого находятся наночастицы магнетита: по уровню окисления стенки упаковки будут менять цвет от черного (магнетит) до коричневого (окисленная форма магнетита – магемит) [101].

В полимерные гели, содержащие нанопоры, ученые намерены вносить вкусовые добавки и красители, чтобы потребитель сам мог регулировать концентрации и содержание ингредиентов согласно своим вкусовым пристрастиям. Предполагается, что на поверхности такого контейнера, будет располагаться ряд кнопок, порядка 20, при нажатии которых простая вода будет приобретать определенный вкус, цвет, аромат.

Химиком Пьеро Бальони (Piero Baglioni) из Университета Флоренции был создан очищающий гель (рис. 19), который абсолютно безопасен для произведений искусства, будь то фреска, картина, написанная маслом или мраморная статуя [97]. Для создания такой полимерной губки (размер пор ≈ 30 нм) были использованы ПЭГ и малеиновый ангидрид, сшитые акриламидом и МБам, пропитанные наночастицами кобальта и оксида железа, CoFe_2O_4 (8 нм). Поры в этой губке заполнены специальными микроэмульсиями, которые очищают произведение искусства, а удаление губки с поверхности мрамора возможно при помощи обычных магнитов.

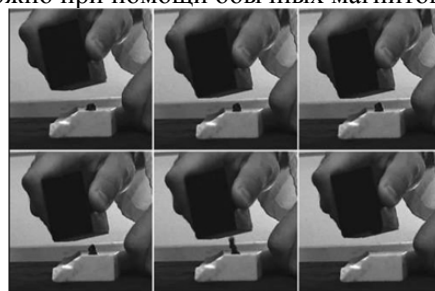


Рис. 19. Изображения, иллюстрирующие последовательность удаления магнитного нанокompозитного геля, современной очищающей губки, с поверхности мрамора [97].

Заключение

Несомненно, объединение органического полимера, в частности стимулочувствительного, и неорганической наноразмерной фазы в единый материал, нанокompозитный гель, предопределяет его исключительные свойства и увеличивает функциональность, благодаря способности к отклику на ряд определенных внешних воздействий. Несмотря на огромное количество научных публикаций, посвященных рассмотренным объектам, остается еще много вопросов по

выявлению механизма образования гибридных систем, природы взаимодействия компонентов; поиска универсального метода синтеза нанокомполитов с определенной структурой и заданными параметрами свойств.

Взаимосвязь структура-свойства на примере таких гибридных гелей особенно четко выражена. Например, оптические свойства наночастиц лучше проявляются в нанокомполитной микрогелевой оболочке (структура ядро/оболочка), чем в макрообъекте – геле с включенными частицами. К достоинствам последних можно

отнести способность образовывать тонкие пленки или объемный материал требуемой формы, а если проводить синтез, например, при действии магнитного поля, то можно получать высокоорганизованный (высокоструктурированный) материал.

В целом, нанокомполитные гели являются не только интересными и перспективными объектами для исследований, но и вторгшимися в различные области практического использования, расширив возможности традиционных предметов.

Список сокращений

ПВС – поливиниловый спирт; ПЭГ – полиэтиленгликоль; ПАК – полиакриловая кислота; ПНИПАм – поли-*N*-изопропилакриламид; ПГЭМА – поли-2-гидроксиэтилметакрилат; АК – акриловая кислота; МК – малеиновая кислота; НИПАм – *N*-изопропилакриламид; НИПМАм – *N*-изопропилметакриламид; МБАм – *N,N'*-метиленисакриламид; ЦБАм – *N,N'*-цистаминбисакриламид; ГЭА – 2-гидроксиэтилакрилат; ГЭМА – 2-гидроксиэтилметакрилат; ДМАЭМА – диметиламиноэтилметакрилат; ЦТАБ – цетилтриметиламмоний бромид; ТГК – тиогликолевая кислота; ИК-спектроскопия – инфракрасная спектроскопия; УФ-спектры – ультрафиолетовые спектры; ПАВ – поверхностно-активное вещество; НКТР – нижняя критическая температура растворения; $T_{\text{фп}}$ – температура фазового перехода.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Seregina M.V., Bronstein L.M., Platonova O.A., Chernyshov D.M., Valetsky P.M., Hartmann J., Wenz E., Antonietti M. Preparation of noble-metal colloids in block copolymer micelles and their catalytic properties in hydrogenation // *Chem. Mater.* 1997. V. 9. № 4. P. 923–931.
2. Sulman E., Bodrova Y., Matveeva V., Semagina N., Cervený L., Kurtc V., Bronstein L., Platonova O., Valetsky P. Hydrogenation of dehydrolinalool with novel catalyst derived from Pd colloids stabilized in micelle cores of polystyrene-poly-4-vinyl-pyridine block copolymers // *Appl. Catal. A*. 1999. V. 176. № 1. P. 75–81.
3. Yu W., Liu M., Liu H., Zheng J. Preparation of polymer-stabilized noble metal colloids // *J. Colloid Interface Sci.* 1999. V. 210. № 1. P. 218–221.
4. Ролдугин В.И. Квантоворазмерные металлические коллоидные системы // *Успехи химии*. 2000. Т. 10. № 69. С. 899–923.
5. Помогайло А.Д. Металлополимерные нанокомполиты с контролируемой молекулярной архитектурой // *Рос. хим. журн. (Журн. Рос. хим. о-ва им. Д.И. Менделеева)*. 2002. Т. XLVI. № 5. С. 64–73.
6. Чвалун С.Н. Наноструктурированные полимерные гибридные материалы // М.: НИФХИ. Труды VII сессии «Проблемы и достижения физико-химической и инженерной науки в области наноматериалов». 2002. Т. 2. С. 158–184.
7. Озерин А.Н. Наноструктуры в полимерах: получение, структура, свойства // М.: НИФХИ. Труды VII сессии «Проблемы и достижения физико-химической и инженерной науки в области наноматериалов». 2002. Т. 1. С. 185–204.
8. Burda C., Chen X., Narayanan R., El-Sayed M.A. Chemistry and properties of nanocrystals of different shapes // *Chem. Rev.* 2005. V. 105. № 4. P. 1025–1102.
9. Wang X., Mitchell D.R.G., Prince K., Atanacio A.J. Gold nanoparticle incorporation into porous titania networks using an agarose gel templating technique for photocatalytic applications // *Chem. Mater.* 2008. V. 20. № 12. P. 3917–3926.
10. Guo L., Huang Q.J., Li X.J., Yang S. PVP-coated iron nanocrystals: Anhydrous synthesis, characterization, and electrocatalysis for two species // *Langmuir*. 2006. V. 22. № 18. P. 7867–7872.
11. Иванчев С.С., Озерин А.Н. Наноструктуры в полимерных системах // *Высокомолекулярн. соединения. Сер. Б*. 2006. Т. 48. № 8. С. 1531–1544.
12. Yu-Shen L., Haynes C.L. Synthesis and characterization of biocompatible and size-tunable multifunctional porous silica nanoparticles // *Chem. Mater.* 2009. V. 21. № 17. P. 3979–3986.
13. Mitsumata T., Ikeda K., Gong J.P., Osada Y. Magnetism and compressive modulus of magnetic fluid containing gels // *Appl. Phys.* 1999. V. 85. № 12. P. 8451–8455.
14. Наука в Иране. Научный электронный журнал. 2009. Т. 1. 21 с. URL: <http://srir.ru/words/Nano.pdf>
15. Mehta V., Kanze B., Srinivasan K., Kerkar A. V. Asphalt nanocomposite-based roofing products: pat. PCT/US2007/007012 US. 11/385,597; fill. 21.03.2006; publ. 27.09.2007, WO/2007/109314.
16. Kutschera M., Breiner T., Wiese H., Leidl M., Bräu M. Nano-modification of building materials for sustainable construction // *Nanotechnology in Construction*. 2009. V. 3. P. 275–280.
17. Asadi G., Mousavi M. Application of nanotechnology in food packaging // *Abstracts of the 13th World Congress of Food Science & Technology «IUFOST-2006»*. – Nantes, France, 2006. P. 799–800.

18. Park T.G., Hoffman A.S. Thermal cycling effects on the bioreactor performances of immobilized β -galactosidase in temperature-sensitive hydrogel beads // *Enzyme Microb. Tech.* 1993. V. 15. P. 476–482.
19. Kokufuta E., Zhang Y.-Q., Tanaka T. Saccharide-sensitive phase transition of a lectin-loaded gel // *Nature*. 1991. V. 35. № 6324. P. 302–304.
20. Hoffman A.S., DeRossi D., Kajiwaru K., Osada Y., Yamauchi A. *Polymer gels: Fundamentals and biomedical applications*. – New York: Plenum Press, 1991. P. 289–297.
21. Помогайло А.Д. Гибридные полимер-неорганические нанокомпозиты // *Успехи химии*. 2000. Т. 69. № 1. С. 60–89.
22. Mayer A.B., Mark J.E., Morris R.E. Palladium and platinum nanocatalysts protected by amphiphilic block copolymers // *Polym. J.* 1998. V. 30. № 3. P. 197–205.
23. Li Y., El-Sayed M.A. The effect of stabilizers on the catalytic activity and stability of Pd colloidal nanoparticles in the Suzuki reactions in aqueous solution // *J. Phys. Chem. B*. 2001. V. 105. № 37. P. 8938–8943.
24. Zhou C.H., Tong D.S., Bao M., Du Z.X., Ge Z.H., Li X.N. Generation and characterization of catalytic nanocomposite materials of highly isolated iron nanoparticles dispersed in clays // *Topics in Catalysis*. 2007. V. 39. № 3-4. P. 213–219.
25. Wulff G., Chong B.-O., Kolb U. Soluble single-molecule nanogels of controlled structure as a matrix for efficient artificial enzymes // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 2006. V. 45. № 18. P. 2955–2958.
26. Филиппова О.Е. “Восприимчивые” полимерные гели // *Высокомолекулярн. соединения. Сер. С*. 2000. Т. 42. № 12. С. 2328–2352.
27. Kopeček J., Yang J. Hydrogels as smart biomaterials // *Polym. Int.* 2007. V. 56. № 9. P. 1078–1098.
28. Osada Y., Gong J.P., Tanaka Y. Polymer gels // *J. Macromol. Sci.* 2004. V. C44. P. 87–112.
29. Soppimath K.S., Aminabhavi T.M., Dave A.M., Kumbhar S.G., Rudzinski W.E. Stimulus-responsive «smart» hydrogels as novel drug delivery systems // *Drug Develop. & Ind. Pharmacy*. 2002. V. 28. № 8. P. 957–974.
30. Nayak S., Lyon L.A. Soft nanotechnology with soft nanoparticles // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 2005. V. 44. № 47. P. 7686–7708.
31. Cai J., Guo J., Ji M., Yang W., Wang C., Fu S. Preparation and characterization of multiresponsive polymer composite microspheres with core-shell structure // *Colloid Polym. Sci.* 2007. V. 285. № 14. P. 1607–1615.
32. Чвалун С.Н. Полимерные нанокомпозиты // *Природа*. 2000. № 7. С. 1–13.
33. Shiotani A., Mori T., Niidome T., Niidome Y., Katayama Y. Stable incorporation of gold nanorods into N-isopropylacrylamide hydrogels and their rapid shrinkage induced by near-infrared laser irradiation // *Langmuir*. 2007. V. 23. № 7. P. 4012–4018.
34. Miravet J.F., Escuder B. Pyridine-functionalised ambidextrous gelators: Towards catalytic gels // *Chem. Commun.* 2005. V. 46. P. 5796–5798.
35. Pong F.Y., Lee M., Bell J.R., Flynn N.T. Thermoresponsive behavior of poly- (*n*-isopropylacrylamide) hydrogels containing gold nanostructures // *Langmuir*. 2006. V. 22. № 8. P. 3851–3857.
36. Zhang J., Xu S., Kumacheva E. Photogeneration of fluorescent silver nanoclusters in polymer microgels // *Adv. Materials*. 2005. V. 17. № 19. P. 2336–2340.
37. Alborno C., Jacobo S.E. Preparation of a biocompatible magnetic film from an aqueous ferrofluids // *J. Magn. Magn. Mater.* 2006. V. 305. № 1. P. 12–15.
38. Mackenzie J.D., Bescher E.P. Chemical routes in the synthesis of nanomaterials using the sol-gel process // *Acc. Chem. Res.* 2007. V. 40. № 9. P. 810–818.
39. Росляков И.В., Напольский К.С., Елисеев А.А., Лукашин А.В., Чернышов Д.Ю., Григорьев С.В. Синтез магнитных наночастиц с контролируемой анизотропией функциональных свойств в матрице из пористого оксида алюминия // *Рос. нанотехнологии*. 2009. Т. 4. № 3-4. С. 82–86.
40. Яценко А.М., Иноземцева О.А., Горин Д.А. Нанокомпозитные микрокапсулы, содержащие наночастицы коллоидного золота и магнетита: формирование и характеристика // *Рос. нанотехнологии*. 2009. Т. 4. № 5-6. С. 121–125.
41. Dong L., Yan Q., Hoffman A.S. Controlled release of amylase from a thermal and pH sensitive, macroporous hydrogel // *J. Control. Release*. 1992. V. 19. № 1-3. P. 171–178.
42. Park T. Temperature modulated protein release from pH/temperature-sensitive hydrogels // *Biomaterials*. 1999. V. 20. № 6. P. 517–521.
43. Gorelikov I., Field L.M., Kumacheva E. Hybrid microgels photoresponsive in the near-infrared spectral range // *J. Am. Chem. Soc.* 2004. V. 126. № 49. P. 15938–15939.
44. Kurauchi T. *Polymer gels. Fundamentals and biomedical applications* / Ed. D. DeRossi, K. Kajiwaru, Y. Osada, A. Yamauchi. – New York; London: Plenum Press, 1991. 237 p.
45. Okano T., Bae Y.H., Jacobs H., Kim S.W. Thermally on-off switching polymers for drug permeation and release // *J. Control. Release*. 1990. V. 11. № 1-3. P. 255–265.
46. Dong L.C., Hoffman A.S. A novel approach for preparation of pH-sensitive hydrogels for enteric drug delivery // *J. Control. Release*. 1991. V. 15. № 2. P. 141–152.
47. Li H., Chen Yu., Ruan Ch., Gao W., Yu X. Preparation of organic-inorganic multifunctional nanocomposite coating via sol-gel routes // *J. Nanoparticle Res.* 2001. V. 3. № 5-6. P. 495–497.
48. Ray S., Das A.K., Banerjee A. Smart oligopeptide gels: *in situ* formation and stabilization of gold and silver

- nanoparticles within supramolecular organogel networks // Chem. Commun. 2006. № 26. P. 2816–2818.
49. Singh N., Lyon L.A. Au nanoparticle templated synthesis of pNIPAm nanogels // Chem. Mater. 2007. V. 19. № 4. P. 719–726.
50. Serizawa T., Uemura M., Kaneko T., Akashi M. Rapid and controlled deswelling of porous poly(N-isopropylacrylamide) hydrogels prepared by the templating of interpenetrated nanoporous silica particles // J. Polym. Sci. A: Polym. Chem. 2002. V. 40. № 20. P. 3542–3547.
51. Serizawa T., Wakita K., Akashi M. Rapid deswelling of porous poly-(N-isopropylacrylamide) hydrogels prepared by incorporation of silica particles // Macromolecules. 2002. V. 35. № 1. P. 10–12.
52. Jun-Hyun Kim, Lee T.R. Thermo- and pH-responsive hydrogel-coated gold nanoparticles // Chem. Mater. 2004. V. 16. № 19. P. 3647–3651.
53. Tsunouama H., Sakurai H., Ichikuni N., Negishi Y., Tsukuda T. Size-specific catalytic activity of polymer-stabilized gold nanostructures for aerobic alcohol oxidation in water // J. Am. Chem. Soc. 2005. V. 127. P. 9374–9375.
54. Kotoky T., Dolui S.K. Synthesis and characterization of polyvinyl alcohol (PVA) silica hybrid composites derived through the sol-gel method in aqueous medium: Effect of acid content, silica content and viscosity of PVA on the dispersion characteristics of silica and the physical properties of the composites // J. Sol-Gel Sci. Technol. 2004. № 29. P. 107–114.
55. Licoccia S., Di Vona M.L., Romagnoli P., Narici L., Acquaviva M., Carozzo S., Di Marco S., Saturno M., W. Sannita W.G., Traversa E. Nanocomposite polymeric electrolytes to record electrophysiological brain signals in prolonged, unconventional or extreme conditions // Acta Biomaterialia. 2006. № 2. P. 531–536.
56. Джи Х.Г., Джин Х.С., Джо Б.К., Ли К.Ч. Получение прозрачного раствора с высокой концентрацией наночастиц диоксида титана // SOWF J. Technology (Russian version). 2001. № 5-6. С. 50–59.
57. Chibowski S., Paszkiewicz M. Studies of the influence of acetate groups from polyvinyl alcohol on adsorption and electrochemical properties of the TiO_2 -polymer solution interface // J. Dispers. Sci. Technol. 2001. V. 22. № 2-3. P. 281–289.
58. Luccio T.D., Laera A.M., Tapfer L. Controlled nucleation and growth of CdS nanoparticles in polymer matrix // J. Phys. Chem. B. 2006. V. 110. P. 12603–12609.
59. Chastellain M., Petri A., Hofmann H. Particle size investigations of a multistep synthesis of PVA coated superparamagnetic nanoparticles // J. Colloid Interface Sci. 2004. V. 278. № 2. P. 353–360.
60. Nikoobakht B., El-Sayed M.A. Preparation and growth mechanism of gold nanorods (NRs) using seed-mediated growth method // Chem. Mater. 2003. V. 15. № 10. P. 1957–1962.
61. Sauzedde F., Elaissari A., Pichot C. Hydrophilic magnetic polymer latexes. 2. Encapsulation of adsorbed iron oxide nanoparticles // Colloid Polym. Sci. 1999. V. 277. № 11. P. 1041–1050.
62. Frens G. Controlled nucleation for the regulation of the particle size in monodisperse gold suspensions // Nature (London). Phys. Sci. 1973. V. 241. P. 20–22.
63. Turkevich J., Stevenson P.C., Hillier J. A study of the nucleation and growth processes in the synthesis of colloidal gold // Discuss. Faraday Soc. 1951. V. 11. P. 55–75.
64. Goodman S.L., Hodges G.H., Trejdosiewicz L.K., Linvinton D.C. Colloidal gold markers and probes for routine application in microscopy // J. Microscop. 1981. V. 123. P. 201–213.
65. Губин С.П., Катаева Н.А., Хомутов Г.Б. Перспективные направления нанонауки: химия наночастиц полупроводниковых материалов // Изв. АН. Сер. хим. 2005. № 4. С. 811–836.
66. Губин С.П., Кокшаров Ю.А., Хомутов Г.Б., Юрков Г.Ю. Магнитные наночастицы: методы получения, строение и свойства // Успехи химии. 2005. Т. 6. № 74. С. 539–574.
67. Alborno C., Sileo E.E., Jacobo S.E. Magnetic polymers of maghemite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) and polyvinyl alcohol // Physica. B. 2004. V. 354. № 1-4. P. 149–153.
68. Van Ewijk G.A., Vroege G.J., Philipse A.P. Convenient preparation methods for magnetic colloids // J. Magn. Magn. Mater. 1999. V. 201. № 1-3. P. 31–33.
69. Kang Y.S., Risbud S., Rabolt J.F., Stroeve P. Synthesis and characterization of nanometer-size Fe_3O_4 and $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ particles // Chem. Mater. 1996. V. 8. № 9. P. 2209–2211.
70. Si S., Kotal A., Mandal T.K., Giri S., Nakamura H., Kohara T. Size-controlled synthesis of magnetite nanoparticles in the presence of polyelectrolytes // Chem. Mater. 2004. V. 16. № 18. P. 3489–3496.
71. Волков А., Москвина М., Волков И., Волынский А., Бакеев Н. Получение, структура и магнитные свойства полимерных нанокомпозиций поливиниловый спирт- Fe_3O_4 // Высокомолекулярн. соединения. Сер. А. 2005. Т. 47. № 5. С. 755–762.
72. Li X.Q., Zhang W.X. Iron nanoparticles: The core-shell structure and unique properties for Ni(II) sequestration // Langmuir. 2006. V. 22. № 10. P. 4638–4642.
73. Lu L., Ai Z., Li J., Zheng Z., Li Q., Zhang L. Synthesis and characterization of $\text{Fe-Fe}_2\text{O}_3$ core-shell nanowires and nanonecklaces // Crystal Growth & Design. 2007. V. 7. № 2. P. 459–464.
74. Fujii S., Armes S.P., Araki T., Ade H. Direct imaging and spectroscopic characterization of stimulus-responsive microgels // J. Am. Chem. Soc. 2005. V. 127. № 48. P. 16808–16809.
75. Fresnais J., Lavelle C., Berret J.-F. Nanoparticle aggregation controlled by desalting kinetics // J. Phys. Chem. C. 2009. V. 113. № 37. P. 16371–16379.

76. Liu T.-Yu, Hu S.-H., Liu Ts.-Y., Liu D.-M., Chen S.-Y. Magnetic-sensitive behavior of intelligent ferrogels for controlled release of drug // *Langmuir*. 2006. V. 22. № 14. P. 5974–5978.
77. Lee L.T., Somasundaran P. Adsorption of polyacrylamide on oxide minerals // *Langmuir*. 1989. V. 5. № 3. P. 854–508.
78. Wei S., Zhang Y., Xu J. The dynamic rheology behaviors of reactive polyacrylic acid/nano-Fe₃O₄ ethanol suspension // *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*. 2007. V. 296. № 1-3. P. 51–56.
79. Hu H., Saniger J., Garcia-Alejandre J., Castaño V.M. Fourier transform infrared spectroscopy studies of the reaction between polyacrylic acid and metal oxides // *Materials Lett*. 1991. V. 12. № 4. P. 281–285.
80. Vermohlen K., Lewandowski H., Narres H.D., Koglin E. Adsorption of polyacrylic acid on aluminium oxide: DRIFT spectroscopy and *ab initio* calculations // *Colloids Surf*. 2000. V. 170. № 2-3. P. 181–189.
81. De Paoli V.M., De Paoli Lacerda S.H., Spinu L., Ingber B., Rosenzweig Z., Rosenzweig N. Effect of an oscillating magnetic field on the release properties of magnetic collagen gels // *Langmuir*. 2006. V. 22. № 13. P. 5894–5899.
82. Xu C., Teja A.S. Continuous hydrothermal synthesis of iron oxide and PVA-protected iron oxide nanoparticles // *J. Supercrit. Fluids*. 2008. V. 44. № 1. P. 85–91.
83. Аверочкина И.А., Паписов И.М., Матвиенко В.Н. Структурообразование в водных растворах золь поликремниевой кислоты и некоторых полимеров // *Высокомолекулярн. соединения. Сер. А*. 1993. Т. 35. № 12. С. 1986–1990.
84. Бакеева И.В., Колесникова Ю.А., Катаева Н.А., Заустинская К.С., Губин С.П., Зубов В.П. Наночастицы золота как структурирующие агенты при образовании гибридных нанокомпозитов // *Изв. АН. Сер. хим.* 2008. № 2. С. 329–336.
85. Das M., Sanson N., Fava D., Kumacheva E. Microgels loaded with gold nanorods: Photothermally triggered volume transitions under physiological conditions // *Langmuir*. 2007. V. 23. № 1. P. 196–201.
86. Li J., Liu B., Li J. Controllable self-assembly of CdTe/poly(N-isopropylacrylamide-acrylic acid) microgels in response to pH stimuli // *Langmuir*. 2006. V. 22. № 2. P. 528–531.
87. Gong P., Yu J., Sun H., Hong J., Zhao S., Xu D., Yao S. Preparation and characterization of OH-functionalized magnetic nanogels under UV irradiation // *Appl. Polym. Sci.* 2006. V. 101. № 3. P. 1283–1290.
88. Aden A.L., Kerker M. Scattering of electromagnetic waves from two concentric spheres // *J. Appl. Phys.* 1951. V. 22. P. 1242–1246.
89. Mie G. Contributions to the optics of turbid media, particularly of colloidal metal solutions // *Ann. Phys.* 1998. V. 25. № 3. P. 377–445.
90. Sheeney-Haj-Ichia L., Sharabi G., Willner I. Control of the electronic properties of thermosensitive poly(N-isopropylacrylamide) and Au-nano-particle/poly(N-isopropylacrylamide) composite hydrogels upon phase // *Adv. Funct. Mater.* 2002. V. 12. № 1. P. 27–32.
91. Liu T.-Yu., Hu, S.H., Liu K.-H., Liu D.-M., Chen S.-Y. Preparation and characterization of smart magnetic hydrogels and its use for drug release // *J. Magn. Magn. Mater.* 2006. V. 304. № 1. P. 397–399.
92. Bhattacharya S., Srivastava A., Pal A. Modulation of viscoelastic properties of physical gels by nanoparticle doping: Influence of the nanoparticle capping agent // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2006. V. 45. № 18. P. 2934–2937.
93. Zrinyi M., Barsi L., Buki A. Deformation of ferrogels induced by nonuniform magnetic fields // *J. Chem. Phys.* 1996. V. 104. № 21. P. 8750–8756.
94. Barsi L., Büki A., Szabó D., Zrínyi M. Gels with magnetic properties // *Progr. Colloid & Polymer Sci.* 1996. V. 102. P. 57–63.
95. Chatterjee J., Haik Y., Chen C. J. A biocompatible magnetic film: Synthesis and characterization // *BioMagnetic Res. & Tech.* 2004. V. 2. № 2. P. 1–3.
96. Zrinyi M., Barsi L., Kilian H.-G., Szabo D. Direct observation of abrupt shape transition in ferrogels induced by nonuniform magnetic field // *J. Chem. Phys.* 1997. V. 106. № 13. P. 5685–5692.
97. Lee Y.S., Wetzel E.D., Egres Jr.R.G., Wagner N.J. Advanced body armor utilizing shear thickening fluids // *Abstracts of the 23rd Army Science Conference*. – Orlando, FL, 2002. P. 1–6.
98. Egres R.G., Lee Y.S., Kirkwood J.E., Kirkwood K.M., Wetzel E.D., Wagner N.J. Protective fabrics utilizing shear thickening fluids // *Abstracts of IFAI 4th Int. Conf. on Safety and Protective Fabrics*. – Pittsburgh, PA, 2004. P. 1–8.
99. Siegrist M, Cousin M-E, Kastenholz H, Wiek A. Public acceptance of nanotechnology foods and food packaging: The influence of affect and trust // *Appetit*. 2007. V. 49. № 2. P. 459–466.
100. Barlow S., Chesson A., Collins J. D., Flynn A., Hardy A. The potential risks arising from nanoscience and nanotechnologies on food and feed safety // *EFSA J.* 2009. V. 958. P. 6–39.
101. Yam K.L., Takhistov P.T., Miltz J. Intelligent packaging: Concepts and applications // *J. Food Science*. 2005. V. 70. № 1. P. 1–10.
102. Sorrentino A., Gorrasi G., Vittoria V. Potential perspectives of bio-nanocomposites for food packaging applications // *Trends Food Sci. Technol.* 2007. V. 18. P. 84–95.
103. Chaudhry Q., Scotter M., Blackburn J., Ross B., Boxall A., Castle L., Aitken R., Watkins R. Applications and implications of nanotechnologies for the food sector // *Food Additives and Contaminants*. 2008. V. 25. № 3. P. 241–258.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ЭЛЕКТРОФОРМОВАНИЯ СМЕСЕЙ ФТОРПОЛИМЕРОВ И СВОЙСТВ ПОЛУЧАЕМЫХ МАТЕРИАЛОВ

В.А. Козлов, аспирант, *Ю.Н. Филатов, руководитель научно-технического центра,

Ю.А. Наумова, доцент

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

МИТХТ им. М.В. Ломоносова

*ГНЦ РФ НИФХИ им. Л. Я. Карпова

e-mail: KVA97@yandex.ru

С целью замены применяемой в настоящее время на ряде российских и украинских АЭС импортной фильтрующей мембраны Millipore FSLW был разработан отечественный нетканый волокнистый материал, полученный методом электроформования из формовочных растворов на основе смеси фторполимеров Ф-42 и СКФ-26. Исследовано влияние соотношения полимеров на свойства волокнистого материала.

To substitute the foreign filtering membrane Millipore FSLW, which currently in use on some of Russian and Ukrainian NPP the nonwoven fibrous material, obtained by means of electrospinning from spinning solutions of mixtured fluoropolymers F-42 and SKF-26, have been produced. The influence of polymer ratio on fibrous material properties was investigated.

Ключевые слова: электроформование волокон, микроволокна, нановолокна, фторэластомеры.

Key words: electrospinning, microfibers, nanofibers, fluoroelastomers.

Введение

Перспективной областью применения теплоустойчивых волокнистых материалов является анализ содержания радиоактивных вентиляционных выбросов на АЭС. Мониторинг аэрозолей осуществляется путем прокачки воздуха или других газов через аналитические фильтры и ленты и последующего анализа осадка. Главное требование к таким фильтрам, определяющее, в конечном счете, чувствительность и точность аэрозольного мониторинга – это сочетание в них максимально возможной производительности с достаточно высокой эффективностью улавливания аэрозольных частиц. Отбор проб на аналитические фильтры и ленты обычно проводится в режиме высоких скоростей фильтрации [1].

Сейчас в качестве аналитической ленты на ряде российских и украинских АЭС применяется мембрана Millipore FSLW. К ее недостаткам относится невысокая пылеемкость, так как поверхность мембранных фильтрующих материалов достаточно быстро забивается неактивной пылью, всегда присутствующей в воздухе производственных и технологических помещений. Кроме того, высокое гидродинамическое сопротивление (110 Па при скорости 1 см/с) [2], которое по мере отбора проб интенсивно возрастает, ограничивает ее использование в системах, оснащенных низконапорными насосами. Волокнистые фильтрующие материалы на основе фторполимеров лишены этих недостатков – они обладают практически той же эффективностью и температурой эксплуатации, но их гидродинамическое сопротивление значительно ниже. В данной работе исследованы параметры процесса электроформования, эффективность

фильтрации и теплоустойчивость полученных волокнистых материалов для формовочных растворов на основе смесей фторполимеров.

Материалы и методы исследования

Теплоустойчивость волокнистых материалов определяется, главным образом, стойкостью исходных полимеров, из которых они получены [1]. Анализ существующей информации [3] свидетельствует о том, что среди представленных на отечественном рынке полимеров, наиболее перспективными для приведенных выше целей является смесь фторопласта-42 (Ф-42) и фторкаучука марки СКФ-26. В качестве растворителя использовалась бинарная система из высоколетучего и низколетучего растворителей этилацетата/ N,N'-диметилформамида (ЭА/ДМФА) в соотношении 50:50 масс. % [4]. На основании ранее проведенных исследований [5, 6] была установлена оптимальная концентрация фторполимера формовочного раствора – 6 масс. %.

Волокнистые фильтрующие материалы были получены методом электроформования на лабораторной однокапиллярной установке (рис. 1).

Исследование структуры нетканых волокнистых материалов проводилось на сканирующем электронном микроскопе Hitachi TM1000 с привлечением современных методов обработки результатов и программных продуктов (MatLab и Table Curve 2D).

Определение эксплуатационных свойств нетканых фильтрующих материалов проводилось путем оценки гидродинамического сопротивления и эффективности фильтрации на стенде фирмы TSI Automated filter tester 3160. В качестве аэрозоля использовались частицы соли NaCl диаметром 0.02 – 0.4 мкм, линейная ско-

рость воздушного потока 50 см/с.

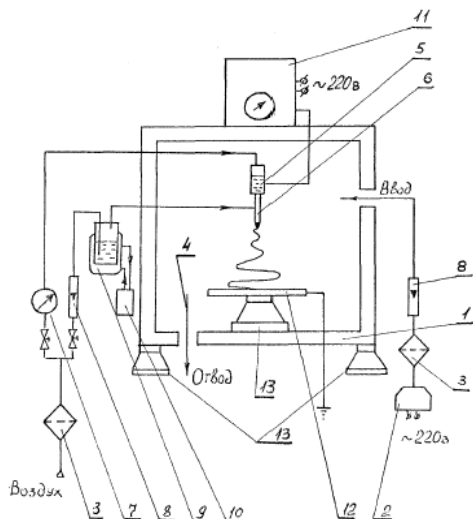
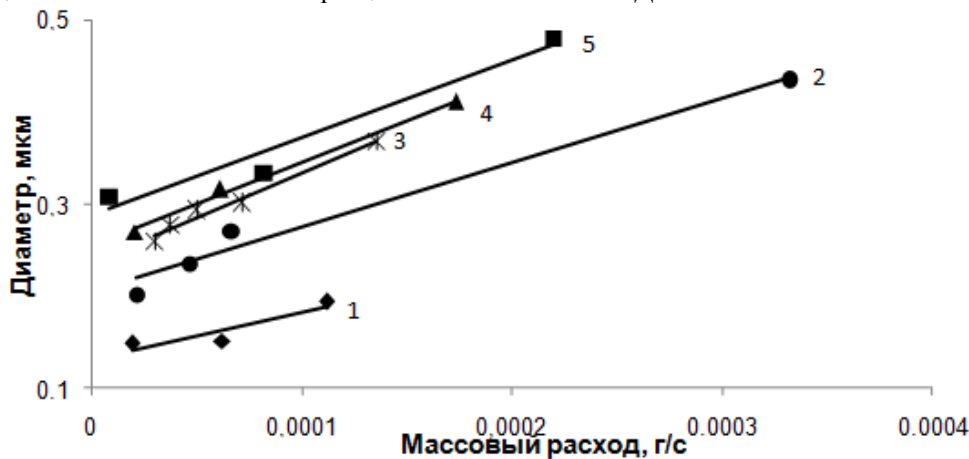


Рис. 1. Схема лабораторной однокапиллярной установки.

1 – защитный деревянный короб с остеклением; 2 – система подачи воздуха; 3 – фильтр очистки воздуха; 4 – выход воздуха в вентиляционную систему; 5 – стеклянная ячейка с полимерным раствором; 6 – волокнообразующий элемент с металлическим капилляром; 7 – система подачи сжатого воздуха для регулирования величины объемного расхода; 8 – система подачи сжатого воздуха для получения паровоздушной (обдувочной) смеси; 9, 10 – система нагрева обдувочной смеси; 11 – источник высокого напряжения; 12 – осадительный электрод; 13 – изоляторы на которых установлен защитный короб установки.

Для определения теплостойкости образцы



1 – СКФ-26; 2 – Ф-42:СКФ-26 50:50; 3 – Ф-42:СКФ-26 70:30; 4 – Ф-42:СКФ-26 90:10; 5 – Ф-42

Рис. 2. Зависимость диаметра полученных волокон от массового расхода.

На рис. 2 представлены экспериментальные данные, характеризующие зависимость диаметра полученных волокон от массового расхода раствора полимера. Полученные результаты демонстрируют, что увеличение содержания фторкаучука в смеси волокнообразующего полимера по сравнению с формовочным раствором на основе Ф-42 приводит к снижению среднего диаметра волокон в 1.5 – 2 раза при одинаковом массовом расходе.

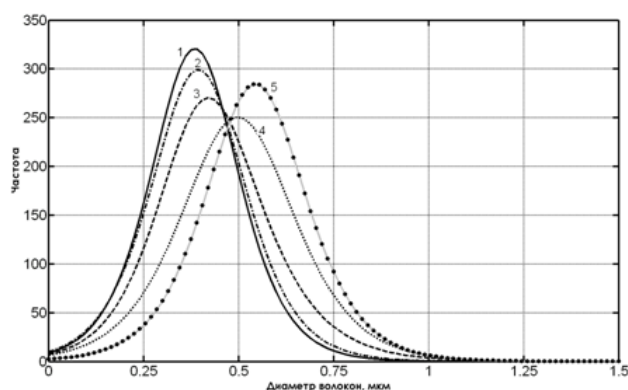
выдерживались в вакуумном шкафу APT.lineTM VD в течение 4 часов при температуре 80 – 120°C, после чего исследовалась их эффективность фильтрации на стенде фирмы TSI Automated filter tester 3160.

Результаты и обсуждение.

Среди представленных на отечественном рынке фторполимеров [4, 7], Ф-42 отличается высокой прочностью, химической стойкостью к самым агрессивным средам, радиационной стойкостью и стойкостью к атмосферным воздействиям [3]. В работах, посвященных электроформованию волокон из растворов фторполимеров, показано, что волокна, получаемые из растворов фторкаучуков, имеют меньший диаметр, чем из растворов фторопластов [8]. С целью повышения эффективности фильтрации нетканых волокнистых материалов, предназначенных для аналитических лент, путем снижения диаметра получаемых волокон в рамках представленной работы осуществлена эластификация волокнообразующего полимера – Ф-42 фторкаучуком марки СКФ-26. Были изучены системы с тремя разными соотношениями фторполимеров Ф-42:СКФ-26 – 90:10; 70:30; 50:50.

С целью определения оптимальных свойств волокнистого материала проведено исследование процесса электроформования и построены зависимости диаметра волокон от массового расхода при различных соотношениях Ф-42 и СКФ-26 в ЭА/ДМФА.

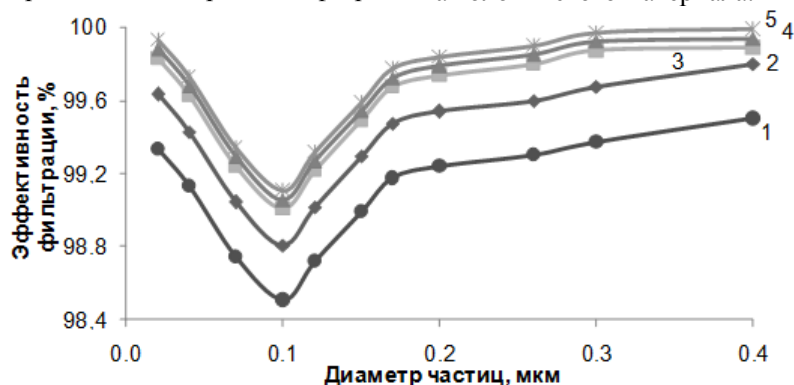
Исследование структуры полученных нетканых волокнистых материалов на основе индивидуальных полимеров и их смесей, с помощью электронной микроскопии выявило, что волокна, формирующие данные материалы, характеризуются значительным распределением по диаметру. Было изучено влияние соотношения Ф-42:СКФ-26 в смеси на характер распределения волокон получаемых материалов по размерам при различных величинах массового расхода формовочных растворов.



1 – СКФ-26; 2 – Ф-42:СКФ-26 50:50; 3 – Ф-42:СКФ-26 70:30; 4 – Ф-42:СКФ-26 90:10; 5 – Ф-42

Рис. 3. Распределение волокон по диаметрам для смеси Ф-42:СКФ-26.

На рис. 3 в качестве примера показано распределение волокон по диаметрам для формовочных растворов с различным содержанием фтор-



1 – Ф-42; 2 – Ф-42:СКФ-26 90:10; 3 – Ф-42:СКФ-26 70:30; 4 – Ф-42:СКФ-26 50:50; 5 – СКФ-26.

Рис. 4. Зависимость эффективности фильтрации волокнистого материала от содержания фторэластимера в формовочном растворе (линейная скорость фильтрации 50 см/с).

Потребность атомной промышленности в высокоэффективных фильтрах, снаряженных теплостойким фильтрующим материалом, связана с тем, что при возникновении аварийных ситуаций возможен выброс горячего воздуха, насыщенного парами воды, загрязненного радиоактивными высокодисперсными аэрозолями. В связи с этим Госатомнадзор разработал требования НП-036-05 [9], по которым аэрозольные фильтры должны сохранять работоспособность при температурах до 150°C.

С целью исследования поведения нетканого материала при повышенных температурах было изучено влияние температуры на показатель эффективности фильтрации и гидродинамического сопротивления для образцов с содержанием СКФ-26 – 50% масс.

Из рис. 5 видно, что полученный волокнистый материал на основе смеси полимеров с соотношением Ф-42:СКФ-26 50:50 под воздействием температуры не изменяет своих фильтрующих свойств. Показатель гидродинамического сопротивления с повышением температуры

эластомера для массового расхода $G = 5 \cdot 10^{-5}$ г/с. Для волокнистых материалов, полученных при значениях расхода в диапазоне от $9 \cdot 10^{-6}$ г/с до $3 \cdot 10^{-4}$ г/с, распределение носило схожий характер.

Согласно данным, представленным на рис. 3, видно, что волокна, полученные из формовочных растворов с большим содержанием фторэластомера, обладают меньшим диаметром, также для них характерна большая равномерность распределения волокон.

Результаты проверки эффективности фильтрации полученных волокнистых материалов на стенде фирмы TSI Automated filter tester 3160 (рис. 4) демонстрируют, что увеличение содержания доли фторэластомера в смеси Ф-42:СКФ-26 до 30% от общей массы волокнообразующего полимера способствует повышению эффективности фильтрации, однако дальнейшее увеличение содержания фторэластомера не оказывает значительного влияния на фильтрующие свойства волокнистого материала.

также остается на одном уровне в пределах ошибки эксперимента (рис. 6).

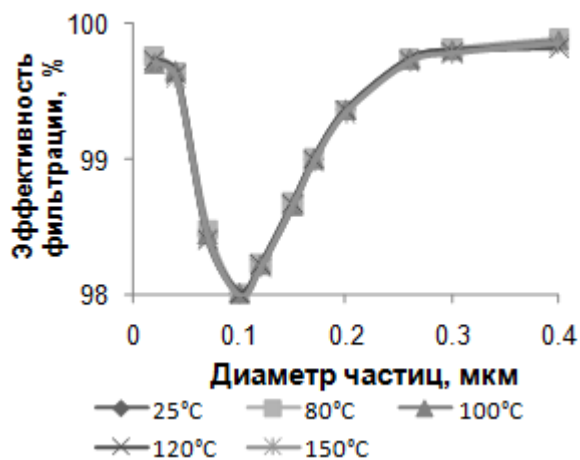


Рис. 5. Зависимость эффективности фильтрации волокнистого материала от температуры (линейная скорость фильтрации 50 см/с).

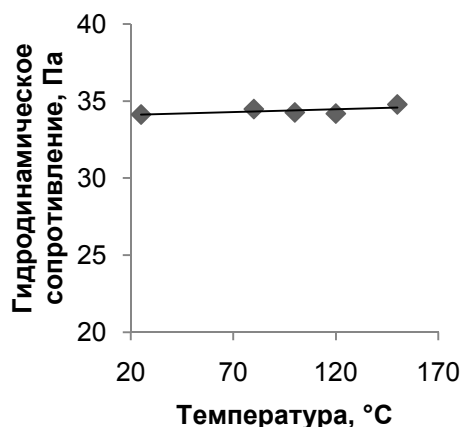


Рис. 6. Изменение гидродинамического сопротивления волокнистого материала при увеличении температуры, линейная скорость фильтрации 50 см/с.

Заключение

Исследование процесса электроформования показало, что увеличение содержания фторэластимера в формовочном растворе приводит к возрастанию скорости волокнообразования и снижению среднего диаметра получаемых волокон,

а также большей равномерности полученного волокнистого материала.

Эффективность фильтрации волокнистого материала с увеличением содержания фторэластимера меняется ограниченно. Под воздействием температуры сопротивление нетканого волокнистого материала прохождению потока воздуха практически не меняется.

Результаты исследования демонстрируют, что фильтрующие характеристики волокнистого материала, полученного из смеси фторполимеров, находится на уровне фильтрующей мембраны Millipore FSLW, а сопротивление значительно ниже.

На основании полученных экспериментальных данных можно сделать вывод, что создан конкурентоспособный отечественный нетканый фильтрующий материал по своим техническим характеристикам, отвечающий предъявляемым требованиям к термостойким аэрозольным фильтрам, ориентировочная себестоимость которого ниже импортного аналога на 30%.

Работа выполнена при финансовой поддержке ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009 – 2013 годы, ГК П701.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Филатов Ю.Н. Электроформование волокнистых материалов (ЭФВ-процесс). – М.: Нефть и Газ, 1997. 298 с.
2. Филатов Ю. Н., Будыка А. К., Мартынюк Ю. Н., Филатов И. Ю. Новые волокнистые материалы ФП для приборов непрерывного контроля радиоактивных аэрозолей // Тезисы докл. Междунар. научно-практич. конф. «Аэрозоли и безопасность-2005». – Обнинск, 2005. С. 31.
3. ООО «Девятый элемент» [Электронный ресурс] / Режим доступа: <http://www.9element.ru>, свободный.
4. Дринберг С.А., Ицко Э.Ф. Растворители для лакокрасочных материалов: Справочник. – СПб: ХИМИЗДАТ, 2003. 216 с.
5. Бокша М.Ю., Филатов Ю.Н., Козлов В.А., Наумова Ю.А. Прогнозирование растворимости фторполимеров // Вестник МИТХТ. 2009. Т 4. № 6. С. 100–102.
6. Бокша М.Ю., Наумова Ю.А., Люсова Л.Р., Козлов В.А., Филатов Ю.Н. Определение параметра растворимости фторполимеров // Каучук и резина. 2010. № 4. С. 17–19.
7. ООО «Девятый элемент» [Электронный ресурс] / Режим доступа: <http://9element.ru/>, свободный.
8. Шепелев А.Д. Физико-химические основы получения волокнистых материалов из эластомеров для фильтрации жидкостей: дис. ... канд. техн. наук. – М., 1985. 176 с.
9. Правила устройства и эксплуатации систем вентиляции, важных для безопасности, атомных станций: НП-036-05: Федеральные нормы и правила в области атомной энергии: утв. ГАН РФ 07.11.05, введ. с 01.05.06. – М.: Госатомнадзор России, 2005. 8 с.

АНАЛИЗ ИЗМЕНЕНИЯ РЕЛАКСАЦИОННЫХ ПАРАМЕТРОВ В ПРОЦЕССЕ ИХ ИЗМЕРЕНИЯ

Н. Н. Комова, доцент, А. Д. Грусков, профессор, *Г. Е. Заиков, профессор
кафедра Прикладной механики и основ конструирования МИТХТ им. М.В.Ломоносова

*Институт биохимической физики им. Н. М. Эмануэля РАН

e-mail: komova@mail.ru

Показано, что при исследовании таких релаксационных характеристик, как тангенс угла механических потерь, диссипация механической энергии в результате внутреннего трения, измеряемых при периодическом действии одноосного напряжения сжатия на образец полимера (ПЭНП) в вязкоупругом состоянии, происходит развитие релаксационных процессов в самом образце. В связи с этим необходимо учитывать температурно-временные условия проведения эксперимента или вводить соответствующие поправки в полученные результаты.

It is shown that at research of such relaxation characteristics as the tangent of angle of mechanical losses, dissipation of mechanical energy as a result of the internal friction measured at periodic action of monoaxial pressure of compression on the sample of a polymer (LDPE) in the high-elasticity state, development of relaxation processes occurs in the sample. In this connection it is necessary to consider the temperature-time conditions of the experiment.

Ключевые слова: релаксационные процессы, диссипация механической энергии, тангенс угла механических потерь, принцип температурно-временной суперпозиции.

Key words: relaxation processes, dissipation of mechanical energy, tangent of angle of mechanical losses, principle of temperature-time superposition.

Введение

Любое измерение физической системы производится с помощью некоторого прибора (в более общем случае – измеряющей среды). При этом происходит взаимодействие прибора с измеряемой системой, в результате чего состояние системы в той или иной степени меняется в зависимости от интенсивности воздействия со стороны прибора. При измерениях классической системы вполне уместно пользоваться идеальной картиной, согласно которой измерение вообще не меняет состояние измеряемой системы. Если же описывают состояние измеряемой системы и процедуру измерения производят настолько детально, что проявляются особенности воздействия измерительной системы, то ситуация кардинально меняется. Оказывается, что в силу квантовой природы всех вообще физических систем при измерении обязательно меняется состояние измеряемой системы, притом тем больше, чем больше информации дает измерение. За информацию приходится платить. Так в теории измерений увеличение информации соответствует уменьшению энтропии $S = -\sum_i^n p_i \ln p_i$ [1], где p_i – априорные вероятности различных состояний системы, n – количество состояний.

Таким образом, увеличивая точность измерения, мы поневоле увеличиваем и обратное воздействие измерительной процедуры на состояние измеряемой системы.

Американский математик Джон фон Нейман для квантовой системы обосновал и математически строго сформулировал так называемый *постулат редукции*. Согласно этому постулату при измерении некоторой наблюдаемой величины состояние системы меняется таким образом, что в новом состоянии измеряемая наблюдаемая величина имеет уже определенное значение, и именно то, которое получилось в результате измерения. Возникновение этого состояния называется *редукцией состояния системы*.

В теории измерений рассматривается два типа измерительных систем: пассивная и активная [2]. В пассивной измерительной системе происходит сравнение определяемой величины с эталоном без какого-либо активного воздействия на систему, параметры которой определяют. Особенностью активной измерительной системы является воздействие на характеризующую систему, и отклик системы на это воздействие дает информацию для вычисления требуемых параметров.

Поскольку активная измерительная система предполагает некое воздействие на характеризующий объект, то в процессе этого воздействия сам объект может претерпеть изменения. Поэтому для получения наиболее точного значения определяемого параметра в теории измерений проводят операцию согласования между измерительной системой и измеряемым объектом, заключающуюся в уменьшении, а в лучшем случае сведении на нет, влияния входного воздействия на измеряемый объект.

При измерениях, относящихся к сложным системам или объектам, измеряемая величина часто зависит от множества различных обстоятельств. Обычно природа и количественные характеристики этих зависимостей неизвестны. Обстоятельства, влияющие на результат измерения, не остаются постоянными во время про-

ведения измерения, так что становится невозможным скорректировать ту или иную ошибку измерения. Это означает, что измерение не является избирательным, а результат измерения содержит в себе и другие факторы.

В наибольшей мере эти принципы важны для величин, которые предполагают измерения, в основе которых лежат сложные физические и математические модели, требующие определенного рода корректировок в соответствии с условиями измерений.

В механике полимеров такими величинами являются параметры, характеризующие релаксационные свойства материалов. В физикохимии полимеров эти величины и соответствующие им зависимости дают возможность судить о структуре полимеров, находить температуры структурных переходов и условия эксплуатации соответствующих материалов [3,4].

Теоретическая часть

Одним из широко используемых методов в исследовании упругих и релаксационных свойств полимеров в блоке при периодических синусоидальных нагрузках является метод Александрова-Лазуркина [5]. В отличие от резонансных этот метод применяется для упруго-пластической деформации полимеров в области частот, лежащих значительно ниже собственной частоты образца – вдали от резонансной области. При этом фазовые соотношения – отставание по фазе деформации от напряжения – определяется только временем релаксации или соответствующим спектром времен релаксации и упругостью материала. В этом методе фазовые соотношения не зависят от формы, размера и плотности образца, что позволяет из измерений легко найти время релаксации материала.

В основе метода лежит представление об упругопластической деформации как отражении деформации плотно упакованных гибких макромолекул, а возникновение упругой силы при деформации и восстановление формы после разгрузки – результат теплового движения звеньев макромолекул. Все закономерности, лежащие в основе метода, относятся к равновесным состояниям тела под нагрузкой. Изучение временных закономерностей высокоэластической и вязкоупругой деформации в режиме постоянного напряжения или деформации, а также в условиях периодических нагрузок подтвердило значительную роль кинетики высокоэластической деформации, релаксационных явлений в поведении полимерных материалов при механической нагрузке и в процессе стеклования полимеров [6, 7].

В зависимости от временного режима воздействия изменяются свойства материала. При неизменной температуре с увеличением скорости или повышении частоты воздействия наб-

людается так называемый эффект «затвердевания» материала [8].

Полная деформация полимера складывается из упругой, высокоэластической и деформации течения. При рассмотрении полимера в упруго-пластическом состоянии принимают, что макроскопическая вязкость материала велика и течение отсутствует.

Для получения зависимостей высокоэластической и упругой составляющих деформации от прилагаемого напряжения используют наиболее простые для данных условий модели [9]. В данной работе в качестве такой модели используется трехэлементная модель Кельвина (параллельно соединенные пружина и демпфер), последовательно соединенная с пружиной. Уравнение, описывающее соотношение между напряжением и деформацией для этой модели имеет вид:

$$\frac{d\sigma}{dt} + \frac{E_0 + E_1}{\eta} \sigma = E_0 \frac{d\varepsilon}{dt} + \frac{E_0 E_1}{\eta} \varepsilon, \quad (1)$$

где σ – напряжение, действующее на исследуемую систему; ε – деформация, возникающая в системе под действием приложенного напряжения; E_0 – обычный модуль упругости; E_1 – высокоэластический модуль; η – микровязкость.

Тогда деформация полимера складывается из упругой ($\varepsilon_0 = \sigma/E_0$) и высокоэластической (ε_1) частей. Перепишав уравнение (1) относительно скорости изменения деформации и выделяя высокоэластическую составляющую деформации, получим:

$$\frac{d\varepsilon_1}{dt} + \frac{E_1}{\eta} \varepsilon_1 = \frac{\sigma}{\eta}. \quad (2)$$

Если напряжение меняется со временем по гармоническому закону с частотой ω :

$$\sigma = \sigma_0 \cos \omega t, \quad (3)$$

то полная деформация описывается уравнением:

$$\varepsilon = \tilde{N} \tilde{a}^{\frac{t}{\tau}} + \sigma_0 \left\{ \left(\frac{1}{E_0} + \frac{1}{E_1} \frac{1}{1 + \omega^2 \tau^2} \right) \cos \omega t + \frac{1}{E_0} \frac{\omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \sin \omega t \right\}, \quad (4)$$

где величина $\tau = \eta/E_1$ называется *временем релаксации*. В некоторых работах [10, 11] эту величину называют *временем запаздывания*, а временем релаксации называют пропорциональную ей величину, выражаемую соотношением:

$$\tau_1 = \tau \frac{E_1}{E_1 + E_0}. \quad (5)$$

Первый экспоненциальный член уравнения (4) содержит некую постоянную C , зависящую от начальных условий, и отвечает неустановившейся, затухающей со временем части деформации. Поэтому, если с начала проведения измерения прошло достаточно большое время

$t \gg \tau$ (переходные процессы, возникшие в момент начала движения, уже затухли и имеет место установившийся режим), то этим членом можно пренебречь и рассматривать только ту часть выражения (4), которая заключена в фигурные скобки. Эта часть описывает установившиеся стационарные колебания, которые и изучаются на опыте. Они состоят из колебаний в фазе с напряжением, представляющих упругую составляющую, и колебаний, отстающих от напряжения по фазе на $\pi/2$, определяемых высокоэластической составляющей. Эти составляющие описываются выражением в круглых скобках уравнения (4). Поскольку эти два гармонических колебания направлены вдоль одной оси (вектора их скоростей являются коллинеарными), то амплитуда деформации выражается уравнением:

$$\varepsilon_0 = \sigma_0 \left(\left(\frac{1}{A_0} + \frac{1}{A_1} \frac{1}{1 + \omega^2 \tau^2} \right)^2 + \frac{1}{A_1^2} \frac{\omega^2 \tau^2}{(1 + \omega^2 \tau^2)^2} \right)^{0.5} \quad (6)$$

Используя условие $E_0 \gg E_1$, так как высокоэластический модуль для полимерных материалов на несколько порядков меньше обычного модуля упругости, можно получить зависимость деформации от напряжения и частоты его приложения ω :

$$\varepsilon_0 = \frac{\sigma_0}{E_1} \frac{1}{\sqrt{1 + \omega^2 \tau^2}}. \quad (7)$$

Полученное выражение можно преобразовать в виде:

$$\frac{\varepsilon_0}{\sigma_0} = \frac{1}{E_1 \sqrt{1 + \omega^2 \tau^2}}. \quad (8)$$

Величина ε_0/σ_0 является динамической податливостью (I) и равна обратному динамическому модулю (E). Податливость имеет смысл деформации при единичном напряжении.

Используя комплексное представление гармонически изменяющейся деформации: $\varepsilon(t) = \varepsilon_0 e^{i\omega t}$, скорость деформации будет иметь выражение $d\varepsilon(t)/dt = \omega \varepsilon_0 e^{i(\omega t + \pi/2)}$. Подставляя это выражение в дифференциальное уравнение (1) и сокращая на $\varepsilon_0 e^{i\omega t}$, получаем:

$$(i\eta\omega + E)E^*(i\omega) = iE\eta\omega, \quad (9)$$

где E^* – комплексный динамический модуль, который можно представить в виде:

$$E^*(i\omega) = \frac{\eta^2 \omega^2 E}{E^2 + \eta^2 \omega^2} + i \frac{\eta \omega E^2}{E^2 + \eta^2 \omega^2}.$$

Первое слагаемое – действительная, а второе – мнимая часть комплексного динамического модуля ($E^* = E' + iE''$), который пропорционален E и зависит от частоты. $E''(\omega)$ определяет потери при гармонической деформации и является модулем потерь.

Аналогично комплексному динамическому модулю $E^*(i\omega)$ можно представить комплексную динамическую податливость I^* в виде суммы мнимой I' и действительной I'' частей. Учитывая, что $I^*(i\omega)E^*(i\omega) = I$, можно представить соответствующие выражения в виде: $I^*(i\omega) = I'(\omega) + iI''(\omega)$, где

$$I' = \frac{1}{E_0} + \frac{1}{E_1} \frac{1}{1 + \omega^2 \tau^2} = I_0 + \frac{I_1}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (10)$$

$$I'' = \frac{1}{E_1} \frac{\omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} = I_1 \frac{\omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2}, \quad (11)$$

где $I_0 = 1/E_0$, а $I_1 = 1/E_1$. Абсолютная измеряемая деформация имеет вид: $I = \sqrt{I'^2 + I''^2}$. Из условия $I_1 \gg I_0$ (т.к. $E_0 \gg E_1$):

$$I \approx \frac{I_1}{\sqrt{1 + \omega^2 \tau^2}}. \quad (12)$$

Угол сдвига фаз δ между I и I'' , т.е. между деформацией и напряжением определяется по формуле:

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{I''}{I'} = \frac{I_1 \omega \tau}{I_1 + I_0(1 + \omega^2 \tau^2)}. \quad (13)$$

По сути своей угол δ характеризует механические потери, т.е. долю механической энергии, перешедшую в тепло, или долю рассеянной энергии за цикл деформации в единице объема. Мерой этого превращения может служить площадь соответствующей петли гистерезиса, образованной зависимостями деформации от напряжения в процессе цикла периодического воздействия (между кривой нагружения и разгрузки).

При небольших частотах, когда можно измерять гистерезисную петлю и гистерезисные потери, используется коэффициент механических потерь [3]: $\chi = \Delta W/W$, где W – полная работа механических сил за цикл деформации, а ΔW – рассеянная энергии за цикл деформации, пропорциональная площади петли гистерезиса. Между χ и $\operatorname{tg} \delta$ существует зависимость при любых частотах в условиях линейной вязкоупругости. Так, для асимметричных колебаний от 0 до $2\varepsilon_0$ согласно работе [12] найдена такая зависимость:

$$\chi = \frac{2\pi g \delta}{4\sqrt{1 + \operatorname{tg}^2 \delta} + \pi g \delta}. \quad (14)$$

Решение этого уравнения относительно параметра $\operatorname{tg} \delta$ дает зависимость:

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{4\chi}{\sqrt{4\pi^2(1 - \chi) - 6\chi^2}}. \quad (15)$$

Это выражение представим в виде: $\operatorname{tg} \delta = \psi$. В выражении (13) из условия $E_0 \gg E$ и $I_1 \gg I_0$ при небольших частотах в первом приближении получаем $\operatorname{tg} \delta = \omega \tau$.

Приравняв два последних выражения, получаем: $\psi = \omega \tau$, откуда $\tau = \psi/\omega$.

Согласно второму постулату Больцмана, принятом в его теории упругого последствия и лежащими в основе уравнения Больцмана-Вольтерры, описывающего релаксационные явления, используя функции наследственности [13]: действие нескольких происходивших в прошлом деформаций на напряжение, вызывающее деформацию тела в данный момент времени, не зависят друг от друга и поэтому алгебраически складываются. Это положение получило также название принципа суперпозиции Больцмана. Следует отметить, что для полимерных тел принцип суперпозиции выполняется в ограниченной сверху области значений деформации, напряжений и скорости их изменения.

С учетом этого принципа, рассматривая диссипативные процессы, происходящие при приложении периодического напряжения к материалу в высокоэластическом состоянии в течение длительного времени, можно заключить, что происходит накопление диссипативной части механической энергии с каждым циклом. Тогда, если часть энергии, превращаемая в тепловую за один цикл, определяется параметром χ_l , то в условии низкого теплообмена с окружающей средой за N циклов часть диссипирующей энергии за время t будет равно: $\chi_{\text{общ}} = \chi_l t v$, где $t v = N$.

Накопленная энергия в образце превращается в тепловую, что должно приводить к росту температуры. Согласно принципу температурно-временной суперпозиции [14], устанавливающей эквивалентность влияния температуры и продолжительности воздействия на релаксационные свойства полимеров, можно предположить, что увеличение воздействия нагрузки на материал пропорционально действию температуры. Эмпирическую зависимость изменения температуры ΔT от времени воздействия t и интенсивности (частоты) воздействия v можно в первом приближении представить в виде: $\Delta T = b t v$, где b – параметр, учитывающий особенности превращения энергии в зависимости от структуры материала.

Время релаксации подводимого периодического напряжения с увеличением температуры уменьшается и подчиняется уравнению Аррениуса:

$$\tau = \tau_0 \exp(U/(RT)). \quad (17)$$

Для упруго-пластических тел аналогичная зависимость вытекает из уравнения Александрова-Гуревича [15] и имеет вид:

$$\tau = \tau_0 \exp[(U_0 - a\sigma)/(RT)], \quad (18)$$

где U_0 – энергия активации релаксационного процесса, константа материала. Это уравнение учитывает зависимость времени релаксации от нагрузки. Если считать, что $U_0 - a\sigma \approx U$ и определить относительное время релаксации как τ/τ_l (отношение текущего значения времени релаксации к начальному значению в процессе при-

ложения нагрузки), то, исходя из уравнения (17), можно представить эту величину в виде выражения:

$$\frac{\tau_t}{\tau_l} = \exp\left(\frac{U}{R(T_l + \Delta T)} - \frac{U}{RT_l}\right), \quad (19)$$

где температура T_l соответствует началу приложения нагрузки, когда система характеризовалась временем релаксации τ_l , а приращение ΔT является изменением температуры в процессе воздействия нагрузки.

После применения сравнительно несложных алгебраических преобразований формула (19) примет вид:

$$\frac{1}{\ln \frac{\tau_l}{\tau}} = \frac{RT}{U} + \frac{RT}{U} \Delta T^{-1} \quad (20)$$

Если вместо приращения температуры ΔT использовать предложенную выше пропорциональность этой величины времени воздействия t и частоте прилагаемой нагрузки v , то выражение (20) примет вид:

$$\left(\ln \frac{\tau_l}{\tau_t}\right)^{-1} = \frac{RT_l}{U} + \frac{RT_l^2}{U} (b v)^{-1}. \quad (21)$$

Используя полученное выражение, можно по экспериментальным данным, описывающим изменение коэффициента механических потерь (тангенса угла механических потерь) со временем воздействия нагрузки, найти оценочные данные энергии активации релаксационного процесса, определить, в какой мере процесс является стационарным (установившемся), степень линейности релаксационных процессов и интервал условий и режима корректного определения релаксационных параметров при периодической нагрузке.

Экспериментальная часть

В настоящей работе в качестве объекта исследования выбран полиэтилен низкой плотности ПЭНП марки 16803-070. Образцы в виде цилиндра с размерами: диаметр d от 8 мм при соотношении $h/d = 1.5$ изготавливали прессованием при температуре 180°C, давлении 15 МПа. Для получения однородного образца производили выдержку под давлением и температуре 180°C не менее 10 мин с подпрессовками для выхода воздуха, находящегося между гранулами исходного полимера.

Периодической одноосной деформации сжатия образцы подвергали на установке, описанной в [16], при комнатной температуре. В результате периодического воздействия напряжения на исследуемый образец получали зависимость напряжения от деформации при нагружении и разгрузке, имеющей вид петли гистерезиса. В процессе исследования использовали три дискретные частоты нагружения: 0.017; 0.17

и 1.7 Гц. При воздействии каждой из этих частот испытывали не менее трех образцов в течение 30 мин., снимая показания через каждые 5 мин. Результаты обобщали, определяя параметр механических потерь как отношение площади петли гистерезиса к площади между

кривой нагружения и осью деформации ($\chi = \Delta W/W = S_{\text{петли}}/S_{\text{полн.}}$). Результаты измерения не менее трех образцов усреднялись и подвергались дальнейшей обработке в соответствии с приведенными в теоретической части выкладками.

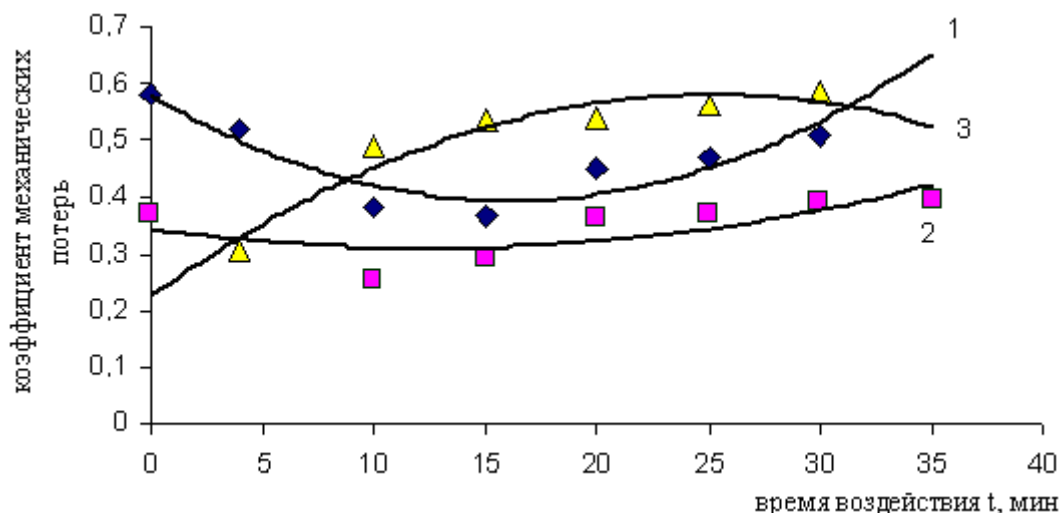


Рис. 1. Изменение коэффициента механических потерь с течением времени при воздействии периодических нагрузок с частотой: 1 – 0.017 Гц, 2 – 0.17 Гц, 3 – 1.7 Гц.

На рис. 1 представлены кинетические кривые изменения коэффициента механических потерь при продолжительном воздействии трех частот: 0.017; 0.17 и 1.7 Гц. Видно, что с увеличением времени деформации коэффициент механических потерь изменяется, но зависимости имеют разный характер. Так для низких частот 0.017 Гц (кривая 1) и 0.17 Гц (кривая 2) начальные значения этого параметра выше, чем последующие. По всей вероятности это обусловлено тем, что в период уменьшения χ происходит выход системы на стационарный режим, т.е. когда постоянная C в уравнении (4) становится равной 0. Для большей частоты – 1.7 Гц (кривая 3) установление этого режима происходит гораздо быстрее.

На рис. 2 показана зависимость обратного логарифма величины относительного времени релаксации в степени -1 (что соответствует левой части уравнения (21)) от обратной величины времени воздействия нагрузки на образец с частотой 0.017 Гц. Зависимость удовлетворительно аппроксимируется прямой, т.е. в найденных координатах зависимость относительного времени релаксации и времени воздействия нагрузки является прямо пропорциональной. По значению величины, найденной при пересечении этой зависимости с осью ординат и, принимая T_i равным температуре окружающей среды (293 К), можно определить величину энергии активации. В данных условиях (рис. 2) она равна 4.9 кДж/моль. Тангенс угла наклона прямой на рис. 2 дает возможность оценить величину параметра «b» в формуле

(21). Расчет показывает, что для частоты 0.017 Гц $b=11.88$. Поскольку зависимость является линейной на довольно широком временном интервале, то это дает основание заключить, что энергия активации процесса релаксации при периодическом нагружении твердофазного ПЭНП в этих условиях практически не изменяется.

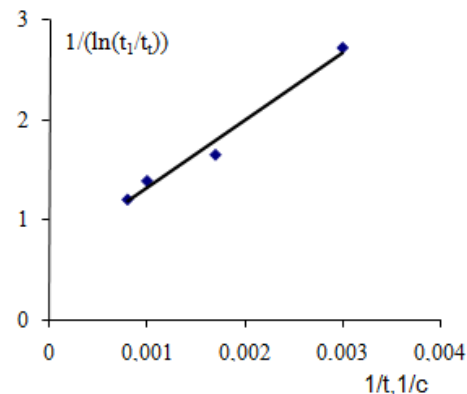


Рис. 2. Зависимость относительного времени релаксации t_i от продолжительности воздействия с частотой 0.017 Гц.

С помощью представления зависимости относительного времени релаксации от длительности периодического воздействия в соответствующих координатах для частоты 0.17 Гц (рис. 3) дает возможность рассчитать энергию активации и параметр b для процесса релаксации твердофазного ПЭНП в этих условиях. С точностью до ошибок эксперимента (для анализируемой частоты 0.17 Гц) энергия активации равна 4.9 кДж/моль, а $b=0.414$.

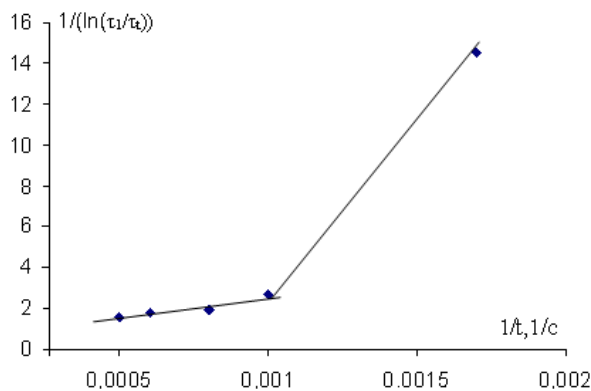


Рис. 3. Зависимость относительного времени релаксации τ_t от продолжительности воздействия с частотой 0.17 Гц.

На рис. 4 аналогичная зависимость представлена для частоты 1.7 Гц. Рассчитанное значение энергии активации составляет 2.4 кДж/моль. Значение $b = 0.04$.

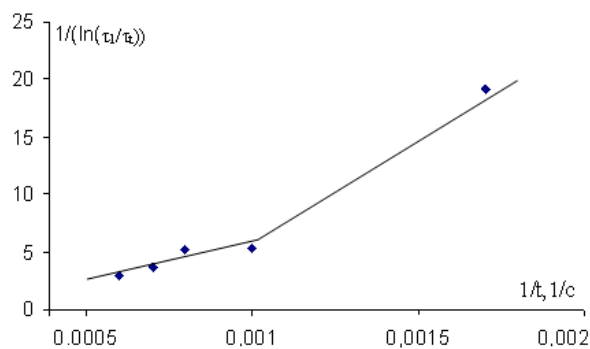


Рис. 4. Зависимость относительного времени релаксации τ_t от продолжительности воздействия с частотой 1.7 Гц.

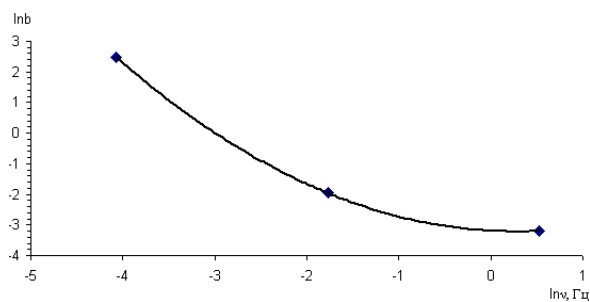


Рис. 5. Зависимость параметра «b» от частоты воздействия нагрузки.

Анализируя полученные значения, следует отметить уменьшение параметра b с ростом частоты (рис. 5), что указывает на различие в релаксационных процессах, протекающих при разных частотах. Интересен и тот факт, что для частот 1.7 и 0.17 Гц произведение частоты на параметр b является одинаковым и равным 0.07, а для частоты 0.017 Гц (меньшей на три порядка, чем наибольшая) это произведение в три раза больше и составляет 0.202. При этом следует отметить различие в характерах соответствующих рисунков: рис. 2 – для $\nu = 0.017$

Гц и рис. 3 и 4 – соответственно для 0.17 и 1.7 Гц. Если на рис. 2 нет скачков в зависимости, то на рис. 3 и 4 значения параметров для начальных периодов времен воздействия в несколько раз превышают значения в последующем ходе зависимостей. Изменение угла наклона зависимостей относительного времени релаксации от времени (рис. 3 и 4), скорее всего, связано с установлением динамического равновесия с окружающей средой в начальный период механического воздействия и с изменением структуры образца при временах более 1000 с, что приводит к изменению энергии активации исследуемого процесса.

Энергия активации процесса изменения относительного времени релаксации является наименьшей (2.4 кДж/моль) для частоты 1.7 Гц, а для частот 0.17 и 0.017 Гц эта энергия, рассчитанная по результатам проведенных экспериментов, оказывается одинаковой и равна 4.9 кДж/моль.

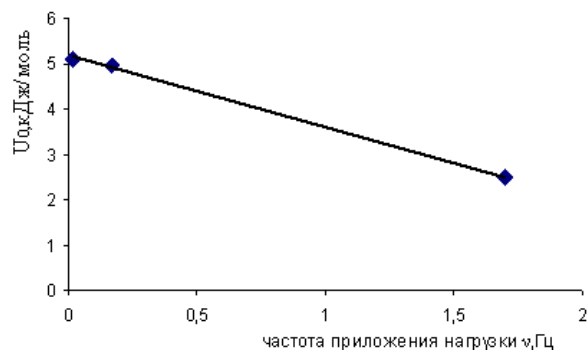


Рис. 6. Зависимость исходной энергии активации релаксационного процесса от частоты нагрузки.

Если перефразировать уравнение Александрова-Гуревича (18), где вместо параметра напряжения (σ) использовать частоту ν , а вместо коэффициента «a» использовать параметр «b», то можно определить некую характерную величину, аналогичную U_0 , исходной энергии активации релаксационного процесса, константе материала: $U_0 = U + b\nu$.

Анализ зависимости исходной энергии активации U_0 от частоты (рис. 6) показывает, что с ростом частоты ν линейно уменьшается энергия U_0 .

Таким образом, используя принцип температурно-временной суперпозиции и кинетические зависимости коэффициента механических потерь можно при различных по интенсивности нагрузках определять временной интервал, в котором измерения релаксационных параметров будут наиболее корректными. Кроме того, используя приведенные приближения, можно дать предварительную оценку релаксационным параметрам и проанализировать характер релаксационных процессов, проводя измерения без изменения начальной температуры.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Николис Г., Пригожин И. Познание сложного (Введение). – М.: Изд-во УРСС, 2003. 342 с.
2. Пфанцгль И. Теория измерений. – М.: Мир, 1976. 248 с.
3. Бартенев Г.М., Бартенева А.Г. Релаксационные свойства полимеров. – М.: Химия, 1992. 383 с.
4. Бартенев Г.М. Прочность и механизм разрушения полимеров. – М.: Химия, 1984. 279 с.
5. Малкин А.Я. Современное состояние реологии полимеров: достижения и проблемы // Высокомолекуляр. соединения. Сер. А. 2009. Т. 51. № 1. С. 106–136.
6. Шершнев В.А., Емельянов С.В. Рекинетические исследования формирования сетчатых структур в полимерах // Вестник МИТХТ. 2006. Т. 1. № 5. С. 3–19.
7. Малкин А.Я. Методы измерения механических свойств полимеров. – М.: Химия, 1978. 336 с.
8. Аскадский А.А., Марков В.А., Голованов А.В., Пахнева О.В., Попова М.Н., Коврига О.В., Лепендина О.Л., Казанцева В.В., Бузин М.И., Корлюков А.А. Анализ релаксации напряжения в нелинейной области механического поведения полимеров // Высокомолекуляр. соединения. Сер. А. 2009. Т. 51. № 5. С. 576–582.
9. Гольберг И.И. Механическое поведение полимерных материалов. (Математическое описание). – М.: Химия, 1970. 192 с.
10. Луковкин Г.М., Аржаков М.С., Салько А.Е., Аржаков С.А. О природе обобщенного физико-механического поведения полимерных стекол // Деформация и разрушение материалов. 2006. № 6. С. 18–24.
11. Дубовицкий В.А., Иржак В.И. К вопросу об устойчивом определении релаксационного спектра из данных по механической релаксации полимеров // Высокомолекуляр. соединения. Сер. А. 2005. Т. 47. № 1. С. 121–143.
12. Бартенев Г.М., Зеленев Ю.В. Температурно-частотные зависимости деформации и механических потерь каучукоподобных полимеров при периодическом режиме нагружения // Высокомолекуляр. соединения. 1962. Т. 4. № 1. С. 66–73.
13. Ферри Дж. Вязкоупругие свойства полимеров. – М.: Иностран. лит-ра, 1963. 536 с.
14. Тобольский А. Свойства и структура полимеров. – М.: Химия, 1964. 323 с.
15. Кулезнев В.Н., Шершнев В.А. Химия и физика полимеров. – М.: Высшая школа, 1988. 312 с.
16. Ломовской В.А., Фомкина З.И., Бульба В.Л., Комова Н.Н. Методика исследования релаксационных явлений полимеров в высокоэластичном состоянии (динамические методы): учебно-метод. пособие. – М.: ИПЦ МИТХТ, 2010. 35 с.

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РЕЗИНОПЛАСТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭТИЛЕНА

Т.А. Контарева, студент, В.Д. Юловская, доцент, *Е.С. Оболонкова, старший научный сотрудник, *И.Н. Насруллаев, научный сотрудник, *О.А. Серенко, ведущий научный сотрудник

Московская государственная академия тонкой химической технологии им.М.В. Ломоносова

*Институт синтетических полимерных материалов

им. Н.С. Ениколопова РАН, Москва

e-mail: kan.him.nauk@mail.ru

Исследованы механические свойства высоконаполненных композитов на основе ПЭ средней плотности и частиц резины (10–800 мкм) в интервале температур 20–80°C. Установлено, что при растяжении прочность резинопластов, содержащих от 36 до 66 об.% эластомерного наполнителя, практически не изменяется с ростом степени наполнения, но уменьшается при повышении температуры. Влияние концентрации частиц резины на деформацию при разрыве материалов определяется температурой испытаний.

Mechanical properties of composites based on polyethylene and rubber powder (10–800 μm) at high temperature (20–80°C) was investigated. The tensile strength of the composites within the rubber powder content from 36 to 66 vol. % practically does not change as filling rate increases, but decreases as temperature rises. The influence of rubber powder concentration on deformation at rupture is determined by investigation temperature.

Ключевые слова: композит, резинопласты, полиэтилен, частицы резины на основе СКЭПТ, механические свойства.

Key words: composite, blend based on polyethylene rubber and powder, polyethylene, EPDM rubber powder, mechanical properties.

Введение

Вышедшие из эксплуатации изношенные резинотехнические изделия являются источником длительного загрязнения окружающей среды, поскольку они не подвергаются биологическому разложению. Одним из рациональных способов их утилизации является измельчение [1, 2]. Полученный порошок резины используют в составе различных материалов, в частности, его применяют как наполнитель для термопластов. Композиты на основе термопластичных полимеров и частиц резины получили название резинопластов. Последние нашли широкое применение в качестве гидроизоляционных, кровельных материалов, из них получают мягкий шифер, черепицу [3]. Эксплуатация перечисленных изделий зачастую осуществляется при повышенных температурах. Цель работы – исследование влияния температуры на деформационно-прочностные свойства высоконаполненных композитов на основе полиэтилена и частиц резины.

Экспериментальная часть

Для приготовления композиционных материалов использовали ПЭ средней плотности марки Лукотен F 3802 В. В качестве наполнителя применяли полидисперсную резиновую крошку, полученную при упруго-деформационном измельчении автомобильных уплотнителей, изготовленных на основе этиленпропилендиенового каучука СКЭПТ. Размер частиц резины составлял от 10 до 800 мкм.

Смешение ПЭ с наполнителем проводили в одношнековым лабораторном экструдере, имеющем две зоны обогрева и смесительную камеру.

Отношение длины шнека к его диаметру равно 12. Камера смешения состояла из коаксиальных рифленых цилиндров длиной 120 мм с зазором между ними 1 мм, внутренний цилиндр являлся продолжением ротора. Температура в зонах смешения составляла 170 и 180°C. Концентрацию наполнителя V_f изменяли от 36 до 66 об. %, что соответствует 40 – 70 мас. %.

Из полученных смесей при температуре 170°C прессовали пластины толщиной 2 мм. После выдержки материала под давлением в течение 10 мин температуру постепенно снижали до 20°C. Из полученных пластин вырубали двусторонние лопатки с размерами рабочей части 5x35 мм.

Механические испытания композитов проводили на динамометрической установке 203Р-005, снабженной термокамерой. Температуру испытаний изменяли от 20 до 80°C. Точность измерения температуры $\pm 1^\circ\text{C}$. Перед растяжением образец предварительно выдерживали при заданной температуре ~ 5 мин. Скорость растяжения 20 мм/мин. В работе использовали величины напряжений, рассчитанные на исходное сечение образца.

Микроскопические исследования проводили с помощью растрового электронного микроскопа «Hitachi S-520».

Результаты и обсуждение

Исходный матричный полимер деформируется с образованием шейки. На рис. 1 приведены зависимости механических характеристик ПЭ от температуры. С ее повышением прочностные свойства (верхний и нижний

пределы текучести, прочность при растяжении) полимера уменьшаются; деформация при этом возрастает, а степень вытяжки в шейке, наоборот, снижается.

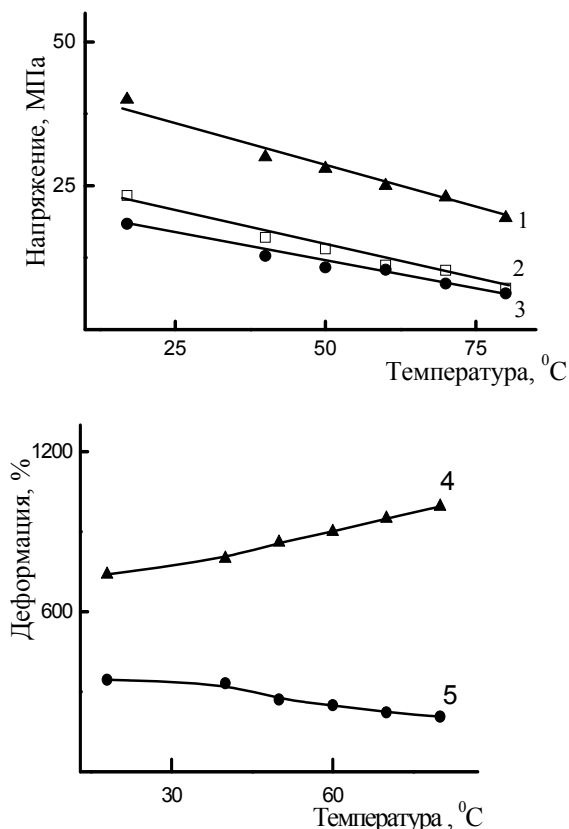


Рис. 1. Зависимости прочности (1), верхнего предела текучести (2), напряжения вытяжки шейки (3), относительного удлинения при разрыве (4) и деформации в шейке (5) исходного ПЭ от температуры.

Резинопласты на основе ПЭ в исследуемом диапазоне содержания частиц резины деформируются однородно, и напряжение в них монотонно возрастает при увеличении степени вытяжки. Типичный вид кривых растяжения этих композитов приведен на рис. 2.

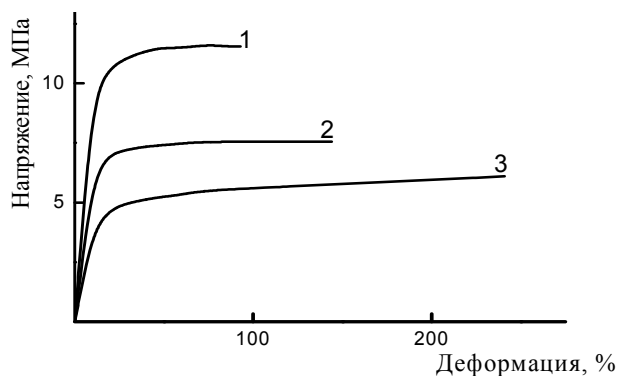


Рис. 2. Кривые растяжения композита на основе ПЭ, содержащего 36 об.% СКЭПТ, при температурах 20 (1), 60 (2) и 80°C (3).

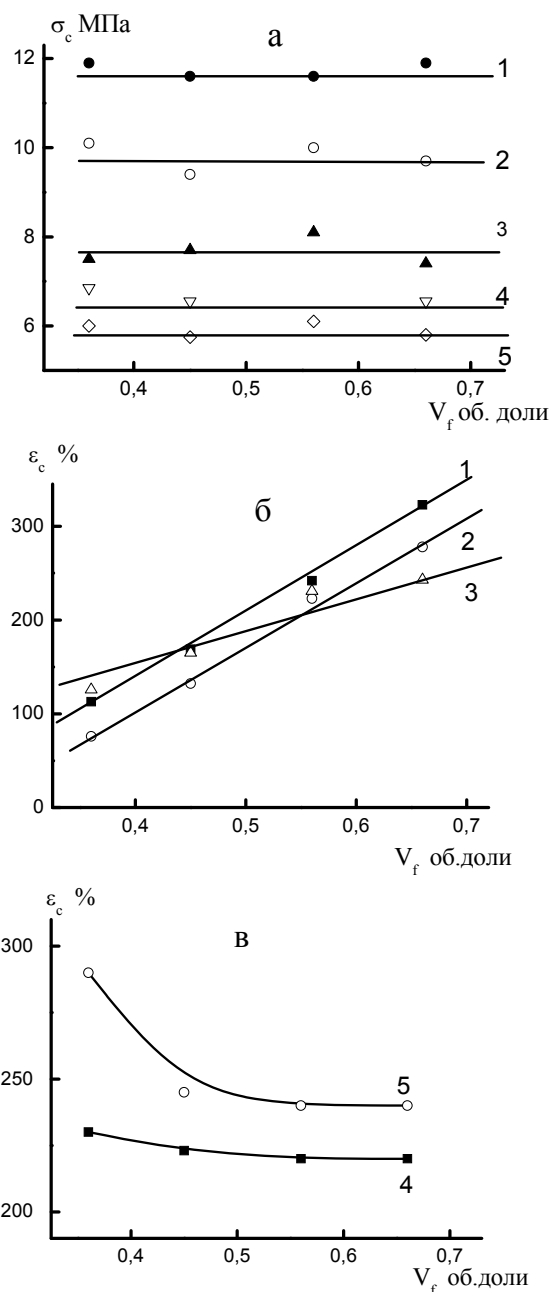


Рис. 3. Концентрационные зависимости прочности σ_c (а) и относительного удлинения при разрыве ϵ_c (б, в) резинопластов при 20 (1), 40 (2), 60 (3), 70 (4) и 80°C (5).

На рис. 3 представлены концентрационные зависимости прочности σ_c (а) и относительного удлинения при разрыве ϵ_c (б, в) материалов при разных температурах. С увеличением содержания наполнителя прочность композитов остается практически постоянной, вне зависимости от температуры испытаний. Значения σ_c при одинаковом содержании частиц резины уменьшаются по мере повышения температуры, что можно связать со снижением прочности матричного полимера.

Вид зависимостей ϵ_c от V_f определяется температурой испытаний. В интервале от 20 до 60°C относительное удлинение при разрыве материалов линейно возрастает при увеличении

содержания порошка резины (рис. 3б, кривые 1-3). При 20 и 40°C скорость прироста деформации практически одинакова, а при 60°C значения ϵ_c увеличиваются медленнее. Деформируемость композитов мало изменяется с ростом степени наполнения при 70°C (рис. 3 в, кривая 4) и монотонно уменьшается при 80°C (рис. 3 в, кривая 5).

Растяжение высоконаполненных резинопластов на основе ПЭ сопровождается образованием полос сдвига, которые при дальнейшем увеличении степени вытяжки трансформируются во множественные микрообласти пластического течения матричного полимера [4]. При растяжении резинопластов вместе с матричным полимером деформируется и наполнитель, при этом частицы резины могут разрушаться или отслаиваться от матрицы, образуя дефекты различной формы, которые оказывают отрицательное влияние на деформационные характеристики материалов и способствуют их быстрому разрушению [5, 6]. Для систем, наполненных частицами измельченных резин на основе СКЭПТ, при 20°C более характерен разрыв частиц [5], а при повышенных температурах – их отслоение [6].

Согласно микроскопическому анализу разрушенных при 20°C образцов, их вытяжка сопровождается разрывом матричного полимера в локальных микрошейках с последующим формированием поперечных дефектов (рис. 4). Ширина и протяженность областей пластического течения матрицы составляет 3-5 мкм и 10-15 мкм соответственно; длина поперечных дефектов 20-30 мкм. Перечисленные параметры существенно меньше размера частиц наполнителя. В такой ситуации эластомерные частицы могут или воспрепятствовать росту дефекта, если он образовался из-за разрушения матричной прослойки между частицами, или, наоборот, способствовать его продвижению, если пора сформировалась при разрушении или отслоении частицы [5, 7]. Следовательно, деформация при разрыве высоконаполненных композитов будет зависеть как от предельной деформации матрицы в микрошейках ϵ_{md} , так и от относительного удлинения при разрыве эластичного наполнителя ϵ_f .

Разный вид полученных зависимостей ϵ_c от V_f свидетельствует о том, что при повышении температуры изменяется соотношение между параметрами, определяющими деформацию резинопластов (ϵ_{md} , ϵ_f). Вероятно, от 20 до 60°C $\epsilon_{md} < \epsilon_f$, т.е. полимер в микроразрывах разрушается раньше наполнителя. Растянутые, но не разрушенные частицы резины способны «стабилизировать» образующиеся дефекты и препятствовать их развитию. Как следствие, увеличение содержания более деформируемого «элемента» системы приведет к росту деформации при разрыве материала. При 70°C, возможно,

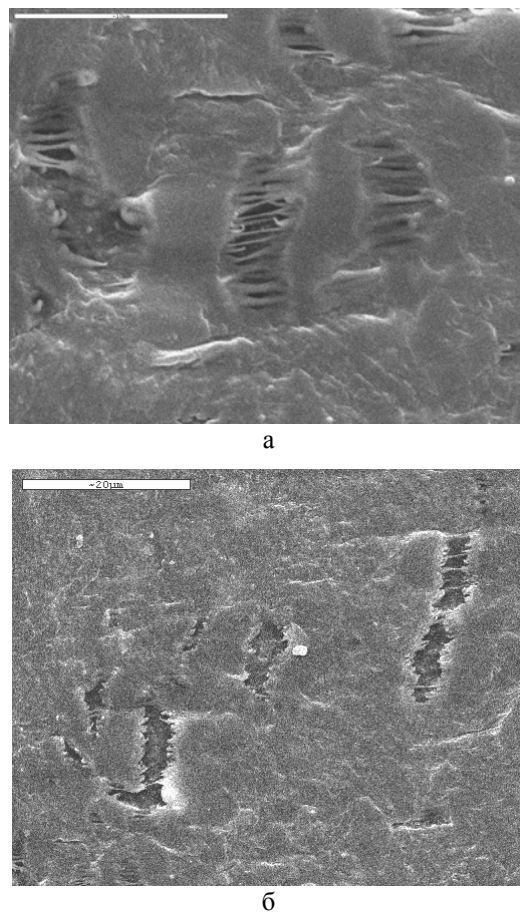


Рис. 4. Микрзоны пластического течения в резинопластах состава ПЭ - 66 об.% СКЭПТ (а) и поперечные дефекты в этом материале (б). Указанный на снимках масштаб соответствует 10 (а) и 20 (б) мкм. Направление растяжения образца горизонтальное.

$\epsilon_{md} \approx \epsilon_f$, т.е. при разрушении матричного полимера в микрошейках разрушается и наполнитель. В этом случае деформационные свойства резинопластов будут мало зависеть от содержания наполнителя, что и наблюдается экспериментально. При 80°C ситуация должна опять измениться, и $\epsilon_{md} > \epsilon_f$. Как было сказано выше, разрыв частиц способствует разрушению матричного полимера [5], в частности, и его разрушению в микроразрывах пластического течения. Рост содержания менее деформируемых, чем матричный полимер, частиц будет приводить к уменьшению относительного удлинения при разрыве композита [7].

Для подтверждения выдвинутого предположения необходимы дальнейшие исследования. Однако оно основано на полученных экспериментальных результатах, а именно, на изменении деформационных свойств матрицы при повышении температуры и ухудшении адгезионной прочности между матрицей и частицами измельченных резин на основе СКЭПТ. При повышенных температурах частицы измельченных резин на основе СКЭПТ преимущественно

отслаиваются от ПЭ [6]. Значения ε_f , которые в этом случае соответствуют деформации отслоения, а не разрыву частицы, уменьшаются.

Обобщая изложенные результаты, можно заключить, что прочность резинопластов в интервале содержания эластомерного наполнителя от 36 до 66 об.% практически не изменяется с ростом степени наполнения, но уменьшается при повышении температуры. Характер изме-

нения относительного удлинения при разрыве композитов при увеличении концентрации наполнителя определяется температурой испытания.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, номер проекта 08-03-00633-а

ЛИТЕРАТУРА:

1. Макаров В.М., Дроздовский В.Ф. Использование амортизованных шин и отходов производства резиновых изделий. – Л.: Химия, 1986. 249 с.
2. Соловьев Е.М., Соловьева О.Ю. Основные направления использования измельченного вулканизата // Каучук и резина. 1994. № 4. С. 36–46.
3. Крючков А.Н., Кнунянц М.И., Бурбелло А.А., Гончарук Г.П. Материал для защитных покрытий строительных сооружений и конструкций и способ его получения: пат. 2129133 Рос. Федерация. – № 96108551/63; заявл. 25.04.96; опубл. 20.04.99, Бюл. № 11.
4. Серенко О.А., Гончарук Г.П., Оболонкова Е.С., Баженов С.Л. Хрупко-пластичный переход в композитах полимер – частицы резины // Высокомолекуляр. соединения. Сер. А. 2006. Т. 48. № 3. С. 481–494.
5. Серенко О.А., Караева А.А., Гончарук Г.П., Задеренко Т.В., Баженов С.Л. Особенности разрушения композитов на основе полиэтилена и эластичных частиц // Журн. технической физики. 2009. Т. 79. № 6. С. 92–97.
6. Серенко О.А., Гончарук Г.П., Насруллаев И.Н., Магомедов Г.М., Оболонкова Е.С., Баженов С.Л. Влияние температуры на механизм разрушения композита полиэтилен – резина // Высокомолекуляр. соединения. Сер. А. 2003. Т. 45. № 11. С. 1900–1908.
7. Мэнсон Дж., Сперлинг Л.М. Полимерные смеси и композиты: пер. с англ. – М.: Химия. 1979. 440 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА РАСТЯЖЕНИЯ ЖИДКОЙ ПОЛИМЕРНОЙ СТРУИ В ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ПОЛЕ ИЗ РАСТВОРОВ ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛА

Т.Х. Тенчурин, аспирант, А.К. Будыка, главный научный сотрудник А.И. Гуляев, научный сотрудник, В.А. Рыкунов, научный сотрудник, Ю.Н. Филатов, руководитель научно-технического центра, А.Д. Шепелев, заведующий лабораторией ФГУП НИФХИ им. Л.Я.Карпова
e-mail: kan.him.nauk@mail.ru

В статье рассматривается процесс растяжения жидкой полимерной струи растворов полиакрилонитрила (ПАН) находящейся в электрическом поле. Исследованы полимеры с молекулярной массой от 130 000 до 700 000. Установлены основные закономерности процесса растяжения струи на основе растворов ПАН.

The article considers stretching of liquid polyacrylonitrile jet in electrostatic field. Polymers with molecular weight from 130 000 to 700 000 were investigated. Regularities of stretching of the jet based on polyacrylonitrile solutions were determined.

Ключевые слова: электроформование, растяжение, полиакрилонитрил, молекулярно-массовые характеристики, микроволокна.

Key words: electrospinning, stretching, polyacrylonitrile, molecular-mass characteristics, microfibres.

Введение

Основной технологической стадией формирования волокон, по методу электроформования волокнистых материалов (ЭФВ), является растяжение (вытяжка) полимерных струй. Возможность длительного однородного растяжения струи и достижения большой степени вытяжки определяется скоростью приложенной деформации и временем релаксации. Отношение между скоростью деформации и временем релаксации определяет переход полимерной системы при растяжении из текучего состояния в высокоэластическое. Деформация жидкой струи носит характер вязкого течения только при небольших скоростях деформации, когда еще не заторможено протекание релаксационных процессов. Такой режим деформирования позволяет достичь значительной степени растяжения полимерной струи, а значит и наименьшего диаметра волокна. При увеличении скорости деформирования, когда доминирующей становится роль высокоэластической деформации, вязкое течение практически исчезает, и полимерная система, растягиваясь, достигает в определенный момент предельной степени вытяжки и прекращает тянуться. Количественной характеристикой высокоэластичности является модуль упругости полимерной системы, который в свою очередь, определяется молекулярными характеристиками полимера, в частности его молекулярной массой, молекулярно-массовым распределением, концентрацией раствора [1].

Наибольшее влияние на вытяжку полимерных струй в электрическом поле оказывают: геометрия межэлектродного пространства; напряженность электрического поля; технологи-

ческие свойства формовочного раствора (молекулярная масса, молекулярно-массовое распределение, концентрация используемого полимера, температура и электропроводность прядильного раствора) [2].

Исходя из изложенного, следует, что изучение геометрической формы свободной стационарной жидкой струи, вытягиваемой в электрическом поле, представляет собой не только интересную научно-фундаментальную задачу ЭФВ-процесса, но и имеет практическое значение в плане оптимизации существующей технологии и получения волокнистого материала с лучшими физико-механическими свойствами.

Экспериментальная часть

Объекты и методы исследования

В качестве объектов исследования в данной работе использовались растворы полиакрилонитрила (ПАН) различной молекулярной массы.

Образцы (ПАН) характеризовались следующими значениями среднемассовой молекулярной массы (ММ), индексом полидисперсности и характеристической вязкости, соответственно: ММ=130 000; 370 000; 580 000; 700 000; M_w/M_n =2.6; 2.4; 3.3; 2.8; $[\eta]$ =1.68; 2.7; 3.8; 5.81 дЛ/г.

Для приготовления прядильных растворов этих полимеров использовали *N,N'*-диметилформамид (ДМФА), марки «ХЧ».

Определение электропроводности растворов полимеров проводилось с использованием кондуктометра Эксперт-002.

Реологические характеристики полимерных растворов исследовали на вискозиметре Геплера («с катящимся шариком») Thermo Haake, type 002-7580.

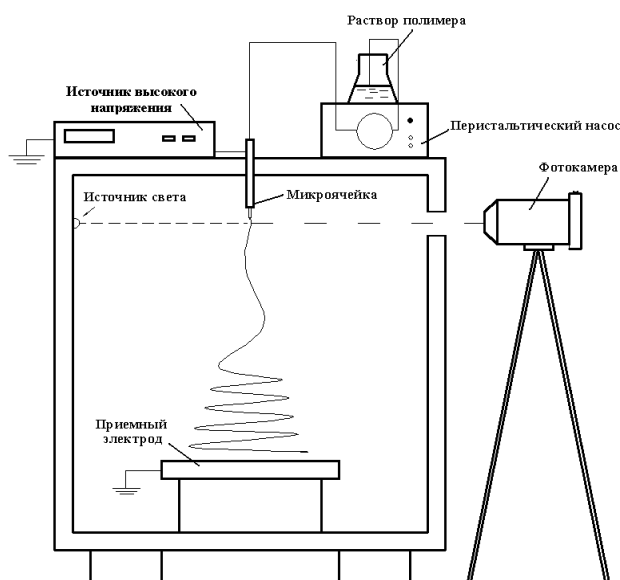


Рис. 1. Принципиальная схема установки по визуализации ЭФВ-процесса.

Фотографирование процесса формирования слабопроводящих полимерных струй в электрическом поле проводилось в экспериментальной установке следующей схемы (рис. 1). Перистальтический насос Masterflex C/L 7712-52 с встроенной функцией регуляции используемого расхода накачивает в микрочайку исходный формовочный раствор, откуда через тонкостенный металлический капилляр происходит его подача в межэлектродное пространство. В межэлектродном пространстве, за счет подаваемого на микрочайку высокого напряжения от источника Spellman SL10, формовочный раствор вытягивается в жидкую нить силами электрического поля.



Рис. 2. Фотография струи раствора ПАН на выходе из капилляра с расчетными метками по продольной координате.

Микрофотосъемка конуса Тейлора и начального участка формирующейся струи проводилась при помощи зеркальной фотокамеры Canon EOS 30D (разрешение 8.2 мегапикселя) с макрообъективом Canon EF 180 mm f/3,5L Macro USM, установленной напротив непрерывного

источника света (500 Вт) с расстояния около 45 см. Диаметр струи измерялся путем обработки фотографий полученных при помощи фотокамеры (рис. 2) программой Webbers ScopePhoto до расстояния, на котором изменение диаметра жидкой нити становилось меньше разрешающей способности фотоаппарата (шаг по оси струи 70 мкм). Для каждой серии исследований сделано не менее 30 фотографий.

Для расчета продольного градиента скорости жидкой струи на основе экспериментальных данных зависимости скорости струи от продольной координаты при помощи программы Table Curve 2D подбиралась соответствующая функция $v=f(x)$, производная от которой дала искомый градиент.

Обсуждение результатов

Исследование зависимости процесса электроформования от основных параметров процесса и молекулярно-массовых характеристик ПАН

Для исследования изменения диаметра жидкой струи вдоль продольной координаты в зависимости от приложенного напряжения был использован раствор ПАН в ДМФА ММ=580000, вязкостью 2.0 Па·с и электропроводностью 40 мкСм/см. Полученные результаты приведены на рис. 3. Отметим, что такие технологические параметры проведения процесса формования позволяли получать гладкие волокна с круглым сечением.

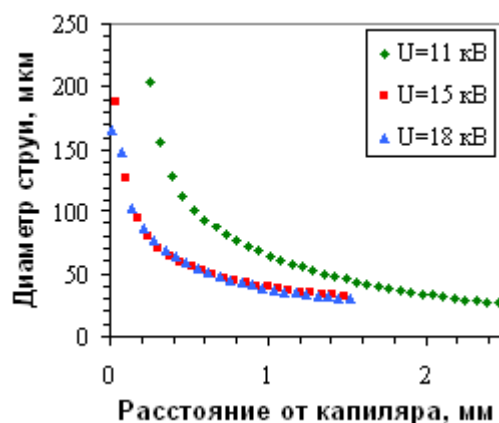


Рис. 3. Зависимость изменения диаметра жидкой струи от напряжения электрического поля вдоль продольной координаты z .
ММ=580 000, С%=5.9, η =2.0 Па·с, G =0.017 мл/мин.

Из приведенного рисунка видно, что вследствие увеличения напряжения электрического поля происходит уменьшение радиуса жидкой струи и увеличение степени ее вытяжки. Однако, как можно заметить из приведенного рис. 3, сокращение размеров жидкой струи с увеличением прикладываемого напряжения носит предельный характер. Большая часть вытяжки жидкой струи происходит на расстоянии примерно равном 2 мм от капилляра. Так, напри-

мер, при приложенном напряжении 11 кВ начальный диаметр формирующейся струи, выходящей из сопла капилляра с концентрацией полимера 5.9%, составляет значение порядка 490 мкм. Вследствие приложенного напряжения, струя растягивалась и на расстоянии 2 мм от капилляра, ее диаметр достиг значения порядка 33 мкм. Таким образом, можно рассчитать, что кратность вытяжки на этом этапе формования составила более 220. Следовательно, учитывая, что конечный диаметр волокна составляет порядка 0.7 мкм (рис. 4), а концентрация полимерного раствора 5.9%, можно вычислить, что степень оставшейся «довытяжки» волокна получается менее 130. Общая степень вытяжки составит тогда около 29 000.

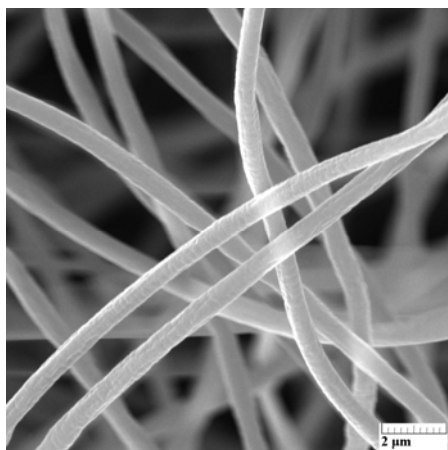


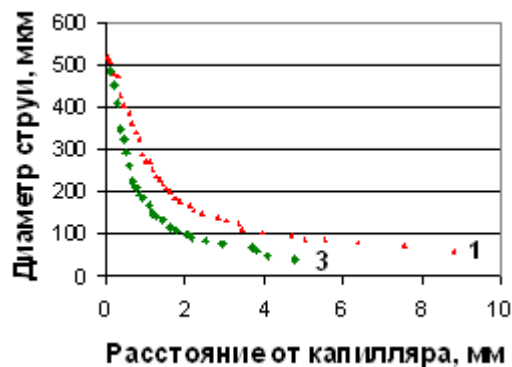
Рис. 4. Фото волокон со средним диаметром 0.7 мкм.

Поэтому можно сделать вывод, что наибольшая степень вытяжки струи при формовании волокон в электрическом поле осуществляется именно в конусе Тейлора и в прилегающей к ней области формирования жидкой нити, лежащей на расстоянии 1.8-2.2 мм от капилляра. Это можно объяснить тем, что в конусе Тейлора и примыкающей к нему области жидкой струи высокомолекулярная природа ПАН приводит к неньютоновскому течению полимерного раствора. Косвенно данный вывод также находит подтверждение в работе Чи Ванга и сотрудников [3], в которой был проведен расчет силы электрического поля как функции расстояния от капилляра. По их данным напряженность электрического поля, достигнув своего максимума на том же расстоянии в 2 мм от края капилляра, далее начинает стремительно уменьшаться. Таким образом, вслед за уменьшением силы растяжения струи происходит замедление роста ее скорости, а значит, уменьшается и дальнейшая кратность вытяжки жидкой нити.

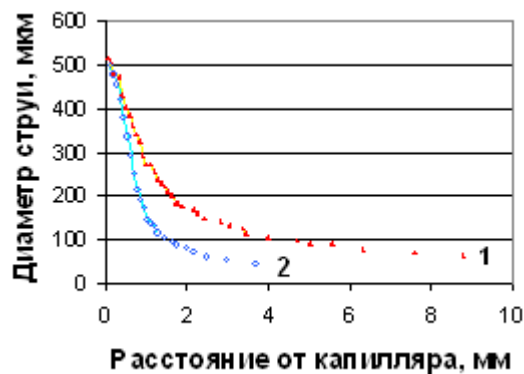
Исследование зависимости геометрического профиля струи от вязкости и объемного расхода приведено на рис. 5.

Из представленных на рис. 5 данных видно, что объемный расход (а) и вязкость (б) симбат-

но влияют на геометрическую форму жидкой струи. Увеличение вязкости и объемного расхода приводит к уширению геометрического профиля жидкой струи и уменьшению степени ее вытяжки. Это объясняется тем, что повышение вязкости и объемного расхода приводит к росту энергетических потерь в жидкой струе при ее растяжении.



а



б

Рис. 5. Зависимость геометрического профиля струи от вязкости и объемного расхода.
1 – ММ=370 000, С%=6, $\eta=1.6$ Па·с, $U=13.5$ кВ, $G=0.22$ мл/мин
2 – ММ=370 000, С%=8.2, $\eta=1.6$ Па·с, $U=13.5$ кВ, $G=0.11$ мл/мин
3 – ММ=370 000, С%=8.2, $\eta=0.4$ Па·с, $U=13.5$ кВ, $G=0.22$ мл/мин

Допуская, что на начальном этапе формования испарением растворителя с поверхности жидкой нити можно пренебречь, а также, используя полученные профили струи и соответствующие значения объемного расхода, вычислялась ее скорость (1), продольный градиент (2) и ускорение (3).

$$v(x) = \frac{Q}{\pi R(x)^2}; \quad (1)$$

$$\text{grad}(v) = \frac{dv}{dx}; \quad (2)$$

$$a = v \cdot \frac{dv}{dx}, \quad (3)$$

где Q – объемный расход, $R(x)$ – радиус жидкой нити по продольной координате, $v(x)$ – скорость текущего значения жидкой струи, $\text{grad}(v)$ –

градиент скорости струи, a – ускорение струи.

Для исследования зависимости геометрической формы, скорости и ускорения жидкой нити от ММ использованы формовочные растворы одинаковой вязкости 2.4 Па·с и электропроводности 40 мкСм/см, объемный расход которых составлял 0.014 мл/мин, приложенное напряжение 14.5 кВ. Полученные результаты приведены на рис. 6 и 7. На фотографии видно, что процесс волокнообразования может идти как из капли (а), так и непосредственно из капилляра (б). Из приведенного видно, что на начальном этапе формования жидкой нити в конусе Тейлора поперечные размеры полимерной струи уменьшаются с ростом ММ ПАН.

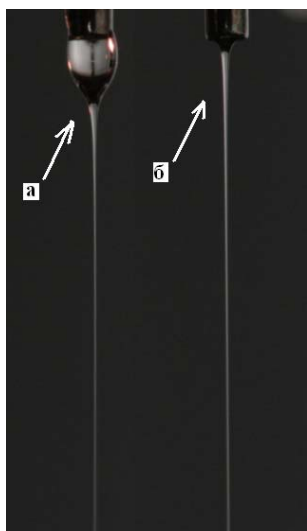


Рис. 6. Фото процесса формования растворов в электростатическом поле: а – ММ=130 тыс., б – ММ= 700 тыс.

Наблюдаемый эффект, очевидно, связан с релаксационной природой высокоэластичности полимерной жидкости. Известно, что при течении через капилляр под действием нормальных напряжений, возникающих вследствие сдвиговой деформации, происходит ориентация макромолекул вдоль направления течения и разрушения существующей структуры раствора. Деформация полимерной жидкости на выходе из капилляра зависит от соотношения между временем релаксации и скоростью деформации. Скорость деформации при выбранных параметрах формования одинакова. Время релаксации в рассматриваемом случае определяется исключительно ММ полимера.

Таблица 1. Зависимость времени релаксации от ММ, концентрации, вязкости и температуры раствора.

Молекулярная масса, г/моль	Концентрация ПАН, %	Вязкость раствора, Па·с	Температура, °С	Время релаксации, с
370 000	9.1	2.4	22	0.005
580 000	6.0	2.4	22	0.012
700 000	4.6	2.4	22	0.019

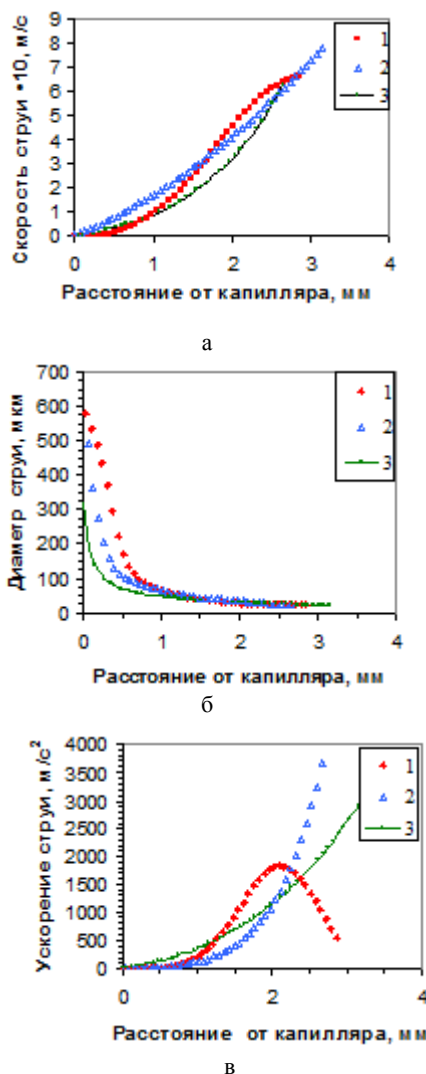


Рис. 7. Зависимость диаметра (а), скорости (б) и ускорения жидкой струи (в) от ММ: 1 – ММ=370 тыс., С%=9.1; 2 – ММ=580 тыс., С%=6.0; 3 – ММ=700 тыс., С%=4.6.

Для расчета времени релаксации макромолекул (λ) мы воспользовались формулой, предложенной Беки [8]:

$$\lambda = \frac{12(\eta_0 - \eta_s)M}{\pi^2 cRT}, \quad (4)$$

где c – концентрация полимера, M – молекулярная масса полимера, T – температура раствора, η_0 – вязкость раствора, η_s – вязкость растворителя, значением которой для расчета можно пренебречь.

Значения времени релаксации, рассчитанные по формуле (2) приведены в табл. 1.

Из таблицы видно, что с ростом молекулярной массы, при одинаковой вязкости растворов, время релаксации возрастает. Из этого следует, что релаксация напряжения и восстановление начальной структуры в растворах с меньшей ММ происходит быстрее. Подтверждением сказанному служит то, что при формировании растворов с вязкостью 0.5 Па·с и электропроводностью 40 мкСм/см при объемном расходе 0.22 см³/мин было обнаружено, что критическое значение напряжения электрического поля перехода капельного течения в стационарную струю определялось ММ, так например, критическое напряжение электрического поля для растворов ПАН с ММ=700, 580, 370 тыс. составляет: 9.7, 12.2, 15.7 кВ, соответственно. Таким образом, можно предположить, что режим деформирования, происходящий в капилляре, приводит к уменьшению темпа роста напряжений относительно скорости деформации, из чего следует снижение вязкости формируемого раствора и, как следствие, уменьшение величины электростатического напряжения, необходимого для начала процесса волокнообразования. Однако, при дальнейшем растяжении жидкой струи, в области высокоэластической деформации (рис. 7) существенной зависимости от ММ не наблюдалось. Кроме этого, из приведенного графика видно, что на расстоянии около 3-4 мм, значение диаметра формирующейся струи уменьшается слабо, темп роста скорости струи замедляется, и ускорение, соответственно, достигает своего предельного значения и уменьшается. Учитывая, что диаметр волокна составляет порядка 0.7 мкм, конечная скорость вытяжки волокна составит около 40 м/с.

К сожалению, при электроформовании растворов струя, ускоряясь, в электрическом поле, испытывает сильную искривляющую неустойчивость, что приводит к ее поперечным колебаниям. Это не позволило нам сделать качественные фотоснимки всей прямой части формирующейся стационарной струи при заданных параметрах формования. Также при формовании растворов вязкостью 2.4 Па·с и объемном расходе 0.014 см³/мин увеличение приложенного напряжения приводило к увеличению расстояния между капилляром и началом искривляющей неустойчивости в следующих соотношениях: 14 кВ – 2 см, 17 кВ – 2.9 см, 25 кВ – 4.3 см, однако, длина этого участка от ММ практически не зависит.

Исследование влияния ММ на ЭФВ-процесс показало, что для полимерных растворов с большей ММ область устойчивого волокнообразования смещается в сторону меньших значений напряженности электрического поля, фото волокнистого слоя – полимерной пленки полученного при критическом значении напряженности электрического поля приведено на рис. 8. Данный

эффект, по всей видимости, связан с ухудшением диффузии растворителя из внутренних слоев волокна к его поверхности, в случае, полимерных растворов с большей ММ и с уменьшением времени испарения вследствие увеличения скорости струи в межэлектродном пространстве.

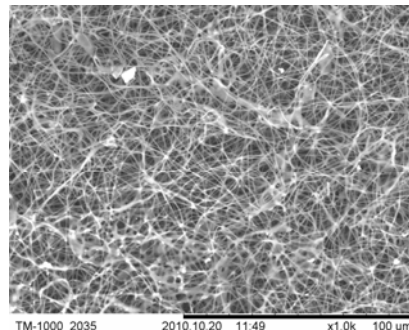


Рис. 8. Влияние ММ на структуру волокнистого слоя полученного из полимерного раствора с ММ=700 тыс. при напряжении > 20 кВ.

Учитывая, что определенная в нашем исследовании скорость струи была порядка 0.8 м/с (V), а длина прямого участка струи при этом составляла 2 см (L_z), скорость продольной деформации (dL_z/L_zδt) и молекулярную ориентацию прямого участка струи можно рассчитать следующим образом:

$$\frac{dL_z}{L_z \delta t} = \frac{V \delta t}{L_z \delta t} = \frac{V}{L_z} = \frac{0.8 \text{ м/с}}{2 \text{ см}} = 40 \text{ с}^{-1} \quad (5)$$

Известно [4], что ориентация макромолекул происходит, если произведение скорости деформации и времени релаксации превышает 0.5. Таким образом, умножив время релаксации раствора с ММ=370 тыс. и ММ=700 тыс. на полученную скорость деформации получим, соответственно, 0.2 и 0.76. Отсюда, видно, что в случае низкомолекулярных растворов ориентации макромолекул в прямом участке формирующейся струи не происходит, в то время как в случае высокомолекулярных растворов она есть. Данное положение подтверждено результатами рентгеноструктурного анализа образцов волокон ПАН, полученных из этих растворов (рис. 9).

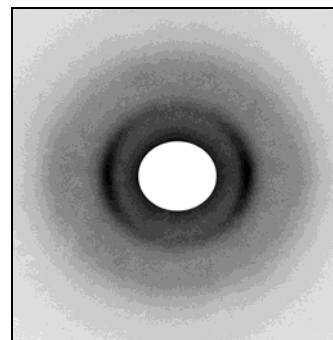


Рис. 9. Фоторентгенограмма волокон из полиакрилонитрила ММ=700 тыс. со средним диаметром 0.7 мкм.

Из приведенного рисунка видно, что в полученных волокнах существует структурная упорядоченность расположения макромолекул. Рассчитанный фактор ориентации составил – 0.29, полуширина пика 52 градуса.

Выводы

Изучен процесс электроформования из растворов ПАН с ММ от 130 до 700 тыс. в ДМФА. Исследована реологическая картина растяжения в конусе Тейлора и прилегающем прямом участке жидкой нити, а также зависимость геометрических размеров жидкой нити, ее скорости и ускорения от молекулярно-массовых характеристик ПАН и параметров процесса электроформования.

Установлено, что:

- 1) с ростом напряженности электрического поля скорость струи возрастает;
- 2) с увеличением вязкости и объемного

расхода скорость струи уменьшается;

3) большая часть вытяжки волокна (63%) осуществляется в конусе Тейлора;

4) скорость прямого участка струи на начальном этапе формования составляет порядка 1 м/с, конечная скорость волокнообразования составляет порядка 40 м/с;

5) уменьшение ММ приводит к увеличению диаметра жидкой нити в конусе Тейлора;

6) для полимерных жидкостей с большой ММ критическое значение напряженности электрического поля смещается в область более низких значений;

7) скорость продольной деформации прямого участка струи, 40 с^{-1} ,

8) для волокон, полученных из ПАН с ММ=700 тыс., фактор ориентации и полуширина пика составляет – 0.29 и 52 градуса, соответственно.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Малкин А.Я. Реология в технологии полимеров. – М.: Знание, 1985. № 4. 32 с.
2. Филатов, Ю.Н. Электроформование волокнистых материалов. – М.: Нефть и газ, 1997. 297 с.
3. Wang Ch., Chien H-S., Hsu H-S., Wang Y-C., Wang C-T., Lu H-A. Electrospinning of polyacrylonitrile solutions at elevated temperatures // *Macromolecules*. 2007. V. 40. P. 7973–7983.
4. Чанг Д.Х. Реология в процессах переработки полимеров. – М.: Химия, 1979. 368 с.

ВЫБОР ПОТЕНЦИАЛЬНЫХ РАЗДЕЛЯЮЩИХ АГЕНТОВ ДЛЯ ЭКСТРАКТИВНОЙ РЕКТИФИКАЦИИ СМЕСИ ЦИКЛОГЕКСАН – БЕНЗОЛ

В. М. Раева, старший научный сотрудник, А. Ю. Себякин, студент

А. Ю. Сазонова, студент, А. К. Фролкова, профессор

кафедра Химии и технологии основного органического синтеза

МИТХТ им. М. В. Ломоносова

e-mail: raevalentina@yandex.ru

Рассмотрены подходы к формированию множества потенциальных разделяющих агентов экстрактивной ректификации промышленной азеотропной смеси циклогексан – бензол, базирующиеся на анализе концентрационных зависимостей различных избыточных термодинамических функций.

The approaches to the formation of a set of possible entrainers for extractive distillation of the binary mixture benzene – cyclohexane are considered. The approaches are based on the analyses of concentration dependence of different excess thermodynamic functions.

Ключевые слова: циклогексан, бензол, разделяющий агент, экстрактивная ректификация, избыточные термодинамические функции, избыточная энергия Гиббса, селективность, относительная летучесть.

Key words: benzene, cyclohexane, entrainer, extractive distillation, excess thermodynamic functions, excess Gibbs energy, selectivity, relative volatility.

Для разделения бинарных смесей с относительно малыми летучестью компонентов близкими к единице ($\alpha_{ij} \rightarrow 1$) и азеотропных смесей ($\alpha_{ij} = 1$) широко используется экстрактивная ректификация (ЭР). Данный метод заключается в добавлении в разделяемую смесь специально подобранного разделяющего агента (РА), который избирательно меняет относительную летучесть компонентов, что приводит к направленному преобразованию фазовой диаграммы исходной смеси. Общие требования к разделяющим агентам, а также традиционные способы их выбора изложены в [1]. В настоящей работе обсуждаются некоторые аспекты выбора потенциальных разделяющих агентов для ЭР азеотропной системы циклогексан (1) – бензол (2). Подходы к выбору разделяющих агентов для смесей углеводородов подробно рассмотрены в работах [2, 3].

Основным физико-химическим критерием выбора РА является селективность S . Ее определяют из данных парожидкостного равновесия (ПЖР) трехкомпонентной системы i - j -РА:

$$S = \frac{\alpha_{ij}^{\text{РА}}}{\alpha_{ij}}, \quad (1)$$

где $\alpha_{ij}^{\text{РА}}$ – относительная летучесть исходных компонентов в присутствии агента. Селективность РА оценивается для состава исходной смеси i - j при определенной концентрации разделяющего агента. S связана с эффективностью работы комплекса экстрактивной ректификации. Чем выше S , тем меньшее число ступеней разделения требуется для достижения заданного качества продукта в колонне экстрактивной ректификации, тем меньше расход разделяющего агента и, соответственно, меньше энергозатраты на его регенерацию. Эмпирически установлено, что использование РА может

быть эффективно, если $S \geq 2$. Из ряда традиционных растворителей выбирают вещество с максимальным значением селективности (1).

Определенные проблемы возникают на этапе формирования множества потенциальных разделяющих агентов, для которых позднее будет оцениваться селективность. Расчетные и, в большей степени, натурные эксперименты по исследованию фазовых равновесий многокомпонентных смесей требуют значительных временных и материальных затрат. Поэтому важно ограничить круг рассматриваемых потенциальных разделяющих агентов. Последние в большинстве случаев отбираются по известным эмпирическим критериям, которые различным образом можно связать с межмолекулярными взаимодействиями (ММВ) в растворах. Селективность разделяющего агента в значительной степени определяется избирательностью взаимодействия его молекул с молекулами веществ разделяемой смеси. Принято считать, что чем больше различия в ММВ бинарных растворов i -РА и j -РА, тем эффективнее разделяющий агент.

Предварительная оценка селективности потенциального РА проводится по данным о коэффициентах активности компонентов исходной смеси при их бесконечном разбавлении разделяющим агентом:

$$S'_{ij} = \frac{\gamma_i^\infty}{\gamma_j^\infty}. \quad (2)$$

Сегодня это самый распространенный прием оценки эффективности потенциального РА в экстрактивной ректификации и экстракции. Ниже в качестве примера приведены значения селективности традиционных промышленных (табл. 1) и альтернативных, в том числе ионных жидкостей (табл. 2) [4-6], разделяющих агентов

для экстрактивной ректификации азеотропной системы циклогексан–бензол. Как видно, при повышении температуры селективность РА падает, что необходимо учитывать при переходе к условиям реального процесса ЭР.

Таблица 1. Селективность традиционных растворителей при разделении смеси циклогексан (1) – бензол (2) [3].

Разделяющий агент	S' ₁₂	T, К
Диметилсульфоксид	9.2	303.15
N, N'-Диметилформамид	8.0	304.15
N-Метилпирролидон	7.9	303.15
N-Формилморфолин	11.2	297.65
	6.5	328.15
Триэтиленгликоль	7.7	302.65
	6.1	323.15
	6.5	321.15
Диэтиленгликоль	5.8	340.15
	13.9	303.15
	12.0	323.15
Сульфолан	9.5	336.65

Примечания: S_{12}' оценена по формуле (2).

Отражением различных по своей природе межмолекулярных взаимодействий в растворах

являются избыточные термодинамические функции. Для формирования множества потенциальных РА нами предложено использовать плоскость энергетического баланса (ПЭБ), которая является графическим отражением термодинамической классификации бинарных жидких растворов (рис. 1, табл. 3) [7]. Основу классификации составляет фундаментальное уравнение, связывающее концентрационные зависимости избыточных термодинамических функций, изменение которых сопровождается процессом образования раствора конкретного состава:

$$\Delta g^E(x) = \Delta h^E(x) - T\Delta s^E(x), \quad (3)$$

где Δg^E , Δh^E , Δs^E – избыточные молярные энергия Гиббса, энтальпия и энтропия.

Плоскость энергетического баланса учитывает все возможные классы бинарных растворов и закономерности изменения избыточных функций при варьировании температуры, а также в рядах гомологичных систем. Использование данной классификации позволяет прогнозировать «поведение» бинарных растворов при недостатке экспериментальной информации [8, 9] и проверять адекватность расчетных значений, полученных на основе различных моделей [10].

Таблица 2. Селективность альтернативных растворителей при разделении смеси циклогексан (1) — бензол (2).

Разделяющий агент	γ_1^∞	γ_2^∞	S'_{12}	T, К	Ист.
1-Гексил-3- метилимидазол-bis-(трифторометилсульфонил)имид	5.50	0.674	8.16	298.15	[4]
	5.06	0.687	7.365	313.15	
	4.63	0.700	6.614	333.15	
1-Этил-3-метилимидазол трифторметаносульфонат	33.7	2.22	15.18	313.15	[5]
	31.7	2.24	14.15	323.15	
	29.8	2.27	13.13	333.15	
Хинолин	12.56	1	12.56	298.15	[6]
	10.72	0.7852	13.65	313.15	
	24.044	2.427	9.91	333.15	

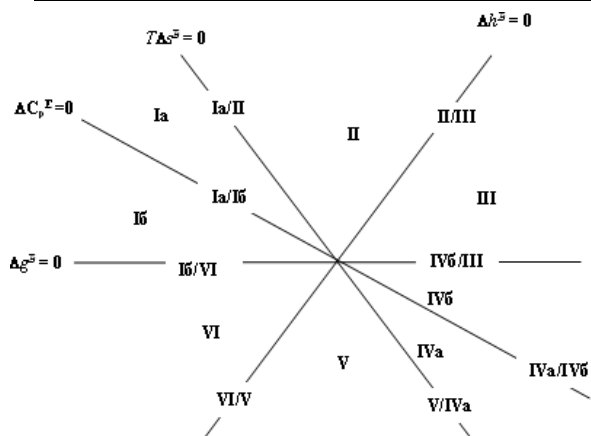


Рис. 1. Плоскость энергетического баланса – графическое представление классификации бинарных растворов: Ia, Ia/II, II, II/III, III – области расположения гомогенных и гетерогенных растворов; Ib, Ib/VI, VI, VI/V, V, V/IVa, IVa, IVa/IVб, IVб, IVб/III – только гомогенные смеси.; Δc_p^E – избыточная молярная теплоемкость.

При выборе потенциальных РА будем ориентироваться на изменение характеристик растворов в системах i -РА и j -РА по сравнению с разделяемой смесью i - j . Вероятно, более эффективными будут РА, в которых составляющие i -РА и j -РА имеют, в первую очередь, противоположные отклонения от идеального поведения.

Максимальных различий можно ожидать в растворах-«антиподах» (например, Iб и IVб, II и V и др.), где знаки всех избыточных функций противоположны (табл. 3). Это примеры группы А в табл. 4. Меньший эффект следует ожидать от применения агента, который образует смеси i -РА и j -РА, отличающиеся знаками двух или одной термодинамических функций (группа Б в табл. 4). Группы А и Б сформированы по качественному признаку: максимальные различия в характере ММВ в растворах. Группа В включает растворы, характеризующиеся одноименными отклонениями от идеального поведения. В

примерах № 7-9 направление «перемещения» по плоскости энергетического баланса раство-

ров, образованных с участием потенциального РА, одинаково (рис. 1).

Таблица 3. Термодинамические характеристики наиболее распространенных классов бинарных растворов [7].

Класс раствора	Знаки избыточных термодинамических функций				Соотношение избыточных величин	Коэффициенты активности компонентов		
	Δg^E	Δh^E	Δh^E	Δc_p^E		γ_i	$\ln \gamma_i$	$\partial \ln \gamma / \partial T$
Iб	>0	>0	>0	<0	$\Delta h^E > T \Delta s^E > \Delta g^E$	>1	>0	<0
Ia/Iб	>0	>0	>0	0	$\Delta g^E = T \Delta s^E$	>1	>0	<0
Ia	>0	>0	>0	>0	$\Delta h^E > \Delta g^E > T \Delta s^E$	>1	>0	<0
Ia/II	>0	>0	0	>0	$\Delta g^E = \Delta h^E$	>1	>0	<0
II	>0	>0	<0	>0	$\Delta g^E > \Delta h^E$	>1	>0	<0
II/III	>0	0	<0	>0	$\Delta g^E = T \Delta s^E $	>1	>0	0
III	>0	<0	<0	>0	$ \Delta h^E < T \Delta s^E $	>1	>0	>0
III/IVб	0	<0	<0	>0	$ \Delta h^E = T \Delta s^E $	1	0	>0
IVб	<0	<0	<0	>0	$ \Delta h^E > T \Delta s^E > \Delta g^E $	<1	<0	>0
IVб/IVa	<0	<0	0	0	$ \Delta g^E = T \Delta s^E $	<1	<0	>0
IVa	<0	0	0	<0	$ \Delta h^E > \Delta g^E > T \Delta s^E $	<1	<0	>0
IVa/V	<0	0	0	<0	$ \Delta g^E = \Delta h^E $	<1	<0	>0
V	<0	0	>0	<0	$ \Delta g^E > \Delta h^E $	<1	<0	>0
V/VI	<0	0	>0	<0	$ \Delta g^E = T \Delta s^E$	<1	<0	0
VI	<0	>0	>0	<0	$\Delta h^E < T \Delta s^E$	<1	<0	<0
VI/Iб	0	>0	>0	<0	$\Delta h^E = T \Delta s^E$	1	0	<0

Примечание: $i=1, 2$.

Таблица 4. Возможные наборы классов бинарных растворов в трехкомпонентной экстрактивной системе.

№	Группа	Исходная смесь $i-j$	Раствор i -РА	Раствор j -РА
1	А	Ia	V	II
2		Iб/VI	VI	III
3		V	Ia	IVб
4	Б	II	Ia	III
5		II	Ia-II	III
6		VI	Iб	V
7	В	IVa	V	IVб
8		II	II	Ia-II
9		II	II	II

В случае систем циклогексан – бензол – РА имеющаяся экспериментальная информация для анализа уравнения (3) недостаточна. Исходная смесь при 298÷313 К относится к классу Iб. Точное положение растворов исходный компонент – РА определено для ограниченного числа систем: (№ 3–5, 10–13 в табл. 5). При использовании других РА можно ориентироваться на результаты прогноза или анализировать характер отклонения систем циклогексан-РА и бензол-РА от идеального. Значения избыточной молярной энергии Гиббса Δg^E , характеризующие неидеальность жидкой фазы, связаны с различным соотношением ММВ одноименных и разноименных молекул и находят отражение в величинах коэффициентов активности компонентов:

$$\Delta g^E = RT (x_1 \ln \gamma_1 + x_2 \ln \gamma_2). \quad (4)$$

При отсутствии данных парожидкостного равновесия значения избыточной молярной

энергии Гиббса рассчитываются с помощью математических моделей (столбцы № 5, 8 в табл. 5). В данной работе для этих целей использовано уравнение NRTL.

Для эффективного разделения бинарные растворы базовых компонентов с разделяющим агентом в соответствии со сформулированным ранее предположением должны быть «антиподами», т.е. характеризоваться противоположными знаками всех избыточных термодинамических функций. Этому критерию соответствует только 1,1,2,2-тетрахлорэтан (№ 12 в табл. 5). Противоположный характер отклонений от идеального поведения наблюдается, например, в смесях циклогексана и бензола с *n*-додеканом и этилбензолом (№ 3, 7 в табл. 5). Расчетные значения избыточной энергии Гиббса приведены на рис. 2. Согласно рекомендациям, приводимым в литературе, это должно обеспечивать необходимый экстрактивный эффект при их

использовании в качестве РА. Однако только в присутствии 1,1,2,2-тетрахлорэтана величины α_{12} для азеотропного состава (0.454 мольн. д. циклогексана) при определенных расходах РА, согласно (1), удовлетворяют критерию $S > 2$ (рис. 2а). Следовательно, разный характер отклоне-

ния бинарных систем исходный компонент–РА от идеального поведения не является достаточным критерием при выборе разделяющего агента. По-видимому, необходимо искать количественные оценки.

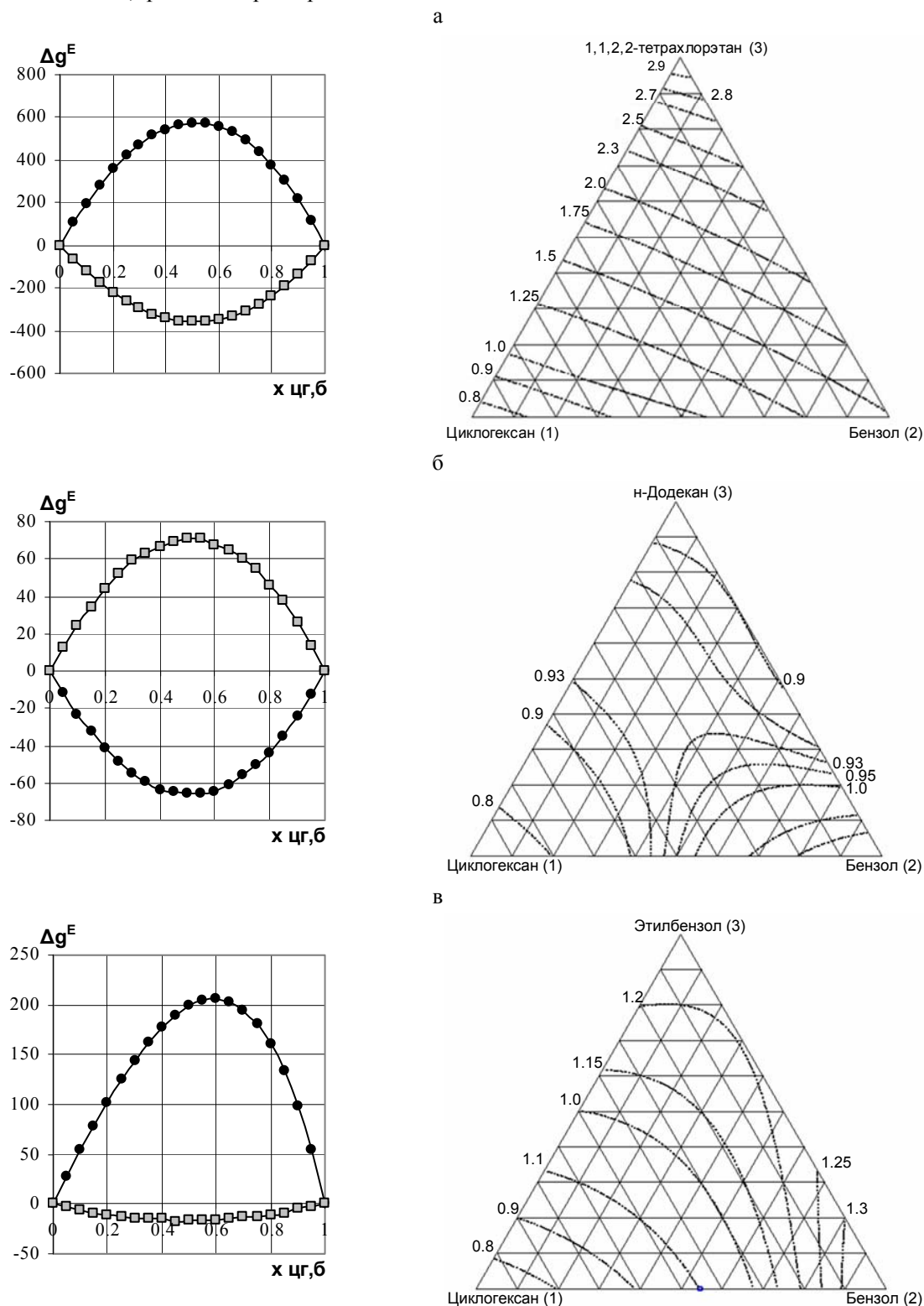


Рис. 2. Избыточная энергия Гиббса (Дж/моль) растворов бензола и циклогексана с потенциальными разделяющими агентами при 298.15 К и диаграммы изолиний относительной летучести α_{12} в присутствии потенциальных разделяющих агентов при 760 мм рт.ст.: а) 1,1,2,2-тетрахлорэтан; б) *n*-додекан; в) этилбензол. Здесь и далее ● ● ● бензол – РА □ □ □ циклогексан – РА.

Таблица 5. Избыточные функции бинарных растворов циклогексана и бензола с потенциальными разделяющими агентами [2, 11-19].

№	Разделяющий агент	Т, К	Циклогексан – РА экспер.	расчет	Т, К	Бензол – РА экспер.	расчет
1	2	3	4	5	6	7	8
1	<i>n</i> -Гексан	298.15	Ia-Iб	—	298.15	—	>0
2	<i>n</i> -Октан	298.15	Iб	—	298.15	Iб	>0
3	<i>n</i> -Додекан	298.15	VI	—	298.15	Iб	—
4	<i>n</i> -Тетрадекан	298.15	VI	<0	298.15	Iб	—
					323.15	Iб-VI	
5	<i>n</i> -Гексадекан	298.15	VI	—	298.15	Iб-VI	—
6	Толуол	298.15	—	>0	273.15	Iб-VI	—
7	Этилбензол	298.15	I	>0	298.15	VI	<0; ≈0
8	Изопропилбензол	298.15	—	>0	298.15	—	> <0
9	Стирол	298.15	—	>0	298.15	—	> <0
10	Тетрахлорметан	298.15	Iб	—	283.15	II	—
					313.15	Ia	
11	1,2-Дибромэтан	298.15	Ia	—	293.15	Ia	—
12	1,1,2,2-Тетрахлорэтан	303.15	Iб-Ia	—	303.15	IVб	—
13	Тетрахлорэтилен	303.15	Iб	—	298.15	Iб	—
14	Нитробензол	298.15	—	>0	298.15	—	>0
15	Анилин	308.15	Ia	—	298.15	—	>0
16	<i>N,N'</i> -диметилформамид	298.15	Ia	—	298.15	Iб, VI	—
17	Диметилсульфоксид	298.15	—	>0	293.15, 298.15	II	—
18	Диметилацетамид	298.15	—	>0	298.15	—	>0

Примечания: **VI**, **Iб**, **I** – прогноз.

Рассмотрим экстрактивные системы, с участием *n*-октана, тетрахлорэтилена, тетрахлорметана и 1,2-дибромэтана, входящие в группу Б (табл. 4), а также – изопропилбензола и стирола, классы растворов которых с циклогексаном и бензолом не определены (табл. 5).

n-Октан и тетрахлорэтилен (№ 2, 13 в табл. 5) с обоими компонентами разделяемой смеси образуют растворы того же класса, что и исходная смесь – Iб. Максимальная разность величин избыточной энергии Гиббса в бинарных составляющих экстрактивной системы $\Delta(\Delta g^E) < 150$ Дж/моль (рис. 3 а, б). Относительные летучести также невелики (рис. 4 а, б), что не позволяет рекомендовать эти вещества в качестве РА. Неэффективными по этой же причине будут тетрахлорметан (№ 10 в табл. 5), а также изопропилбензол и стирол (№ 8, 9 в табл. 5). Для веществ, представленных на рисунках 3в-д и 4в-д, для азеотропного состава разности $\Delta(\Delta g^E)$ не превышают 300 Дж/моль, а значения $\alpha_{12} < 2$. В случае диметилацетамида (№ 18 в табл. 5) максимальная разность значений избыточной энергии Гиббса $\Delta(\Delta g^E)$ составляет ≈700 Дж/моль, при этом для азеотропного состава значения $\alpha_{12} \rightarrow 2$ (рис. 3е, 4е).

Приведенные выше примеры показывают наличие количественной взаимосвязи между разностью величин избыточной энергии Гиббса

в бинарных смесях исходный компонент – РА при 298.15 К и значениями относительной летучести разделяемых веществ, а следовательно, и селективностью РА в изобарических условиях. Следовательно, формирование множества потенциальных разделяющих агентов для экстрактивной ректификации можно осуществлять по результатам анализа концентрационных зависимостей избыточной энергии Гиббса растворов исходный компонент – РА.

В результате такого анализа для разделения смеси циклогексан – бензол предложены 1,1,2,2-тетрахлорэтан (рис. 2а), анилин и нитробензол (рис. 5), а также диметилсульфоксид и диметилформамид (рис. 6), которые традиционно используются в промышленности в качестве разделяющих агентов. В случае 1,1,2,2-тетрахлорэтана $\Delta(\Delta g^E) \approx 1000$ Дж/моль, для ароматических веществ $\Delta(\Delta g^E) > 1000$ Дж/моль, значения $S=2$ наблюдаются уже при соотношении потоков РА и исходного питания 1:1 (рис. 5). Для промышленных разделяющих агентов максимальные разности $\Delta(\Delta g^E) \rightarrow 1500$ Дж/моль (рис. 6), причем этим значениям соответствуют более высокие по сравнению с предыдущей парой РА значения относительной летучести и селективности (рис. 6).

Таким образом, по результатам анализа концентрационных зависимостей избыточной энер-

гии Гиббса при 298.15 К в множество потенциально эффективных разделяющих агентов

включены вещества, для которых максимальная разность $\Delta(\Delta g^E)$ превышает 1000 Дж/моль.

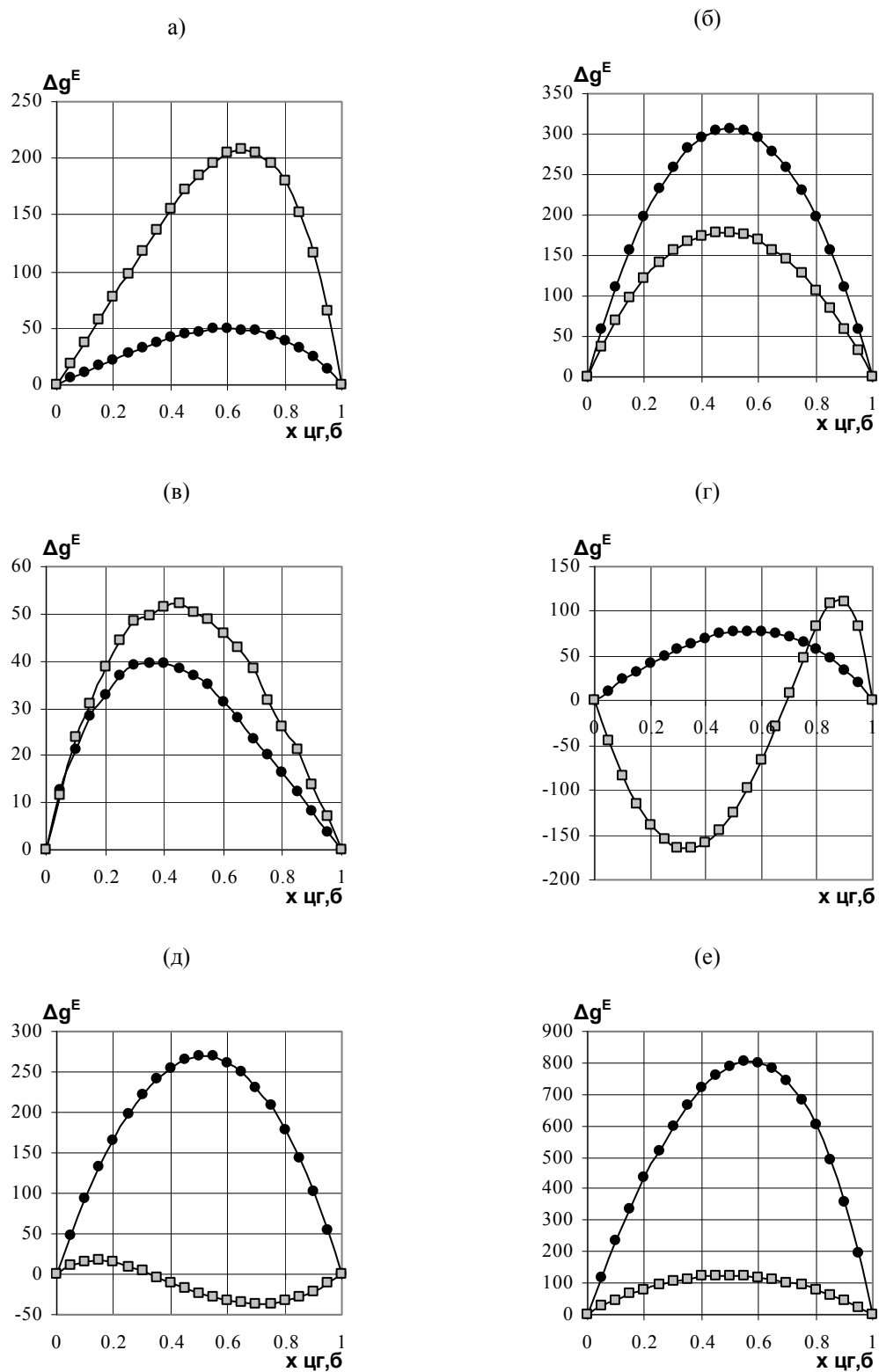


Рис. 3. Избыточная энергия Гиббса (Дж/моль) растворов бензола и циклогексана.

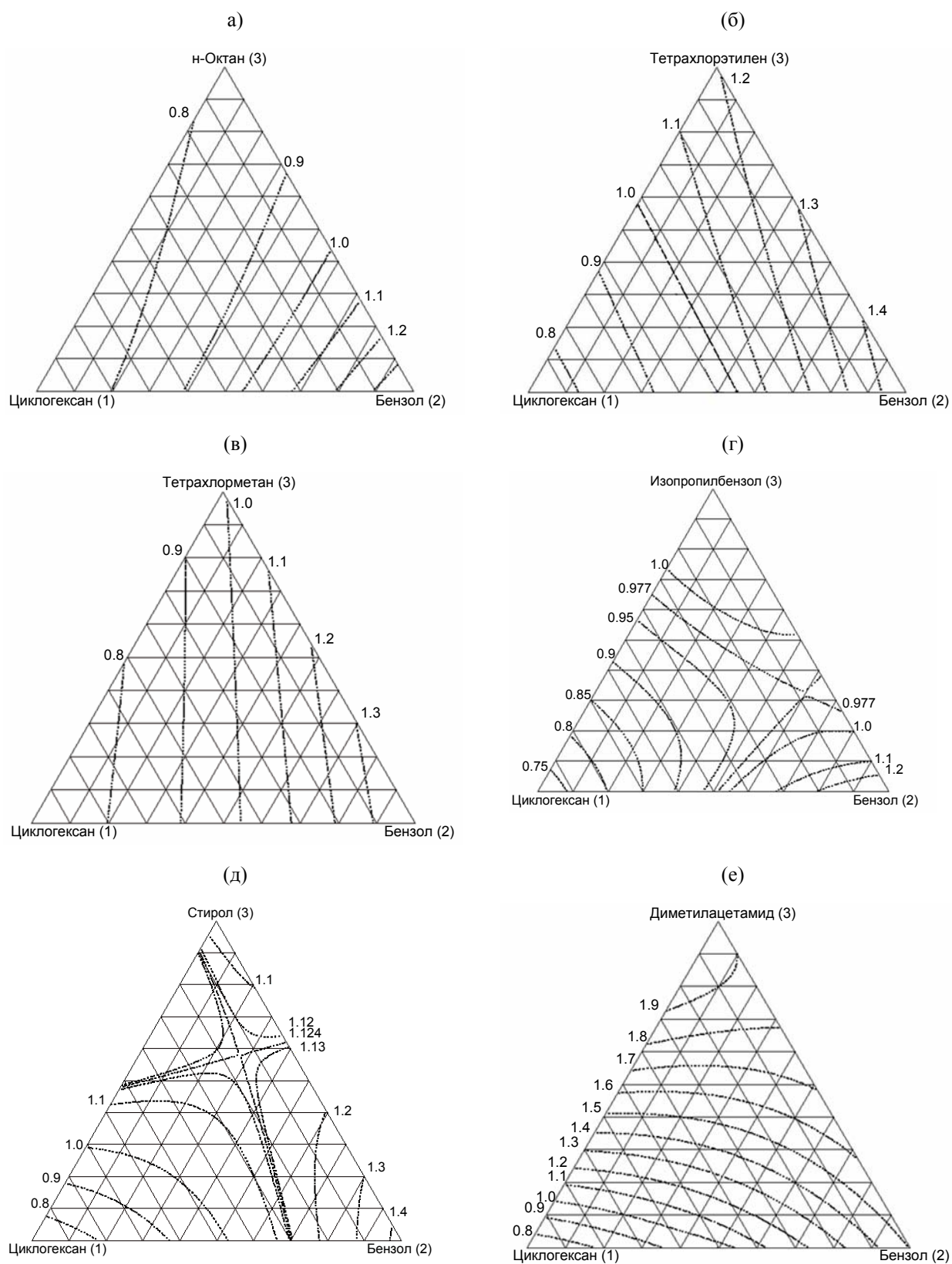
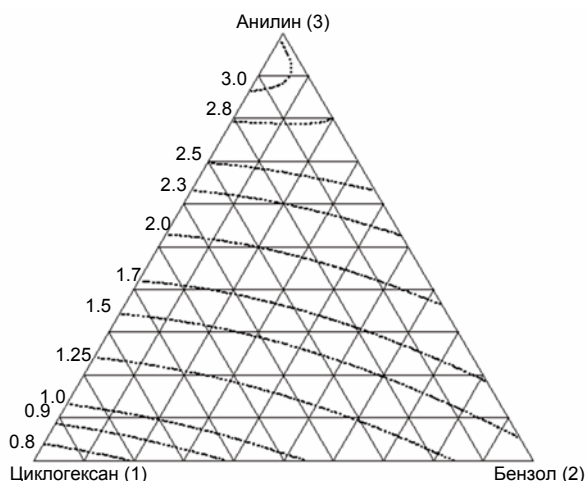
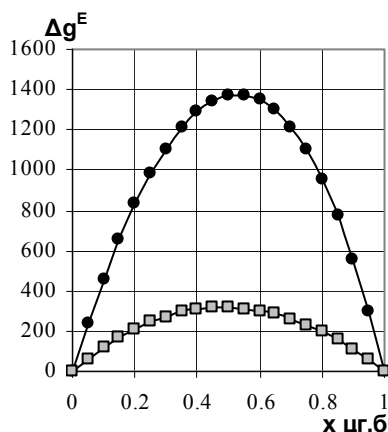


Рис. 4. Диаграммы изолиний относительной летучести α_{12} в присутствии потенциальных разделяющих агентов при 760 мм рт.ст.: а) *n*-октан; б) тетрахлорэтилен; в) тетрахлорметан; г) изопропилбензол; д) стирол; е) диметилацетамид.

(а)



(б)

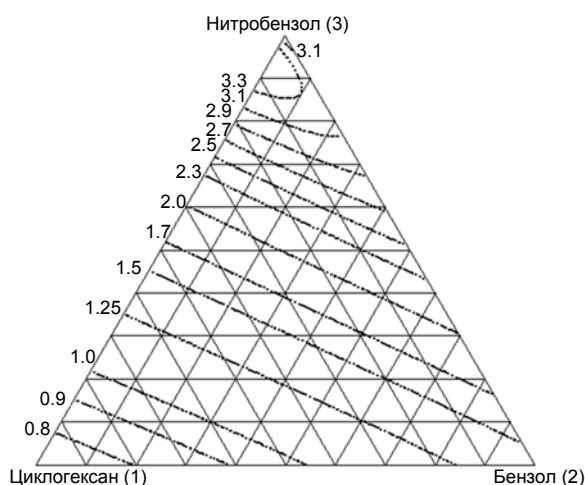
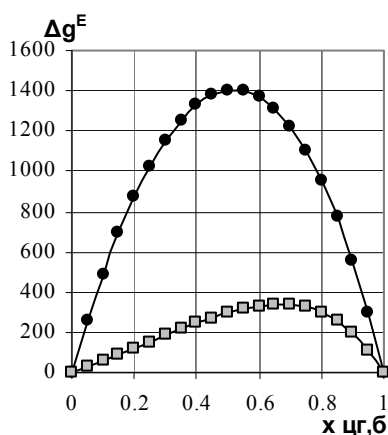


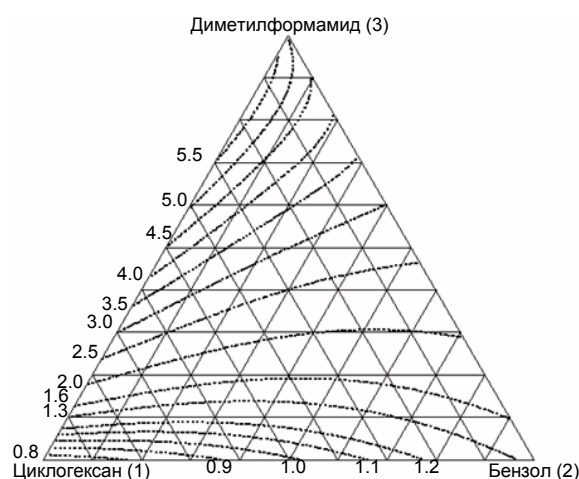
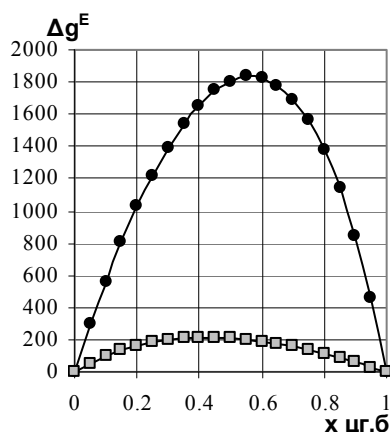
Рис. 5. Избыточная энергия Гиббса (Дж/моль) растворов бензола и циклогексана с разделяющими агентами при 298.15 К и диаграммы изолиний летучести циклогексана относительно бензола при 760 мм рт.ст.: а) анилин; б) нитробензол.

Обоснованность выбора разделяющего агента из сформированного множества потенциальных РА должна подтверждаться результатами расчета экстрактивной ректификации. Расчеты проведены с использованием программного обеспечения кафедры химии и технологии основного органического синтеза МИТХТ им. М.В. Ломоносова. В расчетном эксперименте варьировали при прочих закрепленных параметрах: соотношение количеств разделяющего агента и исходного питания ($РА:F_0$), эффективность колонны N , уровни ввода разделяющего агента и исходного питания ($N_{РА}/N_F$), флегмовые числа R . Во всех режимах рассмотрено разделение смеси циклогексан (1)–бензол (2) состава $x_1=0.454$ мольн.д. (azeотропный состав при 760 мм рт.ст.). В дистиллате ожидается выделение циклогексана.

Результаты расчета колонны экстрактивной ректификации с эффективными РА представлены в табл. 6. Ее данные позволяют проиллюстрировать влияние различных параметров на результат разделения в колонне экстрактивной ректификации. При использовании анилина, нитробензола или 1,1,2,2-тетрахлорэтана (режимы № 1-7, 25-28) возможно получение в колонне экстрактивной ректификации циклогексана первого сорта (ГОСТ 14198-78).

Диметилсульфоксид начинает разлагаться при атмосферном давлении ниже температуры кипения, поэтому ректификацию целесообразно проводить при пониженном давлении. Это благоприятно сказывается и на относительной летучести базовых компонентов (табл. 6, режим № 22). При этом возможно получение технического циклогексана первого сорта (ГОСТ 14198-78).

(а)



(б)

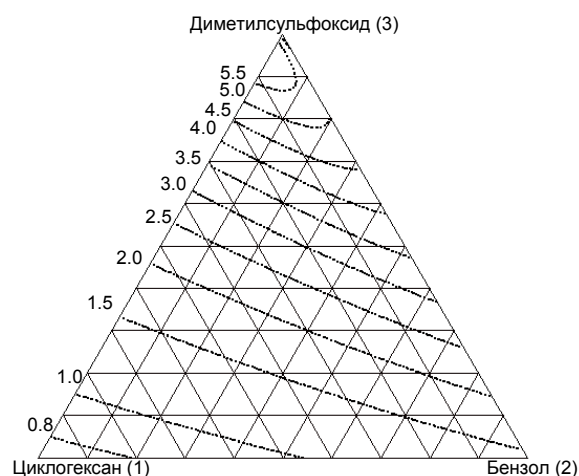
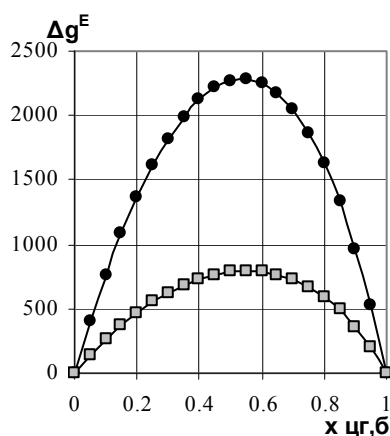


Рис. 6. Избыточная энергия Гиббса (Дж/моль) растворов бензола и циклогексана с промышленными разделяющими агентами при 298.15 К и диаграммы изолиний летучести циклогексана относительно бензола при 760 мм рт.ст.: а) диметилформамид; б) диметилсульфоксид.

Диметилформамид также разлагается при атмосферном давлении ниже температуры кипения, поэтому ректификацию следует проводить при пониженном давлении (режимы № 4–10 в табл. 7). Разность величин избыточной энергии Гиббса $\Delta(\Delta g^E)$ для эквимольного состава бинарных растворов исходный компонент – РА составляет 1000 Дж/моль, т.е. ДМФА является эффективным разделяющим агентом. Уже при расходе $РА:F_0=1.5:1$ бензол в дистиллате отсутствует (режимы № 2, 3 в табл. 7). Однако в бинарной системе циклогексан–ДМФА в широком диапазоне давления существует тангенциальный азеотроп, поэтому получение циклогексана товарного качества невозможно.

Как уже отмечалось, в случае диметил-ацетамида обсуждаемая разность $\Delta(\Delta g^E) \approx 700$ Дж/моль, значения селективности $S \geq 2$ реализуются при больших расходах (рис. 4е). Поэтому требуемое качество продукта достигается в режимах, которые не могут быть

рекомендованы для промышленности (№ 17, 18 в табл. 7).

В ходе исследования установлена количественная взаимосвязь между разностью величин избыточной энергии Гиббса в бинарных смесях исходный компонент – РА при 298.15 К и селективностью РА в изобарических условиях. По результатам анализа концентрационных зависимостей избыточной энергии Гиббса растворов исходный компонент – РА при 298.15 К сформировано множество потенциально эффективных разделяющих агентов для экстрактивной ректификации азеотропной смеси циклогексан – бензол. Для того, чтобы разделяющий агент был эффективным, максимальная разность величин избыточной энергии Гиббса $\Delta(\Delta g^E)$ бинарных смесей циклогексан – РА и бензол – РА должна составлять не менее 1000 Дж/моль. Обоснованность выбора потенциально эффективных разделяющих агентов подтверждена расчетами процесса экстрактивной ректификации.

Таблица 6. Результаты расчета экстрактивной ректификации смеси циклогексан (1) – бензол (2) азеотропного состава с эффективными разделяющими агентами.

№	P	PA:F ₀	α ₁₂	N	N _{PA} /N _F	R	Дистиллат				Куб								
							x ₁	x ₂	x _{PA}	t	x ₁	x ₂	x _{PA}	t					
Разделяющий агент – анилин																			
1	760	1.49:1	2.3	81	5/48	3	0.9955	0.0005	0.0040	80.87	0.0010	0.2686	0.7304	116.58					
2					67	5/43	3.5	0.9954	0.0008	0.0038	80.86	0.0010	0.2685	0.7304	116.58				
3					40	6/27	2.3	0.9954	0.0014	0.0032	80.84	0.0005	0.1281	0.8714	138.10				
Разделяющий агент – нитробензол																			
4	760	2.15:1	2.7	50	7/33	2.3	0.9959	0.0038	0.0003	80.73	0.0007	0.2019	0.7974	126.32					
5							2.4	0.9964	0.0033	0.0003	80.74	0.0006	0.2020	0.7974	126.36				
6							2.81:1	2.9	40	5/27	2.1	0.9957	0.0028	0.0015	80.78	0.0006	0.1624	0.8370	134.19
7									2.5	0.9965	0.0021	0.0014	80.79	0.0005	0.1625	0.8370	134.20		
Разделяющий агент – диметилсульфоксид																			
8	760	2.5:1	4.38	40	6/29	3	0.9920	0.0001	0.0079	80.80	0.0012	0.1800	0.8180	112.75					
9					45	7/31	2.5	0.9930	0.0001	0.0069	80.80	0.0011	0.1800	0.8190	112.8				
10					3.5:1	4.86	40	6/29	2.65	0.9930	0.00004	0.00696	80.80	0.0008	0.1360	0.8632	120.7		
11				45	7/31	2.5	0.9926	0.00002	0.0074	80.80	0.00083	0.1360	0.8633	120.7					
12		4:1	5.02	40	6/29	2.4	0.9920	0.00003	0.0078	80.77	0.00074	0.1210	0.8780	124.1					
13				45	7/31	2.0	0.9910	0.00003	0.0086	80.78	0.00085	0.1210	0.8780	124.0					
14	500	2.5:1	4.63	40	6/29	2.65	0.9950	0.00010	0.0049	67.40	0.0009	0.1800	0.8191	97.10					
15					45	7/31	2.63	0.9950	0.00007	0.00493	67.40	0.0007	0.1800	0.8193	97.10				
16					3.5:1	5.18	40	6/29	2.66	0.9950	0.00005	0.00495	67.40	0.0006	0.1360	0.8634	104.5		
17				45	7/31	2.61	0.9950	0.00003	0.00497	67.40	0.00055	0.1360	0.86345	104.5					
18		4:1	5.34	40	6/29	2.05	0.9930	0.00068	0.0070	67.40	0.00071	0.1210	0.8780	107.35					
19				45	7/31	2.0	0.9930	0.00009	0.0068	67.40	0.00068	0.1210	0.8780	107.4					
20	400	3.5:1	5.34	40	6/29	2.65	0.9958	0	0.0042	60.70	0	0.1360	0.8640	96.30					
21	250	2.5:1	5.69	45	7/31	2.65	0.9950	0	0.00475	67.40	0.00071	0.1800	0.8190	97.10					
22		3.5:1	5.70	45	7/31	3.5	0.9980	0	0.002	47.70	0.0002	0.1360	0.8638	80.30					
Разделяющий агент – 1,1,2,2-тетрахлорэтан																			
23	760	4:1	2.39	50	11/30	2	0.9464	0.0435	0.0101	80.49	0.0054	0.1158	0.8789	133.29					
24					50	11/30	4	0.9948	0.0033	0.0018	80.77	0.0005	0.1198	0.8797	134.15				
25					55	11/33	4	0.9967	0.0014	0.0018	80.80	0.0003	0.1200	0.8797	134.18				
26		5:1	2.44	50	11/30	4	0.9962	0.0018	0.0020	80.80	0.0003	0.0983	0.9014	136.15					
27						4.7	0.9966	0.0017	0.0017	80.79	0.0003	0.0983	0.9014	136.15					
28				55	11/33	4	0.9973	0.0007	0.0020	80.81	0.0002	0.0984	0.9014	136.17					

Таблица 7. Результаты расчета экстрактивной ректификации смеси циклогексан (1) – бензол (2) азеотропного состава с потенциальными разделяющими агентами.

№	P	PA:F ₀	α ₁₂	N	N _{PA} /N _F	R	Дистиллат				Куб			
							x ₁	x ₂	x _{PA}	t	x ₁	x ₂	x _{PA}	t
Разделяющий агент – N,N'-диметилформамид														
1	760	1:1	2.88	45	2/39	3	0.9330	0.0038	0.0635	79.04	0.0194	0.354	0.6266	102.45
2		1.5:1	3.42	45	2/39	3	0.9410	0	0.0586	79.04	0.0129	0.268	0.719	108.63
3		2:1	3.81	45	2/39	3	0.9430	0	0.0570	79.05	0.0100	0.215	0.7740	113.1
4	500	2:1	3.97	45	2/39	3	0.9520	0	0.0480	66.0	0.0084	0.216	0.7756	98.7
5				45	2/39	4	0.9520	0	0.0480	66.03	0.0080	0.216	0.7760	98.65
6	200	2:1	4.32	45	2/39	3	0.9690	0	0.0315	41.1	0.0060	0.216	0.7780	70.8
7		2.5:1	4.65	40	2/35	2.65	0.9590	0.0050	0.0360	41.05	0.0060	0.180	0.8140	73.36
8				45	2/39	2.65	0.9650	0	0.0350	41.04	0.0052	0.180	0.8150	73.69
9		3.5:1	5.07	40	2/35	2.65	0.9560	0	0.0440	41.0	0.0050	0.136	0.8590	78.0
10				40	2/35	3	0.9600	0	0.0400	41.01	0.0040	0.136	0.8600	78.23
Разделяющий агент – диметилацетамид														
11	760	2.5:1	1.74	40	5/26	6	0.9186	0.0738	0.0764	80.1	0.0120	0.1694	0.8186	127.3
12		3:1	1.76			6	0.9329	0.0058	0.0087	80.3	0.0085	0.1475	0.8440	131.3
13		4:1				6	0.9427	0.0476	0.0097	80.45	0.0064	0.1305	0.8631	134.5
14			1.79	45	7/28	6	0.9535	0.0437	0.0028	80.3	0.0052	0.1310	0.8638	134.8
15		4.5:1	1.80			6	0.9606	0.0362	0.0032	80.4	0.0039	0.1173	0.8788	137.4
16		6:1	1.81			6	0.9756	0.0202	0.0042	80.6	0.0017	0.0823	0.9160	144.7
17		20:1		50	9/32	8	0.9957	0.0023	0.0020	80.8	0.0267	0.0002	0.9731	158.4
18			1.84	55	11/35	8	0.9975	0.0019	0.0006	80.8	0.0267	0.00005	0.97325	158.4

ЛИТЕРАТУРА:

1. Коган В.Б. Азеотропная и экстрактивная ректификация. – Л.: Химия, 1971. 439 с.
2. Биттрих Г.-Й., Гайле А.А., Лемпе Д. Разделение углеводов с использованием селективных растворителей. – Л.: Химия, 1987. 224 с.
3. Гайле А.А., Сомов В.Е., Варшавский О.М., Семенов Л.В. Сульфолан. – СПб: Химиздат, 1998. 143 с.
4. Letcher T.M.; Marciniak A., Domanska M. Activity coefficients at infinite dilution measurements for organic solutes in the ionic liquid 1-hexyl-3-methyl-imidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)-imide using g.l.c. at T = (298.15, 313.15, and 333.15 K) // J. Chem. Thermodynamics. 2005. V. 37. N 12. P. 1327–1331.
5. Olivier E., Letcher T.M. Activity coefficients at infinite dilution of organic solutes in the ionic liquid 1-ethyl-3-methylimidazolium trifluoromethanesulfonate using gas-liquid chromatography at T = (313.15, 323.15, and 333.15 K) // J. Chem. Thermodynamics. 2010. V. 42. N 1. P. 78–83.
6. Gonzales J.A. Domanska U., Zawadzki M. Thermodynamics of organic mixtures containing amines. VIII. Systems with quinoline // J. Chem. Thermodynamics. 2008. V. 40. N 8. P. 1261–1268.
7. Серафимов Л.А., Фролкова А.К. Общие закономерности и классификация бинарных жидких растворов в терминах избыточных термодинамических функций: метод. указания. – М.: А/О Росвузнаука. 1992. 40 с.
8. Серафимов Л.А., Фролкова А.К., Раева В.М. Термодинамический анализ полного пространства избыточных функций смешения бинарных растворов // Теорет. основы хим. технологии. – 1996. – Т. 30, № 6. – С. 611–617.
9. Раева В.М., Фролкова А.К. Концентрационные зависимости избыточных молярных теплостей бинарных растворов // Вестник МИТХТ. 2009. Т. 4. № 4. С. 31–39.
10. Раева В.М., Ключиков С.К., Фролкова А.К., Серафимов Л.А. Ограничения модели Вильсона при описании избыточных молярных теплостей бинарных растворов // Журн. физ. химии. 2009. Т. 83. № 5. С. 1–11.
11. Смирнова Н.А. Молекулярные теории растворов. – Л.: Химия, 1987. 336 с.
12. Белоусов В.П., Панов М.Ю. Термодинамика водных растворов неэлектролитов. – Л.: Химия, 1983. 266 с.
13. Garcia Villaluenga J.P., Tabemohammadi T.-M. A review on the separation of benzene/cyclohexane mixtures by pervaporation processes // J. Membrane Science. 2000. V. 169. № 2. P. 159–174.
14. Rubio R.G., Renuncio J.A., Peña M.D. Vapor-liquid equilibria for *n*-tetradecane–benzene mixtures // J. Solution Chemistry. 1982. V. 11. N 11. – P. 823–830.
15. Rubio R.G., Renuncio J.A., Peña M.D. Vapor-liquid equilibrium measurements on benzene + *n*-decane systems at 298.15 and 323.15 K // Int. J. Thermophysics. 1982. V. 3. N 4. P. 325–334.
16. Miksch G., Liebermann E., Kohler F. Freie Mischungsenthalpie der Mischung von 1,2-Dichloräthan mit Cyclohexan // Monatshefte für Chemie. 1969. V. 100. N 5. P. 1574–1582.
17. Liebermann E., Assion A., Baumert T., Seyfried V. Zur Thermodynamik der Mischungen von 1,2-Dibromäthan mit Benzol und Cyclohexan: Aktivitätskoeffizienten und Freie Mischungsenthalpie aus Bestimmungen der Schmelzkurve // Monatshefte für Chemie. 1968. V. 99. N 6. – P. 2514–2525.
18. Garriga R., Perez P., Gracia M. Total vapor pressure and excess Gibbs energy for binary mixtures of 1,1,2,2-tetrachlorethane or tetrachloroethene with cyclohexane at nine temperatures // Fluid Phase Equil. 2004. V. 216. N 2. – P. 285–292.
19. Garriga R., Perez P., Gracia M. Total vapor pressure and excess Gibbs energy for binary mixtures of 1,1,2,2-tetrachlorethane or tetrachloroethene with benzene at nine temperatures // Fluid Phase Equil. 2005. V. 227. N 1. P. 79–86.

ЭНЕРГОСБЕРЕГАЮЩИЕ СХЕМЫ В ТЕХНОЛОГИЯХ ПРОИЗВОДСТВА ПРОДУКТОВ, ГРАНУЛИРОВАННЫХ КРИСТАЛЛИЗАЦИЕЙ КАПЕЛЬ РАСПЛАВОВ

Ю.А. Таран, аспирант; Захаров М.К., профессор
кафедра Процессов и аппаратов химической технологии им. Н.И. Гельперина
МИТХТ им. М.В. Ломоносова
e-mail: capsula2@mail.ru

Предложены и проанализированы схемы энергосбережения утилизацией теплоты фазового превращения в процессах гранулирования и капсулирования кристаллизацией капель исходных расплавов. Оценены положительные эффекты энергосбережения за счет введения в технологическую схему тепловых насосов.

Расчеты приведены применительно к процессам гранулирования и капсулирования аммиачной селитры, карбамида, KNO_3 , $NaOH$, KOH , серы, шлаков фосфорных и доменных печей.

Schemes of energy saving by utilization of phase transformation heat in processes of granulation and capsulation by crystallization of melts drops were suggested and analyzed. The positive effects of energy saving due to introduction of heat pumps into the technological scheme were estimated. The calculations were made for granulation and capsulation of ammonium nitrate, carbamide, KNO_3 , $NaOH$, KOH , sulfur, and slag of phosphorus furnaces and blast-furnaces.

Ключевые слова: гранулирование, кристаллизация, тепловые насосы, энергосбережение, капсулирование, аммиачная селитра, щелочи, нитрат калия.

Key words: granulation, crystallization, heat pumps, energy-saving, capsulation, ammonium nitrate, alkali, potassium nitrate.

Вопросам энерго-ресурсосбережения в процессах гранулирования (в том числе, кристаллизацией капель расплавов) до настоящего времени уделялось недостаточно внимания [1-3]. В процессах гранулирования азотсодержащих удобрений, щелочей, серы, шлаков и др. крупнотоннажных продуктов выделяется значительное количество теплоты, приводящее к тепловому загрязнению окружающей среды [4, 5]. Утилизация ее, наряду со снижением массы технологических выбросов, является непосредственным энерго-ресурсосбережением при произ-

водстве гранулированных продуктов.

Классификация методов гранулирования кристаллизацией капель расплавов дана на схеме (рис. 1). В лаборатории гранулирования кафедры ПАХТ МИТХТ исследовались и прошли промышленную апробацию все приведенные в классификации (рис. 1) процессы.

Гранулирование в газообразные хладагенты широко распространено и используется при гранулировании в башнях [3, 6]. Теория, практика и расчет процесса проработаны в ГИАПе [2, 6] и в МИТХТ (обзор работ дан в [7]).

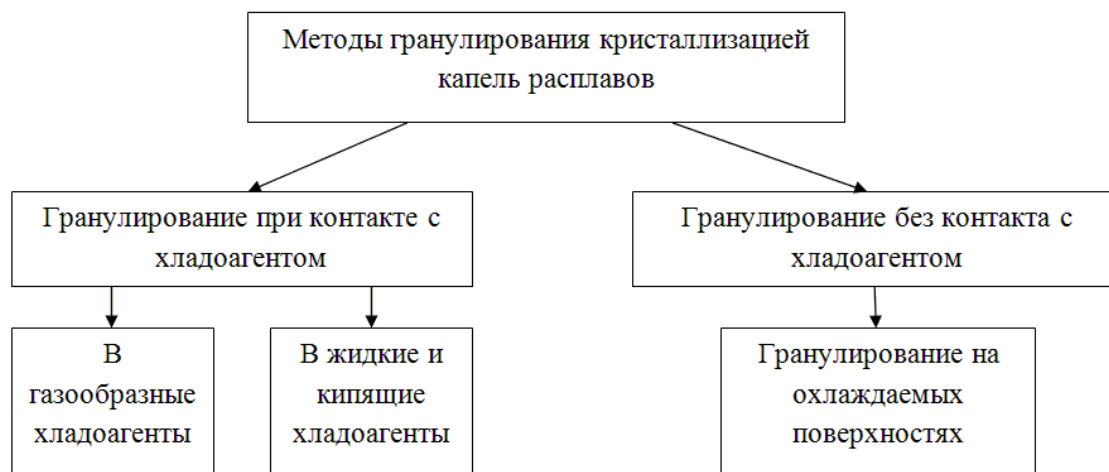


Рис. 1 Классификация методов гранулирования кристаллизацией капель расплавов.

Гранулирование кристаллизацией капель расплавов в жидких и кипящих хладагентах приводит к снижению (по сравнению с гранулированием в воздушном потоке в башнях [2, 6, 7]) удельного рабочего объема гранулятора в 10-30 раз, увеличению размера гранул до 3-5 мм, увеличению в 1.5-2.5 раза статической проч-

ности гранул. В 1.5-2 раза уменьшается доля гранул (с каналом, соединяющим усадочную полость с атмосферой), не пригодных для эффективного капсулирования тонкими ≥ 3 % об. полимерными оболочками. Значительно, в 2-5 раз, снижается удельный расход хладагента (табл. 1).

Таблица 1. Свойства гранул NH_4NO_3 и карбамида, полученных кристаллизацией капель расплава в различных типах хладагентов при $t_{\text{сн}}=20^\circ\text{C}^*$.

NH_4NO_3 +предлагаемая добавка ($t_{\text{жн}}=175^\circ\text{C}$)					Карбамид+2% $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ($t_{\text{жн}}=137^\circ\text{C}$)		
Хладагент	Воздух	Гексан	80% циклогексан + 20% CCl_4	Фреон-11	Воздух	Изооктан	Фреон-11
Размер гранул, мм	2	3	3	3	2	3	3
Прочность, МПа	3.4 ± 0.4	4.18 ± 0.5	4.7 ± 0.6	3.8 ± 0.4	0.9 ± 0.1	2.4 ± 0.2	2.6 ± 0.3
Доля гранул без усадочных каналов на поверхности, %	55 ± 5	86.4 ± 8	88 ± 8	80 ± 8	30 ± 3	58 ± 6	50 ± 5
Объемная доля усадочной раковины, %	5.9 ± 0.4	7.2 ± 0.5	6.7 ± 0.5	7.6 ± 0.5	6.2 ± 0.5	5.2 ± 0.4	7.1 ± 0.6
Пористость кристаллической фазы гранулы, %	6.8 ± 0.5	8.5 ± 0.6	8.3 ± 0.6	8.7 ± 0.6	8.1 ± 0.7	7.8 ± 0.7	7.4 ± 0.6
Слеживаемость, МПа	0.15 ± 0.02	0.08 ± 0.01	0.08 ± 0.01	-	0.19 ± 0.02	0.09 ± 0.01	0.12 ± 0.01

*Доверительный интервал определен по экспериментальной кривой функции распределения параметра с вероятностью 95%.

Однако возникает необходимость отделения продукта от хладагента. Этот недостаток устраняется использованием кипящих при температурах $30-90^\circ\text{C}$ легко испаряющихся хладагентов (табл. 1) с последующей конденсацией их паров и возвращением сжиженного хладагента в процесс. При этом могут быть применены используемые ниже схемы утилизации тепла гранулирования с помощью теплового насоса. Для реализации этой технологии необходимо либо проводить диспергирование капель расплава в хладагент с температурой, близкой к температуре кипения, что ведет за собой увеличение высоты аппарата, необходимой для кристаллизации капель расплава, либо, как предложено нами, гранулировать продукт в хладагент с температурой значительно ниже температуры кипения. При этом выводить гранулы из аппарата с минимальной степенью кристалличности, которая, с одной стороны, предотвращает комкование (деформацию) не полностью закристаллизованных гранул, а с другой – обеспечивает полное испарение хладагента и охлаждение гранул до температуры затаривания продукта. Для реализации этого подхода необходимо не только иметь математическое описание кристаллизации и охлаждения полидисперсной смеси капель расплава в потоке хладагента, адекватное ходу реального процесса, которое разработано на кафедре ПАХТ МИТХТ [7], но и экспериментально определить скорости зарождения V_z и роста V_r кристаллов для исследуемых продуктов (табл. 2 и 3) и аналогичные параметры полиморфных превращений в их кристаллической фазе [8, 9].

В колонне с «подвижным» дном необходимо определить уровень хладагента, предотвращающий комкование гранул при ударе об него, а потом расчетом по имеющемуся математическому описанию (с учетом определенных экспериментально кинетических параметров) вычислить минимально необходимую долю кристаллической фазы, при которой при ударе о дно гранулы не комкуются. Последняя оказалась для всех рассмотренных веществ (табл. 2 и 3) равной 0.55 ± 0.1 с вероятностью 95%. Это согласуется с ранее полученными результатами для случая падения гранул аммиачной селитры и карбамида на псевдоожиженный слой на дне башни [10-13]. Причем, как и в последнем случае [10-13], в исследуемых нами процессах минимально необходимая степень кристалличности меньше зависит от вида продукта [10-13], а определяется тем, в каких условиях происходит столкновение кристаллизующихся гранул с дном аппарата. Интересно, что минимальная степень кристалличности при ударе о псевдоожиженный слой гранул равна 0.6 [10-13], а при гранулировании в жидкости, как было установлено нами, 0.55 ± 0.1 .

С использованием сформулированной выше идеи были выполнены и реализованы следующие работы: проектная проработка и запуск опытно-промышленной установки (ОПУ) водного гранулирования серы производительностью 2 т/ч; совместно с ГИАП проектная проработка ОПУ – 1 т/ч и ПУ – 8 т/ч по гранулированию аммиачной селитры в CCl_4 и 2-3% масс. раствор полиэтилена (ПЭ) в CCl_4 с целью получения водоустойчивого гранулита (игданита),

Таблица 2. Параметры интерполяционных уравнений для восходящих ветвей зависимостей скоростей роста $V_d = V_d \Delta t_s^n$ кристаллов.

Вещество	Состав	$V_d, [м/(с \cdot град^{nl})]$			n_d		
		В капиллярах			В капиллярах		
		Эксп.	С пересчетом тепла на фазовом фронте	Одиночный кристалл	Эксп.	С перес- четом тепла на фазовом фронте	Одиноч- ный кристалл
Сера $\Delta t_s, ^\circ C$ (0-100°)	130°С	$(4.36 \pm 0.4) \cdot 10^{-6}$	$(7.55 \pm 0.7) \cdot 10^{-6}$	$(2.71 \pm 0.3) \cdot 10^{-5}$	1.8 ± 0.1	1.8 ± 0.1	1.8 ± 0.1
	160°С	$(4.86 \pm 0.4) \cdot 10^{-9}$	$(1.48 \pm 0.1) \cdot 10^{-8}$	$(1.96 \pm 0.2) \cdot 10^{-7}$	1.8 ± 0.1	1.8 ± 0.1	1.8 ± 0.1
	180°С	$(1.3 \pm 0.1) \cdot 10^{-10}$	$(5.4 \pm 0.5) \cdot 10^{-10}$	$(1.30 \pm 0.1) \cdot 10^{-8}$	1.8 ± 0.1	1.8 ± 0.1	1.8 ± 0.1
	195°С	$(1.8 \pm 0.1) \cdot 10^{-10}$	$(6.9 \pm 0.6) \cdot 10^{-10}$	$(1.58 \pm 0.1) \cdot 10^{-8}$	1.8 ± 0.1	1.8 ± 0.1	1.8 ± 0.1
	210°С	$(7.1 \pm 0.7) \cdot 10^{-10}$	$(2.47 \pm 0.2) \cdot 10^{-9}$	$(4.52 \pm 0.4) \cdot 10^{-8}$	1.8 ± 0.1	1.8 ± 0.1	1.8 ± 0.1
Карбамид $\Delta t_s, ^\circ C$ (0-100°)	0.8% биурет	$(2.47 \pm 0.2) \cdot 10^{-6}$	$(8.9 \pm 0.8) \cdot 10^{-6}$	$(5.95 \pm 0.6) \cdot 10^{-5}$	1.7 ± 0.1	1.7 ± 0.1	1.7 ± 0.1
	2% биурет	$(1.25 \pm 0.1) \cdot 10^{-6}$	$(4.47 \pm 0.4) \cdot 10^{-6}$	$(2.99 \pm 0.3) \cdot 10^{-5}$	1.7 ± 0.1	1.7 ± 0.1	1.7 ± 0.1
	3% биурет	$(1.93 \pm 0.1) \cdot 10^{-6}$	$(6.88 \pm 0.7) \cdot 10^{-6}$	$(4.6 \pm 0.4) \cdot 10^{-5}$	1.7 ± 0.1	1.7 ± 0.1	1.7 ± 0.1
	4% биурет	$(4.49 \pm 0.4) \cdot 10^{-7}$	$(1.6 \pm 0.1) \cdot 10^{-6}$	$(1.07 \pm 0.1) \cdot 10^{-5}$	1.7 ± 0.1	1.7 ± 0.1	1.7 ± 0.1
Нафталин- Дифинил $\Delta t_s, ^\circ C$ (0-100°)	10% нафталин	$(1.14 \pm 0.1) \cdot 10^{-6}$	$(4.32 \pm 0.4) \cdot 10^{-6}$	$(7.32 \pm 0.7) \cdot 10^{-6}$	2 ± 0.1	2 ± 0.1	2 ± 0.1
	30% нафталин	$(1.62 \pm 0.1) \cdot 10^{-7}$	$(5.1 \pm 0.5) \cdot 10^{-7}$	$(3.81 \pm 0.4) \cdot 10^{-6}$	2 ± 0.1	2 ± 0.1	2 ± 0.1
	40% нафталин	$(1.08 \pm 0.1) \cdot 10^{-7}$	$(4.87 \pm 0.4) \cdot 10^{-7}$	$(1.88 \pm 0.2) \cdot 10^{-6}$	2 ± 0.1	2 ± 0.1	2 ± 0.1
	50% нафталин	$(2.37 \pm 0.2) \cdot 10^{-7}$	$(8.32 \pm 0.8) \cdot 10^{-7}$	$(6.38 \pm 0.6) \cdot 10^{-6}$	2 ± 0.1	2 ± 0.1	2 ± 0.1
	70% нафталин	$(3.54 \pm 0.3) \cdot 10^{-7}$	$(9.04 \pm 0.9) \cdot 10^{-7}$	$(9.6 \pm 0.9) \cdot 10^{-6}$	2 ± 0.1	2 ± 0.1	2 ± 0.1
	90% нафталин	$(5.3 \pm 0.5) \cdot 10^{-7}$	$(1.01 \pm 0.1) \cdot 10^{-8}$	$(1.31 \pm 0.1) \cdot 10^{-6}$	2 ± 0.1	2 ± 0.1	2 ± 0.1
	22.42% нафталин	$(1.14 \pm 0.1) \cdot 10^{-6}$	$(3.8 \pm 0.4) \cdot 10^{-6}$	$(3.02 \pm 0.3) \cdot 10^{-5}$	2 ± 0.1	2 ± 0.1	2 ± 0.1
	47.8% нафталин	$(3.6 \pm 0.3) \cdot 10^{-6}$	$(7.2 \pm 0.7) \cdot 10^{-6}$	$(9.7 \pm 0.9) \cdot 10^{-5}$	2 ± 0.1	2 ± 0.1	2 ± 0.1
Флоурен- 2-Метил- нафталин $\Delta t_s, ^\circ C$ (0-100°)	79.79% нафталин	$(2.7 \pm 0.2) \cdot 10^{-6}$	$(6.7 \pm 0.6) \cdot 10^{-6}$	$(7.17 \pm 0.4) \cdot 10^{-5}$	2 ± 0.1	2 ± 0.1	2 ± 0.1

Таблица 3. Параметры интерполяционных уравнений для восходящих ветвей зависимостей скоростей зарождения $V_3 = V_3 \Delta t_s^n$ кристаллов.

Вещество	Состав	$V_3, [м^3 \cdot с, град^{nl})]^{-1}$		n_3	
		В капиллярах	Одиночный кристалл	В капиллярах	Одиночный кристалл
Сера $\Delta t_s, ^\circ C$ (0-100°)	130°С	$(1.9 \pm 0.2) \cdot 10^3$	$(1.8 \pm 0.2) \cdot 10^3$	2.9 ± 0.1	2.9 ± 0.1
	160°С	2.55 ± 0.3	3.48 ± 0.3	2.9 ± 0.1	2.9 ± 0.1
	180°С	0.07 ± 0.01	0.089 ± 0.01	2.9 ± 0.1	2.9 ± 0.1
	195°С	0.06 ± 0.01	0.076 ± 0.01	2.9 ± 0.1	2.9 ± 0.1
	210°С	0.16 ± 0.02	0.136 ± 0.01	2.9 ± 0.1	2.9 ± 0.1
Карбамид $\Delta t_s, ^\circ C$ (0-100°)	0.8% биурет	$(2.8 \pm 0.3) \cdot 10^5$	$(3.0 \pm 0.3) \cdot 10^5$	2.9 ± 0.1	2.9 ± 0.1
	2% биурет	$(8.0 \pm 0.8) \cdot 10^3$	$(7.7 \pm 0.8) \cdot 10^3$	2.9 ± 0.1	2.9 ± 0.1
	3% биурет	$(6.5 \pm 0.6) \cdot 10^3$	$(6.1 \pm 0.6) \cdot 10^3$	2.9 ± 0.1	2.9 ± 0.1
	4% биурет	$(4.8 \pm 0.5) \cdot 10^3$	$(4.9 \pm 0.5) \cdot 10^3$	2.9 ± 0.1	2.9 ± 0.1
Нафталин- Дифинил $\Delta t_s, ^\circ C$ (0-100°)	10% нафталин	$(5.3 \pm 0.5) \cdot 10^6$	$(5.3 \pm 0.5) \cdot 10^6$	2.3 ± 0.1	2.3 ± 0.1
	30% нафталин	$(3.7 \pm 0.4) \cdot 10^5$	$(3.7 \pm 0.4) \cdot 10^5$	3.3 ± 0.2	3.3 ± 0.2
	40% нафталин	$(2.8 \pm 0.3) \cdot 10^5$	$(2.8 \pm 0.3) \cdot 10^5$	3.3 ± 0.2	3.3 ± 0.2
	50% нафталин	$(5.1 \pm 0.5) \cdot 10^5$	$(5.1 \pm 0.5) \cdot 10^5$	3.1 ± 0.2	3.1 ± 0.2
	70% нафталин	$(6.2 \pm 0.6) \cdot 10^5$	$(6.4 \pm 0.6) \cdot 10^5$	3.0 ± 0.2	3.0 ± 0.2
	90% нафталин	$(1.4 \pm 0.1) \cdot 10^6$	$(1.4 \pm 0.1) \cdot 10^6$	2.0 ± 0.1	2.0 ± 0.1
Флоурен-2- Метилнафталин $\Delta t_s, ^\circ C$ (0-100°)	22.42% нафталин	$(2.3 \pm 0.2) \cdot 10^4$	$(2.3 \pm 0.2) \cdot 10^4$	2.8 ± 0.1	2.8 ± 0.1
	47.8% нафталин	$(3.8 \pm 0.4) \cdot 10^4$	$(3.9 \pm 0.4) \cdot 10^4$	2.7 ± 0.1	2.7 ± 0.1
	79.79% нафталин	$(1.9 \pm 0.2) \cdot 10^4$	$(1.9 \pm 0.2) \cdot 10^4$	2.7 ± 0.1	2.7 ± 0.1

капсулированного 6% масс. ПЭ. Продукт отличался полным отсутствием растворения в воде или обводненной скважине в течении 30 суток. Установки строились на заводе «Заря» г. Рубежное и Березниковском АТЗ. По аналогичной схеме предлагали получать карбамид, НК, NPK, и др. медленнодействующие удобрения. В плане совершенствования данной технологии был предложен, исследован и запатентован [14] совмещенный процесс гранулирования кристаллизацией капель расплавов азотосодержащих удобрений и специальных продуктов в парокapельном потоке капсулянта с псевдооживленным парами растворителя слоем «докапсулируемых» гранул на дно колонного аппарата, работающего в замкнутом цикле.

Аналогичное исследование проведено применительно к процессу гранулирования выше-названных веществ (табл. 2 и 3) в кипящие хладагенты. При этом использованы как полученные ранее на кафедре ПАХТ МИТХТ зависимости коэффициента теплоотдачи α_c от величины теплового потока от поверхности гранулы в пленочном и пузырьковом режимах кипения применительно к фреону-II, гексану, CCl_4 и растворам ПЭ в CCl_4 , изоктану и растворам ПЭ в нем, циклогексану и растворам ПЭ в нем, так и полученные нами аналогичные зависимости для целого ряда других веществ [15].

Полученные данные были положены в основу проекта ОПУ по гранулированию оже-ленного расплава NH_4NO_3 в кипящие хладагенты производительностью 1 т/ч для Березниковского АЗТ.

Гранулирование кристаллизацией капель расплавов на охлаждаемых поверхностях за счет отсутствия контакта гранулированного вещества с хладагентом, возможности организации процесса по экологически безопасной схеме, многофункциональности оборудования получает все большее распространение в производстве малотоннажных и токсичных продуктов [7]. В промышленности процесс проводят на поверхности ленточных, реже валковых, дисковых и ротационных кристаллизаторов без использования или с использованием «дополнительного» охлаждения поверхности гранул, не соприкасающейся с охлаждаемой поверхностью аппарата [1, 7]. В последнем случае процесс идет гораздо интенсивнее (особенно при малых краевых углах смачивания охлаждаемой поверхности, когда гранулы имеют близкую к сферической форму). Однако появляются недостатки, характерные для гранулирования в потоке хладагента. Бороться с ними можно «сбрасывая» гранулы с охлаждаемой поверхности при требуемой, но большей минимально возможной степени кристалличности, обеспечивающей полное отделение хладагента и требуемое охлаждение гранул. Особенно эффекти-

вен этот прием при совмещении процессов гранулирования и капсулирования раствором капсулянта. Проведен полный цикл исследований динамики и кинетики кристаллизации перечисленных в табл. 2 веществ на охлаждаемых поверхностях из различных материалов. Адекватность предложенного математического описания [16] ходу реального процесса подтверждена сопоставлением расчета с результатами, полученными нами скоростным термическим анализом на установке аналогичной [6], и данными фирмы «Sandvik» по изменению «адиабатической» температуры в центре гранул. Доверительный интервал расхождений расчета и эксперимента составляет 10% с вероятностью 95%.

Основываясь на полученных результатах, были выполнены предпроектные проработки ОПУ производств гранулированной серы с повышенным до 25% масс. содержанием полимерной серы производительностью 2 т/ч, карбамида 10 и 20 т/ч (ОАО «Акрон» г. Новгород анализирует возможность организации такого производства), а также KNO_3 , NaOH, KOH, НК и NPK удобрений производительностью 10 т/ч.

Накопленный опыт позволил провести сопоставительный анализ схем энергосбережения с использованием «теплового насоса» при выпуске в гранулированном виде выше-названных веществ как при гранулировании и капсулировании раствором капсулянта в контакте с хладагентом, так и на охлаждаемых поверхностях. Нами предложены 6 типовых схем для реализации всех процессов гранулирования и капсулирования кристаллизацией капель исходных расплавов. Разработаны представленные ниже алгоритмы анализа эффективности их применения, основанные на сравнении приведенных затрат без использования энергосбережения и при использовании теплового насоса с определением параметров потока энергоносителя на выходе из теплового насоса, «оправдывающих» его применение.

Традиционно процессы гранулирования проводятся по схеме, которая включает гранулятор, и теплообменник, охлаждающий хладагент, если он не вода или воздух и его нельзя сбрасывать в окружающую среду. Теплообменник для охлаждения хладагента, контактирующего с продуктом, необходим, если процесс осуществляется в замкнутом по хладагенту цикле. Тепло гранулирования не используется и является тепловым загрязнением окружающей среды. (рис. 2а).

Теплоту гранулирования и капсулирования и расход хладагента и капсулянта, габариты грануляционного оборудования определяли, рассчитывая их по вышеоговоренным методикам [7, 11-13, 15, 16]. Мощность, затрачиваемая на прокачивание хладагента определяли по известным методикам расчета насосов и венти-

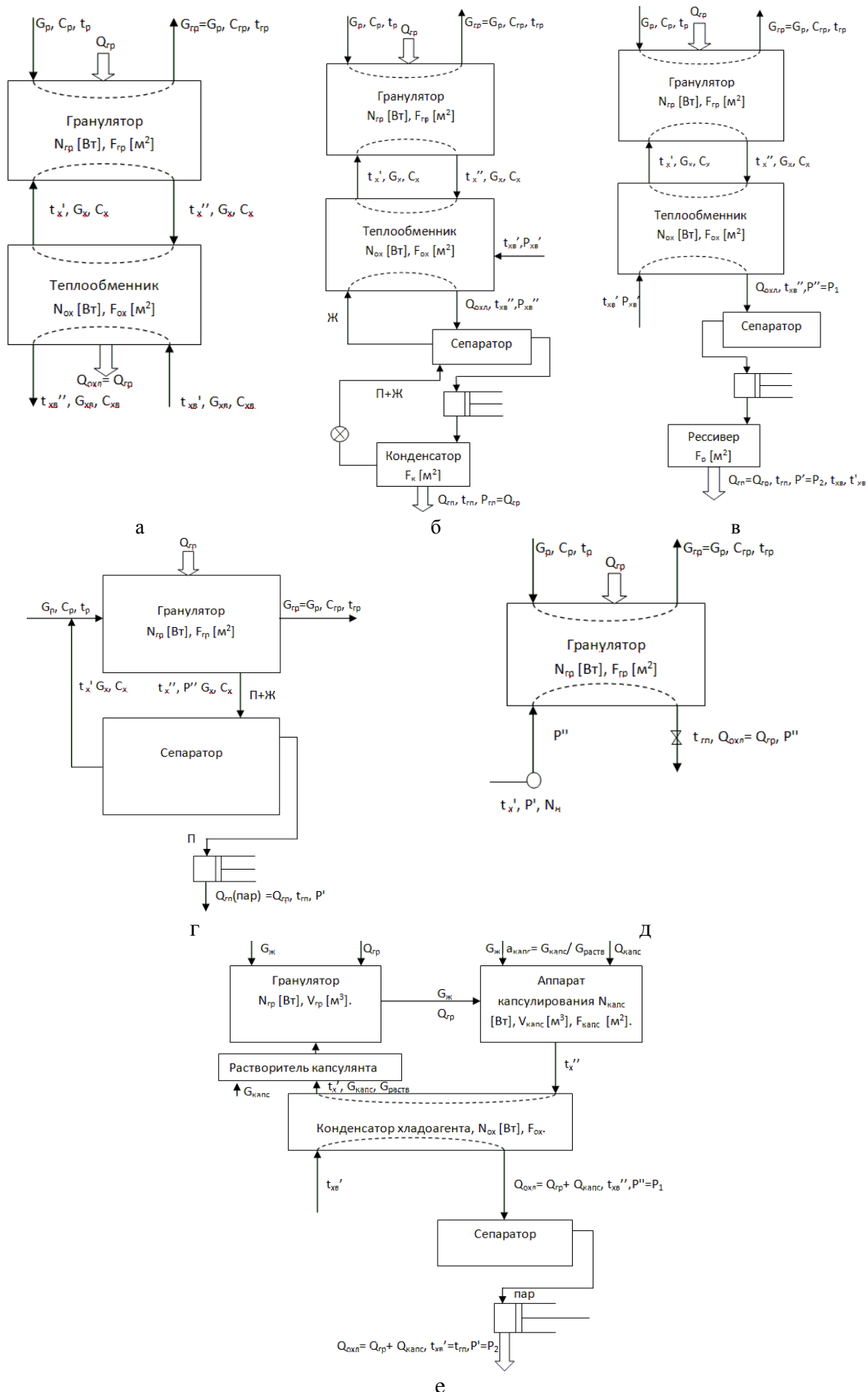


Рис. 2. Блок-схемы организации процесса гранулирования с утилизацией тепла превращения с использованием теплового насоса.

ляторов [17, 18]. Поверхность теплообменников F_{ox} рассчитывали по стандартным методикам [17, 18]. Затраты энергии в грануляторе оценивали по методикам, изложенным в [1], но брали их по каталогам для соответствующего грануляционного оборудования. Затраты капитальные, эксплуатационные и приведенные $З_{кап}$, $З_э$, $З$ оценивались с учетом стоимости тепловой и электрической энергии в ценах 2008 г и ориентировочной стоимости предпочтительно отечественного оборудования, а при необходимости – его зарубежных аналогов с учетом полной амортизации в течение 1 года (известно, что в СССР срок амортизации оборудования в химической промышленности был порядка 8 лет. В настоящее время фирмы не рассматривают вопросы внедрения технологии, если все понесенные затраты не окупаются в пределах 1 года).

Алгоритм расчета для схемы а:

$Q_{гр}$ (теплота гранулирования) $\rightarrow G_x$ (расход хладоагента) $\rightarrow F_{гр}$ или $H, d, V_{колонны} \rightarrow N'_{ox}$ (мощность, затрачиваемая на прокачивание хладоагента) $\rightarrow G_{хв}$ (расход охлаждающей воды) $\rightarrow F_{ox}$ (поверхность теплообменника для охлаждения хладоагента водой) $\rightarrow N''_{ox}$ (мощность, затрачиваемая на прокачивание охлаждающей воды) $\rightarrow N_{гр}$ (затраты энергии на движение поверхности гранулятора) $\rightarrow З_{кап}$, $З_э$, $З$ (капитальные, эксплуатационные и приведенные затраты на процесс [руб/(кг/ч)продукта]).

Если гранулирование проводится при низких температурах, то съем тепла гранулирования в теплообменнике и перевод его на более высокий температурный уровень производится в машине умеренного холода (на рис. 2б в одноступенчатой машине умеренного холода).

Усовершенствованный вариант схемы а (рис. 2а), с утилизацией тепла гранулирования с помощью теплового насоса (рис. 2в). Наиболее целесообразно в этом случае в качестве рабочего тела «теплового насоса» использовать воду для получения водяного пара нужного давления. Схема с (рис. 2в) применяется, когда в качестве хладоагента для гранулирования нельзя использовать воду.

Алгоритм расчета для схемы в:

$Q_{гр} \rightarrow G_x \rightarrow H, d, V_{колонны} \rightarrow N_{гр} \rightarrow F_{ox} \rightarrow G_{хв} \rightarrow N_{ox} \rightarrow N_k \rightarrow З_{кап}$, $З_э$, $З$.

Зависимость суммарных затрат от степени сжатия пара и от исходной температуры охлаждающей воды приведен на рис. 3. Для расчета использовали цены на энергоносители 2008 г. В связи с тем, что отношение стоимостей электрической и тепловой энергии примерно сохраняется, а рост стоимости оборудования отстает от роста стоимости энергий, выявленный эффект от применения энергосберегающих схем будет возрастать.

Если хладоагент – вода, то ее можно использовать в качестве рабочего тела в тепловом насосе (рис. 2з).

Алгоритм расчета для схемы з (рис. 2з):

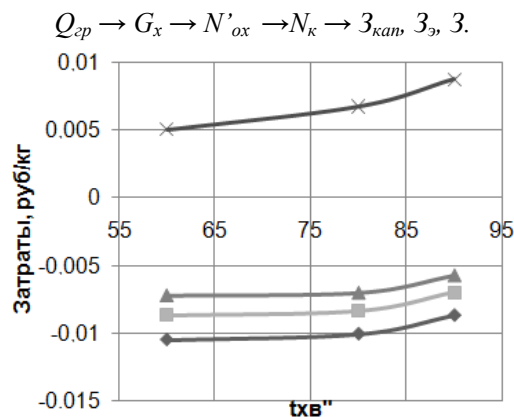


Рис. 3. Зависимость суммарных затрат от степени сжатия пара и от исходной температуры охлаждающей воды при гранулировании расплава KNO_3 на поверхности ленточного гранулятора. $\blacklozenge$ $-t_{нп}=120^{\circ}\text{C}$ (P=2 атм.), $\blacksquare$ $-t_{нп}=150^{\circ}\text{C}$ (P=5 атм.), $\blacktriangle$ $-t_{нп}=180^{\circ}\text{C}$ (P=10 атм.), $\times$ - без энергосбережения.

Если температура гранулирования очень высока, то силовой пар можно получать без теплового насоса, за счет создания давления в грануляторе. Такая схема, безусловно, выгодна (рис. 2д).

На рис. 2е приведена универсальная схема сопряжено-совмещенных процессов гранулирования и капсулирования растворами капсулянтов. Возможны 3 варианта функционирования данной схемы:

1. Гранулирование в поток хладоагента, а потом капсулирование раствором капсулянта (сопряженный вариант процесса). На каждой стадии можно установить тепловой насос. Если хладоагент – раствор капсулянта, то тепловой насос может быть один на обе стадии.

2. Гранулирование в поток капсулянта в качестве хладоагента с выводом уже закапсулированных гранул (совмещенный процесс).

3. То же, что и в п. 2, но с последующим «докапсулированием» в отдельном аппарате (совмещено-сопряженный процесс).

Алгоритм расчета по схеме б:

$Q_{гр} \rightarrow G_x \rightarrow G_{жс}^{капс} \rightarrow H, d, V_{колонны} \rightarrow N_{гр} \rightarrow N_{капс} \rightarrow Q_{капс} \rightarrow F_{ox} \rightarrow G_{хв} \rightarrow N_{ox} \rightarrow N_k \rightarrow F_{капс} \rightarrow З_{кап}$, $З_э$, $З$.

Анализ зависимостей на рис. 4, 5 показывает, что использование «теплового насоса» оправдано во всех рассмотренных случаях в исследованном диапазоне технологических параметров, а совмещенный процесс несколько выгоднее сопряженного.

Расчеты проведены применительно к процессам гранулирования аммиачной селитры, карбамида, KNO_3 , NaOH , KOH , серы, шлаков фосфорных и доменных печей. Показан значительный экономический эффект утилизации тепла в рассмотренных процессах. Разумеется, экологические аспекты и схема утилизации тепла для реконструируемого производства должна учитывать особенности организации технологического процесса на конкретном предприятии.

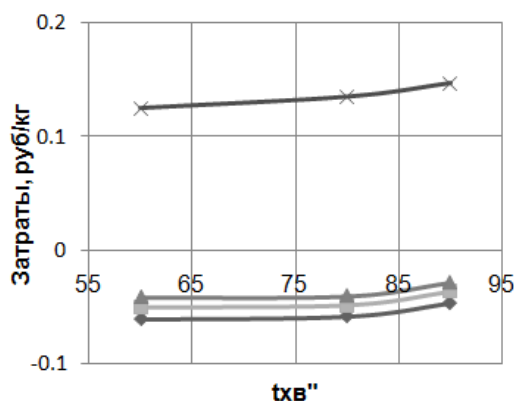


Рис. 4. Зависимость суммарных затрат от температуры охлаждающей воды на выходе из конденсатора с учетом степени сжатия пара при сопряженном процессе гранулирования кристаллизацией капель расплава KNO_3 в изооктане с последующим капсулированием 1% масс. раствором полиэтилена в изооктане. — $t_{\text{гн}}=120^\circ\text{C}$ ($P=2$ атм.), — $t_{\text{гн}}=150^\circ\text{C}$ ($P=5$ атм.), — $t_{\text{гн}}=180^\circ\text{C}$ ($P=10$ атм.), — без энергосбережения.

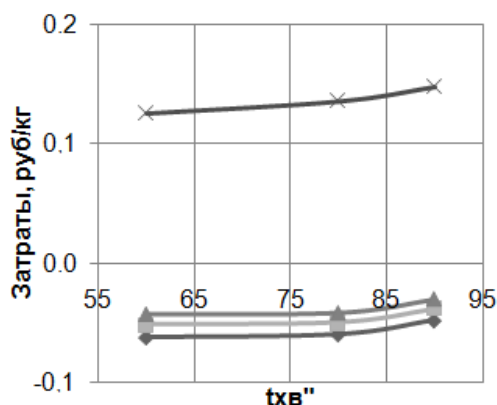


Рис. 5. Зависимость суммарных затрат от температуры охлаждающей воды на выходе из конденсатора с учетом степени сжатия пара при совмещенном процессе гранулирования кристаллизацией капель расплава KNO_3 в порокапельном потоке 1% масс. раствора полиэтилена в изооктане в колонном аппарате с псевдоожиженным парами изооктана слое капсулируемых гранул KNO_3 . — $t_{\text{гн}}=120^\circ\text{C}$ ($P=2$ атм.), — $t_{\text{гн}}=150^\circ\text{C}$ ($P=5$ атм.), — $t_{\text{гн}}=180^\circ\text{C}$ ($P=10$ атм.), — без энергосбережения.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Классен П.В., Гришаев И.Г., Шомин И.П. Гранулирование. – М.: Химия, 1991. 240 с.
2. Классен П.В., Гришаев И.Г. Основные процессы технологии минеральных удобрений. – М.: Химия, 1990. 304 с.
3. Олевский В.М. Технология аммиачной селитры. – М.: Химия, 1978. 315 с.
4. Менковский М.А., Яворский В.Т. Технология серы. – М.: Химия, 1985. 328 с.
5. Панфилов М.И., Школьник Я.Ш., Орининский Н.В., Коломиец В.А., Сорокин Ю.В., Грабеклис А.А. Переработка шлаков и безотходная технология в металлургии. – М.: Металлургия, 1987. 238 с.
6. Казакова Е.А. Гранулирование и охлаждение азотсодержащих удобрений. – М.: Химия, 1980. 289 с.
7. Таран А.Л. Теория и практика процессов гранулирования расплавов и порошков: дис. ... докт. техн. наук. – М., 2001. 524 с.
8. Таран Ю.А., Захаров М.К., Таран А.Л., Кочкина А.В. Разработка энергосберегающих безотходных технологий производства экологически и технологически безопасных гранулированных продуктов кристаллизацией капель их расплавов // Тез. докл. XIII Междунар. науч.-техн. конф. «Наукоемкие химические технологии-2010», Ивановский гос. химико-технол. университет. Иваново, 2010. С. 461.
9. Таран Ю.А., Кочкина А.В. Экспериментальные исследования кинетики скоростей зарождения и роста кристаллов от переохлаждения в однокомпонентных расплавах для одиночных кристаллов и поликристаллических образований // Тез. докл. III Молодежной науч.-техн. конф. «Наукоемкие химические технологии-2009», МИТХТ. М.: ИПЦ МИТХТ, 2009. С. 17.
10. Казакова Е.А., Таран А.Л. Оценка возможности увеличения размера гранул карбамида в существующих башнях // Хим. промышленность. 1984. № 11. С. 680–683.
11. Таран А.Л., Таран А.В. Оценка погрешностей методов расчета процессов кристаллизации однокомпонентных расплавов в башнях // Хим. промышленность. 1985. № 9. С. 561–565.
12. Казакова Е.А., Таран А.Л., Таран А.В. Оценка минимально необходимой высоты грануляционных башен // Хим. промышленность. 1986. № 10. С. 617–619.
13. Гельперин Н.И., Таран А.Л., Таран А.В. Кристаллизация и гранулирование расплавов при их диспергировании в жидких хладагентах // Теорет. основы хим. технологии. 1989. Т. 23. № 2. С. 182–187.
14. Таран А.Л., Кабанов Ю.М., Таран А.В. Способ гранулирования удобрений: автор. свид-во № 1493301 (СССР). – заявл.: 18.08.86, опублик.: 15.07.89, Бюл. № 26. 3 с.
15. Гельперин Н.И., Таран А.Л., Кабанов Ю.М., Таран А.В., Серебряник О.Г., Басова Р.П. Экспериментальное определение коэффициента теплоотдачи от сферических тел к парожидкостной эмульсии кипящего фреона // Хим. промышленность. 1987. № 7. С. 447–448.
16. Таран Ю.А., Таран А.Л., Долгалев Е.В., Таран А.В. Решение многомерных задач с фазовыми превращениями на локально-одномерном разностном аналоге // Сб. трудов XX Междунар. науч. конф. «Математические методы в технике и технологиях». – Ярославль, 2007. Т. 1. С. 150–154.
17. 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: учебник для вузов. В 2 кн. – М.: Химия. 1999. Кн.1. 888 с. Кн. 2. 1760 с.
18. Павлов К.Ф., Романков П.Г., Носков А.А. Примеры и задачи по курсу процессов и аппаратов химической технологии. – Л.: Химия. 1981. 560 с.

ОСОБЕННОСТИ ВЛИЯНИЯ ОТНОСИТЕЛЬНОЙ ЛЕТУЧЕСТИ КОМПОНЕНТОВ НА РАСЧЕТ И СТРУКТУРУ ДИАГРАММ ФАЗОВОГО РАВНОВЕСИЯ ЖИДКОСТЬ–ПАР МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СМЕСЕЙ

К.Ю. Тархов, аспирант, Л.А. Серафимов, профессор, А.М. Андреева, студент
кафедры Химии и технологии основного органического синтеза МИТХТ им. М.В. Ломоносова
e-mail: kirill-tarkhov@yandex.ru

Показана важная роль, которую играют величина относительной летучести компонентов и связанные с ней единичные α -линии для исследования и выявления качественных и количественных закономерностей процесса ректификации многокомпонентных идеальных и неидеальных зеотропных смесей.

The importance of relative volatility of components and α -manifolds closely associated with this magnitude for investigation and revelation of qualitative and quantitative regularities of rectification of multicomponent ideal and non-ideal zeotropic mixtures is shown.

Ключевые слова: матрица относительных летучестей, фазовое равновесие, единичные α -многообразия, кратность, размерность, метод Андервуда, первый класс фракционирования.

Key words: relative volatility matrix, vapor-liquid equilibrium, Underwood method, first class of fractionalization

Как известно, ректификация является одним из широко используемых в настоящее время массообменных процессов в производствах основного органического и нефтехимического синтеза, в реакционных узлах которых получают, как правило, сложные многокомпонентные смеси, содержащие различное число компонентов и состоящие из соединений разнообразных классов, которые обладают различными свойствами. Как правило, соединения, принадлежащие к разным гомологическим рядам, склонны к образованию азеотропов различного типа, содержащих разное количество компонентов.

Энергетические затраты на осуществление процесса ректификации зависят от технологической схемы разделения, а выбор оптимальной структуры схемы разделения и создание оптимальных условий разделения реакционной смеси на целевые продукты (или фракции, имеющие товарную ценность), в свою очередь, определяются физико-химическими и химическими свойствами как отдельных компонентов, так и разделяемых смесей в целом. На всевозможных стадиях разделения смеси той или иной сложности выделяются фракции, содержащие разное число компонентов, которые также могут подвергаться разделению. В связи с этим возникает необходимость в исследованиях химических (термостабильность, реакционная способность и т.д.) и физико-химических свойств (азеотропия, относительная летучесть и т.д.) отдельных компонентов, различных составляющих смеси (бинарных, тройных и других смесей), а также разделяемой смеси в целом [1].

Основным вопросом при организации процесса ректификации является определение предельно возможных составов получаемых продуктов или отдельных фракций. Но также как и в случае существования различных ограниче-

ний при проведении химических реакций, так и при осуществлении процесса ректификации в любой двухсекционной колонне имеются ограничения, наличие которых приводит к тому, что не все составы являются достижимыми. Эти ограничения носят термодинамический характер и обусловлены топологическими и геометрическими особенностями структур диаграмм фазового равновесия жидкость–пар, на законах которого базируется процесс ректификации.

К таким особенностям фазовых диаграмм многокомпонентных зеотропных и азеотропных смесей, которые довольно часто играют существенную роль в организации процесса ректификации (определяют область развития процесса и достижимость тех или иных конечных составов продуктов ректификационного разделения) относятся различные граничные и внутренние многообразия линейной и криволинейной формы, например, изотермо–изобарические многообразия, складки на поверхностях равновесных температур кипения двухфазных систем жидкость–пар, единичные K -линии, единичные α -многообразия и многие другие.

В данной работе будут рассмотрены некоторые аспекты, связанные с отдельными свойствами единичных α -линий, а также уделено более подробное внимание вопросам, касающимся такой величины как относительная летучесть компонентов.

Относительная летучесть компонентов i и j есть отношение их коэффициентов распределения K_i и K_j между паровой и жидкой фазой, находящихся в равновесии, соответственно:

$$\alpha_{ij} = \frac{K_i}{K_j}. \quad (1)$$

При этом

$$K_i = \frac{y_i}{x_i}, \quad (2)$$

$$K_j = \frac{y_j}{x_j}. \quad (2a)$$

Таким образом, учитывая соотношения (2) и (2a), выражение (1) можно записать:

$$\alpha_{ij} = \frac{y_i x_j}{x_i y_j}. \quad (3)$$

Далее рассмотрим выражения для относительной летучести компонентов в идеальных и неидеальных двухфазных системах жидкость–пар.

Как правило, к идеальным системам относятся двухфазные системы жидкость–пар, в которых жидкая фаза подчиняется закону Рауля, а паровая фаза – закону Дальтона.

Согласно наиболее распространенной формулировке закон Рауля гласит, что равновесное парциальное давление (упругость пара) i -го компонента над смесью при определенной температуре равно произведению его упругости пара над чистым компонентом при той же температуре на его мольную долю в растворе [2]. Таким образом, математическое выражение этого закона для компонента i в жидкой фазе имеет вид:

$$P_i = P_i^0 x_i, \quad (4)$$

где P_i – парциальное давление i -го компонента; P_i^0 – давление насыщенного пара i -го компонента при температуре кипения раствора; x_i – содержание (концентрация) i -го компонента в жидкой фазе, мол. д.

В свою очередь для идеальной паровой фазы можно записать:

$$P_i = P y_i, \quad (5)$$

где P – общее давление; y_i – концентрация компонента i в паре, мол. д.

Подставив величину парциального давления i -го компонента P_i из выражения (5) в выражение (4) и разделив на общее давление P , получим математическую модель фазового равновесия жидкость–пар для идеальных смесей:

$$y_i = \frac{P_i^0 x_i}{P}. \quad (6)$$

Равновесие между жидкостью и паром обычно изучают при постоянном давлении (изобарические данные) или постоянной температуре (изотермические данные). Процесс ректификации в основном проводится при постоянном общем давлении, поэтому в случае изобарических данных необходимо иметь значения давления паров чистых компонентов, т.е. зависимость P_i^0 от температуры в каком-то интервале. Наиболее часто эта зависимость может быть задана уравнением Антуана, которое среди многих других уравнений получило особенно широкое применение:

$$\ln P_i^0 = A_i - \frac{B_i}{C_i + T}, \quad (7)$$

где A_i , B_i , C_i – соответствующие коэффициенты Антуана для компонента i .

Следует отметить, что существует множество форм данного уравнения, разнообразие которых обусловлено различными размерностями величин давления и температуры, входящих в это уравнение. Несмотря на то, что уравнение Антуана было предложено довольно давно, оно остается одним из лучших для описания температурной зависимости давлений паров компонентов в приемлемом интервале температур и при давлениях, не слишком близких к критическому [3]. В этих условиях уравнение Антуана превосходит более поздние предложенные уравнения. Таким образом, уравнение Антуана является удобной и простой математической формой (корреляцией), позволяющей непосредственно (без использования итерационных алгоритмов) рассчитывать не только давление пара при заданной температуре, но и температуру кипения при заданном давлении. Уравнение Антуана оказывается всегда полезным и вполне достаточным при выполнении многочисленных и разнообразных расчетов фазового равновесия жидкость–пар по различным моделям.

Очевидно, выражение (6) можно записать для любого компонента. Подставим величину, определяемую уравнением (6), в выражения (2) и (2a) для коэффициентов равновесного распределения компонентов между жидкостью и паром и получим:

$$K_i = \frac{P_i^0}{P} \quad (8)$$

$$K_j = \frac{P_j^0}{P}. \quad (8a)$$

С учетом выражений (8) и (8a) уравнение (1) примет следующий вид:

$$\alpha_{ij} = \frac{P_i^0}{P_j^0}. \quad (9)$$

Таким образом, в идеальных двухфазных системах жидкость–пар относительная летучесть равна отношению значений давлений паров чистых компонентов.

Аналогичным образом находится соответствующее выражение для относительной летучести компонентов в неидеальных смесях

Учитывать отклонения от идеальности, как правило, предлагается введением соответствующих коэффициентов: активности для жидкой фазы и летучести для паровой фазы:

$$\varphi_i = \frac{a_i^V}{y_i}, \quad (10)$$

$$\gamma_i = \frac{a_i^L}{x_i}. \quad (11)$$

где φ_i – коэффициент летучести i -го компонента в паровой фазе; γ_i – коэффициент актив-

ности i -го компонента в жидкой фазе; a_i – активность i -го компонента в паровой (V) или жидкой (L) фазе. Активность компонента реального раствора может рассматриваться как сложная функция состава, температуры и давления.

При умеренных давлениях (обычно считают $P < 1$ МПа) и отсутствии ассоциации отдельных компонентов паровую фазу принимают идеальной и подчиняющейся закону Дальтона. В этом случае $\phi_i = 1$, тогда для идеальной паровой фазы:

$$a_i^V = \frac{y_i P}{P_i^0}. \quad (10a)$$

Из (11) следует, что

$$a_i^L = x_i \gamma_i. \quad (11a)$$

В условиях фазового равновесия химические потенциалы компонентов в равновесных фазах равны. Так как равны химические потенциалы компонентов, то равны и их активности, т.е.

$$a_i^V = a_i^L. \quad (12)$$

Приравняв выражения (10a) и (11a) и разделив на общее давление P , получим математическая модель фазового равновесия жидкость–пар для неидеальных смесей:

$$y_i = \frac{x_i P_i^0 \gamma_i}{P}. \quad (13)$$

Таким образом, неидеальность смеси определяется жидкой фазой и учитывается с помощью введения коэффициентов активности компонентов γ_i , которые могут быть рассчитаны по различным уравнениям (например, уравнениям NRTL или Вильсона, которые относятся к группе так называемых уравнений локального состава).

Уравнение (13), как и уравнение (6) может быть записано для любого компонента. В результате некоторых несложных алгебраических преобразований, аналогичных уже проведенным для идеальных смесей, получим выражение для относительной летучести компонентов в неидеальных смесях:

$$\alpha_{ij} = \frac{P_i^0 \gamma_i}{P_j^0 \gamma_j}. \quad (14)$$

Сравнивая выражения (6) и (14) для относительной летучести в идеальных и неидеальных смесях, можно увидеть, что они отличаются наличием отношения коэффициентов активности соответствующих компонентов, которые учитывают отклонение от идеальности компонента в жидкой фазе при допущении об идеальности паровой фазы.

Одним из аспектов применения величины относительной летучести компонентов является ее использование для записи уравнения фазового равновесия.

Как известно, температура фазового равновесия определяется при условии, что неидеальна только жидкая фаза, а паровая идеальна:

$$\sum_{i=1}^n x_i P_i^0 \gamma_i = P. \quad (15)$$

Но коэффициент равновесного распределения K_i компонента i между паром и жидкостью с учетом выражений (2) и (13) равен

$$\frac{P_i^0 \gamma_i}{P} = K_i. \quad (16)$$

Следовательно, разделив правую и левую части выражения (15) на общее давление P получим:

$$\sum_{i=1}^n \frac{x_i P_i^0 \gamma_i}{P} = \sum_{i=1}^n K_i x_i = 1. \quad (17)$$

Допустим, в многокомпонентной смеси устанавливают концентрацию y_j произвольного компонента j в парах, определяемую тривиальным уравнением

$$y_j = K_j x_j \quad (18)$$

С учетом выражения (17), очевидно:

$$y_j = \frac{K_j x_j}{\sum_{i=1}^n K_i x_i}. \quad (19)$$

В развернутом виде уравнение (19) запишется следующим образом:

$$y_j = \frac{K_j x_j}{K_1 x_1 + K_2 x_2 + \dots + K_i x_i + \dots + K_n x_n}. \quad (19a)$$

Разделив числитель и знаменатель (19) на коэффициент распределения любого из компонентов, например k , получим:

$$y_j = \frac{\alpha_{jk} x_j}{\sum_{i=1}^n \alpha_{ik} x_i}. \quad (20)$$

Так как $\sum_{i=1}^n x_i = 1$, очевидно $x_k = 1 - \sum_{i=1}^{n-1} x_i$, а также с

учетом $\alpha_{kk} = 1$, получим уравнение фазового равновесия, выраженное через относительные летучести компонентов:

$$y_j = \frac{\alpha_{jk} x_j}{\sum_{i=1}^{n-1} (\alpha_{ik} - 1) x_i + 1}, \quad (21)$$

где индекс k может принадлежать любому компоненту и принимать значения $k=1, 2, 3, \dots, n$, причем величина k сохраняется для всех элементов суммы. Индекс i при закреплённом k в свою очередь принимает значения $i=1, 2, 3, \dots, n; i \neq k$.

Следует отметить, что в качестве базового компонента может быть выбран любой из компонентов n -компонентной смеси. В рассматриваемом случае для выбранного базового компонента k ($j=k$) с учетом $\alpha_{kk} = 1$ уравнение (21) примет вид:

$$y_k = \frac{x_k}{\sum_{i=1}^{n-1} (\alpha_{ik} - 1) x_i + 1}. \quad (22)$$

Проиллюстрируем полученные выше выражения для уравнения фазового равновесия на примерах для бинарных и трехкомпонентных

смесей. Например, для бинарной смеси имеем при $k=2$ (с учетом $\alpha_{22}=1$ и $x_2=1-x_1$)

$$y_1 = \frac{\alpha_{12}x_1}{\alpha_{12}x_1 + \alpha_{22}x_2} = \frac{\alpha_{12}x_1}{\alpha_{12}x_1 + x_2} = \frac{\alpha_{12}x_1}{(\alpha_{12}-1)x_1 + 1}. \quad (23)$$

$$y_2 = \frac{\alpha_{22}x_2}{\alpha_{12}x_1 + \alpha_{22}x_2} = \frac{x_2}{\alpha_{12}x_1 + x_2} = \frac{x_2}{(\alpha_{12}-1)x_1 + 1}. \quad (23a)$$

Для трехкомпонентной смеси ($k=3$) уже возможны несколько случаев. В общем случае фазовое равновесие в трехкомпонентной смеси любой физико-химической природы, состоящей из жидкости и пара, можно представить в трех формах в зависимости от того, концентрации каких двух из трех компонентов считаются независимыми.

Если независимыми являются компоненты 1 и 2 (базовый компонент 3), то

$$y_1 = \frac{\alpha_{13}x_1}{(\alpha_{13}-1)x_1 + (\alpha_{23}-1)x_2 + 1}. \quad (24)$$

$$y_2 = \frac{\alpha_{23}x_2}{(\alpha_{13}-1)x_1 + (\alpha_{23}-1)x_2 + 1} \quad (24a)$$

$$y_3 = 1 - y_1 - y_2 \quad (24б)$$

Если базовым является компонент 2, а независимыми – компоненты 1 и 3, то

$$y_1 = \frac{\alpha_{12}x_1}{(\alpha_{12}-1)x_1 + (\alpha_{32}-1)x_3 + 1} \quad (25)$$

$$y_3 = \frac{\alpha_{32}x_3}{(\alpha_{12}-1)x_1 + (\alpha_{32}-1)x_3 + 1} \quad (25a)$$

$$y_2 = 1 - y_1 - y_3 \quad (25б)$$

Наконец, третий случай соответствует условию, когда независимые компоненты 2 и 3 (базовый компонент 1)

$$y_2 = \frac{\alpha_{21}x_2}{(\alpha_{21}-1)x_2 + (\alpha_{31}-1)x_3 + 1}. \quad (26)$$

$$y_3 = \frac{\alpha_{31}x_3}{(\alpha_{21}-1)x_2 + (\alpha_{31}-1)x_3 + 1}. \quad (26a)$$

$$y_1 = 1 - y_2 - y_3. \quad (26б)$$

Рассмотрим некоторые вопросы, связанные с величиной относительной летучести компонентов, применительно к бинарным смесям.

Как известно, в расчетах процесса ректификации широко применяются диаграммы фазового равновесия жидкость–пар при постоянном давлении. Абсциссой и ординатой в таких диаграммах, например для бинарных смесей, служат стороны квадрата.

С целью большей наглядности для оценки трудности разделения смеси на диаграмму фазового равновесия обычно помимо кривой фазового равновесия жидкость–пар наносят и прямую линию, соединяющую концы кривой равновесия, т.е. диагональ квадрата. Для любой точки, лежащей на диагонали квадрата, ее ордината равна абсциссе, т.е. $y=x$.

Поэтому все вертикальные отрезки, заключенные между кривой фазового равновесия и диагональю, при любом составе x , представляют собой разности $(y-x)$, которые являются мерой обогащения паровой фазы легколетучим

компонентом по сравнению с жидкой при достижении равновесия. В то же время они позволяют судить и о величине относительной летучести компонентов разделяемой смеси. Чем больше разности $(y-x)$, тем, в общем случае, больше относительная летучесть разделяемых компонентов и тем легче, вообще говоря, смесь для разделения. Таким образом, легкоразделяемые смеси с большой относительной летучестью компонентов будут представлены кривыми фазового равновесия, наиболее удаленными от диагонали. Наоборот, чем труднее смеси для разделения, тем ближе к диагонали будут проходить их кривые фазового равновесия.

Как было сказано выше, для идеальных смесей относительная летучесть компонентов определяется выражением (9). В свою очередь коэффициенты равновесного распределения компонентов между жидкостью и паром, как и упругости паров чистых компонентов, резко изменяются с температурой. Однако их отношение, т.е. относительная летучесть α_{12} , мало зависит от температуры. Поэтому при рассмотрении процесса ректификации бинарных смесей принято считать $\alpha_{cp} \approx const$, численно равной среднему арифметическому значению относительной летучести в пределах рабочих температур верха и низа ректификационной колонны.

Повышенная точность в определении относительной летучести может потребоваться в тех случаях, когда ее значение близко к единице или когда ее крайние значения в пределах рабочих условий процесса ректификации значительно отличаются друг от друга. В таких случаях наиболее простым и точным решением этого вопроса, в отличие от других, следует признать предложение Либинсона и Малахова [4]. Эти исследователи рассматривают изменение относительной летучести по колонне при ректификации идеальных бинарных смесей как линейную функцию состава, т.е.

$$\alpha_{12} = cx_1 + d, \quad (27)$$

где c и d – некоторые постоянные, определяемые по каким-либо известным точкам этой прямой.

Высокая точность предлагаемой зависимости подтверждается сравнением результатов вычислений с экспериментальными данными по равновесию многих идеальных смесей. Такая точность позволила авторам рекомендовать уравнение для широко применения в различных теоретических исследованиях.

Подставив в общее уравнение кривой фазового равновесия для идеальных смесей (23) значение α_{12} из уравнения (27), они получили более точное уравнение кривой фазового равновесия идеальной бинарной смеси:

$$y_1 = \frac{(cx_1 + d)x_1}{(cx_1 + d - 1)x_1 + 1}. \quad (28)$$

В зависимости от природы компонентов, составляющих разделяемую смесь, значения относительной летучести могут различаться в весьма широких пределах: от единицы до бесконечности. Так, при $\alpha_{12}=1$ уравнение (23) переходит в уравнение диагонали $y_1=x_1$, что указывает на невозможность разделения смеси ректификацией. При $\alpha_{12}=\infty$ уравнение (23) после раскрытия неопределенности путем деления числителя и знаменателя на α_{12} дает $y_1=1$. Это означает, что второй компонент разделяемой смеси является совершенно нелетучим, и поэтому легколетучий компонент может быть полностью выделен практически в чистом виде обычной перегонкой без применения ректификации.

На рис. 1 представлены диаграммы фазового равновесия жидкость–пар двух бинарных смесей: этанол–изопропанол и ацетон–хлорбензол, экспериментальные данные по парожидкостному равновесию для которых представлены в [5]. На каждой из диаграмм, по оси абсцисс которой откладывается содержание со-

ответствующего первого компонента в жидкой фазе, а по оси ординат – его содержание в паровой фазе, построена кривая фазового равновесия и нанесена диагональ квадрата. Из приведенного рисунка видно, что кривая фазового равновесия для бинарной смеси этанол–изопропанол (рис. 1а) находится на очень близком расстоянии к диагонали, что позволяет говорить о достаточно малой относительной летучести. Для смеси ацетон–хлорбензол (рис. 1б), наоборот, можно судить о большой относительной летучести компонентов потому, что равновесная кривая наиболее удалена от диагонали. Данные выводы подтверждаются проведенными по формуле (3) расчетами величины относительной летучести компонентов в представленных бинарных смесях по имеющимся экспериментальным данным [5]. Диапазон изменения значений α_{12} в смеси этанол–изопропанол составил примерно $1.16 \div 1.22$, для смеси ацетон–хлорбензол этот интервал оказался существенно выше – $2.34 \div 11.57$.

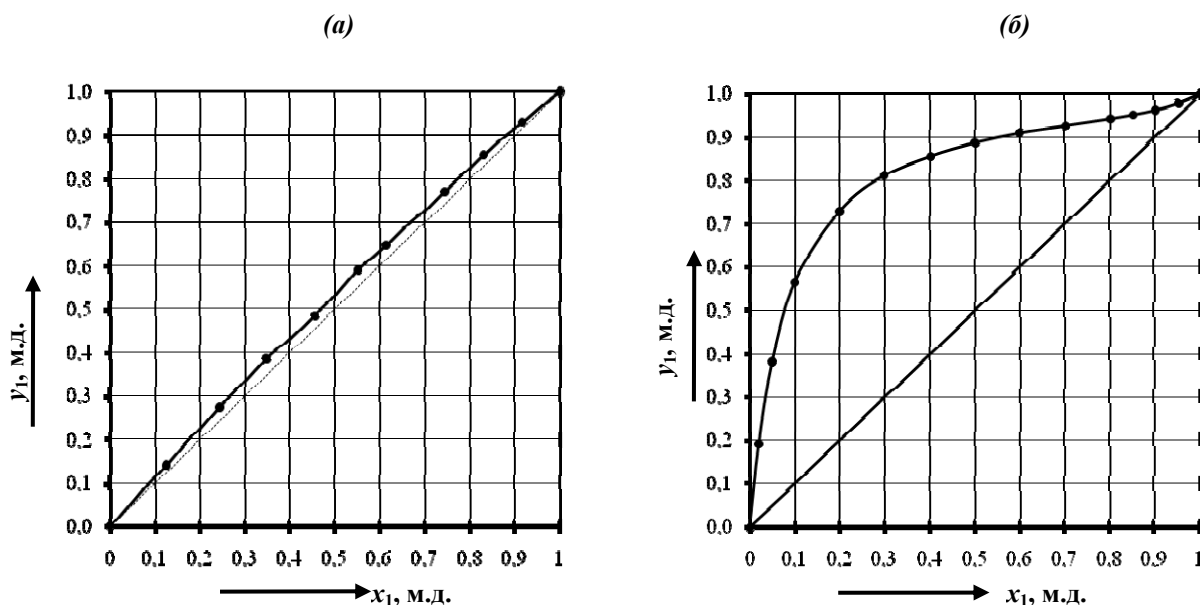


Рис. 1. Диаграммы фазового равновесия бинарных смесей: (а) этанол–изопропанол; (б) ацетон–хлорбензол.

Однако относительная летучесть не является еще полным критерием трудности разделения смеси в каждом конкретном случае. Кроме того, трудность разделения зависит от составов начальных и конечных продуктов. Например, в практике известны случаи, когда содержание легколетучих компонентов в исходной смеси настолько мало, что, несмотря на вполне достаточную относительную летучесть, разделение таких смесей ректификацией значительно затрудняется и становится даже невыгодным, главным образом из-за больших затрат энергии на единицу продукта.

Наиболее полными критериями трудности проведения процесса ректификации могут служить минимальное флегмовое число и минимальное число теоретических тарелок [6]. Эти параметры зависят и от положения кривой равновесия, т.е. от относительной летучести составляющих компонентов, и от состава начальных и конечных продуктов.

Как правило, в производствах основного органического синтеза образуются сложные неидеальные многокомпонентные смеси, которые могут характеризоваться как «малыми» (например, положительное и отрицательное отклонения от закона

Рауля), так и «большими» отклонениями (азеотропные системы) от идеальности.

На рис. 2 представлены различные виды за-

висимости коэффициента относительной летучести от состава жидкой фазы для бинарных азеотропных смесей.

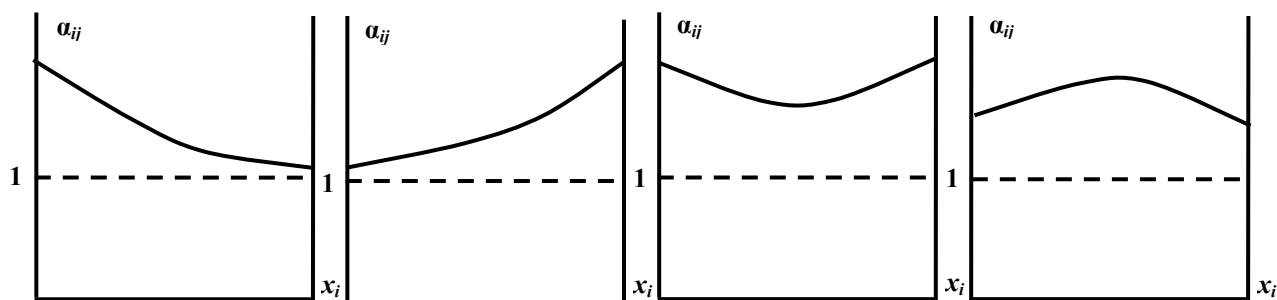


Рис. 2. Зависимость коэффициента относительной летучести α_{ij} от состава жидкой фазы в бинарных азеотропных системах.

С величиной относительной летучести компонентов непосредственно связано такое важное и ключевое понятие как матрица относительных летучестей, которая может быть записана для любой смеси в следующем виде:

$$\begin{pmatrix} \alpha_{11} & \alpha_{12} & \alpha_{13} & \dots & \alpha_{1n} \\ \alpha_{21} & \alpha_{22} & \alpha_{23} & \dots & \alpha_{2n} \\ \alpha_{31} & \alpha_{32} & \alpha_{33} & \dots & \alpha_{3n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \alpha_{n1} & \alpha_{n2} & \alpha_{n3} & \dots & \alpha_{nn} \end{pmatrix}. \quad (29)$$

Матрица относительных летучестей является квадратной, т.к. в ней число строк совпадает с числом столбцов. Порядок α -матрицы (число столбцов и число строк) равен числу компонентов рассматриваемой смеси [7].

Для любой матрицы относительных летучестей справедливы следующие соотношения:

$$\alpha_{ii} = 1. \quad (30)$$

$$\alpha_{ij}\alpha_{ji} = 1. \quad (31)$$

$$\frac{\alpha_{ik}}{\alpha_{jk}} = \alpha_{ij}. \quad (32)$$

$$\frac{\alpha_{ki}}{\alpha_{kj}} = \alpha_{ji}. \quad (33)$$

Очевидно, что основой для вывода записанных выше соотношений (30)–(33) является выражение (1).

Проиллюстрируем использование формул (30)–(33) для записи матрицы относительных летучестей бинарных и трехкомпонентных смесей. Для бинарной смеси матрица относительных летучестей имеет вид

$$\begin{pmatrix} \alpha_{11} & \alpha_{12} \\ \alpha_{21} & \alpha_{22} \end{pmatrix}.$$

Из (30) и (31) следует, что

$$\alpha_{11}=\alpha_{22}=1, \quad \alpha_{12} = \frac{1}{\alpha_{21}}$$

С учетом этого получим

$$\begin{pmatrix} 1 & \alpha_{12} \\ \frac{1}{\alpha_{12}} & 1 \end{pmatrix}.$$

Очевидно, что независимой переменной является только одна величина относительной летучести.

Матрица относительных летучестей для трехкомпонентной смеси имеет вид:

$$\begin{pmatrix} \alpha_{11} & \alpha_{12} & \alpha_{13} \\ \alpha_{21} & \alpha_{22} & \alpha_{23} \\ \alpha_{31} & \alpha_{32} & \alpha_{33} \end{pmatrix}.$$

Учитывая, что $\alpha_{11}=\alpha_{22}=\alpha_{33}=1$, получим

$$\begin{pmatrix} 1 & \alpha_{12} & \alpha_{13} \\ \alpha_{21} & 1 & \alpha_{23} \\ \alpha_{31} & \alpha_{32} & 1 \end{pmatrix}$$

Так как

$$\alpha_{21} = \frac{1}{\alpha_{12}}, \alpha_{31} = \frac{1}{\alpha_{13}}, \alpha_{32} = \frac{1}{\alpha_{23}}, \frac{\alpha_{13}}{\alpha_{12}} = \alpha_{23}, \frac{\alpha_{12}}{\alpha_{13}} = \alpha_{32},$$

то матрица относительных летучестей для трехкомпонентной смеси может быть записана в виде:

$$\begin{pmatrix} 1 & \alpha_{12} & \alpha_{13} \\ \frac{1}{\alpha_{12}} & 1 & \frac{\alpha_{13}}{\alpha_{12}} \\ \frac{1}{\alpha_{13}} & \frac{\alpha_{12}}{\alpha_{13}} & 1 \end{pmatrix}.$$

В этом случае число независимых относительных летучестей равно двум.

Таким образом, из соотношения (30) следует, что элементы на главной диагонали матрицы относительных летучестей всегда равны 1.

Число независимых относительных летучестей, определяющее фазовое равновесие в любой

точке концентрационного симплекса – это наименьшее число α_{ij} , которые нельзя получить друг из друга, но из которых могут быть получены все остальные относительные летучести. В общем случае число независимых относительных летучестей (обозначим его символом λ) на единицу меньше числа компонентов и равно

$$\lambda = n - 1, \quad (34)$$
Таблица 1. Число независимых относительных летучестей в смесях с $n=2 \div 10$.

n	2	3	4	5	6	7	8	9	10
n^2	4	9	16	25	36	49	64	81	100
λ	1	2	3	4	5	6	7	8	9

Также из выражений (30)–(33) следует, что любая квадратная матрица относительных летучестей является сингулярной (вырожденной), т.к. ее определитель всегда равен нулю. Данный факт легко проверяется, если вычислить определитель, например, для преобразованной с учетом формул (30) и (31) матрицы относительных летучестей бинарной смеси (этот тривиальный пример выбран по причине того, что содержит простые, не очень громоздкие математические выкладки):

$$\begin{vmatrix} 1 & \alpha_{12} \\ \frac{1}{\alpha_{12}} & 1 \end{vmatrix} = 1 \cdot 1 - \alpha_{12} \cdot \frac{1}{\alpha_{12}} = 0.$$

Следует отметить, что полученные выше выражения для уравнения фазового равновесия могут быть получены с использованием транспонированной матрицы относительных летучестей, которая с учетом соотношения (30) имеет следующий вид:

$$\begin{pmatrix} 1 & \alpha_{21} & \alpha_{31} & \dots & \alpha_{n1} \\ \alpha_{12} & 1 & \alpha_{23} & \dots & \alpha_{n2} \\ \alpha_{13} & \alpha_{32} & 1 & \dots & \alpha_{n3} \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \alpha_{1n} & \alpha_{2n} & \alpha_{3n} & \dots & 1 \end{pmatrix}. \quad (35)$$

Независимыми в транспонированной матрице являются относительные летучести любой из ее строк или столбцов. Остальные элементы (строки или столбцы) могут быть получены с помощью формул (30)–(33). Таким образом, при выводе уравнения фазового равновесия можно использовать любой из столбцов или любую из строк в транспонированной матрице относительных летучестей. В результате будет получен один единственный набор составов паровой фазы $\langle y_1, y_2, y_3, \dots, y_{n-1} \rangle$, независимо от того, через какой набор относительных летучестей (столбец) матрицы (35) записано уравнение фазового равновесия.

Особый интерес представляют так называемые единичные α -многообразия, которые впервые были рассмотрены в работе [8], в которой был исследован ход единичных α -линий для различных типов диаграмм фазового равновесия двухфазных трехкомпонентных смесей, а также приведено следующее определение: единичным α -

т.е. размерности концентрационного симплекса для рассматриваемой смеси. Это число намного меньше числа относительных летучестей, входящих в α -матрицу и равно n^2 . В табл. 1 приведены число независимых относительных летучестей (λ), их общее число (n^2) для смесей, число компонентов (n) в которых меняется от двух до десяти.

многообразием, вложенным в концентрационное пространство, соответствующее жидкой или паровой фазе, принято называть такое многообразие, для которого относительная летучесть определенной пары компонентов или некоторой совокупности пар компонентов равна единице.

В концентрационных симплексах единичное α -многообразие встречается в тех случаях, когда относительная летучесть одной или нескольких пар компонентов равна единице, т.е. единичное α -многообразие характеризуется тем, что вдоль него одна относительная летучесть или несколько относительных летучестей равны единице, т.е. выполняется следующее условие:

$$\alpha_{ij} = \frac{y_i x_j}{x_i y_j} = 1. \quad (36)$$

При рассмотрении и анализе единичных α -многообразий важную роль играют такие понятия как кратность и размерность единичного α -многообразия.

Кратностью единичного α -многообразия называется число пар компонентов, для которого выполняется равенство (36) и в данной работе обозначается символом ρ . Таким образом, под кратностью ρ единичного α -многообразия понимается число относительных летучестей, величины которых равны единице.

Отсутствие единичных α -многообразий в концентрационных симплексах означает равенство кратности нулю ($\rho=0$). В свою очередь, наличие единичного α -многообразия, кратность которого равна $n-1$, соответствует n -компонентному азеотропу, т.е. азеотропной точке, находящейся внутри концентрационного симплекса.

Как было сказано выше, вторым важным понятием, характеризующим особенности единичных α -многообразий, является их размерность, которая обозначается m_ρ и в общем случае равна

$$m_\rho = n - \rho - 1, \quad (37)$$

где n – число компонентов.

Таким образом, единичное α -многообразие первой кратности имеет размерность $n-2$, т.е. меньше размерности концентрационного симплекса, равной $n-1$, на единицу. Это в свою очередь приводит к тому, что в концент-

рациональном симплексе имеется две области, в одной из которых $\alpha_{ij} < 1$, а в другой – $\alpha_{ij} > 1$.

В табл. 2 ограничимся рассмотрением основных характеристик (кратности и размерности) единичных α -многообразий для смесей, число компонентов которых изменяется от двух до пяти, что соответствует бинарным, трех-, четырех- и пятикомпонентным смесям.

Таблица 2. Кратность и размерность единичных α -многообразий в бинарных, трех-, четырех- и пятикомпонентных смесях.

n	ρ				
	1	2	3	4	5
2	0				
3	1	0			
4	2	1	0		
5	3	2	1	0	

Нулевая размерность при любом числе компонентов n соответствует азеотропной точке.

Следует отметить, что рассматриваются случаи наличия единичных α -многообразий в какой-либо n -компонентной смеси. Тогда из таблицы 1 видно, что кратность единичного α -многообразия заключена в пределах:

$$1 \leq \rho \leq n-1. \quad (38)$$

Это означает, что минимальное значение кратности всегда равно 1 ($\rho_{\min}=1$), т.е. имеется лишь одна пара компонентов, величина относительной летучести которой равна единице. Максимальная кратность единичного α -многообразия на единицу меньше числа компонентов и равна $\rho_{\max}=n-1$. В свою очередь, размерность единичного α -многообразия изменяется в интервале:

$$0 \leq m_{\rho} \leq n-2. \quad (39)$$

Для более наглядной иллюстрации вышеприведенных соотношений рассмотрим пятикомпонентную смесь, для которой возможны следующие наборы (кортежи) значений кратности и размерности единичного α -многообразия:

$$\rho = \begin{pmatrix} 1 \\ 2 \\ 3 \\ 4 \end{pmatrix} \quad m = \begin{pmatrix} 3 \\ 2 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}. \quad (40)$$

Сумма этих двух кортежей даст набор, в котором все элементы будут иметь одно и то же значение на единицу меньше числа компонентов и равное $n-1$:

$$\rho + m = n-1 = \begin{pmatrix} 4 \\ 4 \\ 4 \\ 4 \end{pmatrix}. \quad (41)$$

Таким образом, для рассмотрения и изучения могут быть выбраны два общих случая, один из которых будет связан с выявлением и исследованием закономерностей единичных α -

многообразий нулевой кратности, а второй – посвящен вопросам, касающимся единичных α -многообразий кратности выше нулевой.

Пусть имеется некоторая n -компонентная зеотропная смесь, температуры кипения индивидуальных компонентов которой образуют ряд $T_1 < T_2 < \dots < T_{n-1} < T_n$. Такое ранжирование позволяет судить о том, что в многокомпонентных зеотропных смесях понятия «самый легколетучий» и «самый тяжелокипящий» компонент носят глобальный характер. Для азеотропных смесей и зеотропных смесей, где имеются единичные α -линии, эти же понятия имеют локальный характер.

Единичное α -многообразие нулевой кратности представляет собой плоскость и охватывает весь концентрационный симплекс, например, в случае трехкомпонентных смесей – все поле треугольника Гиббса. До недавнего времени считалось, что единичные α -многообразия нулевой кратности не являются специфическими и в них не отражаются особенности фазового поведения системы. Но в работе [9] было показано, что в зеотропных смесях закономерности единичных α -многообразий нулевой кратности определяются закономерностями векторных полей нод, фундаментальное свойство которых проявляется в том, что сопряженные симплексы являются открытыми множествами, т.е. множествами без своей границы. Напомним, что граничные элементы концентрационного симплекса, которые пересекает прямая, являющаяся направляющим вектором для равновесной ноды жидкость-пар, называются сопряженными симплексами.

Одним из проявлений вышеупомянутого фундаментального свойства является расчет минимального флегмового числа по методу, предложенному Андервудом для идеальных смесей, подаваемых в виде кипящей жидкости, при допущении о постоянстве относительных летучестей компонентов, величины которых входят в два основных уравнения, используемых в этом методе [10]:

$$\sum_{i=1}^n \frac{\alpha_{ij} x_i^F}{\alpha_{ij} - \theta} = 0, \quad (42)$$

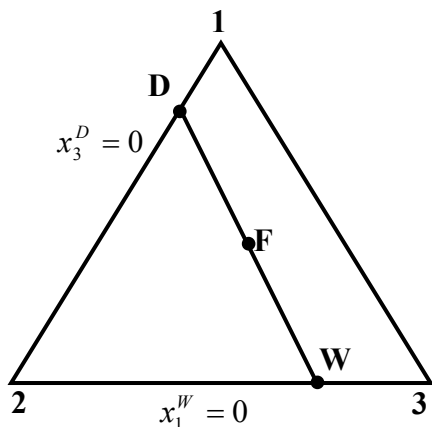
$$\sum_{i=1}^n \frac{\alpha_{ij} x_i^D}{\alpha_{ij} - \theta} = R_{MIN} + 1, \quad (43)$$

где θ – корни уравнения Андервуда; x_i^F и x_i^D – содержание i -го компонента в жидкой фазе исходной смеси и в дистилляте, соответственно.

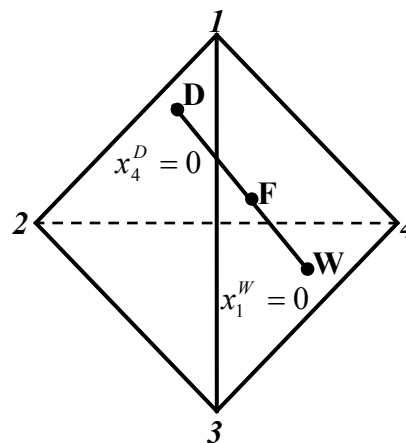
Отсутствие единичных α -многообразий также является одним из основных фундаментальных свойств векторных полей нод зеотропных смесей при исследовании и выявлении качественных и количественных закономерностей процесса ректификации в режиме первого класса фракционирования при минимальном

флегмовом числе и допущении о равенстве состава исходной смеси, подаваемой на разделение в ректификационную колонну, составу на тарелке питания [11, 12]. В этом случае равновесные ноды жидкость-пар, соответствующие исходной смеси, представляют собой направляющие векторы линий материального баланса, которые определяют составы конечных продуктов ректификации (дистиллята и кубового продукта).

В общем случае в многокомпонентной зеотропной смеси при отсутствии единичных α -многообразий продолжение любой ноды всегда пересекает граничные элементы концентрационного симплекса размерности $n-2$, один из которых примыкает к легколетучему компоненту и в нем отсутствует тяжелокипящий компонент, а другой примыкает к тяжелолетучему компоненту и в нем отсутствует легкокипящий компонент. Таким образом, линия материального баланса не пересекает ни одной вершины концентрационного симплекса, соответствующей чистому компоненту.



(a)



(б)

Рис. 3. Предельные составы дистиллята и кубового продукта при ректификации в режиме первого класса фракционирования (а) трехкомпонентных смесей; (б) четырехкомпонентных смесей.

Таблица 3. Сопряженные граничные элементы для концентрационных симплексов трех-, четырех- и пятикомпонентных смесей.

Число компонентов n	Концентрационный симплекс	Сопряженные граничные элементы
3	Треугольник (123)	Стороны 12 и 23
4	Тетраэдр (1234)	Треугольники 123 и 234
5	Пентатоп (12345)	Тетраэдры 1234 и 2345

При этом продолжение любой ноды никогда не пройдет:

- через вершины 1, 2, 3 и сторону 13 для трехкомпонентной смеси;
- для четырехкомпонентной смеси через вершины чистых компонентов, а также через стороны граничных треугольников 12, 13, 23, 24 и 34 и граничные треугольники 124 и 134;
- в пятикомпонентной смеси через вершины пентатоба, стороны 12, 1-3, 14, 23, 24,

При ректификации в первом классе фракционирования невозможно получить чистые компоненты, при этом предельными составами дистиллята и кубового продукта являются составы, в которых концентрация самого тяжелолетучего компонента в дистилляте равна нулю, а в кубовом продукте равна нулю концентрация самого легколетучего компонента.

Для трехкомпонентных смесей рассмотренный выше случай соответствует предельному составу дистиллята, лежащего на ребре 12 и предельному составу кубового продукта, лежащему на ребре 23 (рис. 3а). Для четырехкомпонентных смесей предельный состав дистиллята состоит из компонентов 123, а предельный состав кубового продукта – из компонентов 234 (рис. 3б). В пятикомпонентной смеси дистиллят содержит в пределе компоненты 1234, а кубовый продукт – компоненты 2345.

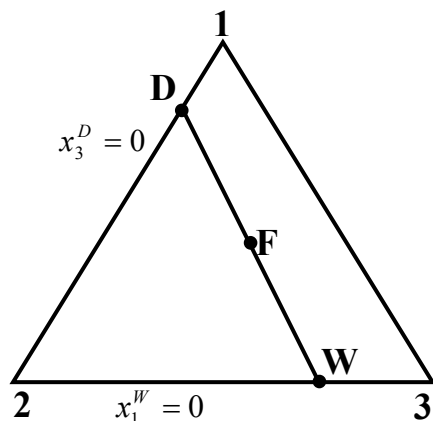
В табл. 3 представлены сопряженные граничные элементы, соответствующие концентрационным симплексам трех-, четырех- и пятикомпонентных смесей.

34, 25, 35, 45, а также треугольники 123, 234, 345 и тетраэдры 1235, 2345 и 1345.

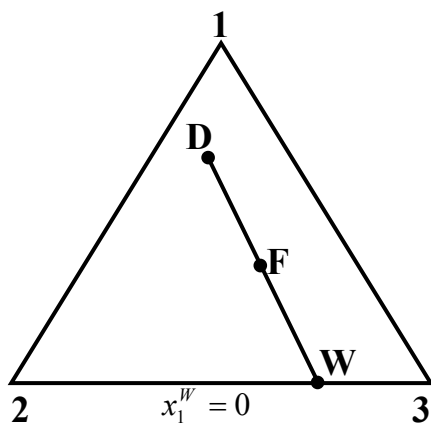
Для первого класса фракционирования, если состав исходной смеси не лежит на единичном α -многообразии, обычно используют следующие термины, которые были введены для общего случая адиабатической ректификации.

Четким разделением смеси будем называть разделение, в котором в дистилляте отсутствует самый тяжелолетучий компонент, а в кубовом

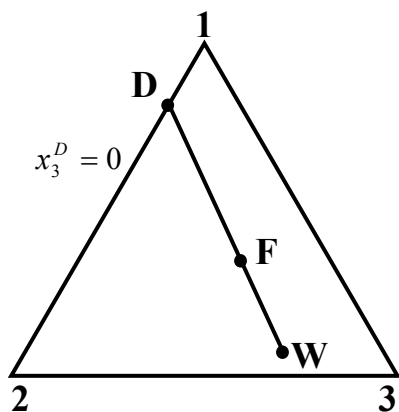
продукте – самый легколетучий (рис. 4а). По обоим конечным продуктам это предельно возможные случаи режима первого класса фракционирования.



а



б



в

Рис. 4. Предельные случаи режима первого класса фракционирования на примере трехкомпонентной зеотропной смеси, исходный состав которой не лежит на единичном α -многообразии: (а) четкое разделение; (б) получеткое разделение относительно дистиллята; (в) получеткое разделение относительного кубового продукта

Если в дистилляте присутствуют все компоненты, а кубовый продукт содержит $(n-1)$ компонент, то такой режим будет получетким относительно дистиллята (рис. 4б). Если же дистиллят содержит $(n-1)$ компонентов, а в кубовом продукте присутствуют все компоненты, то такой режим, в свою очередь, будет получетким относительно кубового продукта (рис. 4в).

Таким образом, если состав исходной смеси не находится на единичном α -многообразии, в первом классе фракционирования возможны одно четкое и два получетких разделения.

Понятие единичного α -многообразия кратности выше нулевой тесно связано с понятием секущих в концентрационных симплексах. В работе [13] даны определения таким понятиям как секущая, кратность секущей, приведены размерность и конфигурации секущих различной кратности, а также соответствующие им сопряженные граничные элементы для неидеальных смесей с числом компонентов от 3 до 10 включительно.

Как показали исследования различных режимов ректификации, структуру единичных α -линий необходимо учитывать при установлении множества возможных схем и продуктов разделения, что делает актуальной разработку классификации единичных α -многообразий для различных типов фазовых диаграмм.

В работе [14] на основе принятых допущений и выдвинутых утверждений с учетом вытекающих из них следствий были выявлены и представлены для трехкомпонентных зеотропных смесей 33 типа диаграмм единичных α -линий, отличающихся не только ходом этих многообразий, но и их числом.

На диаграмме трехкомпонентной зеотропной системы могут существовать до трех различных единичных α -линий – α_{12} , α_{13} и α_{23} . При этом каждая единичная α -линия может быть двух типов: двухсторонней, когда ее граничные α -точки лежат на двух сторонах фазового треугольника, и односторонней, когда граничные α -точки лежат на одной стороне треугольника. Необходимость разделения единичных α -линий на два типа связана с принципиально различной укладкой пучков дистилляционных линий в концентрационном симплексе для каждого из этих типов. На диаграммах с одной единичной α -линией могут быть линии $\alpha_{12}=1$ и линии $\alpha_{23}=1$. Линия $\alpha_{13}=1$ в качестве самостоятельной не существует, т.к. ее существование противоречит принятым допущениям и утверждениям.

Из 33 возможных видов на данный момент натурным экспериментом и моделированием фазового равновесия жидкость–пар с использованием уравнений локальных составов найдены

и подтверждены 16 типов таких диаграмм [15], которые приведены на рис. 5.

В отличие от примеров, когда состав исходной смеси, подаваемой на разделение в ректификационную колонну, не принадлежит еди-

ничному α -многообразию, в случаях, когда этот состав лежит на единичной α -линии, наблюдается совершенно иная картина при ректификации в режиме первого класса фракционирования.

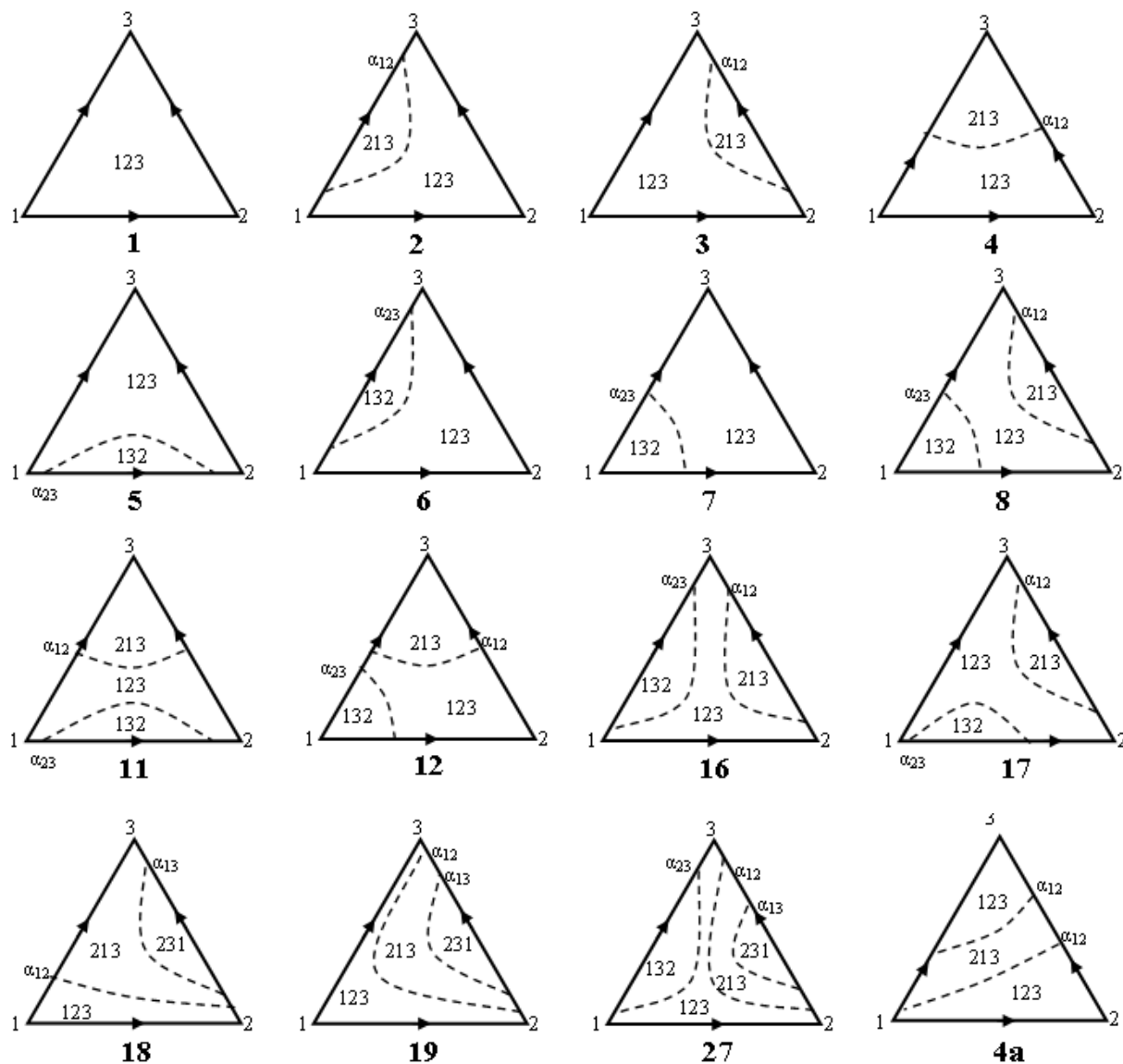


Рис. 5. Диаграммы единичных α -многообразий в трехкомпонентных эвотропных смесях (показаны пунктиром). Для каждой области показаны последовательности летучестей компонентов.

На рис. 6а представлен случай ректификации трехкомпонентной эвотропной смеси, имеющей диаграмму 4, в режиме первого класса фракционирования. Как видно из рисунка, состав исходной смеси лежит на единичной α -линии ($\alpha_{23}=1$) и здесь реализуется первое заданное разделение, при котором в качестве дистиллята выделяется фракция или компонент, имеющий наименьшую температуру кипения. В свою очередь на рис. 6б рассматриваемой тройной системе соответствует диаграмма 7, состав исходной смеси опять же принадлежит единичному α -многообразию ($\alpha_{12}=1$), но в этом случае уже реализуется второе заданное разделение, при

котором в качестве кубового продукта выделяется фракция или компонент, имеющий наибольшую температуру кипения.

Следовательно, при ректификации в режиме первого класса фракционирования, когда состав исходной многокомпонентной эвотропной смеси принадлежит единичному α -многообразию, можно получить практически чистый компонент 1 в дистилляте, а в кубовом продукте – практически чистое вещество n . Такая закономерность объясняется тем, что линия материального баланса, направляющим вектором которой служит равновесная нода жидкость–пар, соответствующая смеси любых исходных

составов расположенных на единичных α -многообразиях, в первом случае проходит через вершину 1, а во втором – через вершину n концентрационного симплекса.

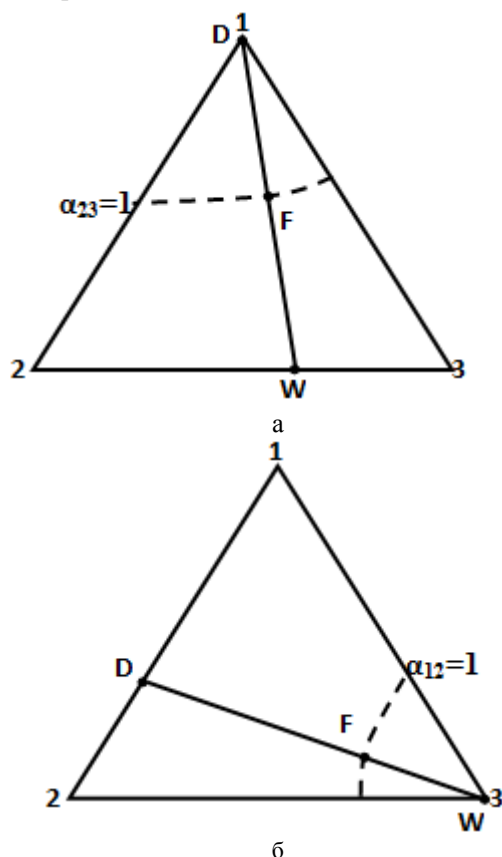


Рис. 6. Ректификация трехкомпонентной азеотропной смеси в режиме первого класса фракционирования в случае, когда состав исходной смеси лежит на многообразии (а) $\alpha_{23}=1$; (б) $\alpha_{12}=1$

Таким образом, в данной статье были представлены лишь некоторые прикладные аспекты

использования и особенности влияния величины относительной летучести компонентов и единичных α -многообразий, непосредственно связанных с этой величиной, на процесс ректификации многокомпонентных идеальных и неидеальных смесей. Безусловно, это лишь небольшая часть от всего того множества исследований, посвященных рассмотренным выше вопросам. Следует отметить, что многие из приведенных в данной работе формул, выражений, утверждений также играют существенную роль при рассмотрении и анализе азеотропных смесей, псевдоидеальных многообразий [16, 17], складок на поверхности равновесных температур [18], процесса экстрактивной ректификации в разных вариантах проведения [19, 20], при выявлении условий соблюдения и выполнимости первого закона Коновалова в многокомпонентных идеальных [21], неидеальных азеотропных [22] и азеотропных смесях [23], а также в процессе ректификации с инертным газом [24]. О важности вышеперечисленных вопросов говорит тот факт, что им было уделено серьезное внимание в одной из недавних работ [25]. В свою очередь последнее свидетельствует о том, что проблемы, связанные с этими вопросами, продолжают привлекать внимание исследователей и специалистов в области теории и практики процесса ректификации, которые продолжают искать и находить новые пути, методы и способы для преодоления ограничений, связанных с величиной относительной летучести компонентов и существованием единичных α -линий, для выделения фракций или получения продуктов требуемого качества.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект №10-08-00785-а).

СПИСОК ОБОЗНАЧЕНИЙ

D – дистиллят; F – исходная смесь; K – коэффициент равновесного распределения компонента между паром и жидкостью; P – парциальное давление компонента; P^0 – давление насыщенного пара компонента при температуре кипения раствора; R_{MIN} – минимальное флегмовое число; T – температура кипения компонента; W – кубовый продукт; a – активность компонента; m – размерность единичного α -многообразия; n – число компонентов; x – концентрация компонента в жидкости; y – концентрация компонента в паре; α – относительная летучесть компонентов; θ – корень уравнения Андервуда; ρ – кратность единичного α -многообразия; λ – число независимых относительных летучестей.

СПИСОК ИНДЕКСОВ

D – дистиллят; F – исходная смесь; L (liquid) – жидкость; V (vapor) – пар; W – кубовый продукт; 1, 2, 3, i , j , n – номер компонента.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Тимофеев В.С., Серафимов Л.А., Тимошенко А.В. Принципы технологии основного органического и нефтехимического синтеза. – М.: Высшая школа, 2010. 408 с.
2. Общий курс процессов и аппаратов химической технологии : учебн. пособие для вузов / под ред. В.Г. Айнштейна. – М.: Логос; Высшая школа, 2002. 1760 с.
3. Морачевский А.Г., Смирнова Н.А., Пиотровская Е.М., Балашова И.М. Термодинамика равновесия жидкость–пар. – Л.: Химия, 1989. 344 с.
4. Либинсон С.Л., Малахов В.И. О кривой равновесия бинарных идеальных систем // Химстрой. 1935. № 6. С. 338–342.

5. Коган В.Б., Фридман В.Н., Кафаров В.В. Равновесие между жидкостью и паром. – М.–Л.: Наука, 1966. 1246 с.
6. Львов С.В. Некоторые вопросы ректификации бинарных и многокомпонентных смесей. – М.: АН СССР, 1960. 168 с.
7. Кушнер Т.М., Тациевская Г.И., Серафимов Л.А. О взаимном расположении единичных К- и α -линий в тройных системах, содержащих один нелетучий компонент // Изв. ВУЗов. Химия и хим. технология. 1985. Т. 18. № 4. С. 583–586.
8. Серафимов Л.А., Гольберг Ю.Е., Кива В.Н., Витман Т.А. Основные свойства единичных α -многообразий и их расположение в концентрационных пространствах // Сб. научных трудов Ивановского энергетического ин-та. Иваново – Владимир, 1972. Вып. 14. С. 166–179.
9. Писаренко Ю.А., Серафимов Л.А. Некоторые свойства векторных полей под жидкость–пар диаграмм многокомпонентных смесей // Ученые записки МИТХТ. 2003. № 8. С. 13–18.
10. Underwood A.J.V. Fractional distillation of multicomponent mixtures // Chem. Eng. Prog. 1948. V. 44. N 8. P. 603–614.
11. Shiras R.N., Hansen D.N., Gibson C.W. Calculation of minimum reflux in distillation columns // Ind. Eng. Chem. 1950. V. 42. N 5. – P. 871–876.
12. Петлюк Ф.Б., Серафимов Л.А. Многокомпонентная ректификация: теория и расчет. – М.: Химия, 1983. 304 с.
13. Серафимов Л.А., Писаренко Ю.А. Единичные α -многообразия двухфазных многокомпонентных смесей // Теорет. основы хим. технологии. 2004. Т. 38. № 3. С. 261–268.
14. Жванецкий И.Б., Решетов С.А., Слученков В.Ю. Классификация областей К-упорядоченности на диаграмме дистилляционных линий тройной зеотропной системы // Журн. физ. химии. 1988. Т. 62. № 7. С. 1944–1947.
15. Решетов С.А., Кравченко С.В. Статистика диаграмм фазового равновесия жидкость–пар трехкомпонентных зеотропных смесей различных видов // Теорет. основы хим. технологии. 2007. Т. 41. № 4. С. 476–478.
16. Витман Т.А., Кушнер Т.М., Серафимов Л.А. О взаимном расположении некоторых изомногообразий в трехфазных системах, содержащих один нелетучий компонент // Журн. физ. химии. 1978. Т. 52. № 9. С. 2218–2222.
17. Серафимов Л.А., Писаренко Ю.А., Усольцева О.О. О проявлении идеальности в неидеальных тройных смесях // Теорет. основы хим. технологии. 2009. Т. 43. № 4. С. 429–435.
18. Бушина Д.И. Особенности диаграмм фазового равновесия жидкость–пар и закономерности экстрактивной ректификации смесей органических веществ: автореф. дисс. ... канд. техн. наук. – М., 2008. 24 с.
19. Серафимов Л.А., Тациевская Г.И., Фролкова А.К. Системы экстрактивной ректификации с неравномерно распределенными между фазами разделяющими агентами // Теорет. основы хим. технологии. 2004. Т. 38. № 1. С. 24–32.
20. Серафимов Л.А., Фролкова А.К., Бушина Д.И. Ректификация азеотропных бинарных смесей с экстрактивным агентом // Теорет. основы хим. технологии. 2008. Т. 42. № 5. С. 521–530.
21. Серафимов Л.А., Фролкова А.В., Челюскина Т.В. Реализация первого закона Коновалова в многокомпонентных идеальных // Теорет. основы хим. технологии. 2007. Т. 41. № 4. С. 467–475.
22. Серафимов Л.А., Фролкова А.В., Челюскина Т.В. Реализация первого закона Коновалова в многокомпонентных неидеальных зеотропных системах // Теорет. основы хим. технологии. 2008. Т. 42. № 1. С. 40–47.
23. Серафимов Л.А., Фролкова А.В., Челюскина Т.В. Реализация первого закона Коновалова в многокомпонентных азеотропных системах // Теорет. основы хим. технологии. 2008. Т. 42. № 2. С. 181–188.
24. Серафимов Л.А., Фролкова А.В. Соблюдение первого закона Коновалова в процессе ректификации с инертным газом // Вестник МИТХТ. 2008. Т. 3. № 2. С. 45–51.
25. Серафимов Л.А. Закономерности равновесия жидкость–пар в многокомпонентных двухфазных системах различной природы // Журн. физ. химии. 2010. Т. 84. № 10. С. 1–12.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ И АНАЛИТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ТОНКОДИСПЕРСНЫХ ПОРОШКОВ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ СУБЛИМАЦИОННОЙ СУШКИ В УСЛОВИЯХ АКТИВНОЙ ГИДРОДИНАМИКИ

А.Ю. Троянкин, аспирант, А.А. Диденко, аспирант, А.М. Каталевич, аспирант,
Н.В. Меньшутина, профессор

кафедра Кибернетики химико-технологических процессов Российского химико-
технологического университета им. Д.И. Менделеева

e-mail: a.troyankin@gmail.com

В работе представлены результаты экспериментальных и аналитических исследований, полученных методом распылительной сублимационной сушки при атмосферном давлении порошков маннитола, декстрана, а также препарата на основе фосфолипидов.

Results of experimental and analytical research of spray freeze-dried powders of dextran, mannitol and a drug based on phospholipids are presented. The results include data on drying kinetics, SEM, porosity analysis, and the phospholipids' size distribution.

Ключевые слова: сублимационная сушка, распылительная сушка, маннитол, декстран.

Key words: freeze-drying, spray drying, mannitol, dextran.

Химико-фармацевтическая индустрия на сегодняшний день одна из наиболее развивающихся отраслей промышленности. Постоянно повышающиеся требования к качеству производимой продукции подталкивают к разработке и внедрению инновационных и совершенствованию уже существующих технологических процессов.

Продуктами химико-фармацевтического производства являются лекарственные препараты и биологически активные вещества, требующие специальных методов обработки, что обусловлено необходимостью получения продукции высокого качества с predetermined свойствами.

За последнее десятилетие разработка новых методов введения лекарственных препаратов и приспособлений для ингаляции сухих порошкообразных веществ и их безыгольной внутрикожной инъекции или пролонгированное парентеральное введение препаратов привело к росту потребности в порошковой лекарственной форме, имеющей в своем составе активные фармацевтические ингредиенты (АФИ).

В отличие от производства и приемов обращения с порошковыми формами, предназначенными для внутреннего употребления, методы изготовления стабильных биофармацевтических порошков сталкиваются с серьезными ограничениями, связанными с чувствительностью пептидов и протеинов к условиям процесса измельчения до порошкообразного состояния. Более того, объемные свойства, такие как распределение по размерам частиц в конечном продукте или их плотность, различаются в зависимости от приложения этого продукта. Частички сухого порошка для ингаляции, например, должны быть менее 7 мкм в диаметре и иметь незна-

чительный разброс по величине, в то время как частички для безыгольной баллистической инъекции должны быть диаметром 30-60 мкм и с плотностью более 0.7 г/мл для успешного внутрикожного введения [1].

Именно поэтому одной из наиболее ответственных операций в производстве фармацевтических продуктов является сушка. Многие продукты фармацевтического производства являются термолабильными веществами, для которых тепловая сушка не приемлема. В этом случае применяется сублимационная сушка, которая исключает воздействие повышенных температур на высушиваемое вещество.

Развитием метода классической вакуумной сублимационной сушки является атмосферная сублимационная сушка, т.е. сублимационная сушка в активном гидродинамическом режиме, которая объединяет преимущества процессов сублимации (высокое качество продукта) и активной гидродинамики (более высокая скорость и низкая стоимость процесса) [2, 3]. Атмосферная сублимационная сушка является инновационным методом для получения тонкодисперсных фармацевтических порошков, в котором используется сублимационная установка с активным гидродинамическим режимом.

Экспериментальная установка

Экспериментальная установка собственной конструкции была создана на кафедре кибернетики химико-технологических процессов РХТУ им. Д.И. Менделеева. Использование предложенной установки в технологии сушки фармацевтических препаратов и биологически активных веществ позволяет достичь существенных преимуществ по сравнению с классичес-

кой полочной вакуумной сублимационной сушилкой.

Процесс реализован в периодическом режиме и проводится в 2 стадии: 1-я стадия –

замораживание раствора с продуктом, 2-я стадия – атмосферная сублимационная сушка в условиях активной гидродинамики. Схема экспериментальной установки приведена на рис. 1.

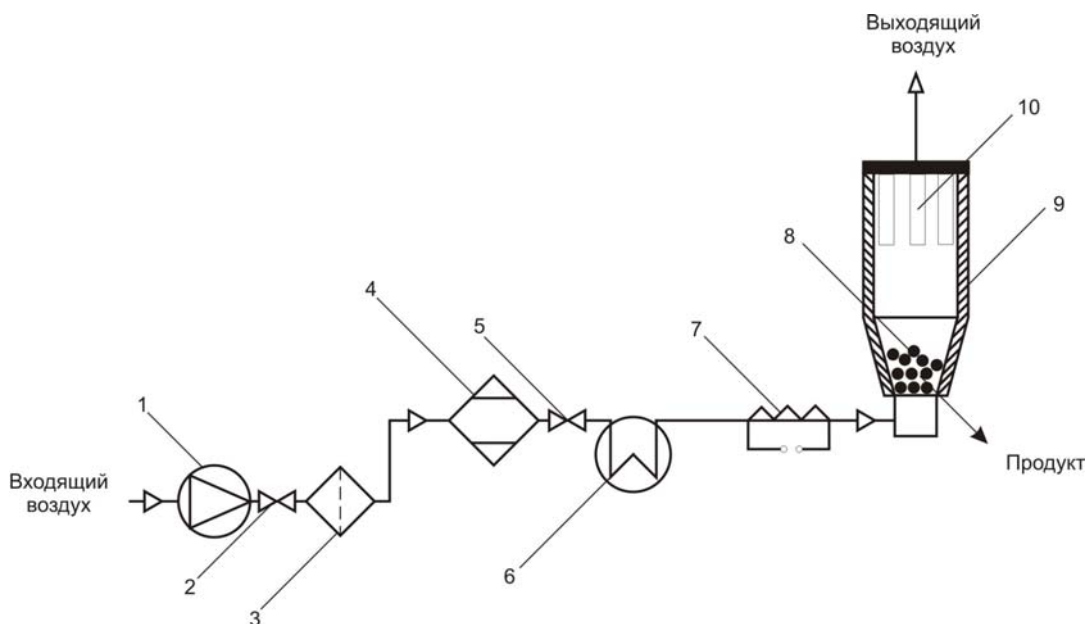


Рис. 1. Схема экспериментальной установки для сублимационной сушки в условиях активной гидродинамики: 1 – компрессор; 2 – вентиль; 3 – воздушный фильтр; 4 – осушитель воздуха; 5 – вентиль; 6 – трубчатый теплообменник; 7 – электрический подогреватель воздуха; 8 – сублимационная камера фонтанирующего слоя; 9 – рубашка; 10 – фильтры.

На первой стадии раствор исследуемого вещества распыляется с помощью ультразвуковой форсунки Sono-Tek (рабочий диапазон частот 45 кГц – 120 кГц) в емкость с жидким азотом, где происходит его сверхбыстрое замораживание. На второй стадии частицы замороженного раствора переносятся в сублимационную камеру фонтанирующего слоя, в которой далее происходит процесс атмосферной сублимационной сушки.

На входе в камеру установлена газораспределительная решетка (диаметр ячейки 1 мкм), обеспечивающая необходимый для достижения фонтанирующего слоя профиль воздушного потока внутри камеры. Во избежание нагрева камеры от внешних источников тепла, снаружи камера снабжена рубашкой диаметром 240 мм, охлаждаемой сухим льдом. В верхней части камеры установлены сеточные фильтры с диаметром ячейки 5 мкм.

Линия подготовки воздуха включает в себя: поршневой компрессор компании «Atlas Copco» (модель LF 10 с максимальным рабочим давлением 1 МПа), осушитель адсорбционного типа компании «Atlas Copco» (модель CD 12), одноходовой кожухотрубный теплообменник, предназначенный для охлаждения воздуха до требуемой температуры. Для тонкой регулировки температуры воздуха, поступающего в сублимационную камеру, после теплообменника в конструкции установки предусмотрен подогреватель воздуха, температура в котором

регулируется посредством изменения напряжения подаваемого на нить накаливания с помощью ЛАТРа.

Объекты сушки

В качестве объектов сушки были использованы растворы декстрана-40, манитол и раствор препарата на основе фосфолипидов (препарат N):

- Декстран является вспомогательным и криопротекторным веществом для фармацевтических веществ. Представляет собой биополимер, который получают ферментацией сахарозы. Растворим в воде (реакция нейтральная) и в органических растворителях. $T_{\text{эвтектики}} = -17^{\circ}\text{C}$.

- Маннитол – осмотический диуретик. Лиофилизированная масса светло-желтого цвета. Оказывает противоотечное и диуретическое действие, повышает осмотическое давление плазмы, способствует переходу жидкости из тканей в сосудистое русло. Растворим в воде (очень легко – в горячей). $T_{\text{эвтектики}} = -20^{\circ}\text{C}$.

- Отечественный лекарственный препарат N на основе фосфолипидов, используемый для репарации поврежденных мембран гепатоцитов при гепатитах различной этиологии, в частности, вирусного гепатита С. В состав препарата входит фосфатидилхолин из бобов сои – наиболее распространенный природный фосфолипид – и натриевая соль глицирризиновой кислоты. Растворим в воде. $T_{\text{эвтектики}} = -23^{\circ}\text{C}$.

Выбранные в качестве объектов атмосфер-

ной сублимационной сушки в фонтанирующем слое вещества позволят оценить влияние параметров процесса на основные механические характеристики веществ и биологическую активность препаратов как конечных продуктов.

Экспериментальные исследования

Процесс сушки проводится при температуре, близкой к температуре эвтектики высушиваемого вещества, что обеспечивает наибольшую скорость процесса. Температуры эвтектики исследуемых продуктов определялись в отдельном исследовании [4] и указаны в кратком описании объектов сушки.

С каждым из исследуемых продуктов была проведена своя серия экспериментов, получены кинетические кривые атмосферной сублимационной сушки в условиях активной гидродинамики. На рис. 2–4 представлена зависимость изменения влагосодержания замороженных 10% растворов продуктов в процессе сублимационной сушки при атмосферном давлении.

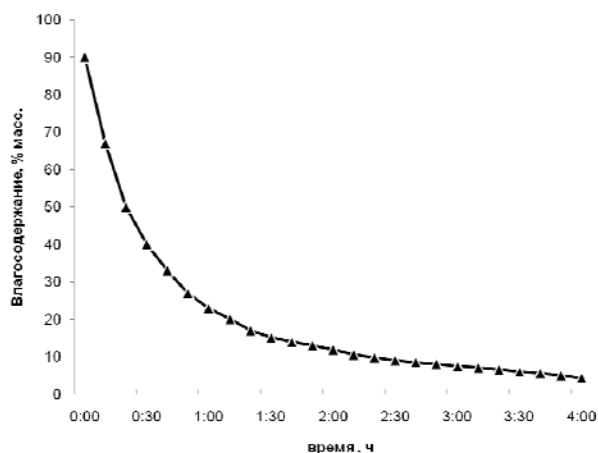


Рис. 2. Зависимость влагосодержания высушиваемых частиц замороженного декстрана от времени. Средний диаметр частиц: 40 мкм. Температура сушильного агента: - 20 °С.

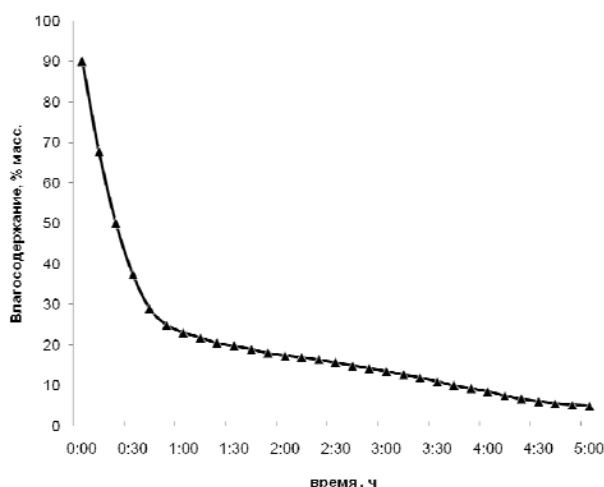


Рис. 3. Зависимость влагосодержания высушиваемых частиц замороженного маннитола от времени. Средний диаметр частиц: 50 мкм. Температура сушильного агента: - 22 °С.

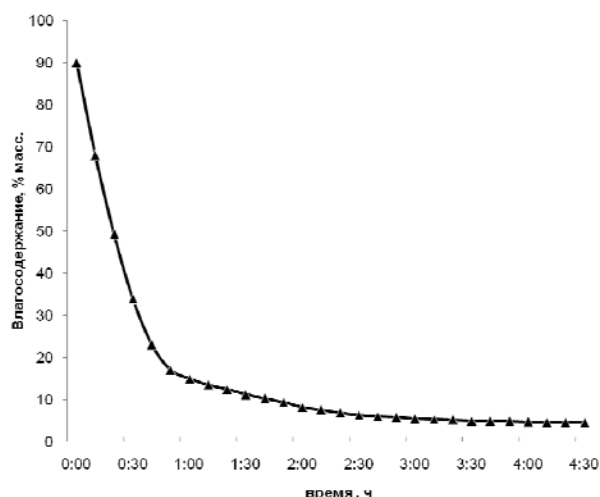


Рис. 4. Зависимость влагосодержания высушиваемых частиц замороженного препарата N на основе фосфолипидов от времени. Средний диаметр частиц: 50 мкм. Температура сушильного агента: - 25 °С.

Концентрация растворов высушиваемых веществ составляла 10% масс., таким образом, основную массу замороженных частиц составлял лед, при сублимации которого практически не возникает сопротивления отводу пара из зоны сублимации, связанного с диффузией сквозь поры уже высушенного вещества [4]. В этом случае можно было бы утверждать, что в данных условиях атмосферная сублимационная сушка в фонтанирующем слое проходит в первом периоде, однако дальнейшие исследования при помощи электронной микроскопии показали, что частицы высушиваемого вещества имеют выраженную развитую пористую структуру (рис. 5).

Поэтому можно предположить, что атмосферная сублимационная сушка в условиях активной гидродинамики должна проходить и во втором периоде, что подтверждает характер экспериментально полученной зависимости (на графиках присутствуют линейные и нелинейные участки) влагосодержания от времени (рис. 2–4). При этом влага удаляется из высушиваемого материала до требуемого остаточного влагосодержания 1-5% масс.

Аналитические исследования и характеристики полученных веществ

Полученные образцы были исследованы методом сканирующей электронной микроскопии. Фотографии высушенных порошков (рис. 5–7) были сделаны на сканирующем электронном микроскопе Hitachi Ultra-high Resolution Scanning Electron Microscope S-4800 в Женевском университете. Полученные микropорошки характеризуются сферичностью частиц, узким гранулометрическим составом и высокой пористостью. Размер частиц порошка в процессе сублимационной сушки в условиях активной гидродинамики при значительном падении массы

существенно не изменяется, что приводит к высокой пористости и малой плотности частиц.

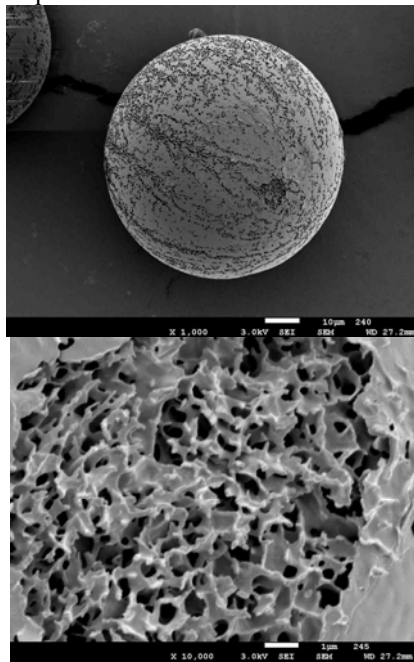


Рис. 5. Фотографии высушенных частиц декстрана.

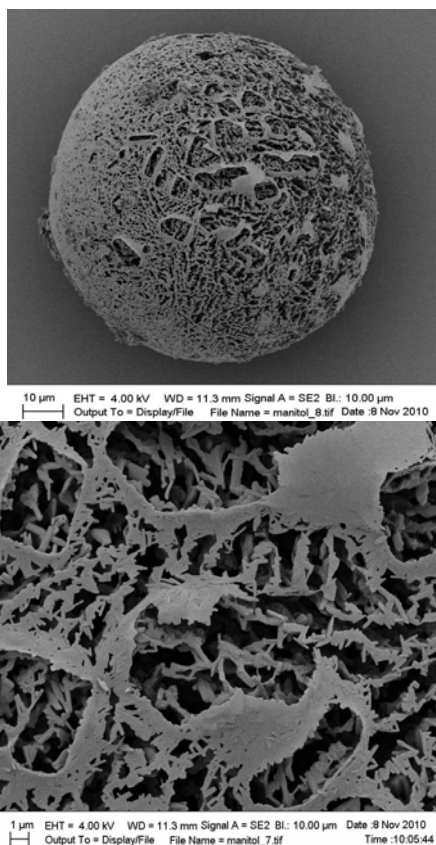


Рис. 6. Фотографии высушенных частиц маннитола.

Анализируя данные сканирующей электронной микроскопии, было рассчитано распределение частиц по размерам, согласно которому средний размер высушенных частиц составил 40 – 50 мкм.

Дополнительно для декстрана была проведена оценка поверхностной структуры (объем

и площадь нанопор). Данное исследование проводилось методом азотной порометрии на оборудовании Nova Quantachrome Instruments в университете г. Гамбург сотрудниками научной группы проф. И. Смирновой. Для расчета распределения пор по размерам главным образом использовался метод ВЖН, был вычислен общий объем и средний радиус пор. По модели ВЕТ была оценена площадь внутренней поверхности. Характеристики частиц порошка высушенного 10% раствора декстрана представлены в табл. 1.

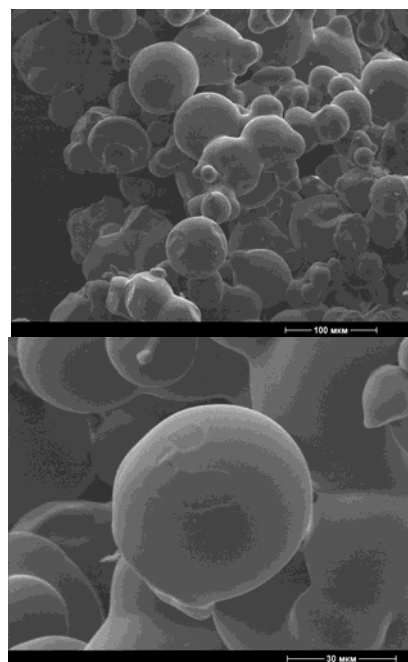


Рис. 7. Фотографии высушенных частиц фосфолипидного препарата N.

Поры размером более 1 мкм метод азотной порометрии учесть не позволяет, однако полученные фотографии свидетельствуют о присутствии в образце пор микромасштаба.

Для анализа общего объема пор частицы были проведены дополнительные расчеты, которые показали, что средний суммарный объем пор для частицы порошка декстрана диаметром 40 мкм составляет порядка $4.3 \cdot 10^{-1} \text{ см}^3/\text{г}$.

Сравнивая это значение со значением объема пор наномасштаба, можно сделать вывод о значительном вкладе объема нанопор в общий объем пор частицы.

Таким образом, из анализа характеристик полученного продукта можно сделать следующие выводы:

- В образце имеется значительное количество нанопор (радиус пор не более 100 нм),
- Образец имеет относительно большую площадь внутренней поверхности (для сравнения, в аэрогелях площадь внутренней поверхности в среднем составляет от $500 \text{ м}^2/\text{г}$).
- Именно нанопоры вносят значительный вклад в площадь внутренней поверхности и внутренний объем пор частицы.

Таблица 1. Характеристика частиц порошка высушенного 10% раствора декстрана.

Средний диаметр частиц	30÷40 мкм
Площадь внутренней поверхности	≈ 180 м ² /г
Объем пор с радиусом не более 100 нм (нанопоры)	≈ 1.980e-01 см ³ /г
Средний радиус нанопор	≈ 2 нм
Общий объем пор частицы (рассчитанное значение)	≈ 4.3e-01 см ³ /г

Оценка поверхностной структуры для маннитола к настоящему моменту не закончена, однако согласно данным электронной микроскопии предполагается, что высушенные образцы маннитола имеют близкие с декстраном значения площади внутренней поверхности и пористости.

Аналитические исследования фосфолипидного препарата N включали в себя определение размера фосфолипидов, содержащихся в частицах высушенного порошка и сравнение распределения по размерам фосфолипидов, содержащихся в высушенных частицах, полученных методами вакуумной сублимационной сушки и атмосферной сублимационной сушки (рис. 8).

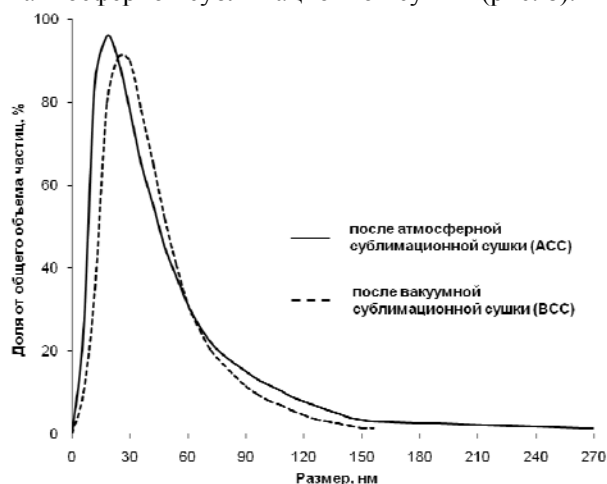


Рис. 8. Сравнительный анализ распределения по размерам с позиции полидисперсности фосфолипидов, содержащихся в растворе препарата N после ВСС и после АСС.

Для определения размеров фосфолипидов использовался фотонный корреляционный спектрометр Beckman N5 фирмы Beckman Coulter; исследование проводилось в научно-исследовательском институте биомедицинской химии имени В.Н. Ореховича РАМН.

Сравнивая кривые распределения фосфолипидов до и после высушивания коллоидного раствора препарата N видно, что индекс полидисперсности после высушивания методом атмосферной сублимационной сушки увеличился, что свидетельствует о расширении диапазона разброса частиц по размерам. Последующий анализ с позиции полидисперсности образца показывает, что в высушенном образце более 95% числа фосфолипидов имеют размер 25 нм, и лишь около 5% имеют больший размер. При этом видно, что в образцах, полученных вакуумной сублимационной сушкой, порядка 90% фосфолипидов имеют размер 30 нм.

Таким образом, большая доля фосфолипидных наночастиц размером 25 нм свидетельствует о лучшем сохранении размера фосфолипидов при дегидратации препарата после атмосферной сублимационной сушки, чем после вакуумной, что может улучшить лекарственную эффективность препарата.

Выводы

Проведенные исследования доказывают, что процесс атмосферной сублимационной сушки позволяет получать мелкодисперсные порошки сферической формы с относительно развитой внутренней поверхностью. Процесс позволяет работать с термолабильными веществами, для которых тепловая сушка является деструктивной.

Данный процесс позволяет в высокой степени сохранять исходные, а также значительно улучшать отдельные свойства продуктов.

Развитая внутренняя поверхность полученных образцов является одним из факторов их хорошей растворимости, что делает данный метод также перспективным с точки зрения улучшения растворимости труднорастворимых веществ.

Работы проводились при финансовой поддержке министерства образования и науки Российской Федерации.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Меньшутина Н.В., Леуенбергер Г., Зеркаев А.И., Корнеева А.Е. Инновационное оборудование для получения тонкодисперсных фармацевтических порошков // Химическая промышленность сегодня. 2007. № 11. С. 33–35.
2. Меньшутина Н.В., Алвес С.В., Зеркаев А.И., Гордиенко М.Г. Способ сушки в псевдооживленном слое: заявка 2008151495 Рос. Федерация. – заявл. 25.12.08; опубл. 27.06.10.
3. Leuenberger H. Spray freeze-drying – the process of choice for low water soluble drugs // J. Nanoparticle Research. 2002. V. 4. P. 111–119.
4. Зеркаев А.И. Разработка и моделирование процесса получения микропорошков путем диспергирования и сушки при отрицательных температурах: дис. ... канд. техн. наук. – М., 2010. 131 с.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ В БИНАРНЫХ ХЛОРИДНЫХ СИСТЕМАХ

А.В. Галанцев, студент, Д.В. Дробот, заведующий кафедрой,

*Л.В. Яшина, профессор

кафедра Химии и технологии редких и рассеянных элементов

им. К.А. Большакова МИТХТ им. М.В. Ломоносова,

*кафедра Неорганической химии МГУ им. М.В. Ломоносова

e-mail: Merlin007@mail.ru

В работе рассмотрено применение модели Сент-Джон-Блоха к описанию фазовых равновесий в бинарных системах, образованных пентахлоридами d-элементов V – VII групп Периодической системы Д.И.Менделеева (Nb, Ta, Mo, W, Re) и трихлоридами лантанидов. Показано влияние порядкового номера лантанида на возможность образования твердых растворов в системах $\text{LnCl}_3\text{--Ln}'\text{Cl}_3$.

The paper considers the Saint-John-Bloch model and proves that this model is applicable for describing phase equilibrium in binary systems formed by pentachlorides of d-elements of groups V, VI, VII of the periodic system and lanthanide chlorides. The dependence of the possibility of forming solid solutions in $\text{LnCl}_3\text{--Ln}'\text{Cl}_3$ on the atomic number of a lanthanide was found.

Ключевые слова: диаграмма Сент-Джон-Блоха, бинарные системы, фазовые равновесия, лантаниды.

Key words: Saint-John-Bloch diagram, binary systems, phase equilibrium, lanthanides.

Хлорная технология переработки руд и концентратов широко применяется в настоящее время для переработки лопаритового концентрата и других видов Ta, Nb, Ti – содержащего сырья [1]. При хлорировании сырья, содержащего элементы IV – VII групп Периодической системы Д.И.Менделеева, в паровую фазу переходит сумма MCl_x и MO_xCl_y – производных, однако содержание хлоридных и оксохлоридных форм в ней перемененно и определяется условиями процесса хлорирования: на этапе конденсации существенную роль играют вторичные процессы взаимодействия конденсированной и паровой фаз; на этапе разделения и очистки, когда возникает необходимость получения соединений в форме, удобной для дальнейшей переработки, определяющим является вопрос о фазовом составе продуктов реакции.

Концепция технологии хлорирования с учетом многообразия видов исходного сырья и высоких требований, предъявляемых к качеству конечной продукции, базируется:

- на результатах изучения фазовых равновесий (P–T–x диаграмм состояния) в системах M–O–Cl – на этапе хлорирования оксидного сырья и в системах M–Cl – в случае хлорирования металлов, а также при получении индивидуальных редких металлов, в том числе, пленок тугоплавких ($t_{\text{пл}} > 2000^\circ\text{C}$) металлов – Nb, Ta, Mo, W, Re, методом металлотермического (или водородного) восстановления хлоридов. Эти данные должны быть дополнены результатами изучения фазовых равновесий в системах хлорид (оксохлорид) редкого металла – хлорид (оксохлорид) примесного металла. Сведения о равновесиях с участием всех трех фаз (твердое–жидкое–пар) наиболее полно отра-

жают реальную технологическую ситуацию. Их совокупность позволяет установить условия равновесного (P, T, x) существования индивидуальных фаз в выше указанных системах, предсказать их поведение на отдельных этапах технологии и разработать методы управляемого синтеза;

- на информации о структурах индивидуальных хлорпроизводных в твердой фазе: например, исследование структуры низшего хлорида ниобия – Nb_3Cl_8 – было одним из первых примеров существования соединений со связью металл–металл, так называемых *кластеров*. Сегодня химия кластеров – одно из приоритетных направлений неорганической химии;

- на знании молекулярного состава пара хлоридов и оксохлоридов редких и сопутствующих металлов, способных переходить в паровую фазу на стадии хлорирования;

- на учете кинетических параметров реакций взаимодействия минералов рудных концентратов (или других объектов) с хлорирующим агентом.

Целью работы явилось сопоставление расчетных и экспериментальных данных P–T–x проекций фазовых диаграмм хлоридных бинарных систем $\text{MCl}_5\text{--M}'\text{Cl}_5$ (M, M' = Nb, Ta, Mo, W, Re) и $\text{MCl}_3\text{--M}'\text{Cl}_3$ (M, M' = Ln). Достижение указанной цели предполагает решение нескольких задач: обобщение экспериментальных данных по фазовым равновесиям в выбранных бинарных системах; расчет фазовых диаграмм; сопоставление расчетных и экспериментальных данных и выявление возможности использования расчетных данных для описания фазовых равновесий.

Ранее [2] для классификации бинарных

полупроводниковых соединений состава A^4B^6 , а также селенидов и теллуридов была предложена модель Сент-Джон-Блоха, в которой Сент-Джон и Блох использовали следующие комбинации атомных радиусов:

$$r_i = r_p^A - r_p^B \quad (1)$$

$$r_c^{-1} = [(r_p^A - r_s^A) + (r_p^B - r_s^B)]^{-1} \quad (2)$$

где r_i – мера ионности связи; r_c^{-1} – мера ковалентности связи; r_p и r_s – радиусы p и s – валентных орбиталей, соответственно; индексы A и B обозначают составляющие элементы.

Классификация соединений в данных координатах упоминается в дальнейшем как диаграмма Сент-Джон-Блоха [2]. Указанная модель позволяет выявить некие общие закономерности в изменении характера химических взаимодействий в отдельных классах бинарных неорганических соединений в зависимости от параметров химической связи, характеризующих ее ионность и ковалентность. Способность элементов, входящих в состав соединения, к образованию ионной связи, определяется разницей в радиусах валентных орбиталей: чем она выше, тем сильнее атом с меньшим радиусом притягивает валентные электроны от атома с большим радиусом. Образование ковалентной связи связывают с частичной гибридизацией s - и p -орбиталей, поэтому вклад ковалентной связи тем больше, чем меньше разница в эффективных радиусах s - и p -орбиталей, так как от расстояния между ними зависит их способность к гибридизации.

Следует отметить, что диаграмма Сент-Джон-Блоха включает в себя не только характеристику химической связи, но и размерный фактор, что важно, в частности, для предсказания возможности образования твердых растворов.

Рассмотренные Сент-Джоном и Блохом селениды и теллуриды являются изоструктурными. Это обстоятельство стало основополагающим мотивом для рассмотрения их модели применительно к бинарным системам изоструктурных пентахлоридов MCl_5 ($M = Nb, Ta, Mo, W, Re$) [3–5] и трихлоридов редкоземельных элементов ($LnCl_3$) [6, 7] – MCl_5 – $M'Cl_5$ ($M, M' = Nb, Ta, Mo, W, Re$) и MCl_3 – $M'Cl_3$ ($M, M' = Ln$).

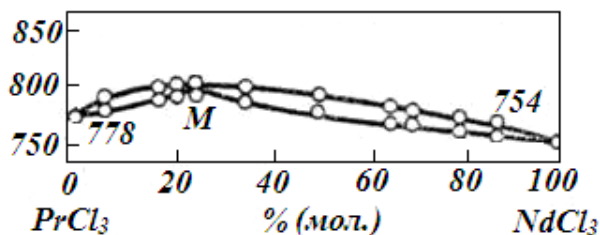


Рис. 1. Исходная диаграмма $PrCl_3$ - $NdCl_3$.

Для расчета P - T - x фазовых диаграмм всех

систем использовали программу LIQSOL2B (аббревиатура расшифровывается как «кривые ликвидуса/солидуса в бинарных системах, номер 2В», английская версия). Ее автор – профессор Лойте (Мюнстерский университет, Германия). В программу вводятся данные о температурах ликвидуса и солидуса (рис. 1), значения температур плавления индивидуальных компонентов, значения энтальпий образования индивидуальных компонентов.

Программа вычисляет мольный состав компонента 2 при равновесии между жидкой и твердой фазами в бинарной системе по параметрам взаимодействия. В квазибинарной системе компонент 1 и компонент 2 являются двумя бинарными соединениями двух компонентов. Программа позволяет получить температуры ликвидуса и солидуса для введенных в расчет значений состава x (рис. 2).

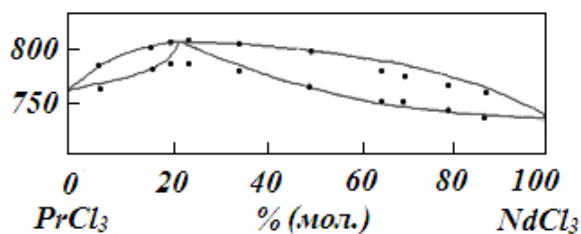


Рис. 2. Полученная диаграмма $PrCl_3$ - $NdCl_3$.

Заключение

Впервые показано, что модель Сент-Джон-Блоха применима для описания фазовых равновесий в бинарных системах, образованных пентахлоридами d -элементов V – VII групп Периодической системы и хлоридами лантанидов. С использованием программы LIQSOL2B рассчитаны фазовые равновесия в системах MCl_5 – $M'Cl_5$ ($M = Nb, Ta, W, Mo, Re$) и системах $LnCl_3$ – $Ln'Cl_3$.

Построена диаграмма Сент-Джон-Блоха для хлоридов РЗЭ (рис.3). Данная модель позволяет предсказывать поведение веществ, их свойства. Так, например, можно с уверенностью сказать, что для двойных систем, образованных «легкими» лантанидами мы получим диаграммы с непрерывным рядом твердых растворов, тоже относится и к «тяжелым». Если же система представляет собой хлорид «легкого» лантанида – хлорид «тяжелого» лантанида, например, $LaCl_3$ – $YbCl_3$, можно с уверенностью сказать, что эти соединения образуют эвтектику. Таким образом, данная модель помогает без дальнейшего изучения фазовых состояний установить вид диаграммы бинарных систем, образованных хлоридами РЗЭ. Изучение применимости данной модели к другим системам, образованным изоструктурными соединениями, пока не проводилось, хотя можно надеяться на положительный результат для всех рядов изоструктурных соединений.

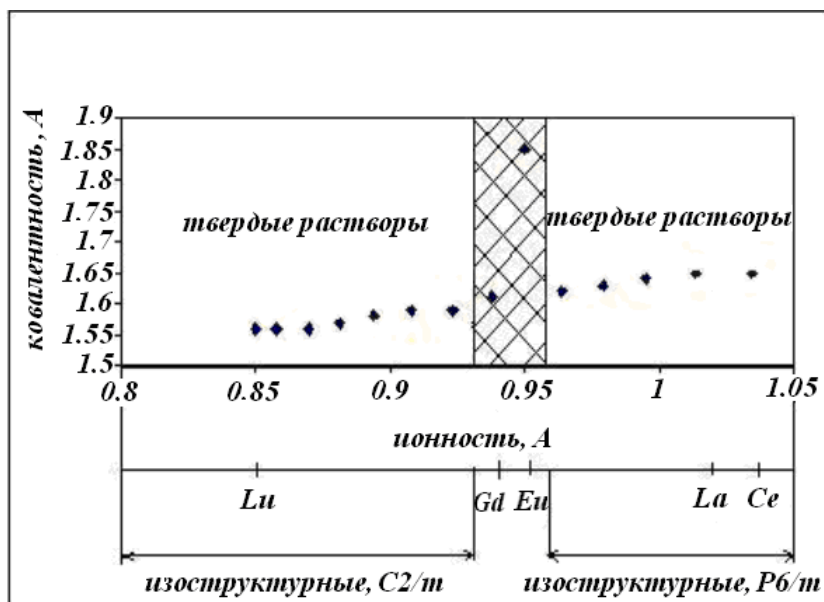


Рис. 3. Диаграмма Сент-Джон-Блоха для хлоридов редкоземельных элементов

ЛИТЕРАТУРА:

1. Коршунов Б.Г., Киндяков П.С., Федоров П.И., Кисляков И.П. Химия и технология редких и рассеянных элементов: учеб. пособие для вузов / Под ред. К.А. Большакова. Изд. 2-е, перераб. и доп. – М.: Высшая школа, 1976. 320 с.
2. Simons G., Bloch A.N. Pauli-force model potential for solids // Phys. Rev. B. 1973. V. 7. P. 2754–2761.
3. Дробот Д.В., Коршунов Б.Г., Александрова В.А. Плавкость в системах, образованных пентахлоридами молибдена, вольфрама, ниобия, тантала, железа и алюминия // Журн. неорганической химии. 1968. Т. 13. № 12. С. 3354–3356.
4. Дробот Д.В., Николаев А.В., Белоусов А.В. Фазовые равновесия в тройных системах, образованных пентахлоридами и оксотетрахлоридами вольфрама, молибдена и рения // Журн. неорганической химии. 1978. Т. 23. № 1. С. 241–243.
5. Морозов И.С. Взаимодействие пятихлористых солей ниобия и тантала с хлорным железом и хлористым алюминием // Журн. неорганической химии. 1956. Т. 1. № 12. С. 2792–2796.
6. Коршунов Б.Г., Сафонов В.В., Дробот Д.В. Диаграммы плавкости галогенидных систем переходных элементов: справочник. – М.: Металлургия, 1977. С. 33.
7. Морозов И.С., Коршунов Б.Г. Термическое и тензиметрическое изучение системы $\text{NbCl}_5\text{--ZrCl}_4\text{--NaCl}$. // Журн. неорганической химии. 1956. Т. 1. № 1. С. 145–157.

ИНВЕРСИОННО-ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКИЕ ИЗМЕРЕНИЯ АНАЛИТИЧЕСКИХ СИГНАЛОВ Cd(II) и Pb(II) НА РТУТНО-ГРАФИТОВЫХ ЭЛЕКТРОДАХ

А.М. Лебедев, аспирант, *А.И. Каменев, доцент,

А.А. Ищенко, заведующий кафедрой

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

*кафедры Аналитической химии МГУ им. М.В. Ломоносова

e-mail: lebedev-86@inbox.ru

Сопоставлены результаты измерений сигналов Cd(II) и Pb(II) на ртутно-графитовых электродах при формировании (смене покрытий) и исследуемых растворов. Определены микропримеси деполаризаторов в пробах очищенной сточной воды.

The results of Cd(II) and Pb(II) signals measurement at mercury-graphite electrodes upon the formation (changing coatings) and those of investigated solutions were compared. Trace amounts of depolarizers were found in samples of treated waste water.

Ключевые слова: инверсионная вольтамперометрия, ртутно-графитовые электроды, аналитические сигналы кадмия и свинца, модельные растворы, сточная вода, оценки результатов измерений.

Key words: stripping voltammetry, mercury - graphite electrodes, the analytical signals of Cd(II) and Pb(II), model solutions, waste water, estimates for measurement results.

Введение

Оценка уровней загрязнения окружающей среды, источников водоснабжения и водопользования, атмосферного воздуха и воздуха рабочей зоны, почв, пищевых продуктов и продовольственного сырья, биологических, медицинских объектов и т.д. обуславливает необходимость определения содержания тяжелых металлов в различных образцах. Для этого наиболее часто применяются методы атомной адсорбции и альтернативные – инверсионные электрохимические методы, в частности, инверсионная вольтамперометрия [1–6]. Инверсионные электрохимические методы отличает наличие стадии предварительного концентрирования, предшествующая собственно вольтамперометрическим измерениям: коэффициенты концентрирования возрастают до 100, а в благоприятных случаях превышают 1000. К достоинствам инверсионной вольтамперометрии (ИВ) следует отнести возможность чувствительного и селективного измерения ионного состава пробы, экспрессность и высокую степень автоматизации, возможность последовательного определения компонентов непосредственно в одной и той же пробе без удаления кислорода. В отличие от полярографии и вольтамперометрии в методе ИВ отсутствует открытая поверхность металлической ртути, используемой в качестве рабочего электрода. Применяют ртутные электроды типа «висящая капля», а также различные варианты ртутно-пленочных (РПЭ) и ртутно-графитовых электродов (РГЭ), где подложками служат, например, благородные металлы (в случае РПЭ) или графит, стеклоуглерод, углеситалл.

Следует особо отметить, что при использовании ртутных капельных электродов (РКЭ) требуется стадия удаления кислорода из ис-

следуемых растворов (соответственно, герметизация электрохимической ячейки) и сравнительно малые скорости модулированных разверток напряжения при определении элементов с близкими потенциалами аналитических сигналов (АС), что значительно снижает эффективность инверсионного анализа. Важнейшей проблемой ИВ является регенерация поверхности индикаторного электрода. Однако если для РКЭ она обычно решается путем смены капельных электродов и автоматизированного их воспроизведения с помощью сложной аппаратуры, то в случае РГЭ наличие этой стадии эксперимента не только ухудшает метрологические характеристики измерений и затрудняет выполнение анализа, но часто препятствует самому его проведению.

Данная работа посвящена выявлению особенностей процессов модифицирования подложки электрода из углеситалла ад-атомами ртути и регенерации его поверхности с целью формирования РГЭ, обеспечивающих получение устойчивых и воспроизводимых АС Cd(II) и Pb(II) в условиях проведения инверсионно-вольтамперометрического анализа.

Экспериментальная часть

Исследования проводили на компьютеризованных установках АВА-3 («Буревестник», Санкт-Петербург) и ХАН-2 («АЛТЕЙ-аналит», Санкт-Петербург). Применяли ячейку с разделенными анодным и катодным пространствами. Использовали трехэлектродную систему: индикаторный дисковый электрод из углеситалла (диаметр $d = 0.3$ см), хлорид-серебряный электрод сравнения и вспомогательный электрод, изготовленный из платины или углеситалла. Рабочие растворы помещали в электрохимическую ячейку емкостью 10 мл.

Перемешивание раствора на стадии концентрирования осуществляли путем вращения рабочего электрода (2000 об/мин).

В качестве фоновой электролита для определения Cd(II) и Pb(II) использовали растворы хлорида аммония (0,07 М, рН 3) с добавлением соляной кислоты [7]. Кислород из исследуемых растворов не удаляли. Растворы Cd(II), Pb(II) и Hg(II) готовили разбавлением дистиллированной водой ГСО (1 мг/см³) №7773, 7778 и 7343 соответственно. Концентрацию деполяризаторов варьировали в диапазоне 4 – 160 мкг/дм³. При формировании РГЭ использовали концентрацию раствора ртути (II) $1 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³.

Комплекс АВА-3 сопряжен с ЭВМ. Последовательно выполняется несколько аналитических циклов, выводится вольтамперограмма по средним полученным значениям и производится автоматическое сглаживание кривых (бегущее среднее). С помощью данной программы можно выделить участки вольтамперограммы, обозначить пики и получить значения максимального тока. Анализатор ХАН-2 также сопряжен с ЭВМ. Программное обеспечение позволяет существенно расширить исследовательские возможности аппаратуры [8]. Для уменьшения помех используют либо сглаживание (B-spline, бегущее среднее), либо фильтрацию (преобразование Фурье) кривых, причем B-spline обеспечивает наименьшее искажение сигналов. Программа позволяет проводить построение и вычитание базовой линии, использовать различные модулированные развертки напряжения (включая ступенчатую) и рассчитывать параметры получаемых сигналов в форме пиков: высот (токов), площадей (величин, эквивалентных количеству электричества, затраченного на растворение ЭХК), потенциалов и полуширин.

Программа вольтамперометрического эксперимента включает четыре стадии цикла: регенерации ($E_{\text{рег}}$, $\tau_{\text{рег}}$), концентрирования (осаждения) путем потенциостатического электролиза при вращении рабочего дискового электрода ($E_{\text{э}}$, $\tau_{\text{э}}$), успокоения раствора ($E_{\text{у}}$, $\tau_{\text{у}}$), растворения электрохимического концентрата (ЭХК) при анодной развертке напряжения со скоростью изменения потенциала V . Каждое измерение повторяют не менее трех раз.

Перед формированием РГЭ поверхность подложки очищали механически, путем полировки ее на фильтровальной бумаге, смоченной этиловым спиртом (способ 1), или сначала на оксиде алюминия, нанесенном на шерстяную ткань, а затем на фильтровальной бумаге, смоченной этиловым спиртом (способ 2).

Смену пленочных покрытий проводили после механической очистки рабочего электрода одним из вышеописанных способов, после чего формировали новое покрытие в новом ис-

следуемом растворе. При смене растворов (без замены РГЭ) проводили электрохимическую регенерацию электрода ($E_{\text{рег}} = 50$ мВ, $\tau_{\text{рег}} = 30$ с) без регистрации вольтамперограммы, ополаскивали систему электродов дистиллированной водой и переносили в другую ячейку. Контроль точности результатов измерений на РГЭ проводили, используя модельные растворы 20 мкг/дм³ Cd(II) или Pb(II) и рекомендации разработчиков аппаратуры, например, в работе [9]. В случае смеси компонентов применяли аналогичную процедуру. Исключение промахов, проверку однородности дисперсий и их объединение, а также сравнение средних величин результатов измерений проводили с использованием Q, F, G, t критериев и процедур, описанных в работе [10].

Результаты и их обсуждение

Согласно литературным данным [4, 5], в ИВ применяют два способа подготовки РГЭ: *in situ* (микрокапельное ртутное покрытие формируют в исследуемом растворе одновременно с получением ЭХК металлов) и *ex situ* (предварительное формирование покрытия в другом растворе). Поверхность твердого электрода при подготовке и выполнении электрохимических измерений всегда модифицируется ад-атомами металлов, находящимися в растворе в качестве основных определяемых компонентов или микропримесей. Следовательно, можно предположить, что формирование ртутного микрокапельного покрытия на поверхности электрода в режиме *in situ* не реализуется в чистом виде и при выполнении последовательных циклов измерений, даже при небольшой продолжительности электролиза, происходит предварительное формирование РГЭ. Таким образом, информацию о процессах модифицирования ртутью поверхности твердого электрода, образования и электрорастворения ЭХК, а также формирования соответствующих АС можно получить, проводя вольтамперометрический эксперимент при малых временах электролиза. Отметим, что при этом толщина микрокапельного пленочного покрытия на подложке из углеродного материала изменяется в диапазоне от нескольких нм (для монослоя) до мкм, а сама «пленка» визуально не обнаруживается.

РГЭ формировали в условиях приведенных в табл. 1. Каждая третья из полученных в этих условиях вольтамперных кривых приведена на рис. 1.

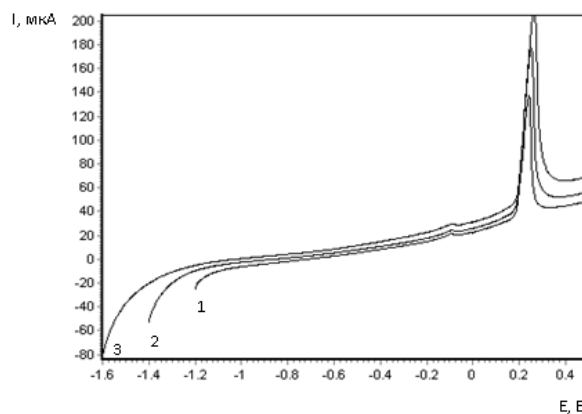
Далее изучали влияние способов механической подготовки подложки углесталлового электрода (способ 1 или 2) на процессы формирования первого и последующих пленочных покрытий (РГЭ 1, 2 и т.д.). При формировании второго (нового) пленочного покрытия опять использовали оба способа обработки поверхности электрода. Полученные

вольтамперные кривые – они приведены на рис. 2 – подтверждают, что способ 2 обеспечивает меньший наклон остаточного тока и более быстрый переход к воспроизводимым сигналам ртути. Однако в отличие от способа 1 он является более трудоемким. Использование способа 1 для РГЭ 2 (после механической обработки поверхности электрода оксидом алюминия при получении РГЭ 1) показало, что в этом случае вольтамперные кривые Hg(II) практически не отличаются друг от друга (рис. 2б, кривые 2 и 3). Это подтверждает возможность использования менее трудоемкого способа 1 для подготовки подложки при смене ртутного покрытия.

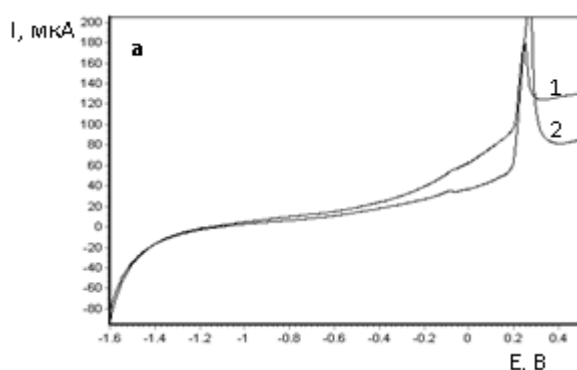
Таблица 1. Условия формирования РГЭ.

Стадия цикла	Параметры стадии
Регенерация	$E_{\text{рег}} = 500 \text{ мВ}$, $\tau_{\text{рег}} = 5 \text{ с}$
Концентрирование	$E_3 = -950 \text{ мВ}$, $\tau_3 = 5 \text{ с}$
Успокоение	$-E_y = 1200 \text{ (1), } 1400 \text{ (2), } 1600 \text{ (3) мВ,}^*$ $\tau_y = 5 \text{ с}$
Развертка	от E_y до $E_{\text{рег}}$, $V = 300 \text{ мВ/с}$, ступенчатая

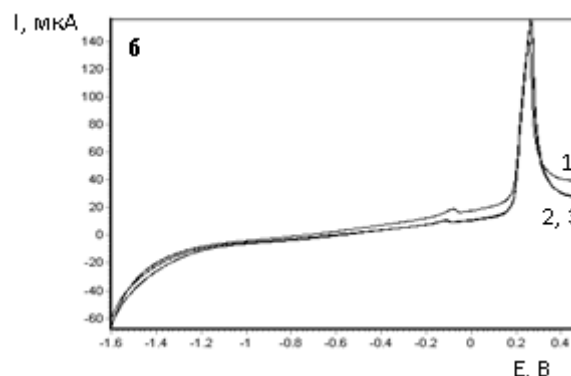
*Число циклов $n = 3$ для каждого значения E_y (1-3)

Рис. 1. Вольтамперограммы раствора $1 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³ ртути(II), полученные в процессе формирования РГЭ.

Представляет интерес оценить влияние смены пленочных покрытий и исследуемых растворов на параметры АС деполяризаторов. С этой целью исследовали воспроизводимость измерений площадей сигналов $40 \text{ мкг/дм}^3 \text{ Cd(II)}$ на РГЭ 1 и после смены электрода и раствора – на РГЭ 2. Условия выполнения вольтамперометрического цикла: $E_{\text{рег}} = 50 \text{ мВ}$, $t_{\text{рег}} = 10 \text{ с}$, $E_3 = -1150 \text{ мВ}$, $\tau_3 = 10 \text{ с}$, $E_y = -950 \text{ мВ}$, $\tau_y = 5 \text{ с}$, развертка ступенчатая от -950 до 50 мВ , $V = 300 \text{ мВ/с}$.



а – Способ 1 (РГЭ 1, 2)



б – Способы 2 (РГЭ 1, 2) и 1 (РГЭ 3)

Рис. 2. Вольтамперные кривые ртути, полученные после механической подготовки

Из полученных данных (табл. 2) следует, что существует значимое ($P = 0.95$) расхождение между оценками изучаемого параметра.

Однако, при использовании вновь формируемых РГЭ (2, 3 и др.), результаты измерений статистически не отличаются.

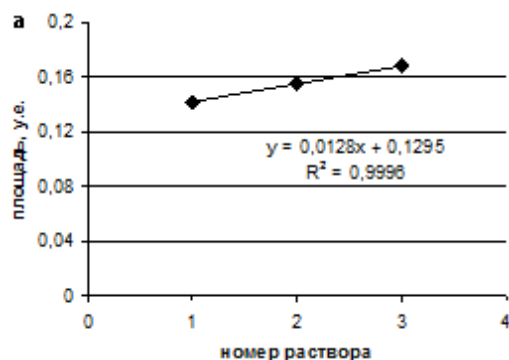
Таблица 2. Статистические оценки результатов измерений.

Оценка, отн. единицы	РГЭ		Сопоставление дисперсий и средних [9]
	1	2	
$X_{\text{ср}}$	0.1334	0.1693	$F_{\text{эксп}} = 2.55 < F_{0.05}(8, 8) = 4.79$ $S_{\text{св}}^2 = 1.4 \cdot 10^{-4}$; $S_{\text{св}} = 0.012$ ($f = 16$) $t_{\text{эксп}} = 6.45 > t_{0.05}(16) = 2.12$
S	$8.8 \cdot 10^{-3}$	0.014	
S^2	$7.8 \cdot 10^{-5}$	$2.0 \cdot 10^{-4}$	
S_r	0.066	0.084	

Влияние смены исследуемого раствора на АС Cd(II) изучали на РГЭ 2. Исследование проводили в растворах с добавлением $1 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³ Hg(II) и в ее отсутствие (рис. 3).

Каждая точка на графиках соответствует результатам усреднения сигналов ($N = 3$), полученных в разные дни. Из рис. 3 следует, что только при смене исследуемого раствора, содер-

жащего Hg(II), происходит линейный рост площадей под пиками Cd(II). Сравнение средних



(рис. 3б) с использованием t – критерия показывает, что статистическая разница ($P = 0.95$).

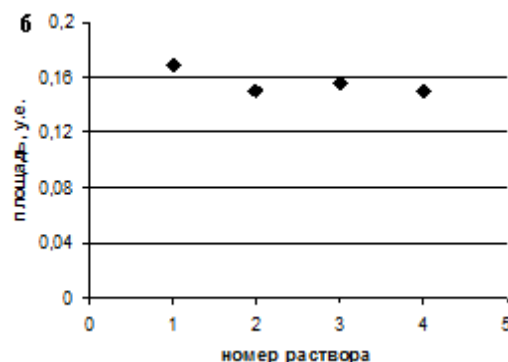


Рис. 3. Зависимость площади под сигналом Cd (II) от номера исследуемого раствора: в растворы 1 – 3 (а) и 1 (б) вводили ртуть(II); в растворы 2 – 4 (б) ртуть(II) не добавляли

между параметрами АС, полученных в растворах, содержащих и не содержащих ионы Hg(II), отсутствует.

Таблица 3. Оптимальные условия измерений АС.

Стадия цикла*	Параметры стадии
Регенерация	$E_{\text{рег}} = 50 \text{ мВ}$, $\tau_{\text{рег}} = 10 - 30 \text{ с}$
Концентрирование	$E_3 = -1150 \text{ мВ}$, $\tau_3 = 10 - 60 \text{ с}$
Успокоение	$E_y = -950 \text{ мВ}$, $\tau_y = 5 \text{ с}$
Развертка	от -950 до 50 мВ , $V = 300 \text{ мВ/с}$, ступенчатая

* $n \geq 3$

Далее РГЭ 2 использовали при одновременном определении Cd(II) и Pb(II) методом ИВ. Контроль правильности измерений проводили, используя рекомендации разработчиков аппаратуры для модельной смеси обоих компонентов. В исследуемый раствор вводили по 20 мкг/дм^3 Cd(II) и Pb(II) и регистрировали АС в оптимальных условиях измерений (табл. 3). Однородность дисперсий устанавливали по

критерию Кохрена. Отсюда находили усредненную величину стандартного отклонения и далее проверяли, существует ли различие между средними по t – критерию.

Установлено, что различие между введенными количествами деполаризаторов и найденными средними незначимо при 1% – ном уровне значимости: $t_{\text{эсп}} = 2.19 < 3.05 = t_{0.01}(12)$. Это позволило провести дальнейшие исследования, а также выполнить определение вышеуказанных компонентов в реальном объекте.

Исследовано влияние времени электролиза, скорости развертки напряжения и концентрации деполаризаторов на параметры АС компонентов (табл. 4, 5). Получены линейные зависимости токов пиков I и площадей под пиками Q (величины, эквивалентные количеству электричества) Cd(II) и Pb(II) от указанных параметров, что согласуется с теорией для тонкопленочных РГЭ. При возрастании указанных параметров потенциалы пиков смещаются к менее отрицательным значениям. Однако при увеличении скорости развертки возрастает и наклон базовой линии. Градуировочные зависимости для Cd(II) и Pb (II) линейны (табл. 4, 5).

Таблица 4. Зависимости величины тока I и заряда Q АС Cd(II) от параметров τ_3 , V и $C_{\text{Cd(II)}}$.

Зависимость	Диапазон	Параметры линейной регрессии ($y = ax + b$)		R^2
		a	b	
$I - \tau_3$	5 – 60 с	0.3555	-0.5044	0.9995
$I - V$	0.1 – 0.5 В/с	13.707	0.102	0.9987
$I - C_{\text{Cd}}$	10 – 160 мкг/дм ³	0.1092	0.0533	0.9992
$Q - \tau_3$	5 – 60 с	0.0193	-0.0339	0.9996
$Q - V$	0.1 – 0.5 В/с	0.6792	-0.07	0.9986
$Q - C_{\text{Cd}}$	10 – 160 мкг/дм ³	0.0057	-0.0153	0.9999

В качестве реальных объектов использовали пробы очищенной сточной воды. Определение проводили в ранее выбранных оптимальных условиях, увеличив продолжительность концентрирования до 60 с. Результаты определения микропримесей – ($n = 6$, $P = 0.95$), мкг/дм³: Cd(II)

0.94 ± 0.08 , Pb(II) 9.6 ± 0.7 .

Выводы

Сопоставлены результаты инверсионно-вольтамперометрических измерений аналитических сигналов Cd(II) и Pb(II) на РГЭ при формировании и смене покрытий и исследовании

двух растворов. Показано, что для получения устойчивых и воспроизводимых сигналов необходимо отполировать углесталловую подложку электрода на оксиде алюминия, сформировать, а затем удалить ртутное микрока-

пельное покрытие, вновь сформировать РГЭ и последующие измерения проводить, используя только электрохимическую регенерацию поверхности электрода, не добавляя Hg(II) в исследуемые растворы.

Таблица 5. Зависимости величины тока I и заряда Q АС Pb(II) от параметров t_s , V и $C_{Pb(II)}$.

Зависимость	Диапазон	Параметры линейной регрессии ($y = ax + b$)		R^2
		a	b	
$I - t_s$	10 – 60 с	0.1329	-0.262	0.9976
$I - V$	0.1 – 0.5 В/с	13.71	-0.081	0.9991
$I - C_{Pb}$	10 – 60 мкг/дм ³	0.1837	-0.6973	0.9945
$Q - t_s$	10 – 60 с	0.006	-0.0169	0.9972
$Q - V$	0.1 – 0.5 В/с	0.612	-0.007	0.9994
$Q - C_{Pb}$	4 – 64 мкг/дм ³	0.0093	0.0033	0.9981

ЛИТЕРАТУРА:

1. Brainina Kh.Z., Malakhova N.A., Stojko N.Yu. Stripping voltammetry in environmental and food analysis // Fresenius J. Anal. Chem. 2000. V. 368. № 4. P. 307–325.
2. Kamenev A.I., Viter I.P., Kovalski K.A., Tulakin A.V., Gorshkova E.F. Stripping voltammetric estimation of water, air and food pollution by heavy metals // Abstracts of the Int. Ecologic Forum "Environmental and human health." – St. Petersburg, 2003. P. 103.
3. ГОСТ Р 52180-2003. Вода питьевая. Определение содержания элементов методом инверсионной вольтамперометрии. – М.: Изд-во стандартов, 2005.
4. Каменев А.И., Демин В.А., Витер И.П., Мишукова Е.В. Многоэлементный анализ в инверсионной вольтамперометрии // Журн. аналит. химии. 2008. Т. 63. № 11. С. 1186–1192.
5. Хенце Г. Полярография и вольтамперометрия. Теоретические основы и аналитическая практика: пер. с нем. под ред. А.И. Каменева. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2008. 284 с.
6. Фомин Г.С. Вода. Контроль химической, бактериологической и радиационной безопасности по международным стандартам. – М.: Протектор, 2010. 1008 с.
7. Каменев А.И., Витер И.П., Мишукова Е.В. Инверсионно-вольтамперометрические сигналы на модифицированных ртутью углеродных электродах // Журн. аналит. химии. 2009. Т. 64. № 11. С. 1169–1175.
8. Методика выполнения измерений методом инверсионной вольтамперометрии. – М.: ФГУП Всероссийский НИИ метрологической службы. 2008. Св. № 03-06. Приложение Б. Контроль точности результатов измерений по контрольным пробам (на примере контрольной пробы свинца (II) с массовой концентрацией 20 мкг/дм³).
9. Дерфель К. Статистика в аналитической химии. – М.: Мир, 1994. 267 с.
10. Румянцев А.Ю. Компьютеризированный многокомпонентный вольтамперометрический анализ: автореф. дис. ... канд. техн. наук. – М., 2000. 22 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЦЕННОСТНЫХ И ЖИЗНЕННЫХ ПРИНЦИПОВ СТУДЕНТОВ-ОТЛИЧНИКОВ (ПО МАТЕРИАЛАМ СОЦИОЛОГИЧЕСКОГО ОПРОСА)

*А.А. Деревянченко, профессор, С.Ю. Иванов, доцент
кафедра Истории, социологии и права МИТХТ им. М.В. Ломоносова
e-mail: av5401@akado.ru*

Выявлены полученные в результате социологического исследования ценностные ориентации, профессиональные устремления, жизненные принципы, а также некоторые проблемы студентов-отличников МИТХТ им. М.В. Ломоносова, связанные с учебным и воспитательным процессом, системой последующего трудоустройства.

Value orientations, professional aspirations, life principles and problems of a number of excellent MITHT students connected with the studying and up-bringing process and the system of further job placement are exposed.

Ключевые слова: адаптация, молодежь, ценности, ценностные ориентации, знания, навыки, умения, досуговые предпочтения, жизненные принципы

Key words: adaptation, youth, values, value orientations, knowledge, skills, abilities, preference, life principles.

О проблемах и перспективах, ценностях и интересах современной российской молодежи, в т.ч. студенческой, говорят и пишут многие. Одним исследователям нравится ее инициативность, свободомыслие, желание самим решать свою судьбу. Другим – не нравится ее чрезмерная независимость, «гибкость» морального сознания и поведения, карьеризм и эгоизм. Возникает вопрос: на чем базируются подобные утверждения и оценки? Чаще всего – на личном опыте и личных наблюдениях. Но, как известно, наблюдения могут быть поверхностными, а опыт общения ограничен рамками среды такого общения. Вот почему, на наш взгляд, наиболее эффективным методом проникновения «вглубь» массовых социальных явлений и процессов, в т.ч. в молодежной (студенческой) среде, являются социологические исследования.

Именно для проведения таких исследований и, прежде всего, студенческой молодежи при кафедре истории, социологии и права МИТХТ им. М.В. Ломоносова была создана социологическая лаборатория.

Студенчество в социологии рассматривается как специфическая социально-демографическая группа, переходность положения которой определяется особенностями образовательного воспроизводства знания и включения студенческой молодежи в общественно-производственную практику. Студенчество – это самая динамичная часть общества, чутко реагирующая на изменения в его структуре, экономические, социальные и политические трансформации, быстро улавливающая новые тенденции в культуре, духовной жизни общества.

С целью изучения ценностных ориентаций, профессиональных устремлений, жизненных принципов и планов студентов Академии сотрудниками лаборатории был проведен социологический опрос. При этом мы исходили из того, что студенчество – внутренне неоднородная общность, в которой можно, с определенными оговорками, выделить несколько «страт».

Учитывая данное обстоятельство, в качестве объекта изучения нами были избраны студенты – отличники учебы, особая прослойка в студенческой среде, которая зачастую остается вне специального анализа и внимания. А ведь отличники, будучи интеллектуальной элитой студенческой молодежи, являются потенциальной элитой общества в целом, так сказать, цветом нации.

Нашим исследованием были охвачены студенты-отличники дневных отделений всех факультетов МИТХТ им. М.В. Ломоносова.

Объем выборки составил 104 респондента (это составляет 2/3 от общего количества студентов-отличников МИТХТ). Метод сбора информации – анкетирование. Студентам-отличникам была предложена специально разработанная для данного исследования социологическая анкета. Анкетирование проводилось по месту учебы. Количество вопросов в анкете – 23. Время исследования – февраль – март 2008 г.

Социально-демографический портрет студентов-отличников. По полу опрошенные студенты распределились так: 71% – девушки и 29% – юноши. Очевиден гендерный дисбаланс.

Почти половина студентов-отличников (48%) были отличниками учебы и до поступления в вуз, 35,6% из них учились «в основном на «5», т. е. подавляющее большинство студентов-отличников «продолжают традиции» в учебе.

В ходе исследования установлено, что значительная часть отличников учатся на пятом курсе (каждый третий респондент), поэтому возраст опрошенных студентов в среднем составляет 21 год.

Уже работают в среднем два из пяти студентов-отличников. Студенты-отличники не спешат вступать в брак, предпочитая статус холостяков и незамужних: ответили, что они «замужем, женаты» всего 4 студента (3,8%). Больше половины студентов-отличников проживает в общежитии (51%). Два из пяти опрошенных живут с родителями. Снимают комнату (квартиру) – 3,8% респондентов.

Большинство обследованных студентов по своему социальному происхождению относятся преимущественно к семьям интеллигенции. Самой многочисленной группой, откуда рекрутируются студенты-отличники, являются высококвалифицированные специалисты (50%), что подтверждает давно установленный факт высокой степени самовоспроизводства интеллигенции. Руководители и служащие со средним специальным образованием составляют вторую по значимости группу среди родителей студентов (в сумме около 30%). Высокий образовательный уровень родительских семей далеко не всегда коррелирует с уровнем их материальной обеспеченности. Об этом говорят оценки уровня обеспеченности родительской семьи, данные студентами. Ответы, которые носят оценочный характер, конечно, лишь ориентировочно отражают реальное материальное положение родителей студентов. Почти половина опрошенных зачислили своих родителей в группу среднеобеспеченных – «мы можем без труда приобретать товары длительного пользования, но для нас затруднительно делать дорогие покупки – квартиру, автомобиль, дачу и т.д.». Доля тех, кто определил родительскую семью как низкообеспеченную – «денег хватает на продукты и одежду, но покупка вещей длительного пользования является проблемой», составила около 44%. Полные группы семей по материальному положению составили по 3.8%.

Цели обучения. Для понимания мотивов отличной учебы важно было определить цели, которые ставят перед собой студенты.

На первом месте здесь оказалась целевая установка на то, чтобы стать квалифицированным специалистом с последующим успешным трудоустройством и благополучной деловой карьерой (так ответили в среднем два опрошенных студента из пяти). На втором и третьем местах – позиции «иметь возможность лучше обеспечить будущую семью» и «повышение уровня знаний, кругозора, культуры» (соответственно 18.4% и 17.5%). Заслуживает внимания то, что 9.2% респондентов указали на необходимость принести пользу обществу, сделать великие научные открытия.

Успешная адаптация студентов к реалиям поствузовской жизни, их востребованность на современном рынке труда во многом обусловлена условиями и качеством образовательного процесса. В этой связи несомненный интерес представляет мнение студентов-отличников об основных составляющих данного процесса в Академии. Давая оценку факторам качества обучения, опрошенные студенты практически по всем предложенным позициям поставили достаточно высокие положительные оценки.

Наибольший балл по 10-балльной шкале респонденты дали качеству профессорско-преподавательского состава (8.36 баллов). Достаточно высокий оценочный рейтинг занимают:

качество учебного процесса, содержание учебных программ, уровень доступности к современным информационным технологиям (~7.4 баллов). Вместе с тем, скорее на «удовлетворительно» студентами была оценена «степень интеграции с практикой, будущим работодателем» (5.2 балла).

Каждого третьего из опрошенных студентов в учебном процессе больше всего привлекает получение фундаментальных знаний по специальности (причем на 5 – 6 курсах число таких студентов достигает 40%). Еще 21% респондентов – получение практических навыков работы по выбранной специальности.

Анализ ответов об уровне желаемого образования показывает явную нацеленность студентов-отличников на обучение в аспирантуре (особенно юношей, что в какой-то степени определяется армией) и/или получение диплома магистра (в сумме 80%).

Ответы студентов о целях обучения показывают, что у молодых людей достаточно развиты достижительные мотивации. Они исходно не боятся ставить задачи, которые требуют приложения усилий с их стороны.

Внеучебное время. Ключевым здесь выступает вопрос о структуре досуговых предпочтений студентов-отличников, т.е. о том, где и как они расходуют свое свободное время.

Опрос показал, что каждый пятый респондент предпочитает проводить свое свободное время за чтением (книг, журналов, газет). Каждый восьмой опрошенный студент (12.6%) в свое свободное время занимается научно-исследовательской работой. Несколько меньше (12%) опрошенных занимаются спортом, 10.3% – предпочитает отдыхать на природе, 7.8% свое свободное время проводят в Интернете. 4% респондентов ответили, что свободного времени у них практически нет.

Структура общеинститутских мероприятий, в которых студенты принимали участие в прошлом и текущем учебном году, фиксирует, прежде всего, научную активность студентов-отличников. По числу упоминаний на первом месте оказываются студенческие научные конференции. В них принимал участие практически каждый четвертый респондент. Каждый пятый из опрошенных отметил, что принимал участие в научно-практических конференциях (18.8%), каждый десятый – в предметных олимпиадах (10.5%). Обращает на себя внимание тот факт, что довольно значительная часть студентов-отличников в прошлом и текущем учебном году ни в каких общих мероприятиях Академии участия не принимала (33.8%).

Ценности и жизненные принципы. Проводимые в нашей стране, хотя в последние время весьма редко, массовые социологические исследования молодежи фиксируют ее «моральный релятивизм» и даже цинизм, рав-

нодушие к каким бы то ни было идеалам [1-3].

Однако наше исследование не подтверждает эти выводы. В новых социокультурных условиях, несмотря на засилье низкопробных образцов «массовой культуры» в СМИ и, прежде всего, на телевидении, не произошло отторжения студенческой молодежи, по крайней мере, в лице ее лучших представителей, от социально значимых ценностей и жизненных принципов.

Было установлено, что круг ценностей респондентов чрезвычайно широк и многообразен: это материальные, социальные, духовные, морально-нравственные, политические и др. ценности. Направленность на те или иные ценности характеризует ценностные ориентации личности.

Лидирующие позиции в полученной структуре ценностных ориентаций респондентов занимают ориентации на интересную работу, семейный и здоровый образ жизни, а именно: «работа по душе», «здоровье», «счастливый брак» (1-3 места в ранжировании). Среди важных ценностей, определяющих успех в жизни, студенты назвали также «материальное благополучие» и «успешную карьеру». Высока значимость, с точки зрения студентов-отличников, и таких ценностей, как «дружба, общение с друзьями», «духовное совершенствование».

Довольно частые рассуждения о политике и повышенной религиозности нынешнего поколения молодежи данными проведенного исследования не подтверждаются. Доля студентов, интересующаяся политикой и религией невелика, особенно, сравнительно с периодом 10-15-летней давности. В распределении ответов на вопрос «Насколько важны для вас следующие сферы жизни?» политика и религия заняли последние – девятое и десятое места соответственно. Вряд ли стоит этому удивляться. Все-таки объективно следует признать, что в молодом возрасте есть вещи, достойные жизненного внимания (образование, досуговые увлечения, общение с друзьями, спорт, стремление встретить любимого человека, создание семьи и т. п.).

Что касается жизненных принципов, то весьма значимая часть респондентов – каждый третий – полагает, что «самостоятельность и уверенность в своих силах» являются тем, к чему им необходимо стремиться. Еще для 28% респондентов весьма значимыми принципами, которыми надо руководствоваться в жизни, являются «совесть» и «честь». На «предприимчивость, расчетливость, деловую хватку», а также «дисциплинированность и порядок» – указал каждый десятый студент.

В отношении успеха в жизни, то здесь на

первом месте среди полученных ответов позиция «крепкая семья и благополучные дети» (16.9% респондентов), далее идут «любимая работа» (10.9%), «общение, друзья» (8.5%), «успехи и достижения в профессиональной деятельности» (7.7%), «материальный достаток» (7.1%), «возможность свободного жизненного выбора» (2.8%).

Анализ ценностных ориентаций и жизненных устремлений студентов позволяет говорить, что для большинства из них безусловными остаются ценности семьи и интересной работы в той или иной вариации. Избираемые студентами тип устремлений и характер жизненных принципов, с одной стороны, формируются в определенных условиях социальной среды, а с другой стороны – влияют на их поведенческие практики в настоящем и будущем.

Перспективы на рынке труда. Из всех опрошенных каждый второй смотрит на свои перспективы на рынке труда с оптимизмом. Этот ответ девушки выбирали чаще юношей, студенты пятого курса (на котором как раз больше всего отличников) чаще студентов младших курсов.

Приоритет готовности работать там, где можно больше зарабатывать, независимо от специальности, отдает каждый шестой опрошенный студент-отличник (16.3%), причем большинство из них – девушки.

Каждый десятый (10.6%) опрошенный студент хотел бы работать за границей (такой ответ юноши выбирали в 1.5 раза чаще девушек).

Лишь 6.7% (один из шестнадцати) респондентов испытывают неуверенность и оценивают свои шансы на рынке труда не очень высоко. Таким образом, еще находясь в стенах вуза, студенты прогнозируют возможные проблемы с трудоустройством. Очевидно, что это должно волновать не только студентов, но и соответствующие подразделения вуза.

Как показало проведенное исследование, студент, выбравший ту или иную специальность в МИТХТ, прежде всего, рассчитывает приобрести профессиональные знания, умения и навыки для конкретной интересной работы с целью достижения материального, душевного и семейного благополучия. Молодые люди в целом активно стремятся к различным жизненным достижениям. При этом они не просто гипотетически говорят о том, что хотели бы получить те или иные блага, но и утверждают, что в силах этого достичь. Подобная установка достаточно четко просматривается как в полученных социологических данных, так и в том отношении к учебе, которое демонстрируют студенты-отличники МИТХТ им. М.В. Ломоносова.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Молодежь новой России: образ жизни и ценностные приоритеты. Аналитический доклад / Институт социологии РАН. – М., 2007 // http://www.isras.ru/analytical_report_Youth.html
2. Павловский В.В. Ювентология: проект интегративной науки о молодежи. – М.: изд-во Академический проект, 2001. С. 148.
3. Ювентология и ювентальная политика в XXI веке / Под ред. Е.Г. Слущкого. – СПб.: ИПРЭРАП, 2004. С. 31-40.

ОСОБЕННОСТИ ПРОФЕССИОНАЛЬНОЙ МОБИЛЬНОСТИ ВЫПУСКНИКОВ ВУЗА НА РЫНКЕ ТРУДА В УСЛОВИЯХ ИННОВАЦИОННОГО ОБРАЗОВАНИЯ

С.Ю. Иванов, доцент, *Д.В. Иванова, доцент, С.Н. Антонюк, начальник отдела
практики и содействия трудоустройству, Н.И. Прокопов, первый проректор
кафедра Истории, социологии и права МИТХТ им. М.В. Ломоносова
*кафедра социологии и гуманитарной культуры МИФИ
e-mail: av5401@akado.ru, antonyuk2006@yandex.ru

Статья посвящена рассмотрению особенностей формирования творчески развитой личности студента, а также разработки вопросов по формированию инновационных принципов подготовки современных специалистов. В основу статьи легли результаты социологического опроса, проведенного с участием авторов в 2008-2010 гг. в рамках проекта «Разработка новых образовательных программ и содержания профессиональной подготовки элитных кадров в области нанотехнологий и наносистем на основе компетентностного подхода и интеграционных процессов». Особое значение придается ключевым направлениям профессиональной ориентации студентов вуза, профессиональному становлению, адекватному требованиям современной экономики, пониманию потребностей рынка труда, а также приобретению универсальных знаний и практических навыков, необходимых для успешной работы и востребованности на рынке труда.

The article is dedicated to consideration of particularities of shaping a creatively developed personality of a student, as well as to shaping new principles of preparation of a modern specialist. The article is based on results of interviews carried out in May–July 2008–2010 in the context of the project «Developing new educational programs and vocational training of personnel in the field of nanotechnology and nanosystems on the basis of competency approach and integration processes». Special attention is paid to the key directions of professional orientation of high school students, professional formation conforming to the requirements of the modern economy, understanding of needs of the labour market, as well as acquisition of universal knowledge and practical skills required in order to successfully work and to be needed in the labour market.

Ключевые слова: профессиональное образование, профессиональная подготовка, научно-методическое обеспечение, компетенция, компетентностный подход, интеграция, интеграционные процессы

Key words: vocational training, training, scientifically-methodical provision, competency, professional approach, integration, integration processes.

Формирование системы качества профессиональной подготовки специалиста в условиях вуза во многом зависит от степени развития образовательной системы, ее сущности, внутренней организации и механизмов регулирования процессов познания и преобразования результатов образовательной деятельности. Эта деятельность определяется возможностями по созданию условий удовлетворения перспективных потребностей рынка в специалистах соответствующей квалификации. Вместе с тем, на современном этапе развития рыночных отношений студенческая молодежь входит в группу наиболее уязвимых слоев общества, проблемы которых требуют повышенного внимания. Для успешного поиска работы молодым людям необходимо обладать такими качествами как: личная мобильность, высокая профессиональная компетентность, упорство и настойчивость, способность выдержать конкуренцию, обладание необходимыми творческими навыками. Нехватка профессионального опыта, знаний реалий рыночных отношений нередко становятся определяющими критериями при отборе кандидатов [1-3].

В основе данной статьи лежит допущение о том, что система качества профессиональной подготовки специалиста в условиях современного вуза должна строиться как комплексная система управления знаниями. Функционирование

такой системы предопределяется, с одной стороны ресурсными возможностями вуза, с другой согласованными действиями его администрации и профессорско-преподавательского состава по построению личностно-деятельностной модели специалиста, отвечающего современным потребностям общества.

Данный подход обуславливается тем, что образовательная структура в своей деятельности ориентируется на подготовку специалистов по определенным сегментам рынка труда. Именно в рыночной среде находят отражение перспективные теории, концепции и подходы, предопределяющие развитие производства и науки. Ее сущностные характеристики проявляются в системе факторов, определяющих перспективы развития различных сфер жизнедеятельности человека и, как следствие, влияют на содержание и структуру компетенций специалиста соответствующего профиля подготовки.

В этой связи интерес представляет социологическое исследование, проведенное научным коллективом МИТХТ в 2008-2010 гг. В стратифицированную выборку были включены следующие субъекты рынка труда молодых специалистов: представители работодателей профильных предприятий, учреждений, научных институтов и организаций, а также выпускники вуза, представляющие различные факультеты и спе-

циальности. Всего было опрошено более 600 респондентов. В качестве метода исследования использовался анкетный опрос. Обработка полученных данных производилась с помощью статистического пакета SPSS 12. Ошибка выборки $\pm 1\%$.

В новых экономических условиях дефицита квалифицированных кадров работодатели делают ставку на привлечение молодых кадров, в том числе молодых специалистов (выпускников вузов). Заметим, что сегодня молодежь в возрасте 16-29 лет составляет более 24% трудоспособного населения страны. На фоне абсолютного снижения численности трудовых ресурсов в РФ ее доля будет увеличиваться. Однако реалии современного производства находятся в противоречии со знаниями и намерениями молодых людей, получаемыми в образовательном процессе. В силу известных причин социальная группа «молодежь с высшим образованием» нередко является «проблемной» для рынка труда. Объективно существует диспропорция между качественно-количественной подготовкой специалистов и потребностью в них экономики. Можно выделить целый ряд причин, определяющих низкую конкурентоспособность молодежи на рынке труда, среди них: низкая мотивация к поиску работы, отсутствие необходимого опыта работы, недостаточная профессиональная подготовка, завышенная само-

оценка к условиям труда и размеру заработной платы, неуверенность в своих силах и др. Каковы же основные пути решения данной проблемы?

В последние годы на федеральном и местном уровнях сделан ряд значительных шагов по качественной подготовке специалистов с высшим образованием. В ряде вузов разработана, в том числе и в МИТХТ, апробирована методика аудита качества образовательного процесса, профессионального ориентирования студентов в рамках выбранной специальности. Предпринимаются кардинальные шаги по устранению линейности в обучении, безальтернативности учебных планов, чрезмерного дробления учебных программ и их жесткой привязки к конкретным выпускающим кафедрам, неразвитости исследовательской составляющей. Очевидно, что удачно выбранная профессия и качественная подготовка специалистов существенно повышает конкурентоспособность молодых специалистов их востребованность на рынке труда [4].

Интерес для нас представляет структура качеств по степени влияния на эффективность деятельности специалиста. В ходе опроса респондентов просили ответить на вопрос: «Как Вы считаете, оказывают ли влияние перечисленные ниже позиции на эффективность деятельности специалиста?». Вот как распределились ответы респондентов (табл. 1).

Таблица 1. Структура профессиональных качеств молодого специалиста.

№	Оценочные позиции	Балл
1.	Профессиональная общетеоретическая подготовка	7.97
2.	Практические знания, умения	7.09
3.	Владение иностранным языком	6.18
4.	Навыки работы на компьютере, знание необходимых программ	8.85
5.	Способность работать в коллективе, команде	7.62
6.	Способность эффективно представлять себя и результаты своего труда	6.56
7.	Нацеленность на карьерный рост и профессиональное развитие	6.86
8.	Навыки управления персоналом	6.43
9.	Навыки делопроизводства	5.53
10.	Готовность и способность к дальнейшему обучению	7.82
11.	Способность воспринимать и анализировать новую информацию, развивать новые идеи	8.18
12.	Эрудированность, общая культура	6.86
13.	Осведомленность в смежных областях полученной специальности	6.36
14.	Способность к адаптации	6.89
15.	Организационные способности	5.75
16.	Навыки общения	6.68
17.	Коммуникационные навыки, коммуникабельность	6.68
18.	Способность системно мыслить	6.82
19.	Анализ информации	6.86
20.	Навыки управления проектами	5.07
21.	Управление качеством	5.25
22.	Политическая компетенция	5.54
23.	Следования социальным стандартам и этике	6.25

Полученный профиль подтверждает выдвинутое нами в начале исследования допущение о том, что работодатели ожидают от вуза фор-

мирование модели творчески развитой личности специалиста (рис 1).



Рис. 1. Базовые составляющие модели студента.

Многие респонденты осознают, что для ее формирования необходимы как общетеоретические, так и специализированные знания. Заметим, что в полученном профиле представленные профессиональные и социально-личностные качества и свойства получили достаточно высокий средний балл (6.7 по десятибалльной шкале). Однако по набору управленческих качеств мнения респондентов разделились. Примерно половина респондентов склоняются к тому, что навыки управления персоналом в меньшей степени влияют на эффективность деятельности специалиста. Заметим, что каждый третий респондент указывает на меньшее влияние и таких качеств как управление проектами, а также управление качеством. В оценках работодателей явно прослеживается приоритет к предоставлению выпускникам работы, прежде всего, в качестве специалиста (исполнителя). Очевидно, что выпускник должен демонстрировать базовые знания в области профильных, информационных и социальных наук и применения их методов в различных видах профессиональной и социальной деятельности. Приоритет при этом отдается системно-деятельностным компетенциям, а также компетенциям социального взаимодействия.

В целом, можно выделить сразу несколько групп требований к деятельности, по которым должна вестись подготовка бакалавров и магистров: универсальные и профессиональные. В рамках первой группы осуществляется формирование общего социально-личностного и общекультурного характера. В рамках второй группы определяются направления специальной подготовки:

- научно-исследовательская деятельность;
- проектно-конструкторская деятельность;
- организационно-управленческая деятельность;
- производственно-технологическая деятельность;
- педагогическая деятельность.

Ясно, что для каждого из представленных направлений формируется свой профиль компетенций специалиста. конкретные виды про-

фессиональной деятельности, к которым в основном готовится выпускник, должны определять содержание его образовательной программы, разрабатываемой высшим учебным заведением совместно с заинтересованными работодателями. В качестве ориентира уровня подготовки должна стать разрабатываемая структура компетенций, которую следует формировать по следующим видам: социально-личностные и общекультурные, общенаучные, инструментальные, профессиональные.

В то же время, как показал опрос, формируемый профиль компетенции будет отличаться для магистров и для бакалавров. Однако уже сейчас можно сформировать общие направления подготовки специалистов МИТХТ. Основное значение принадлежит формированию у студентов современного инновационного мышления, способности применять полученные знания для анализа многообразных процессов – в том числе, в различных сферах деятельности. Помочь реализовать намеченное позволяет содержательное наполнение и гибкая специализация магистерских и бакалаврских программ, внедрение системы индивидуальных планов с широким дифференцированным выбором учебных дисциплин. Развитие исследовательской и междисциплинарных составляющих в учебных программах позволит разработать дополнительные и смежные профили и привлечь выпускников, получивших дипломы по разным направлениям обучения. Особое значение следует уделить переходу к системе более гибких специализаций на основе выбора элективных курсов, внутри и межкафедрыского администрирования [4].

Очевидно, что уровень готовности студентов и выпускников вуза к профессиональной деятельности во многом задает само учебное заведение, то, как в нем построена работа по профессиональному ориентированию и карьерному консультированию. В связи с этим представляется принципиально важным диагностика профессиональных предпочтений студентов.

В ходе опроса респондентам из числа выпускников был задан вопрос: «Кем Вы предполагаете работать?» Вот как распределились ответы (табл. 2).

Анализ данных показывает, что выпускники отдают предпочтение работе в качестве специалиста (30.6%). Далее приоритеты расположены в порядке убывания: научные работники (22.4%), руководители (20.4%). Выпускники не хотят связывать свою деятельность с рабочими специальностями и служащими. 25% затруднились с ответом на вопрос.

Основную сторону на рынке труда представляют поставщики рабочих мест – учреждения, организации и предприятия. Опрос выявил, что работодатели не воспринимают дип-

лом бакалавра как документ о полноценном высшем образовании, приравнивая порой к дипломам, выдаваемым среднепрофессиональным учреждением. Как мы считаем, выделение блока «элитарного» образования – магистратуры, в дальнейшем будет усиливать социальную поляризацию в обществе. Поэтому, причины, побуждающие молодых людей сделать выбор в пользу удлинения сроков получения образования, – трудность в нахождении подходящего места работы, осознание того, что приобретение большего объема знаний, навыков повышает шансы на удачное трудоустройство.

Таблица 2. Распределение ответов на вопрос: «Кем Вы предполагаете работать?».

Оценочные позиции	Всего, %
рабочим	-
служащим	-
специалистом	30.6
руководителем	20.4
научным работником	22.4
предпринимателем	-
другое	2.0
затрудняюсь ответить	24.5
итого	100

Таблица 3. Распределение ответов на вопрос: «При устройстве на работу Вы отдаете предпочтение выпускникам вуза с дипломами:»

Оценочные позиции	Всего, %
бакалавра	1,9
специалиста	49,1
магистра	49,1
итого	100

Очевидно, что востребованность выпускников, получающих квалификацию бакалавр или специалист/магистр, неоднозначна. Несомненный приоритет работодатели отдают в равной степени, как специалистам, так и магистрам. Примечательно и то, что полученный

содержательный состав компетенций изменяется в зависимости от квалификационных характеристик подготовки – бакалавр, специалист/магистр. Профиль магистров отличается добавочными компетенциями, такими как: способность системно мыслить, знание научных методов, анализ информации, умение обучать. Иными словами, уровень подготовки бакалавров нацеливается на уровень общетеоретической подготовки, а также включает некоторые аспекты, сформированные знанием передовых позиций в области обучения. Уровень же подготовки магистров ориентируется на возможности для оригинальности в развитии или применении идей в контексте исследований. Причем особую роль для них играет применение знаний в решении задач в новой или незнакомой среде, способность систематизировать знания и справляться со сложностями, выносить суждения на основе неполных данных.

Интересно отметить, что выпускники – магистры в дальнейшем занимаются научно-исследовательской, технологической деятельностью. Значительно меньше эти виды деятельности встречаются среди выпускников – бакалавров. Как правило, среди этой группы наиболее востребованной оказывается деятельность, связанная с техническим обеспечением (85.7%). Административная деятельность встречается в равной пропорции как среди специалистов, так и среди бакалавров. Можно предположить, что по данной деятельности наиболее актуальными являются компетенции социального взаимодействия, компетенции самоорганизации и управленческие компетенции.

Заслуживают особого внимания и такие качества выпускников, которые, по мнению работодателей, считаются неприемлемыми. В ходе проведенного опроса была получена следующая структура ответов (табл. 3).

Таблица 4. Распределение ответов на вопрос: «какие из перечисленных ниже качеств вы считаете неприемлемыми для специалиста с высшим профессиональным образованием?»

Оценочные позиции	Всего, %
слабая ориентация на трудоустройство	22.0
низкая мотивация к труду	13.3
сильно завышенная самооценка, высокие амбиции	13.3
невысокий уровень теоретической подготовки	10.0
низкий уровень современных юридических знаний	10.0
слабая практическая подготовка (оторванность знаний от практики)	10.0
неспособность к самокритике	9.3
несоблюдение этики корпоративной культуры	5.3
низкий уровень знания иностранного языка	5.3
социально-психологическая неподготовленность к реалиям производства	4.7
недостаточные системные знания	4.0
другое	2.4
итого	100

Первое место в полученной структуре занимает позиция «слабая ориентация на трудоустройство» (22%). На втором месте оказы-

вается «низкая мотивация к труду» (13.3%). Каждый десятый работодатель указывает на невысокий теоретический уровень подготовки,

либо на низкий уровень современных юридических знаний. В меньшей степени респонденты обращают внимание на низкий уровень современных экономических знаний, а также на представления о нормах социального поведения.

Студент, выбравший ту или иную специальность, рассчитывает в рамках высшей школы приобрести профессиональные знания и навыки для конкретной работы. Отсюда нередко возникает неудовлетворенность учебным процессом, в который, по его мнению, включено много ненужных дисциплин. Дисбаланс между ожиданиями студентов и реальным учебным процессом снижает не только их возможность учитывать конъюнктуру рынка труда, но и активность, и ответственность за свой выбор. Невозможность изменить макросоставляющие отношений в сфере образования, конечно, огорчает. Однако надежда, что совмещение и взаимодополнение учебной и трудовой деятельности может стимулировать рост самосознания и саморегуляции молодежи остается достаточно высокой. На наш взгляд, прививать студентам творческие навыки и навыки социально-профессиональной адаптации и самостоятельного поиска работы целесообразно еще в вузе.

В целом опрос показал, что выбор предстоящей профессии в значительной степени определяется ее предполагаемой «доходностью» и тем, насколько быстро она позволяет достичь материального благополучия. В оценках выпускников наблюдается достаточно высокая доля тех, кто выбирает бизнес-карьеру (41.4%). Стоит отметить и форму собственности предприятия, на котором работают сегодняшние выпускники. Значительный удельный вес составляет частная и акционерная форма собственности. На данных предприятиях работает около 63% выпускников.

Формируемый у студентов профиль компетенций определяется целым рядом требований, которые предъявляются современным рынком труда. Среди этих требований отдельно выделяются следующие: универсальные (определяемые социально-личностными, общекультурными, общенаучными, инструментальными компетенциями), профессиональными (производственно-

технологическими, организационно-управленческими, научно-исследовательскими, проектными и другими видами деятельности).

Успешное трудоустройство и дальнейший карьерный рост выпускников в значительной степени зависит от уровня их подготовки. В качестве ориентира уровня подготовки должны стать разрабатываемая структура компетенций по направлениям подготовки магистр и бакалавр. Опрос показывает, что компетенции следует формировать в четырех блоках: социально-личностные и общекультурные, общенаучные, инструментальные, профессиональные. Бакалавры и магистры по различным направлениям подготовки могут быть подготовлены к одному или нескольким видам профессиональной деятельности, среди которых научно-исследовательская, проектно-конструкторская, организационно-управленческая, производственно-технологическая. Магистры могут быть подготовлены еще и к педагогической деятельности.

Обеспечение качества подготовки специалиста в условиях инновационного образования требует осуществления направленности деятельности вуза на системную интеграцию науки, культуры, производства и образования в целях достижения соответствия содержания, методов, форм организации, средств обучения тем изменениям, которые происходят в различных сферах жизнедеятельности.

Обеспечение качества подготовки магистров и бакалавров с позиции комплексного подхода позволяет синтезировать общекультурные, личностно-деятельностные, социально-психологические, технологические, научно-исследовательские знания с общенаучными и методологическими положениями в рамках системы подготовки в условиях современного вуза. Используемые при этом инновации в рамках формирования качества подготовки специалистов позволят выявить роль системных технологий на основе расширения элементов самоорганизации деятельности субъектов образовательного процесса, обеспечить сбалансированность спроса и предложения на рынке образовательных услуг.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Актуальные проблемы образования / Под ред. Д.Л. Константиновского, Г.А. Чередниченко. – М.: изд-во Реглант, 2003. 192 с.
2. Лисовский В. Духовный мир и ценностные ориентации молодежи России. – СПб.: изд-во СПб ГУ профсоюзов, 2000. 512 с.
3. Молодежь России в начале XXI века / Под ред. В.М. Филиппова. – М.: изд-во РУДН, 2007. С. 181–214.
4. Новые принципы построения магистерских программ. – М.: Высшая школа экономики, 2008. С. 11–19.
5. Социология молодежи: энциклопедический словарь / Отв. ред. Ю.А. Зубок, В.И. Чупров. – М.: изд-во Academia, 2008. 387 с.
6. Социология молодежи / Под ред. В.Н. Кузнецова. – М.: изд-во ГАРДАРИКИ, 2007. 335 с.
7. Рубцова О.А. Центры развития карьеры как факторы повышения эффективности профориентационной работы вуза // Труд и социальные отношения. 2008. № 7. С. 135–140.

НЕКОТОРЫЕ ЛЕКСИКО-ГРАММАТИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКОЙ ПРОЗЫ НА ПРИМЕРЕ ТЕКСТОВ ПО ХИМИИ

Л.А. Иванова, заведующий кафедрой

кафедра Иностранных языков МИТХТ им М.В. Ломоносова

e-mail: foreignlang@mitht

Данная статья посвящена рассмотрению некоторых лексико-грамматических особенностей научно-технической прозы на примере текстов по химии и химической технологии. Отмечено широкое распространение пассивных конструкций, структур типа «существительное+ существительное», а также употребление причастия прошедшего времени в атрибутивных группах.

The article deals with some lexical and grammar features of chemical science prose. The wide use of «noun + noun» structures, passive constructions and participle II in attribute groups has been observed.

Ключевые слова: пассивные конструкции, структуры типа «существительное+ существительное», причастия прошедшего времени в атрибутивных группах

Key words: passive constructions, «noun + noun» structures, participle II in attribute groups.

Научно-технические материалы на английском языке обнаруживают целый ряд стилистических, лексических и грамматических особенностей.

В данной статье рассматриваются некоторые лексико-грамматические особенности в научно-технической прозе на примере текстов по химии и химической технологии.

Для подобных материалов характерно широкое употребление существительного с несколькими левосторонними определениями, особенно конструкции типа «существительное+существительное».

Приведем несколько примеров:

Factors that have been associated with a favourable outcome following IFN- α treatment include high pre-treatment ALT and low serum HBV-DNA levels, parameters that indicate that the patient is already in the immune clearance phase. In contrast, factors that have been associated with poor response include male sex, length of chronic state, Asian origin, precore mutations, homosexuality and HIV co-infection. HBV genotype in relation to IFN- α response rates has not been investigated in any of the clinical trials so far. In a recent retrospective study from Taiwan, however, it was established that patients with genotype B were more likely to respond to IFN treatment than those with genotype C (41% versus 15%). The latter patients had higher ALT levels and a higher frequency of core promoter mutations.

Факторы, которые были ассоциированы с благоприятным результатом после IFN- α лечения, включая высокий предлечebный ALT и низкий сывороточный HBV-ДНК уровни, параметры, которые указывают что пациенты уже в фазе иммунного клиренса. С другой стороны, факторы, которые были ассоциированы со слабым откликом, включают мужской пол, длительность хронического состояния, азиатское происхождение, доядерные мутации, гомосексуальность и ВИЧ соинфекцию. HBV генотип относительно скорости IFN- α ответа до сих пор не был исследован ни в одном клиническом испытании. В недавнем ретроспективном исследовании, сделанном на Тайване, однако, было установлено что пациенты с генотипом В были более

подходящими для отклика при IFN лечении чем пациенты с генотипом С (41% против 15%). Последние пациенты (с генотипом С) имели более высокие уровни ALT и более высокую частоту мутаций промотора в ядре.

Interfacial tension is a very important material parameter in two-phase polymer blends. It determines the morphology development during processing, which is crucial for the end-use properties of the material. Although different techniques for interfacial tension measurement give comparable results for immiscible polymers, the determination of the interfacial tension in lower critical solution temperature blends is not straightforward. This is illustrated for poly (α -methyl styrene acrylonitrile)/ poly-(methyl meth-acrylate) (PaMSAN/PMMA), a slightly incompatible polymer pair. Interfacial tension has been measured with three different techniques: small-amplitude oscillatory shear, recovery after elongation, and elongation of a multilayer sample.

Межфазное натяжение – очень важный параметр материала для двухфазных смесей полимеров. Оно определяет морфологию в процессе переработки, что является ключевым для конечных свойств материала. Хотя различные методики для измерения межфазного натяжения дают сравнимые результаты для несмешивающихся полимеров, определение межфазного натяжения в смесях с низкой критической температурой растворения не является прямым. Это проиллюстрировано для поли- α -метилстиролакрилнитрила/полиметилметакрилата, частично несовместимой полимерной пары. Межфазное натяжение было измерено по трем различным методикам: сдвиг при низкоамплитудных колебаниях, восстановление после удлинения и удлинение многослойного образца.

Under these conditions, the spinning drop method also leads to experimental times that are unacceptable. ...techniques that still apply to highly viscous systems are the imbedded fiber retraction method (IFRM), the deformed droplet method (DDRM), and a technique based on oscillatory rheological measurements (RM).

При этих условиях метод вращающейся капли также приводит к экспериментальным временам, которые не приемлемы. ...методики, кото-

рые все еще применяются для высоковязких систем, — это метод сокращения уложенных волокон, метод деформированной капли, и методика, основанная на измерениях реологических колебаний.

After the test, the sample was quenched for determination of the diameter of the dispersed droplet phase by transmission electron microscopy (TEM).

The TEM micrographs do not give the droplet size directly; the observed diameter has to be corrected for the fact that in the slice of a sample used for TEM, not all droplets are cut through their center. If the thickness of this sample slice is much smaller than the droplet size, one can relate the true droplet size distribution function to the observed apparent size distribution function. For a monodisperse morphology, this procedure leads to a simple conversion factor between the real droplet size (a) and the observed average droplet size [number-average droplet size or volume-average droplet size]. In this study, where all samples have a polydisperse morphology, these conversion factors have been used anyhow to get at least an estimate of the real (average) droplet size. The droplet sizes mentioned in the text are already corrected.

После теста образец был охлажден для определения диаметра фазы диспергированных частиц трансмиссионной электронной микроскопией.

Микрограммы ТЭМ не дают прямых размеров капель; наблюдаемый диаметр должен быть скорректирован, исходя из того факта, что на срезе образца, используемого для ТЭМ, не все капли разрезаны посередине. Если толщина этого среза образца гораздо меньше, чем размер капли, истинную функцию распределения капель по размерам можно отнести к наблюдаемой видимой функции распределения по размерам. Для монодисперсной морфологии эта процедура приводит к простому конверсионному фактору между реальным размером капли и наблюдаемым средним размером капли (среднечисленный размер капли или среднеобъемный). В этой работе, где все образцы имеют полидисперсную морфологию, эти конверсионные факторы, так или иначе были использованы, чтобы получить хотя бы оценку настоящего (среднего) размера капли. Размеры капель, упомянутые в тексте, уже скорректированы.

Как видно из вышеприведенных примеров препозитивный компонент может включать наряду с существительным причастие, прилагательное, а также наречие и числительное.

В ходе анализа было выявлено, что перевод такого рода структур производится справа налево, при этом наиболее часто используемыми способами перевода являются следующие:

1. перевод с помощью использования родительного падежа;
2. перевод с помощью использования прилагательного или причастия;
3. перевод с помощью использования су-

ществительного с предложением.

Следует отметить, что в специальных текстах широко распространено употребление страдательного залога (the Passive Voice).

Примеры использования пассивных конструкций в текстах по химии и химической технологии приведены ниже:

Robustness and stability of FL control have been challenged over time by traditionalists. The nature of fuzzy logic is such that rigorous mathematical proof of complete robustness can't be shown. «While stability of FL control can't be guaranteed under all conditions, we can do so over a limited but practical input range,» adds Hall.

Работоспособность и стабильность НЛ-контроля оспаривались на протяжении времени традиционалистами. Природа нечеткой логики такова, что нельзя вывести строгое математическое доказательство полной работоспособности системы. «Хотя стабильность НЛ-контроля не может быть гарантирована при любых обстоятельствах, мы можем гарантировать ее в ограниченном, но практическом интервале входных данных», добавляет Холл.

IFN- α therapy is associated with a number of adverse effects. Among these, flu-like symptoms that can be relieved with paracetamol, fatigue, leucopenia and depression are the most frequently reported. Hair loss, anorexia, mood swings and irritability have also been reported. Finally treatment with IFN may unmask or aggravate underlying autoimmune disorders, such as thyroiditis.

IFN- α терапия связана с рядом неблагоприятных эффектов. Среди них гриппоподобные симптомы, которые могут быть ослаблены парацетамолом, усталость, лейкопения и депрессия наиболее часто упоминаемы. Также сообщалось о выпадении волос, потере аппетита, сменах настроения и раздражительности. В конечном счете, лечение IFN может обнулировать или усиливать основные аутоиммунные нарушения, такие как воспаление щитовидной железы.

A recent meta-analysis of five trials indicated that thymosin is effective in suppressing viral replication in chronic HBV infection, but this effect is delayed and becomes apparent 12 months after the end of treatment.

Cytokines other than the IFN- α and - β have also been used in the treatment of chronic HBV infection. Interleukin-12 (IL-12), which favours the differentiation of T helper cells to Th1 cells, was evaluated in a pilot study during which 46 HBeAg-positive patients were treated for 12 weeks with different doses of a recombinant human IL-12 preparation. After a further 12 weeks of follow-up, seroconversions were seen only in the higher dose groups, which amounted to a modest 16%. More studies are therefore needed to establish whether IL-12 has any role in the treatment of chronic HBV.

Недавний мета-анализ пяти исследований показал, что тимозин является эффективным

при подавлении вирусной репликации в хронических HBV инфекциях, но это действие замедлялось и становилось видимым спустя 12 месяцев после окончания лечения.

Кроме IFN- α и - β , цитокин также был использован в лечении хронического HBV заболевания. Интерлейкин-12 (IL-12), который способствовал дифференцировке Т-хелперных клеток до Th1 клеток, оценивался при пробных исследованиях, в течение которых 46 HBeAg положительных пациентов на протяжении 12 недель лечили различными дозами рекомбинантного человеческого IL-12 препарата. Спустя 12 недель после окончания лечения, сероконверсия наблюдалась лишь в группах высокой дозы, которая составляла примерно 16%. Следовательно, необходимы дальнейшие исследования для установления того, играет ли IL-12 какую-нибудь роль в лечении хронического HBV.

Nucleoside analogues are chemically synthesized drugs that are able to mimic natural nucleosides. As such, they are incorporated into newly synthesized HBV-DNA causing chain termination, and thus inhibiting viral replication.

Нуклеозидные аналоги являются химически синтезированными лекарствами, которые способны имитировать природные нуклеозиды. По существу, они встраиваются во вновь синтезирующуюся HBV-ДНК, вызывая обрыв цепи и таким образом ингибируя вирусную репликацию.

Nucleoside analogues can be produced in their natural D- or unnatural L-configuration, and these are often referred to as enantiomers.

Нуклеозидные аналоги могут быть получены в их природной D- или не природной L-конфигурации, которые часто называются энантиомерами.

Для стиля научно-технической литературы характерно повышенное использование причастия прошедшего времени (Participle II) в атрибутивных группах, например:

During the 1980's, improvements in the growth technique of mismatched SiGe epitaxial films on Si enabled several key discoveries about the band alignments in SiGe heterostructures. In 1984, People *et al.* observed a two-dimensional hole gas (2DHG) in modulation-doped ϵ -Si_{0.8}Ge_{0.2} films grown on Si substrates (type-I band offset). They did not see any evidence of confinement for electrons, and correctly concluded that $\Delta E_v \gg \Delta E_c$ for ϵ -Si_{1-x}Ge_x grown on Si.

В 1980-е годы усовершенствования в технологии роста рассогласованных эпитаксиальных пленок SiGe на Si сделали возможным некоторые ключевые открытия, касающиеся зонных ориентаций в SiGe гетероструктурах. В 1984 г. Пипл и соавторы наблюдали двумерный дырочный газ (2МДГ) в модулированно-легированных ϵ -Si_{0.8}Ge_{0.2} пленках, выращенных на Si подложках (1 тип смещения зоны). Они не увидели никаких доказательств ограничения для

электронов, и сделали правильный вывод, что $\Delta E_v \gg E_c$ для ϵ -Si_{1-x}Ge_x выращенного на Si.

Abstreiter *et al.* identified the breaking of the sixfold-degenerate conduction band into the lower energy, twofold (Δ_2 out-of-plane) valleys and higher energy, fourfold (Δ_4 in-plane) valleys based upon Shubnikov-de Haas and cyclotron resonance experiments.

Абштейтер и соавторы определили шестикратное размыкание зоны проводимости в области низших энергий, два изгиба (Δ_2 вне плоскости) в областях более высоких энергий, четыре изгиба (Δ_4 в плоскости) в областях, базирующихся на экспериментах циклотронного резонанса и Шубникова-де Хааса.

In order to avoid the formation of crystalline defects, subsequent research focused primarily on pseudomorphically stained Si_{1-x}Ge_x heterostructures with moderate Ge content (generally less than 50%) grown on Si. While the inability to adjust the in-plane lattice constant greatly limited the range of usable compositions and band offsets, as well as precluded the growth of tensile films, the dislocation densities in relaxed Si_{1-x}Ge_x buffers grown on Si were considered too high for practical applications (threading dislocation density $\geq 10^8$ cm⁻²).

Для того чтобы избежать образования кристаллических дефектов, последующие исследования, главным образом, были сосредоточены на псевдоморфных напряженных Si_{1-x}Ge_x гетероструктурах с небольшим содержанием Ge (как правило, меньше 50%), выращенных на Si. В то время невозможность приспособить внутриплоскостную константу решетки значительно ограничивало область используемых составов и смещений зон, а также препятствовало росту напряженных пленок, причем плотность дислокаций в релаксированных Si_{1-x}Ge_x буферах, выращенных на Si, считалась слишком высокой для практических применений (плотность прорастающих дислокаций $\geq 10^8$ см⁻²).

Finally, prednisolone withdrawal followed by lamivudine treatment gave virological responses in 60% of patients with ALT over five times the upper limit of normal, and only in 10% of those with no significant ALT rebound.

Наконец, удаление преднизолона, сопровождаемое лечением ламивудином, давало вирусологический ответ у 60% пациентов с ALT свыше 5 раз превышавшим предел нормального, и лишь у 10% пациентов с незначительным ALT ответом.

All methods often work in concert, adding synergy. One advanced application cited by Trimbom is optimization of fuzzy controllers, which is complicated by numerous degrees of freedom and nonlinear characteristics of the process being controlled.

Методы ИИ часто работают во взаимодействии, дополняя друг друга. Одно современное применение, приведенное Тримборном – это оптимизация нечетких контроллеров, которая усложняется множеством степеней свободы и нелинейными характеристиками контролируемого процесса.

СРЕДСТВА ИНДИВИДУАЛИЗАЦИИ РЕФЕРЕНТА В АНГЛИЙСКОМ ЯЗЫКЕ

Л.А. Иванова, заведующий кафедрой

кафедра Иностранных языков МИТХТ им. М.В. Ломоносова

e-mail: foreighlang@mitht

Данная статья посвящена описанию средств индивидуализации референта в английском языке. Проведенный анализ показал, что для осуществления индивидуализации референта, маркируемой определенным артиклем, в английском языке существует разветвленная система средств как эксплицитных, так и имплицитных.

The article describes some means of the referent individualization in the English language. The analysis has shown that there is a ramified system of explicit and implicit means of the referent individualization marked by the definite article in English.

Ключевые слова эксплицитные средства индивидуализации референта, имплицитные средства индивидуализации референта, определенный артикль.

Key words: explicit means of the referent individualization, implicit means of the referent individualization, the definite article.

В настоящей статье предпринимается попытка описать средства индивидуализации референта, маркируемой определенным артиклем.

Денотативные выражения, использующиеся для осуществления индивидуализации референта в тексте, именуются «определенными дескрипциями» и «определенными дескрипторами» [1]. Под определенным дескриптором мы понимаем сочетание определенного артикля и имени существительного. Определенная дескрипция - это сочетание определенного артикля, имени существительного и модификатора в пре- и постпозиции. В нашей работе мы анализируем определенные дескрипторы и определенные дескрипции, в состав которых входят существительные как конкретно-предметного, так и абстрактно-событийного значения, другими словами, тип нарицательного существительного для нашего исследования не является релевантным, поскольку индивидуализация референта (включая его идентификацию) есть результат определенной референции к объекту, лицу, событию, процессу, месту, опредмеченному признаку.

В ходе исследования установлено, что языковая реализация определенных дескрипций может быть представлена в виде конечного набора моделей, которые включают как единичные эксплицитные и имплицитные средства, так и комбинации эксплицитных и имплицитных средств.

Таким образом, можно сказать, что средства, направленные на индивидуализацию референта в тексте, обладают двояким характером: они могут быть как эксплицитными, так и имплицитными.

Рассмотрим каждую из этих групп в отдельности.

Эксплицитные средства индивидуализации референта

Под эксплицитными средствами индивидуализации референта понимаются те языковые средства, которые осуществляют индивидуализацию референта в пределах предложения/высказывания. К ним относятся:

$\Theta_1 - D^1 + pN$: the name of the girl

$\Theta_2 - D + Adv.$: the level above

$\Theta_3 - D + clause$: the man who kept it

$\Theta_4 - A + D$: the most expensive scent

$\Theta_5 - Q + D$: the first performance

$\Theta_6 - N_1^2 + D$: the 1970 constitution

$\Theta_7 - D + to V$: the strength to be mean

$\Theta_8 - D + V_{ing1}^3$: the...hours ministering a multitude of cocktails

$\Theta_9 - D + V_{en}$: the balance wrought by an act of vengeance

$\Theta_{10} - D + V_{ing2}^4$: the idea of your being called in

$\Theta_{11} - D + pI$: the grass behind him

$\Theta_{12} - N_2^5 + D$: Colombo, the capital

$\Theta_{13} - D + N$: the ...Marshal Von Grock

$\Theta_{14} - N_3^6 + D$: the Geneva talks

Рассмотрим отдельно каждое языковое средство индивидуализации референта.

$\Theta_1 - D^1 + pN$. Структуры с предложными сочетаниями.

«Tuan, Abas, my nephew, was in the house of his mother's brother all night.» (C.E., 91).

$\Theta_2 - D + Adv$. Определенные дескрипции, включающие сочетание дескриптора и наречия.

And as soon as his bare feet touched the clods of earth he uttered a strange loud cry, such as I should not have thought the human voice could have produced, and disappeared among the trees below. (E.S.S., 233).

$\Theta_3 - D + clause$. Определенные дескрипции, заключающие сочетание дескриптора и придаточного предложения.

The night before he sailed he dined for the last time at his club. (C.E., 53).

$\Theta_4 - A + D$. Данные структуры включают дескриптор с прилагательным в препозиции.

'Well, it was the most extraordinary thing!' точного предложения. (E.S., 115).

$\Theta_5 - Q + D$. Структуры с порядковым числительным в препозиции.

The first postcard came from Forfar. (E.S., 181).

¹D = t + N, где D – дескриптор, t – определенный артикль, N – существительное, актуализируемое определенным артиклем

²N₁ – существительное при количественном числительном в подобных структурах обычно опускается

³V_{ing1} – причастие I

⁴V_{ing2} – герундий

⁵N₂ – данные структуры представляют собой сочетание имени собственного и дескриптора в качестве приложения к нему

⁶N₃ – данные структуры представляют собой сочетание имени собственного и дескриптора, не являющегося к нему приложением.

Θ_6 – $N_1 + D$. Данное средство включает структуры, содержащие существительное с количественным числительным и дескриптор; при этом существительное при количественном числительном обычно опускается.

A committee on defence, in the ruling party has said it would propose to the party's executive that the ceiling, which has been government policy since 1976, be abolished in time for drafting the 1985 budget. (T.G., 6).

Θ_7 – $D + toV$. Определенные дескрипции, заключающие в себе сочетания дескриптора и инфинитива (инфинитивного оборота).

She had not the nerve to have a hot bath, for the desire to get back on to the boat deck was extreme. (E.S., 162).

Θ_8 – $D + V_{ing1}$. Структуры, содержащие дескриптор с причастием I в постпозиции.

Falling softly into the dead air and catching itself now and then on the dead twigs of the plum-tree growing on the wall of the workshop, by the window, the snow seemed to be the only living thing in the world. (E.S.S., 371).

Θ_9 – $D + V_{en}$. Определенные дескрипции с дескриптором и причастием II (одним или с зависимыми словами).

If the pale blue eyes of the Lieutenant could have seen anything of the sort, or if they could have opened any wider even if they had, they might as well have opened wide enough at the transformation made by the gesture. (E.S.S., 133).

Θ_{10} – $D + V_{ing2}$. Определенные дескрипции, включающие дескриптор и герундий (герундиальный оборот).

'Yes, but Iris hated the thought of its falling into the hands of Frank's successor.' (E.S., 217).

Θ_{11} – $D + pI$. Структуры, включающие сочетание дескриптора, предлога и местоимения.

Diana leaned forward, as sleek, polished and finely-wrought as the birds which had been carved, perched among irises, in the transom above her. (E.S., 221).

Θ_{12} – $N_2 + D$. Данные структуры представляют собой сочетание имени собственного и дескриптора в качестве приложения к нему.

«Marshal,» he said, saluting with a strange stiffness, «I have seen Petrowski the Pole!» (E.S.S., 141).

Θ_{13} – $D + N$. Данное средство являет собой сочетание дескриптора и существительного (субстантивного сочетания) в качестве приложения к нему.

It happened that, one evening, as he stood listening to her sing the song, «Now doth my heart, imprisoned, burst its bonds for thee,» something seemed to melt in his breast. (C.E., 165-166).

Θ_{14} – $N_3 + D$. Это средство представляет собой сочетание имени собственного и дескриптора, не являющегося к нему приложением.

«The Boer War started it, and 1914 put the lid on.» (C.E., 63).

Выявленные в ходе исследования языковые структуры можно, по-видимому, обозначить как

«базовые» языковые средства, которые способны сочетаться и образовывать комбинации эксплицитных средств индивидуализации референта, например:

$\Theta_4 + \Theta_3$ – the lowest level where the trains run

$\Theta_1 + \Theta_8$ – the ... woman in the ... swim-suit sitting...

$\Theta_4 + \Theta_9$ – the only thing built

$\Theta_5 + \Theta_1$ – the first example of his behaviour

$\Theta_4 + \Theta_{10}$ – the faintest intention of leaving her husband

На нашем материале встретилось 38 таких комбинаций. Нельзя утверждать, что это конечное число возможных компоновок, однако отсутствие других в исследованном материале позволяет сделать вывод об их нехарактерности, нетипичности для языка.

Имплицитные средства индивидуализации референта

Изучение контекстов употребления определенных дескрипций и определенных дескрипторов для индивидуализации референта привело к выводу о том, что референт может быть индивидуализирован на основании: а) предшествующего лингвистического контекста, б) фоновых знаний коммуникантов, в) ситуационного контекста, г) последующего лингвистического контекста. Сочетание дескрипторов с данными типами контекстов можно назвать имплицитными средствами индивидуализации референта. Иными словами, под имплицитными средствами индивидуализации референта в работе понимаются такие средства, которые осуществляют индивидуализацию референта с выходом за пределы предложения/высказывания.

Участие речевого и неречевого контекста в механизме индивидуализации референта выражается следующим образом.

а) Индивидуализация референта может осуществляться на основании предшествующего лингвистического контекста, который в работе именуется пресуппозицией ($I_1 - D + \text{пресуппозиция}$).

Приведем следующие примеры:

1. There was a light approaching, quickly. It danced. It spoke silently but eloquently of a man in a hurry where there's no room to hurry. The light grew larger. (E.S., 89).

2. An owl hooted while he stood there peering up, and the sound seemed to fill the whole night... (E.S.S., 76-77).

3. «Halloa, you're all dressed up,» said Cooper. «I didn't know you were going to do that. I very nearly put on a sarong.»

«It doesn't matter at all. I daresay your boys were busy.»

«You needn't have bothered to dress on my account, you know.»

«I didn't. I always dress for dinner.»

«Even when you're alone?»

«Especially when I'm alone,» replied Mr. Warburton, with a frigid stare. ...

«When I lived in London I moved in circles in which it would have been just as eccentric not to dress for dinner every night as not to have a bath every morning. When I came to Borneo I saw no reason to discontinue so good a habit. ...»

«Well, if you expect me to put on a boiled shirt and a stiff collar in this heat I'm afraid you'll be disappointed.»...

«Would you care to look at the menu?» he said, handing it to Cooper. ...

«Do you do yourself like this every day?» said Cooper. ...

«I eat very little myself, but I make a point of having a proper dinner served to me every night. It keeps the cook in practice and it's good discipline for the boys.»

The conversation proceeded with effort. (C.E., 44-46).

В первом из приведенных примеров определенный дескриптор the light имеет идеентичный антецедент – то же имя существительное a light. Во втором случае антецедент выражен глаголом hooted, определенный дескриптор – the sound. В третьем примере в качестве антецедента служит конкретное речевое произведение – диалог.

б) Референт может индивидуализироваться при участии фоновых знаний коммуникантов ($I_2 - Д + \text{фоновые знания}$). В данном случае речь идет о знании реалий, об объектах, включенных в предыдущий опыт человека.

Приведем примеры, в которых индивидуализация референта обеспечивается на основе фоновых знаний:

1 «...and I daresay I should have let the whole thing go if it hadn't been for meeting old Samuelson at the Club.» (E.S., 113).

2 «Well, at all events the war has done one good thing for us,» he said at last. «It's smashed up the power of the aristocracy. ...» (C.E., 63).

3 «They live at the end of the block,» she answered. «The big red brick house with the curving driveway. I met her in the supermarket.» (A.S., 17-18).

в) Индивидуализация обуславливается ситуацией общения ($I_3 - Д + \text{конситуация}$), например:

1 «Topping villa,» said George. «Look, you can see it through the palms.» (E.S.S., 265).

2 «... - slow wi' the handle, Matty.» (E.S., 98).

3 'Let's hae the stretcher down!' he commanded. (E.S., 97).

г) Референт индивидуализируется на основании последующего лингвистического контекста, который в данной работе именуется постсуппозицией ($I_4 - Д + \text{постсуппозиция}$).

He smiled softly to himself. Sooner or later Cooper would deliver himself into his hand.

When at last the opportunity came, Mr. Warburton laughed aloud. Cooper had charge of the prisoners; they made roads, built sheds, rowed when it was necessary to send the prahu up or down stream, kept the town clean and otherwise usefully employed themselves. If well-behaved they even on occasion served as house-boys. Cooper kept them hard at it. He liked to see them work. He took pleasure in devising tasks for them; and seeing quickly enough that they were being made to do useless things the prisoners worked badly. He punished them by lengthening their hours. This was contrary to the regulations, and as soon as it was brought to the attention of Mr. Warburton, without referring the matter back to his subordinate, he gave instructions that the old hours should be kept; Cooper, going out for his walk, was astounded to see the prisoners strolling back to the jail; he had given instructions that they were not to knock off till dusk. When he asked the warder in charge why they had left off work he was told that it was the Resident's bidding.

White with rage he strode to the Fort. ...

«I want to know what the hell you mean by countermanding my order that the prisoners were to work till six,» he burst out, beside himself with fury.

Mr. Warburton opened his cold blue eyes very wide and assumed an expression of great surprise.

«Are you out of your mind? Are you so ignorant that you do not know that that is not the way to speak to your official superior?» (C.E., 75-76).

Проведенное исследование дало возможность выделить такие случаи, в которых наблюдаются комбинации эксплицитных и имплицитных средств индивидуализации референта, например:

...«I have recently returned from the headwaters of the Amazon, where the swamps and lakes are terrific. In one of those lakes, according to the Indians, there is a creature entirely unknown to science ...

«If only I could get there!» cried Mr. Beaseley. «If only I could talk to those Indians! If only I could see the creature itself! Are you by any chance at liberty? Could you be persuaded to join a little expedition?» ...

Finally they arrived at the lake. «How do we know this is the lake he was speaking of?» ... (E.S.S., 340-341).

Определенная дескрипция «the lake he was speaking of» включает сочетание эксплицитных и имплицитных средств: конситуации и придаточного предложения ($I_3 + \text{Э}_3$).

ЛИТЕРАТУРА:

1. Новое в зарубежной лингвистике. Выпуск 13.-М.:Радуга, 1982. 432 с.
2. Цитируемая литература и принятые сокращения
3. C.E. – Classic English Short Stories of the 20's. - М.: Raduga Publishers, 1997.
4. E.S. – Modern English Short Stories. – М.: Progress Publishers, 1978.
5. E.S.S. – English Short Stories of the 20th Century. – М.: Raduga Publishers, 1988.
6. T.G. – The Guardian, 1984.
7. A.S. – Eleven American Stories. – М.: Международные отношения, 1978.

ЗНАНИЕ И МНЕНИЕ: ИХ РОЛЬ В НАУКЕ И КОММУНИКАЦИИ

Е.Е. Ледников, профессор

кафедра Философии МИТХТ им. М.В. Ломоносова

e-mail: philosophy@mitht.ru

В статье, в соответствии с философской традицией различения понятий знания и мнения, раскрывается специфика контекстов использования этих понятий. Оцениваются перспективы построения рациональной теории полемики о мнениях.

In the paper in accordance with philosophical tradition to discern notions of knowledge and belief specific traits of contexts using these notions are exposed. Perspectives of construction rational theory of discussion about believes are evaluated.

Ключевые слова: знание, мнение, истина, коммуникация, рациональная полемика, логика.

Key words: knowledge, belief, truth, communication, rational discussion, logic.

Интерес к философскому осмыслению понятий знания и мнения возник в античную эпоху. Еще Парменид в V в. до н.э. противопоставил знание мнению, заявив, что о текучих, изменчивых предметах и событиях возможно только мнение, но не знание. Эта мысль Парменида в полной мере была воспринята и использована Платоном, превратившим в объект познания неизменные, вечные идеи и отказавшим в таком же статусе чувственно воспринимаемым, изменчивым вещам [1]. Высказывания древнегреческих философов по поводу знания и мнения в наше время можно было бы истолковать как пожелание, чтобы наука исследовала и познавала устойчивые, повторяющиеся, воспроизводимые явления действительности, ибо именно через их изучение человеку раскрываются тайны бытия мира, а в отношении изменчивых, преходящих, уникальных событий ограничивалась бы мнениями.

Конечно, научное познание нельзя свести к простой регистрации единичных фактов, в качестве которых выступают не повторяющиеся, уникальные события. Но и без их фиксации наука невозможна – она лишится в этом случае значительной части своего эмпирического базиса. При этом фактические данные об имевших место землетрясениях, ураганах, эпидемиях, социальных катаклизмах и тому подобных событиях в истории человечества вовсе не являются «мнениями», хотя они и представляют собой регистрацию уникальных, не воспроизводимых событий. Одной из наиболее трудных задач науки как раз и является их изучение, формулировка закономерностей возникновения и протекания – крайне сложно, если вообще возможно, смоделировать то, что никогда больше не повторится (разумеется, при имевшем место наборе значений параметров, определявших ход перечисленных событий).

Следовательно, знание возможно как об «устойчивом», так и о «текучем». О первом, «устойчивом», оно получается, когда познающий человек конструирует абстрактные предметы с помощью абстракций отождествления, конструктивизации, идеализации, изолирующей

абстракции, а затем устанавливает и формулирует законы взаимосвязи и взаимодействия этих предметов. О втором, «текучем», знание воплощается в сообщениях очевидцев, соучастников неповторимых, уникальных событий.

Различение знания и мнения, и это хорошо понимали уже мыслители древности, связано с их оценкой на истинность. Именно интенция (направленность) на истинность, осознание истинности некоторого высказывания превращает последнее в знание. В противном случае, если вопрос об истинности высказывания (или же системы высказываний) ставить преждевременно и даже вообще неуместно, его следует относить к мнению. Рассмотрим простейший случай, когда один человек полагает, что отдыхать следует на речке с удочкой, а другой – что лучше делать это во дворе за игрой в домино. Уместно ли в этом случае задаваться вопросом, чье мнение является «истинным»? Очевидно, что нет. Но и в более серьезных случаях вопрос об истинности может оказаться некорректным. Скажем, какой художественный метод (классицизм, реализм, абстракционизм) является истинным? Какая из мировых религий является истинной? В чем подлинный смысл жизни? Во всех этих случаях речь идет о мнениях, но никак не о знаниях, хотя в обратном нередко пытаются убедить окружающих сторонники тех или иных взглядов в соответствующих областях духовной культуры.

Относя важнейшие сферы духовной культуры к мнениям, мы никак не принижаем их роль в жизни человека. Нужно только помнить, что мнения представляют необходимое дополнение к знаниям, поскольку из одних только знаний духовный мир человека состоять не может. Мнения – это не только конвенции и гипотезы, но, прежде всего, положения, принимаемые в ходе развития цивилизаций, неотъемлемые их элементы. Разные мнения соответствуют разным цивилизациям. Скажем, у первобытных народов было принято ритуальное поедание предков, что совершенно нетерпимо в современном цивилизованном обществе. В рабовладельческом обществе существовало мнение

(увы, закреплённое законами того общества), что рабы – не люди. Но при всей важности мнений поиски среди них «истинных» зачастую не только лишены смысла, но могут быть и социально опасными. Ведь духовная нетерпимость, которая принесла столько бед в истории человечества, одной из своих причин имеет необоснованную попытку истолковывать мнения как знания, отвергая одни мнения как ложные, а другие утверждая в качестве «единственно правильных» всеми доступными средствами насилия. С другой стороны, попытки возвысить знания над мнениями (как, скажем, это делал Св. Августин, противопоставлявший «знание, ведущее к спасению» праздному, суетному любопытству) в наше время ведут к сциентизму – необоснованному преувеличению возможностей науки, а, значит, в конечном счёте, к ее компрометации. Вот почему важен как содержательно-философский, так и сугубо логический анализ этих понятий и контекстов, в которых они употребляются.

Говоря об истине, будем иметь в виду исключительно аристотелевское или же платоновское ее понимание. То есть теорию корреспонденции в первом случае и теорию когеренции во втором. Действительно, знание о мире – это утверждение о том, что есть «на самом деле», которое проверяется экспериментально или же гипотетико-дедуктивным методом. Знание о математических объектах – это утверждение, не противоречащее ранее доказанным положениям (скажем, из области теории чисел), причем это утверждение может быть представлено в качестве теоремы.

Разумеется, далеко не всегда знание – это явно установленная истина. Иногда утверждения относят к знанию по косвенным признакам – например, они удовлетворяют идеальным нормам знания (выражены в аксиоматической форме) или же их разделяет авторитетное научное сообщество по причине соответствия принятой парадигме. Однако в этом случае существует опасность принять за знание всего лишь мнение. Так, зачастую бывает трудно ответить на вопрос – является ли соответствующая парадигма образцом знания или феноменом мнения определенной научной группы (вспомним отношение официальной травматологии к новым методам лечения переломов, предложенным в 60-х годах курганским врачом-самородком Илизаровым). С другой стороны, сколько существует аксиоматически построенных рассуждений, попросту бесполезных в научном отношении! Так что косвенные свидетельства в пользу знания должны использоваться достаточно осторожно и критически.

Вопрос о специфике знания и мнения остро встает при разработке логических основ полемики о мнениях. Необходимость в поле-

мике возникает всякий раз, когда люди, имеющие различные мнения по поводу тех или иных проблем, событий, предметов, пытаются устранить эти различия. А поскольку речь идет именно о мнениях, то цель подобной полемики – не столько в установлении истины, сколько в навязывании собственного мнения, а иногда и в отказе от него в пользу мнения оппонентов. В ходе такой полемики используется, как принято считать, прагматическая аргументация [2]. Ее нередко противопоставляют логической аргументации, в ходе которой стремятся к обоснованию и расширению имеющихся знаний.

На первый взгляд, подобное противопоставление будто бы оправдано в свете того, что уже было сказано о различии знания и мнения. Заодно здесь уместно будет напомнить, что демократическое устройство общества предполагает уважение и терпимость к чужим мнениям, так что и о весьма серьезных расхождениях во мнениях спорить в цивилизованном обществе вроде бы не принято. И все же если предположить, что подобная полемика может возникнуть, то чтобы она привела к какому-либо плодотворному результату, она должна принять форму рациональной аргументативной дискуссии [3]. А именно, мнения должны быть выражены в виде утверждений, которые защищаются или критикуются. Стремление участников полемики убедить оппонента в приемлемости собственного и неприемлемости иного мнения должно осуществляться с помощью аргументативных утверждений, т.е. полемизирующие стороны не должны выходить за рамки интеллектуального состязания (не прибегать к угрозам, насилию, запугиванию и т.п.). Участники полемики должны обладать способностью к усвоению выдвигаемых аргументов, в том числе логического характера. Они должны быть готовы принимать логические следствия своих мнений, если самостоятельно или с помощью оппонентов обнаружат, что некоторые утверждения являются именно такими следствиями. Они должны быть готовы считаться с тем, что мнение оппонента может базироваться на некотором бесспорном положении, и отказаться от собственного мнения, если окажется, что оно вытекает из какого-либо сомнительного или вообще неприемлемого положения.

Более того, полемика имеет смысл только тогда, когда ее участники разделяют хотя бы одно мнение, пусть и не относящееся непосредственно к предмету полемики. Трудно согласиться с трактовкой К. Поппером «мифа концептуального каркаса», объявившего обязательным наличие у полемизирующих точек соприкосновения в виде «общего концептуального каркаса основных предпосылок» или же «соглашения о словаре» используемых терминов [4]. Участникам полемики можно предъ-

явить и более сильное требование – чтобы они были способны усмотреть логическую зависимость своих мнений от тех положений, которые являются точками соприкосновения. В противном случае полемика может и приведет к прояснению позиций ее участников (в чем Поппер видит самый значительный итог полемики), но достижения согласия во мнениях от подобной полемики ожидать не приходится. Как часто в современном мире мы наблюдаем длительные и бесплодные переговоры по тем или иным вопросам между странами!

Из всего сказанного напрашивается вывод, что если участники полемики не обременены логической культурой, то полемика вообще может не состояться. Так что логическая составляющая обязательно присутствует в любой аргументации, и вряд ли противопоставление логической аргументации прагматической должно выходить за рамки использования логически бесспорных либо прагматически убедительных аргументов – ведь структура аргументации будет одной и той же в обоих случаях, а оценивать виды привлекаемых аргументов без помощи логики невозможно.

Вместе с тем логика пока что может предложить лишь весьма идеализированные модели рациональной полемики, а это приводит к другой крайности. Коль скоро в них фигурируют идеальные субъекты знаний и мнений, обладающие неограниченными дедуктивными и аргументативными ресурсами, то каждый

подобный субъект придерживается только мотивированных, в частности, логически обоснованных мнений, и нет в природе ничего такого, что могло бы побудить его отказаться от собственного мнения или хотя бы внести в него какие-либо изменения. Он «видит» как все следствия своих мнений, так и все предпосылки, из которых эти мнения следуют. Получается, что полемика между идеальными субъектами тоже вряд ли может состояться – ведь для нее отсутствуют какие-либо видимые причины. А вот в отношении реального субъекта мнения дело обстоит иначе. Каждый подобный субъект ограничен как в отношении дедуктивных ресурсов, которыми мог бы воспользоваться, так и в отношении запаса фактов, на которые мог бы опираться. Да и осознает он значимость, весомость далеко не всех аргументов. И поскольку невозможно предложить различие между идеальными и реальными субъектами знаний и мнений, пригодное для любого случая возникновения полемики, то сугубо логическая теория аргументации с ее базисной идеализацией оказывается недостаточной, а прагматическая теория, если в ней игнорировались бы логические основы полемики, была бы попросту неадекватной. Поэтому остается только согласиться с тем, что эффективного инструмента анализа «аргументативных дискуссий» пока не существует [1], и объединить в создании такого инструмента усилия специалистов в области логики, теории аргументации, психологии и лингвистики.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Платон. Собр. соч. в 4-х томах. Т. 3. Тимей. – М.: Мысль, 1994. 655 с.
2. Сергеев В.М. Когнитивные методы в социальных исследованиях / Язык и моделирование социального взаимодействия. – М.: Прогресс, 1987. С. 12.
3. Еемеерен Ф.Х. ван, Гроотендорст Р. Речевые акты в аргументативных дискуссиях. – СПб.: Нотабене, 1994. С. 6–7.
4. Поппер К. Логика и рост научного знания. – М.: Наука, 1983. 606 с.

УДК 44(фр)

К ВОПРОСУ ОБ УПОТРЕБЛЕНИИ НЕОПРЕДЕЛЕННОГО АРТИКЛЯ ПЕРЕД ИМЕНЕМ СОБСТВЕННЫМ (НА МАТЕРИАЛЕ ФРАНЦУЗСКОГО ЯЗЫКА)

Е.Л. Лукомская, старший преподаватель
кафедра Иностранных языков МИТХТ им. М.В. Ломоносова
e-mail: lukoe mitht.ru

Статья посвящена особенностям употребления неопределенного артикля перед именем собственным, а также роли имени собственного в предложении. Автор приводит три вида толкования имени собственного согласно его роли в предложении, а именно, деноминативное, индивидуальное и метафорическое.

The article deals with the use of indefinite article with proper nouns. The role of proper nouns in a sentence is investigated. Three types of interpretation of proper nouns are given.

Ключевые слова: неопределенный артикль, имя собственное, роль имени собственного, типы интерпретации имен собственных.

Key words: the indefinite article, proper nouns, the role of proper nouns, types of proper nouns' interpretation.

В противоположность определенному артиклю – неопределенный артикль кажется *a priori* сложно сочетаемым с именем собственным, т.к. он предполагает группу предметов, из которой он извлекает одно единственное понятие, в то время как имя собственное обычно подразумевает существование одного единственного лица, которое может носить это имя. Поэтому нет ничего удивительного в том, что следующие примеры служат подтверждением исследований Клебера:

- (1) C'est un Dernard qu'elle a mis au monde.
- (2) Un Meyer est venu me voir.

Опираясь на подобные примеры Клебер смог определить способность имени собственного обозначать несколько предметов. Совместимость имени собственного с неопределенным артиклем *un* также влечет за собой совместимость со всеми детерминативами, подразумевающими число: если можно сказать *un Bernard*, то можно также сказать *deux Bernard*, *les Bernard*, *aucun Bernard*, и т.д.

Подобные же примеры приводятся в работе К. Жонассон, также посвященной проблеме имени собственного:

- (3) J'ai connu une Minville il y a longtemps.
- (4) Il n'y a pas d'Huguette...
- (5) Quelques petits David...

В своей работе К. Жонассон отмечает, что именно возможность имени собственного быть употребленным с неопределенным артиклем *un* является основой данного исследования. Целью данной работы является показать возможность перехода значения имени собственного от целеуказания – к категоризации. Можно сделать вывод, что подобные примеры будут иметь привилегированный характер, т.к. они доказывают, что имя собственное может обозначать целый класс.

Таким образом, констатируя невозможность придать имени собственному (*leNp*) родовое название, следует принять некоторые меры

предосторожности, прежде чем говорить о «классах», когда речь идет об имени собственном, т.к. отношение имени собственного к классу, который может быть ему приписан не такое же, как у имени нарицательного.

Подобные имена собственные могут иметь три вида толкования согласно его функции в предложении. Имя собственное может выступать на уровне своего смысла (деноминативное толкование), выполнять функцию определения личности (индивидуальное толкование) или выступать на уровне содержания (метафорическое толкование).

- (6) Un Robert a envoyé une lettre.

(7) Elle a reconnu le talent d'un Christian Dior.

- (8) Jean rêvait d'être un Picasso.

Сложность толкования имени собственного увеличивается от одного примера к другому. Например, в (6), появляется только деноминативное сказуемое: *un Robert*, которое относится к одному из индивидуумов, которые носят это имя */Robert/*.

В следующем примере (7) толкование содержит не только информацию о фамилии референта *Np*, но также определение его исходного референта: *un Christian Dior* и обозначает тоже частное лицо, как если бы мы сказали просто *Christian Dior*. Тем не менее, ни одно из качеств данного исходного референта нам заранее не известно (его простота выражается в сообщении).

Говоря о примере (8) *un Picasso* мы подразумеваем не только известность исходного референта, но также некоторые качества ему присущие, основываясь на которых можно сказать о ком-то посредством сказуемого «*être un Picasso*».

В дальнейшем, мне бы хотелось остановиться на деноминативном и метафорическом толкованиях.

Клебер говорит «о родовом имени» опи-

раясь на следующие примеры:

(9) Un Albert aime le Sylvaner (Kleiber (1981), p. 409).

Без сомнения данное высказывание может показаться допустимым в том контексте, в котором оно предложено, в противоположность **L'Albert aime le Sylvaner*, которое совершенно не отвечает грамматическим нормам. Подобные примеры очень редки, и в качестве примера можно привести следующий диалог:

(10) A – J'essaie de deviner votre nom. Vous m'avez bien l'air d'une Mabel. J'opte pour Mabel.

B – Vous savez vraiment à quoi ressemble quelqu'un qui s'appelle Mabel? demande –t-elle d'un ton menaçant.

A – Je vous l'ai dit, j'essaie de deviner.

B – Je m'appelle Rosie, si vous voulez le savoir (E. Taylor : *Mrs Palfrey, Hôtel Claremont*, Rivage poche, p. 60).

Высказывание (9), в противоречие анализу Клебера, очень отличается от сообщения

(11) Les Albert aiment les Sylvaner.

Опираясь на данный пример (11), можно легко понять, что даже если содержание фразы является объектом дискуссии – речь идет об индуктивном обобщении, сделанном автором на основе собственного опыта – он знал несколько человек носящих это имя /Albert/ и он считает, что все эти люди имеют одно качество «aimer le Sylvaner». Речь идет о явлении, названном К. Жонассон «астрологическая правда». Но высказывание (9) не подтверждает этого. Для того чтобы это подтверждалось нужно, чтобы каждый из индивидуумов носящих имя /Albert/ или /Albert/, упомянутый случайно подтверждал это свойство.

Данному требованию отвечают следующие примеры:

(12) Un Abdoulla ne peut pas être français.

(13) Un Ben Ali n'adhère pas au Front National.

В данном случае, речь будет идти о родовом понятии, т.к. сказуемое приводится как характеристика любого индивидуума, который имеет имя собственное и, только потому, что он носит это имя, подобные виды сказуемых являются результатом коннотации из арабского языка, связанной именами собственными *Abdoulla* и *Ben Ali*, что касается референта, то никаких других знаний кроме его имени не требуется. Единственная интерпретация этого случая основывается на приведенном выше, заключении Клебера, которое основывается на рифме *Albert* и *Sylvanr*, приводимых в игровом контексте:

(14) Un Albert aime le Sylvaner

Un Bruno préfère le Bordeaux.

Un René aime le Buzet.

Et un Sylvain le Saint-Pourçain, etc.

Родовая интерпретация понятия SN понятия

unNr очень близка к деноминативной интерпретации, приведенной в следующем примере:

(15) Un Julien a téléphoné

Различие между (12) и (15) точно такое же, как и между (16) и (17)

(16) Un enfant ne vote pas.

(17) Un enfant a saigné du nez.

В (15) и (17) сказуемое является показателем актуализации (временная форма глагола), который заставляет нас рассматривать подлежащее как относящееся к частному лицу, в то время как в примерах (12) и (16) именно отсутствие специфического значения сказуемого приводит нас к родовой интерпретации подлежащего.

Таким образом, можно сделать вывод о том, что родовая интерпретация *Nr* является только вариантом деноминативной интерпретации, вытекающей из природы сказуемого. Следовательно, деноминативная интерпретация не требует никакой идентификации референта имени собственного, она основывается исключительно на деноминативном сказуемом:

(I) *un Nr = un x*, который называется /Nr/

Синтаксические свойства отличают специфическую интерпретацию от родовой и это дает возможность вставить прилагательное между артиклем и существительным:

(15') Un certain (dénommé) Julien a téléphoné

(12')* Un certain (dénommé) Abdoulla ne peut pas être français.

Только небольшое количество прилагательных может быть употребленное в данных конструкциях и все они преследуют цель подчеркнуть действие, при помощи которого имя приписывается индивидууму. Это, так называемые, символы деноминативного сказуемого, которые должны установить различие между говорящим и референтом имени собственного, первый указывает на то, что он знает второго только по имени, которое ему дано. Некоторые прилагательные могут даже указать на то, что говорящий не несет ответственности за деноминативное сказуемое: иначе говоря *Nr*.

Таким образом, в разобранных выше именах собственных можно наблюдать одну из основных функций неопределенного артикля, а именно, введение в речевой поток нового референта, в то время как определенный артикль показывает на предварительное знакомство между говорящими.

Общей чертой между метафорическим и деноминативным толкованием является то, что *un Nr* в обоих случаях подразумевает индивидуума, вышедшего из одной и той же группы. Разница же заключается в способе создания этой группы: в случае деноминативной интерпретации деноминативного сказуемого достаточно для характеристики этой группы, тогда как при метафорической интерпретации для

характеристики группы необходимо знание некоторых свойств исходного референта. В этом и заключаются два различных способа восприятия группы: деноминативная интерпретация характеризует ее в развитии, а метафорическая в усилении.

Это утверждение можно проиллюстрировать следующими примерами:

(18) Charles n'est pas *un Stuart*.

(i) «Charles n'appartient pas à la classe des *x* qui s'appellent Stuart (lui s'appelle ...Murat) ».

(ii) «Charles n'appartient pas à la classe des *x* qui ont les propriétés du *x₁* appelé Stuart (il n'était pas dans les mêmes journaux, il n'est pas académicien, etc)».

Также как и в случае деноминативной интерпретации можно наблюдать, что множественное число соответствует определению нескольких индивидуумов в группе:

(19) Il y a *trois Dumas* dans cette école.

(20) Li Peng doit tomber, et *tous les autres Li Peng* après lui (*Libération*, 26/5/89).

С другой стороны метафорическая интерпретация также допускает между *un* и *Np* ввод специфических слов типа *un vrai Np*, *un véritable Np*, *un nouveau Np*, *une sorte de Np*. При деноминативной интерпретации такими словами являются *certain*, *dénommé*, *soi-disant*. Эти выражения подчеркивают метафору, так же как

и предыдущие подчеркивали деноминацию.

Метафорический SN структуры *un Np* встречается достаточно редко и обычно в атрибутивных предложениях:

(21) (Ramiz Alia) qui aurait voulu être *un Gorbatchev* mais qui ne le sera jamais... (*Libération*, 26/10/90).

Этот пример очень хорошо иллюстрирует метафорическую интерпретацию имени собственного и его целью является не идентифицировать референта (что предполагается), но предцифировать его свойства.

Метафорическую интерпретацию *Np* можно проиллюстрировать следующим образом:

(II) *un Np* = *un x* comme le *x₁* qui s'appelle /*Np*/.

Так как обычно метафора содержит в себе скрытое сравнение в данном примере употребляется слово *comme*.

Данное выражение поясняет мысль о том, что состав метафорической группы с именем собственным, основывается не на самом по себе имени собственном, а на неопределенном артикле и сравнительных выражениях.

Исходя из всего вышесказанного, можно сделать заключение, что определение имени собственного в языке определяет группу предметов, которое это имя собственное может представлять.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Gary-Prieur M.-N. Grammaire du nom propre. – Paris: Presses Universitaires de France, 1994. 252 p.
2. Kleiber G. Problèmes de référence / description définies et noms propres. – Paris : Klincksieck, 1981. 538 p.
3. Jonasson K. Articles génériques et noms propres modifiés // Recherches linguistiques. 1987. V. XIII. P. 57–72.
4. Jonasson K. Les noms propres métaphoriques: construction et interprétation // Langues Française. 1991. № 92. P. 64–82.
5. Petit R. Dictionnaire universel des noms propres. – Paris: Le Robert, 1991. 1952 p.

К ВОПРОСУ ОБ ОСОБЕННОСТЯХ УПОТРЕБЛЕНИЯ ОПРЕДЕЛЕННОГО АРТИКЛЯ ПЕРЕД ИМЕНАМИ СОБСТВЕН- НЫМИ – ЭКСПАНСИЯ (РАСШИРЕНИЕ) ПОНЯТИЯ ИМЕНИ СОБСТВЕННОГО (НА МАТЕРИАЛЕ ФРАНЦУЗСКОГО ЯЗЫКА)

Е.Л. Лукомская, старший преподаватель

кафедра Иностранных языков МИТХТ им. М.В. Ломоносова

e-mail: lukoe_mitht.ru

В статье рассматривается проблема употребления определенного артикля с именем собственным, находящимся в корреляции либо с наречием, либо с номинальной группой, либо с относительным местоимением, которое служит для определения референта. А также изучается возможность схематично проиллюстрировать роль референта.

The article deals with the use of the definite article with proper nouns that are correlated with adverbs, nouns groups or relative pronouns which serve to determine the referent. The role of the referent is schematically illustrated.

Ключевые слова: референт, номинальная группа, референтивная двойственность, референтивный механизм, определенный артикль, виды экспансии

Key words: a referent, a nominal group, referential duality, referential mechanism, the definite article, types of expansion.

В грамматических конструкциях данного типа определенный артикль находится в корреляции либо с наречием, либо с номинальной группой, обязательно включающей в себя предлог, либо с относительным местоимением, служащим для определения референта. В данном случае возможны три типа интерпретации, т.е. имя собственное играет роль деноминативную (А), идентифицирующую (В) или предикативную (С).

Экспансия выделяет референта

Само по себе, понятие имени собственного, не достаточно для выделения референта. В случаях референтивной двойственности, идентификация может осуществляться благодаря корреляции с определенным артиклем *leExp*, как можно увидеть в следующих примерах:

- (1) La Moscou des Etats-Unis.
- (2) Le Druon que j'ai connu à Bern.
- (3) Les Athènes antiques.

Эти конструкции очень близки к неопределенным, т.к. они предполагают существование других названных объектов /Np/ и не имеющих свойств, которые влечет за собой экспансия.

Имя собственное ассоциируется в данных примерах только с его деноминативной интерпретацией, которая не предполагает никакой корреляции с исходным референтом.

Только эти конструкции могут объяснить частое сближение понятий имен собственного и нарицательного. Референтивный механизм будет одинаковым в (1) и (4).

- (4) Le sac de Madeleine

На самом деле (1) означает « parmi tous les x qui s'appellent /Moscou/, Etats-Unis (x) » а (4) означает « parmi tous les x qui sont des sacs, de Madeleine (x) ».

Экспансия создает форму исходного референта

Конструкция, формально идентичная предыдущей, может иметь совсем другую интер-

претацию, если контекст таков, что имя собственное получает в нем идентифицирующее толкование, как, например, в следующих случаях.

(5) *Le Sébastopol en automne* (название повести Л.Н.Толстого)

(6) *Le Lynch qu'on aime et qui assène de grads coups de hache dans le rêve américain (...)* (*Libération*, 24/10/90).

(7) *Le French-cancan est demeuré pour le monde entier le symbole du Paris coquin* (*Elle*, 1990).

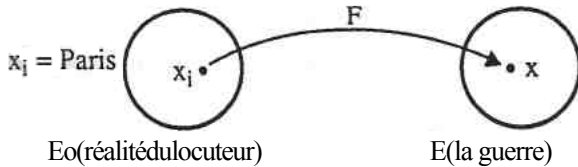
Данные высказывания находятся в таком контексте, что сразу становится ясно, что имя собственное ассоциируется с единым исходным референтом, который часто сам является темой сообщения. Таким образом, экспансия служит не для идентификации референта, а для создания его образа.

Эти конструкции находятся как бы на полдороге между двумя референтными функциями имени собственного: исходный референт присутствует в толковании, но, в противоположность положению, когда имя собственное употребляется отдельно, в данном случае имя собственное не относится к референту.

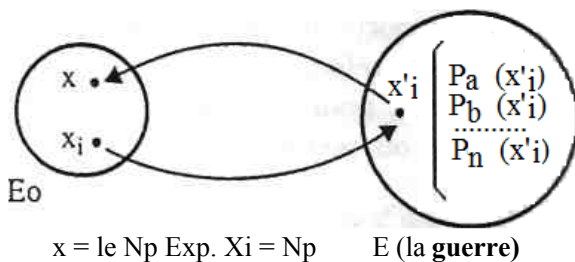
Я упоминаю эти, так называемые конструкции «размножения референта», чтобы обратить внимание на множественность, которая появляется в самом единстве референта. Если *Moscou* относится к понятию в единственном числе, представленному как основное, то, изучаемая конструкция показывает данную единицу в свете бесконечного количества картин: можно встретить *la Moscou populaire, la Moscou des riches, la Moscou de la guerre, la Moscou de Tolstoi et Gribouélov, la Moscou de 1920, la Moscou que j'aime* etc. Разумеется, можно продолжать приводить примеры до бесконечности, т.к. никакая нумерация не исчерпывает всех возможностей.

Как дать отчет о связи между x, референтом

SN группы *le Np Exp*, и x_i , исходным референтом имени собственного. Модель умственного пространства, предложенная в работе Faussonnier «Espaces mentaux», позволяет получить об этом интересные данные. Референт имени собственного x_i пространства E_o , определенного компонентом речи в SN *le Np Exp*, экспансия включает в себя *инициатора*, который открывает новое пространство E , в котором референт SN - x соответствует x_i в E_o .



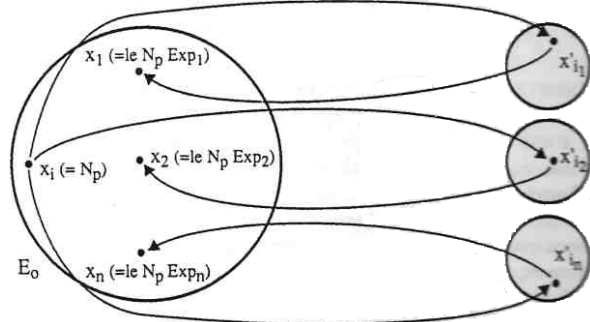
Эта первая попытка графического воспроизведения не достаточно точна, т.к. она может также подходить для высказывания типа *Moscou pendant la guerre*, где референт *Moscou*, x_i , будет рассматриваться в отличающемся от E_o временном пространстве. Иначе говоря, приведенная выше схема не отражает разницы между (a) *Moscou pendant la guerre* и (b) *La Moscou de la guerre*, так как не учитывает эффект размножения референта, который связан с определенным артиклем. Что же противопоставляет (a) и (b)? Дело в том, что в (a) происходит простое смещение референта во времени: говорящий, чтобы воспроизвести сообщение, мысленно находится в прошлом, но *Moscou* и *Moscou pendant la guerre* подразумевает один и тот же объект. В случае (b) происходит наоборот, мы наблюдаем сосуществование в E_o между референтом x_i , который играет роль единичного объекта «*Moscou*» и референтом *le Np Exp*, являющимся воспроизведением *Moscou*. Первому приписывается идентифицирующая роль, а второму определенные свойства в пространстве E . Таким образом, *La Moscou de la guerre* не подразумевает корреспондента *Moscou* в E , но воспроизведение этого корреспондента в E . Данное заключение можно проиллюстрировать при помощи следующих схем:



$x = \text{le Np Exp}$. $x_i = \text{Np}$ $E (\text{la guerre})$

Возможность увеличения референта при

помощи конструкций типа *le Np Exp* в основном представляется следующим способом:



Символы x_i , x_2 , x_n , представляют в E_o изображения x_i , созданные при помощи свойств, которые приписываются x_i в пространствах E_1 , E_2 , E_n .

Эти изображения действуют часто контрастным способом либо противопоставляясь между собой, как, например, в примерах (8) и (9) либо как изображение, противопоставляемое исходному референту как в примерах (10) и (11):

(8) *Le Doriot d'après 1940 a effacé le Doriot d'avant 1940* (D. Fernandez, *Parfirio et Constance*, p. 447)

(9) *Je ne m'étonne pas outre mesure que la Florence de Lac soit la réplique de la mienne (...)* (P.-J. Rémy, *Toscane*, p. 173).

(10)... et c'est à *Agnès* alors qu'elle expédie ses miasmes pour s'en délivrer, à *Agnès d'hier*, celle des versions latines traduites sous la lampe (...) B. Groult, *Les trois-quarts du temps*, p. 335)

(11) Pendant sa première année de séjour à *Paris*, le peu de travail que

veulent les premières grades à prendre à la faculté l'avaient laissé

libre de goûter les délices visibles du *Paris matériel* (Balzac, *le père Goriot*, p. 56).

Эта модель очень хорошо представляет особенности референции этих выражений – начиная с референта x_i , ассоциируемого с именем собственным, согласно указаниям, данным в высказывании, собеседники создают «нового референта». Нам остается только рассмотреть каким способом осуществляется введение этих, ассоциируемых с E_o , пространств и какие свойства характеризуют выражение x в x_i . Эти возможности могут отличаться в зависимости от вида экспансии, которая может быть выражена либо именной группой, либо относительным местоимением, либо наречием.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Gary-Prieur M.-N. Grammaire du nom propre. – Paris: Presses Universitaires de France, 1994. 252 p.
2. Noailly M. L'énigmatique Tombouctou – nom propre et position de l'épithète // *Langue Française*. 1991. N 92. P. 104–113.
3. Martin R. Pour une logique du sens. – Paris: Presses Universitaires Françaises (PUF), 1983. 319 p.
4. Petit R.. Dictionnaire universel des noms propres. – Paris: Le Robert, 1991. 1952 p.

ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ ФЕСТИВАЛЯ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКОГО ТВОРЧЕСТВА МОЛОДЕЖИ ЗАПАДНОГО АДМИНИСТРАТИВНОГО ОКРУГА

e-mail: amu@lenta.ru

29 мая 2010 г. в МИТХТ им. М. В. Ломоносова состоялся Фестиваль научно-технического творчества молодежи Западного административного округа, проходивший при поддержке Префектуры ЗАО и Департамента семейной и молодежной политики г. Москвы.

Основной задачей Фестиваля являлось выявление актуальных разработок по самым разным тематикам, а также стимулирование и дальнейшее развитие научного творчества студентов, аспирантов и молодых ученых высших образовательных учреждений, а также обучающихся лицеев и школ.

Свои научные разработки представили учащиеся из МИТХТ им. М. В. Ломоносова, МГУ им. М. В. Ломоносова, МИРЭА, МАМИ, ФГУП НПО им. С. А. Лавочкина, АТИСО, МЭСИ, ГОУ СЮТ «Солнцево», ГКНПЦ им. Н. В. Хруничева.

On the 29th of May The Young People Scientific and Technical Festival took place in M.V. Lomonosov Moscow State Academy of Fine Chemical Technology. The Festival was sponsored by the authorities of the Western Administrative District (WAD) and the Moscow Family and Youth Policy Department.

The main aim of the Festival was to bring to light the topical research on various subjects. It also helped to stimulate and develop the further scientific research carried out by students, postgraduates and young scientists from institutes and universities, lyceums and schools.

The researches were represented by students from M.V. Lomonosov Moscow State Academy of Fine Chemical Technology, M.V. Lomonosov MSU, MIREI, MAMI, Lavochkin FSUE SPA, AWSR, MESI, SEE UYT «Solntsevo», Khrunichiev SCSPC.

Ключевые слова: фестиваль, научные исследования, западный административный округ.

Key words: festival, scientific researches, Western Administrative District.

СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ КОМПЛЕКСОВ ИОДИДОВ НЕОДИМА, ГАДОЛИНИЯ И ЭРБИЯ С ТИОКАРБАМИДОМ

*Т. А. Антоненко, *Л. Ю. Аликберова, **Д. В. Альбов

*Московская государственная академия тонкой химической технологии им. М. В. Ломоносова

**Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова

Исследование взаимодействия солей лантаноидов с тиокарбамидом $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ вызывает большой интерес, поскольку позволяет выявить закономерности координации атомами лантаноидов неокислородных амидных лигандов. Ранее изотермически при 0 °С были изучены фазовые равновесия в системах $\text{LnI}_3 - \text{CS}(\text{NH}_2)_2 - \text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} - \text{La, Gd, Er, Tb, Nd}$) [1, 2]. Было установлено образование кристаллических инконгруэнтно растворимых комплексных соединений состава $\text{LnI}_3 \cdot 2\text{CS}(\text{NH}_2)_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Однако исследование структуры данных комплексов не проводилось. Целью настоящей работы является синтез тиокарбамидных производных иодидов неодима, гадолиния и эрбия при комнатной температуре, а также изучение полученных соединений методами химического анализа, ИК-спектроскопии и рентгеноструктурного анализа. Синтез вели, смешивая нонагидраты иодидов неодима, гадолиния и эрбия с тиокарбамидом марки «о. с. ч.» при молярном отношении 1:1,7 – 1:1,8. Иодиды неодима, гадолиния и эрбия были предварительно получены из карбонатов соответствующих лантаноидов и иодоводородной кислоты. При смешивании иодидов лантаноидов с тиокарбамидом образуются растворы, из которых через 10-15 суток выпадают мелкие, светло-желтые в случае Gd и светло-розовые в случае Nd и Er, призматические кристаллы, состав которых отвечает общей форму-

ле $[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_9]\text{I}_3 \cdot 2\text{CS}(\text{NH}_2)_2$. Кристаллы очень гигроскопичны и разлагаются водой с выделением тиокарбамида. Анализ полученных кристаллических соединений вели на содержание лантаноида (трилонометрически); содержание тиокарбамида определяли методом обратного иодометрического титрования. В полученных соединениях на 1 моль иодида лантаноида приходится 2 моль тиокарбамида. По данным ИК-спектроскопии, в новых комплексах отсутствует координация тиокарбамида атомом лантаноида как через атом S, так и через атом N. Рентгеноструктурное исследование тиокарбамидных производных иодидов неодима (монокл., C2/c, Z=4), гадолиния (монокл., C2/c, Z=4) и эрбия (тригон., P3₁/c, Z=2) показало присутствие в кристаллах аквакатионов состава $[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}$ (форма полиэдра – одношапочная тетрагональная антипризма), внешнесферных молекул тиокарбамида и некоординированных иодид-ионов. Плоские молекулы тиокарбамида объединены между собой водородными связями, расположены взаимно перпендикулярно, при этом они подвергаются искажению: уменьшение длины связей C—S и C—N, асимметрия молекулы, изменение угла N—C—N. В случае с Er структура комплекса разупорядочена (вращение молекул тиокарбамида). Наличие десяти молекул воды в соединениях, образующихся при 0 °С, связано с вхождением дополнительных молекул воды в по-

лости кристаллической решетки, либо формированием необычного катиона декааква-лантаноида.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Аликберова Л. Ю. // Журн. неорган. химии. 1992. Т. 37. № 8. С. 1911.
2. Аликберова Л. Ю. // Журн. неорган. химии. 1988. Т. 33. № 3. С. 777.

УСТРОЙСТВО АВАРИЙНОГО ОСВЕЩЕНИЯ НА СУПЕРКОНДЕНСАТОРЕ

**Т.А. Аракселян, **Д.С. Изюмов, *В.А. Алехин, **В.П. Хортон*

**Московский государственный институт радиотехники, электроники и автоматики (технический университет)*

***Московский государственный технический университет «МАМИ»*

Суперконденсаторы – это новые накопители электрической энергии, обладающие большой электрической емкостью за счет применения нанотехнологий изготовления электродов. Большая емкость достигнута за счет максимизации эффективной площади обкладок и уменьшения эффективного расстояния между ними до нескольких нанометров. В большинстве суперконденсаторов электроды выполнены из углерода (гранулированного или порошкового). Между ними расположен разделитель, пропитанный электролитом с высокой концентрацией подвижных ионов. При контакте электрода с электролитом с двух сторон их межфазовой границы формируются слои с избыточными носителями противоположной полярности. Межфазовая граница раздела двух материалов толщиной всего несколько нанометров служит диэлектриком конденсатора. Таким образом, собственно конденсаторный элемент образуют два слоя с избыточной концентрацией носителей и граница их раздела.

В новых разработках суперконденсаторов электролит отсутствует, а межфазовая граница раздела формируется при контакте сухих электродов, изготовленных по специальным

технологиям. Именно такой суперконденсатор применен в макете устройства аварийного освещения. Суперконденсатор имеет электрическую емкость более 1 мкФ и заряжается от электрической сети через зарядное устройство от мобильного телефона до напряжения 5В. Во время зарядки конденсатора при исправности электрической сети сигнальные светодиоды устройства аварийного отключения не светятся. Если происходит отключение внешнего электропитания (например, при аварии в электрической сети), разработанная нами специальная электронная схема подключает светодиоды к суперконденсатору. Светодиоды загораются и продолжают свечение в течение нескольких минут.

Представленный макет устройства аварийного освещения на суперконденсаторе демонстрирует принципиальную возможность создания эффективных и экономичных устройств аварийного освещения, не требующих прокладки дополнительных резервных электрических сетей аварийного электропитания. Суперконденсаторы не требуют обслуживания и замены, имеют длительный срок службы. Применение высокоэффективных светодиодов и суперконденсаторов позволит создать новые полезные осветительные приборы.

КОМПЛЕКС УПРАВЛЕНИЯ И КОНТРОЛЯ ТЕХНИЧЕСКИМИ СРЕДСТВАМИ НАЗЕМНОГО ЦЕЛЕВОГО КОМПЛЕКСА КОСМИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ

И.М. Бадаев, Е.А. Козинин, А.П. Кубышкин, В.И. Пастарнак

ФГУП «Научно-производственное объединение им. С.А. Лавочкина»

Современная космическая система (КС) дистанционного зондирования Земли (ДЗЗ) состоит из следующих основных частей:

- 1) ракетно-космический комплекс (РКК);
- 2) наземный комплекс управления космическим аппаратом (НКУ КА)
- 3) наземный комплекс приема, обработки и распространения информации (НКПОР).

Последний, как правило, представляет собой территориально-распределенную систему, включающую в себя большое число обособленных изделий.

Так, например, наземный целевой комплекс геостационарного гидрометеорологического космического комплекса (ГГКК) «Электрон» состоит

из более 900 составных частей 20 типов.

Для поддержания безотказной работы НКПОР требуется круглосуточный контроль параметров его составных частей. Выполнение этой задачи возлагается на комплекс программно-технических средств (КПТС), который решает задачи контроля технического состояния средств НКПОР и анализа отклонений выбранных параметров от их номинального значения. В результате выявляется достоверная информация как по работе отдельных средств, так и наземного комплекса в целом.

КПТС представляет собой универсальный инструмент по автоматизированному сбору, обработке и анализу данных от составных

частей наземного комплекса.

В данной работе представлен комплекс программно-технических средств управления техническими средствами (КПТС УТС), создаваемый специалистами ФГУП «НПО им. С.А. Лавочкина» на основе многолетнего опыта по

проектированию систем дистанционного зондирования Земли. КПТС УТС является составной частью наземного комплекса приема, обработки и распространения информации КС «Электро». На сегодняшний день комплекс проходит испытания.

КОНЦЕПЦИЯ ПРЕВАЛИРОВАНИЯ ЭКОНОМИЧЕСКОГО ИНТЕРЕСА

И. Волков, В.К.Бурлачков

Академия труда и социальных отношений

Концепция представляет собой синергическую связь экономики, международной политики, этнологии, истории, психологии, маркетинга.

Смысл концепции.

Смысл концепции в связи высокоорганизованного мышления человека с нуждой и потребностью, что непременно вынуждает его балансировать между постоянным увеличивающимся желанием поглощать все большее количество материальных ресурсов и спекулировать идеями либо отрицания, либо подтверждения этого.

Отрицание этого – мистификация, инстинк-

тивное развитие коллективной, в дальнейшем личностной морали, создание идеологий, «высших целей» и пр.

Существует также квази-отрицание.

Квази-отрицание – использование отрицающих концепций с целью управления массой других индивидуумов и поглощения ресурсов.

Задача концепции.

Задача – продемонстрировать работу модели, выведенной из наблюдений этой теории, показать создание альтернативы, дать основу создания отличающейся модели, определить современный этап развития общества на основе концепции.

УСПЕШНАЯ СТРАТЕГИЯ В УСЛОВИЯХ НЕОПРЕДЕЛЕННОСТИ

Ю.В. Волгова, Т.В. Юрьева, Н.В. Брусницына

Московский государственный университет экономики, статистики и информатики

В условиях кризиса многие компании ошибочно отказываются от попыток занять выигрышные позиции с точки зрения долгосрочной перспективы и направляют все усилия на улучшение положения в ближайшем будущем. В результате упускается уникальная возможность, появляющаяся благодаря рецессии, что затем, в период расцвета ставит их в невыгодное положение по сравнению с конкурентами. Решить данную проблему поможет умелое следование антикризисной стратегии, имеющей следующие принципы разработки:

1. Учет неопределенности в процессе принятия стратегических решений («Тот, кто предсказывает будущее, лжет, даже если говорит правду» – сценарный подход вместо «официального взгляда на будущее»)

2. Четкое понимание функциональных возможностей (возможность не только как средство реализации, но и как переменная величина)

3. «Предпочтительный вариант» достижения целевой позиции

4. Комплексный финансовый анализ стратегических альтернатив

ТЕХНОЛОГИИ МОДЕЛИРОВАНИЯ СВЕРХВЫСОКОЧАСТОТНЫХ УСТРОЙСТВ И СВЕРХШИРОКОПОЛОСНЫХ АНТЕННЫХ СИСТЕМ

К.А. Ермаков, Р.В. Саженов, Г.Р. Мерсяитова, И.Ф. Будагян

Московский государственный институт радиотехники, электроники и автоматики (технический университет)

Методика создания разъемных объемных моделей в SolidWorks на примере проектирования СВЧ усилителя мощности для наземных станций спутниковой связи

Рассматриваются перспективы применения для трехмерного моделирования системы автоматизированного проектирования SolidWorks, предназначенной для использования на персональном компьютере. В ней применяется принцип трехмерного твердотельного и поверхностного параметрического проектирования, что позволяет конструктору создавать объемные детали и компоновать сборки в виде трех-

мерных электронных моделей, по которым создаются двухмерные чертежи, перечни элементов и спецификации в соответствии с требованиями ЕСКД.

Смысл трехмерного моделирования состоит в том, что еще до изготовления устройства уже дается полное исчерпывающее представление о его внешнем виде, составных частях. Применение подобных программных средств позволяет значительно снизить ошибки и неточности, существенно повысить производительность за счет снижения трудоемкости расчетов. Теперь для выполнения массогабаритного расчета по-

добного устройства нет необходимости высчитывать массу каждой детали, а потом суммировать их. В процессе моделирования закладываются физические параметры о каждом элементе, и, когда устройство полностью сконструировано, программные средства автоматически рассчитывают массу устройства, его центр масс. Основываясь на 3D модели устройства и заданных характеристиках в рамках программного комплекса SolidWorks возможно также производить неразрушающие испытания. Таким образом, в отсутствие даже опытного образца производится подробная оценка надежности изделия в различных условиях. Процесс трехмерного моделирования рассматривается на примере усилителя мощности СВЧ диапазона наземной станции спутниковой связи. В работе последовательно освещаются и иллюстрируются этапы моделирования корпуса усилителя, как наиболее сложной детали, и самой усилительной ячейки. Этапы моделирования корпуса состоят из создания двумерного эскиза плиты корпуса, задания глубины и направления его вытягивания, последовательного вычитания из плиты простейших элементов с целью получения необходимой геометрии и создания необходимых крепежных отверстий. Этапы моделирования усилительной ячейки включают создание нового документа SolidWorks – сборка (трехмерное расположение деталей и других сборок), последовательную вставку необходимых компонентов, размещение компонентов в параметрической зависимости друг от друга. Последовательное наращивание 3D объектов позволяет получить в итоге желаемый результат.

Трехмерное моделирование изделия дает массу преимуществ перед традиционным двумерным проектированием, например, исключение ошибок собираемости изделия еще на этапе проектирования, создание по электронной модели детали управляющей программы для обработки на станке с ЧПУ. С помощью программы SolidWorks можно увидеть будущее изделие со всех сторон в объеме и придать ему реалистичное отображение в соответствии с выбранными материалами, а также в любой момент разобрать, сменить деталь и снова собрать.

Динамическое моделирование сверхширокополосных антенных систем

В связи с быстрым развитием наносекундных технологий и их широким использованием в радиотехнике все актуальнее ста-

новится задача передачи, распространения и приема сверхширокополосных (СШП) сигналов. Сверхширокополосные антенны применяются: в подповерхностной радиолокации (индикация неоднородностей естественного и искусственного происхождения, различных полостей, пластиковых и металлических труб, подземных кабелей, дефектов в объектах из диэлектрика), в геологии (измерение глубины залегания полезных ископаемых, минерализованного дна торфяных залежей, толщины ледников, снежного покрова); в археологии; в медицине; в экологии (обнаружение протечек в трубопроводах); при создании радаров со сверхвысоким разрешением; в «WIFI» системах беспроводного доступа в Интернет. Проблема создания антенн, работающих со сверхкороткими импульсами, связана с решением следующих специфических задач:

- определение характеристик направленности антенн, с учетом временных параметров излучаемых сигналов;
- синтез сверхширокополосных антенн;
- создание излучателей, не искажающих форму сигнала.

В работе рассматриваются технологии создания обучающего мультимедийного комплекса «Сверхширокополосные антенные системы». Применен инновационный подход к образовательному процессу путем интегрирования средств информационно-аналитической графики с использованием наглядного отображения рассматриваемых сверхширокополосных антенн.

Проведено необходимое ознакомление с программной средой графических пакетов. Описан способ создания эффективного метода отображения информации при анализе сверхширокополосных антенн. Приведены результаты моделирования антенн. На их основании разработаны видеоролики и современный мультимедийный комплекс со звуковым сопровождением, который отображает актуальные разработки в области антенных систем и наносекундных технологий. Он дает возможность дистанционного, в том числе он-лайн, обучения.

При разработке комплекса использованы различные средства двух- и трехмерной графики такие графические пакеты, как 3ds Max, Softimage XSI 7.5, Corel Draw, Mental Ray, Adobe Photoshop, Adobe Illustrator, Adobe After effect CS4 (Creative Suite 4), Adobe Premier CS4, Canopus Pro Coder 3, DVD-Lab Pro.

КОМПЛЕКС ОБОРУДОВАНИЯ ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЯ УРОВНЯ И ТРЕНИРОВКИ БЫСТРОТЫ РЕАКЦИИ НА БАЗЕ НОСИМОГО ПЕРСОНАЛЬНОГО КОМПЬЮТЕРА NOVA 5000

М.А. Зубарев, М.К. Финкельштейн, А.Н. Ярцев

ГОУ Станция юных техников «Солнцево»

Научное направление: Технические науки

Применение результатов исследования:

В процессе исследования производится количественная оценка скорости комплексной

реакции (зрительное восприятие и мышечная реакция) на световой сигнал.

Оператор подает световой сигнал, а тестируемый старается как можно быстрее нажать кнопку микроэлектроразмыкателя. Продолжительность промежутка времени от момента зажигания сигнального светодиода до нажатия кнопки микроэлектроразмыкателя тестируемым регистрируется компьютером.

Исследования проводятся при регистрации светового сигнала двумя глазами, правым глазом, левым глазом для правой и левой руки.

Повторение цикла исследований несколько раз повышает достоверность результатов.

В качестве сигнала может использоваться звуковой сигнал. В этом случае исследуется восприятие двумя ушами, правым ухом, левым ухом для правой и левой рук.

Результатом цикла исследований является составление «паспорта реакций», а систематизация результатов позволяет отследить дина-

мику изменений психофизического состояния тестируемого.

Основные идеи научно-исследовательского проекта:

Развитие скорости зрительного и слухового восприятия и быстроты мышечной реакции может быть достигнуто посредством тренировок. Подлежит проверке влияние цвета светового сигнала на результаты тренинга, расположение источника светового сигнала в различных точках передней полусферы, расположение источника звукового сигнала в различных точках передней и задней полусфер.

Перспективы проекта:

Тренировки быстроты реакции дают положительный эффект для практикоориентированных занятий по формированию адекватных реакций в критической ситуации и позволяет отследить динамику изменений психофизического состояния тестируемого.

СИСТЕМА ОЦЕНКИ ПЕРСОНАЛА E-vauler

И.В. Ключев

Московский государственный университет экономики, статистики и информатики

Оборудование для эффективной оценки работы персонала. Программное обеспечение, позволяющее эффективно оценить эффективность работы каждого работника предприятия. В основе оценки компетентности и лояльности работника лежит принцип аутсорсинга – «голосования» клиента «за» или «против» обслуживавшего их консультанта, продавца, менеджера

и проч. С развитием проекта планируется создание базы данных (масштаб определится количеством заказчиков и их географическим положением) работников и компаний, которая позволит усовершенствовать процесс трудоустройства наиболее преданных своей профессии кадров.

РАЗРАБОТКА ВОЛНОВОДНОЙ МАЛОНАПРАВЛЕННОЙ АНТЕННЫ X-ДИАПАЗОНА

А.В. Коннов, А.П. Косолапов, А.М. Лысиков

ФГУП «Научно-производственное объединение им. С.А. Лавочкина»

Являясь наукоемкой и одной из самых высокотехнологичных отраслей производства, космическая отрасль всегда искала пути совершенствования своей продукции. И если для большинства других областей производства технологические инновации являются больше желательными чем необходимыми, то для производства составных элементов космических аппаратов повышение надежности и производительности является краеугольным камнем динамичного развития фундаментальных космических исследований РФ.

В этом отношении большое внимание уделяется надежности и безотказности системы, низкой массе и высокой стабильности отдельных ее элементов при воздействии условий эксплуатации, высокому КПД и информативности каналов связи.

Результатом предлагаемой разработки является волноводная антенна X-диапазона, предназначенная для длительной (до 14 лет) работы в условиях открытого космоса. Выгодной осо-

бенностью данной антенны является высокий уровень коэффициента эллиптичности излучения в полусфере, что позволяет свести к минимуму поляризационные потери при передаче на Землю информации при произвольном положении космического аппарата.

Путем расчетов с использованием современных программных комплексов моделирования СВЧ – структур была достигнута осевая симметрия диаграммы направленности излучения антенны, которая позволяет получить равномерность уровня принимаемого на земле сигнала при изменении ориентации космического аппарата в пространстве в большом секторе углов.

Разработанная конструкция позволяет отказаться от использования диэлектрических материалов, применявшихся ранее в подобных антеннах для формирования требуемой диаграммы направленности. Цельно-металлическая антенна обладает значительной прочностью, стабильностью характеристик излучения во вре-

мени и простотой в изготовлении. Кроме того, отсутствие диэлектрика позволяет снизить уровень накапливаемого статического заряда на антенне, который способен вывести из строя высокочувствительные приборы бортового радиокомплекса.

При составлении чертежей опытного макета антенны также было уделено внимание обеспечению органичности и независимости настроечных элементов антенны. Разработанная конструкция позволяет проводить раздельную настройку поляризационной характеристики, величины коэффициента стоячей волны и формы диаграммы направленности излучения.

В настоящее время центром антенно-фидерных систем ФГУП «НПО им. С.А. Лавочкина» ведутся активные работы по оптимизации характеристик излучения антенны. Среди направлений работы следует отметить исполь-

зование фиксированной замедляющей структуры в волноводе и разработку ступенчатого согласующего устройства между поляризационной секцией и излучающим элементом антенны.

В последнее время наблюдается тенденция перехода космических аппаратов на режим работы в частотном X-диапазоне. В случае положительного результата испытаний разработанная антенна будет востребована к применению в составе ряда космических аппаратов проектируемых в ФГУП «НПО им. С.А. Лавочкина». Среди них «Фобос-Грунт», «Спектр-РГ», «Луна-Глоб» и «Луна-ресурс». В перспективе, при переходе на более высокочастотные диапазоны связи, результаты данной разработки позволят при минимальной доработке удовлетворять новым требованиям к антеннам космических аппаратов.

ВЛИЯНИЕ СОДЕРЖАНИЯ 1,2-ПОЛИБУТАДИЕНА НА СВОЙСТВА ДИНАМИЧЕСКИХ ТЕРМОЭЛАСТОПЛАСТОВ

**Т.В. Коновалова, *В.Д. Юловская, **О.А. Серенко*

**Московская государственная академия тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова*

***Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН*

В работе исследовано влияние концентрации каучука 1,2-полибутадиена на деформационное поведение вулканизированных смесей на основе полиолефинов. Проведен анализ свойств механических термоэластопластов и их динамических вулканизаторов на основе каучука СКД-СР и ПЭНД.

Влияние природы каучука на свойства динамических термоэластопластов рассматривали на смесях: 1,2-полибутадиен/полиэтилен (СКД-СР/ПЭНД) и СКЭПТ/полиэтилен (СКЭПТ/ПЭНД). Количество эластомера в смесях 0.3-0.4 об. долей. Для динамической вулканизации каучуков использовали серную вулканизирующую систему.

Установлено, что увеличение содержания 1,2-полибутадиена приводит к росту деформируемости, но снижению прочности ДТЭП на его основе. Сопоставление кривых нагрузка – удлинение показало различное поведение вулканизированных и невулканизированных термопластичных эластомеров, содержащих СКЭПТ и СКД-СР, при растяжении. Для композиций,

содержащих СКЭПТ, растяжение с образованием зуба текучести наблюдается для ДТЭП, содержащих 30%. СКЭПТ (рис.1). С увеличением концентрации каучука до 40 мас. % зуб текучести вырождается. Механические смеси на основе СКД-СР (30%) также деформируются с образованием шейки, которая, однако, является неявной. Ее наличие можно отследить только по поперечным меткам, нанесенным на рабочий участок образца. Для динамических вулканизаторов на основе каучука СКД-СР характерно однородное деформирование. Установлено, что концентрация каучука, при которой происходит переход от неоднородного деформирования к однородному, зависит от природы каучука и для ДТЭП на основе СКД-СР этот переход происходит при более низких концентрациях каучука в сравнении с ДТЭП на основе СКЭПТ. Показано, что при искусственном старении ДТЭП на основе СКД-СР более стабильны и сохраняют свои свойства в сравнении с ДТЭП на основе СКЭПТ.

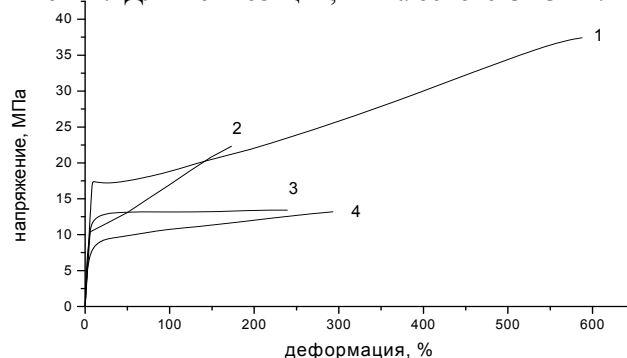


Рис. 1. Кривые растяжения ДТЭП состава: 30%СКЭПТ/(70%)ПЭНД (1), 40% СКЭПТ/(60%) ПЭНД (2), 30% СКД-СР/(70%) ПЭНД (3), 40% СКД-СР/(60%) ПЭНД (4).

ЖУРНАЛ «ИМНО»

О.А. Кореев, М.И. Гудков, Н.А. Симаков, А.С. Балашова

Московский государственный университет экономики, статистики и информатики

Журнал «ИМНО» зародился не по желанию нашего университета, а по инициативе 4-х студентов, которые на тот момент находились на первом курсе обучения и уже тогда заметили насколько их сокурсники имеют абстрактные и разрозненные знания в ИТ-технологиях. Данное положение дел очень сильно возмутило и было решено действовать.

Идея была проста – надо дать возможность студентам, которые разбираются в тематике ИТ – писать, а студентам, которые не разбираются – приобщиться и разобраться в нынешнем состоянии развития. Проект, не задумываясь, решено было основывать только на современных технологиях и проблемах (ведь основы дадут преподаватели). Конечно, хотелось сделать что-то очень интересное, а не зря тратить свое и чужое время. «Изюминкой» журнала в наших глазах стала возможность автора рассказывать о новостях, технологиях, методах, сервисах, именно так как смотрит на это он сам.

По нашему мнению, это должно было за-

цепить читателя и заставить вступать в дискуссию по определенным вопросам. Как известно в спорах рождается истина, плюс человек начинает саморазвиваться. Отсюда и родилось название журнала, которое является аббревиатурой часто используемой в сети Интернет.

ИМХО или ИМНО (англ. IMHO), также имхо или imho (строчными буквами) — известное выражение, означающее «по моему скромному мнению» (англ. In My Humble Opinion или In My Honest Opinion). Также возможно расшифровать как «имею мнение, хочу озвучить».

Журнал с самого начала выпускается на глянцева бумага формата А5. Его первый выпуск был воспринят с интересом, а во втором некоторые студенты решили проявить свои возможности. Конечно, не у всех это удалось, но они совершенно не расстроились, а просто продолжили читать журнал и обсуждать поднятые темы. На данный момент в проекте на постоянной основе участвует 5 авторов, а количество страниц в нем растет из выпуска в выпуск.

ВЕДУЩИЕ АУДИТОРСКО-КОНСАЛТИНГОВЫЕ КОМПАНИИ

Е.Н. Котченко, Брусницына Н.В.

Московский государственный университет экономики, статистики и информатики

Уже в 2008 году первые симптомы финансового кризиса крайне болезненно отразились на рынке консалтинговых услуг. По итогам 2008 года рост доходов 100 ведущих аудиторско-консалтинговых групп (АКГ) России замедлился почти вдвое. Их суммарная прибыль увеличилась за год лишь на 23%. В то время, как в течение 2006–2007 годов рынок демонстрировал устойчивый 46% ежегодный прирост. В 2009 году было зафиксировано сразу два абсолютных рекорда. Впервые суммарная выручка 150 ведущих российских АКГ перевалила за 3 млрд. \$ и составила 77 млрд. руб. (в 2000 году – 3.3 млрд. руб.). При этом динамика роста доходов АКГ оказалась минимальной за всю историю наблюдений. В 2008 году объем оказанных консультационных услуг увеличился всего на 17-23%, если сравнивать с 80% приростом в 2002 году, результаты покажутся катастрофическими. Уже к 2010 году рынок консалтинговых услуг окончательно стагнировал. Суммарные доходы ста крупнейших АКГ сократились на 9%.

Возникает логичный вопрос. С чем же связаны проблемы на рынке консалтинговых услуг, почему прирост доходов АКГ все больше сокращается? В условиях кризиса основные потребители консалтинговых услуг стремительно стали сокращать свои издержки, в том числе и расходы на привлечение специалистов со стороны. Часть клиентов отказалась платить даже

за выполненные проекты. В итоге задержка клиентских платежей стала самой острой проблемой для 70% АКГ. Потребность в консалтинге в связи с кризисом значительно возрасла, однако спрос не был подкреплён платежеспособностью. Многие просто не могли позволить себе весьма дорогостоящие услуги консультантов. Снижение цен на консалтинговые услуги и оптимизация штатного расписания стала первой антикризисной мерой, принятой директорами АКГ.

Как известно, основной оборот доходов от консалтинга сконцентрирован вокруг «большой четверки», в которую входят PwC, Deloitte Touche, Ernst & Young и KPMG (в 2007 г. 4 ведущие АКГ обслуживали 97% процентов крупнейших компаний Великобритании и 31% рынка аудита России). По статистике сотрудники четверки приносят в полтора раза больше доходов, чем специалисты российских компаний. Многие эксперты считают данную ситуацию нездоровой и яростно выступают за ее антимонопольное регулирование. Тем не менее компании четверки и по сей день являются лидерами мирового консалтинга. При этом в российском рейтинге находятся только 2 из четырех гигантов (PWC и KPMG). Третье место занимает «БДО Юникон» – ведущий российский национальный лидер. Доля БДО в России оценивается в 7-10%.

Как российский, так и иностранный рынок, помимо спада динамики роста прибыли от

консалтинговых услуг, характеризуются также ужесточением конкуренции, что отражается в растущем количестве сделок слияния и поглощения. Причем больше всего от кризиса страдают средние консалтинговые группы, в то вре-

мя как малые выигрывают за счет гибкости и снижения цен. Кризис станет неким переломным этапом на пути развития рынка консалтинговых услуг, при этом выживут только конкурентоспособные компании.

РАЗРАБОТКА СТРУКТУРИРОВАННЫХ ЗАРЯДОВ ТВЕРДОГО ТОПЛИВА ДЛЯ ОПЕРАТИВНО-УПРАВЛЯЕМЫХ МИКРОДВИГАТЕЛЕЙ

**Ю.А. Левушкин, **А.Н. Бобров*

**Государственный космический научно-производственный центр им. М. В. Хруничева,*

***Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана*

В последние десятилетия крупнейшие зарубежные компании разрабатывают малогабаритные космические аппараты (МКА) массой 0.5 - 1 кг, что способствует росту спроса на микро-ракетные двигатели (МРД) и свидетельствует об актуальности работ проводимых в этом направлении. Ключевыми требованиями, предъявляемыми в настоящее время к МРД, являются возможность оперативного управления, высокий удельный импульс, стабильность рабочих характеристик, простота конструкции и надежность, малое энергопотребление. Простота конструкции и надежность – это известные достоинства ракетных двигателей на твердом топливе (РДТТ). Существуют схемы МРД на ТТ, принцип работы которых основан на последовательном сжигании таблеток или малогабаритных зарядов (МЗ) из ТТ. При сгорании одной таблетки создается единичный импульс тяги. Наибольший интерес, с точки зрения массового совершенствования конструкции двигателя, представляют схемы МРД без вспомогательных систем подачи МЗТТ в камеру сгорания, например, МРД с таблетизированным (секционным) зарядом. Совершенствование секционных зарядов пойдет по пути увеличения размерности структуры и уменьшения размеров МЗТТ, что позволит сократить длительность включения и повысить точность управления МКА.

Работа посвящена разработке структурированных зарядов ТТ для оперативно-управляемых микродвигателей.

Разработка структурированных зарядов требует решения комплекса вопросов из области прикладной химии, технологии и двигателестроения как концептуального, так и оптимизационного характера. Согласно предложенным принципиальным схемам двух- и трехмерной структуры заряда ТТ включают в себя МЗТТ с узлом воспламенения, в качестве кото-

рого выбран пленочный нагреватель. Анализ единичного импульса тяги газовых и жидкостных РД, применяемых в системах ориентации и стабилизации аппаратов, позволил обосновать востребованный диапазон МЗТТ по массе ($5 \times 10^{-11} - 10^{-2}$ кг). Уменьшение массы и размеров МЗТТ не позволяет использовать существующие технологии, применяемые при производстве РДТТ. Поэтому предложен ряд технологических решений, успешно опробованных при изготовлении структуры из МЗТТ на основе пленочной технологии, известной в микроэлектронике. В ходе исследований характеристик пленочных нагревателей подтверждена возможность воспламенения МЗТТ. Установлено, что при прогреве от источника тока сопротивление пленочных нагревателей в цепи инициации снижалось на два порядка, что свидетельствовало о протекании процесса деструкции в пленке. Подводимая мощность для воспламенения МЗТТ варьировалась, и максимальное значение составляло 2 Вт. Экспериментальное исследование характеристик воспламенения и горения образца производилось в модельной камере с регистрацией параметров тока в цепи инициации, а также давления и температуры, что позволило выявить ряд закономерностей и особенностей.

В проведенном исследовании в соответствии с поставленной целью решены задачи разработки структуры заряда и технологии его изготовления из компонентов ТТ, определены внутрибаллистические характеристики экспериментального образца. На основании полученных экспериментальных данных сформулированы рекомендации к разработке структуры заряда и выбору параметров тока инициации, что обеспечит надежное воспламенение и горение потребного количества МЗТТ в необходимой последовательности для создания управляющего воздействия на МКА.

КОМПЛЕКС АКУСТИЧЕСКОЙ ДИАГНОСТИКИ УЗЛОВ, АГРЕГАТОВ И УСТРОЙСТВ ДВИГАТЕЛЕЙ ВНУТРЕННЕГО СГОРАНИЯ, А ТАКЖЕ АВТОМОБИЛЯ В ЦЕЛОМ

А.И. Мастерских, М.Л. Скачков, С.О. Чигин, Н.Ю. Зубрилин, директор

ГОУ Станция юных техников «Солнцево»

Применение результатов исследования

• анализ интегральной спектрограммы

звуковых колебаний при работе двигателя позволяет выделить спектры соответствующие каждому из элементов, а использование отметчика ВМТ (верхней мертвой точки) позволит определить отклонения от нормы в привязке к работе конкретного цилиндра двигателя;

- комплексная акустическая диагностика применима вне зависимости от типа и конструктивной схемы двигателя и автомобиля;
- анализ закономерностей изменения спектров позволяет выявить тенденции изменения и сделать достоверный прогноз по отдельным элементам.

Основные идеи научно-исследовательского проекта

Связано с коленчатым валом:

- элементы, узлы, агрегаты приводимые в движения механической (кинематической) связью от коленчатого вала имеют частотные характеристики перемещения или вращения, кратные частоте вращения коленчатого вала;
- вращение или циклическое перемещение (срабатывание) сопровождается возникновением звуковых колебаний;
- амплитуды и равномерность звуковых

колебаний характеризует состояние пар трения скольжения или пар трения качения циклично движущихся или вращающихся объектов, в том числе и электроприводных;

- фиксация результатов анализа спектрограмм по мере увеличения пробега (периодичность техобслуживания), формирует тенденции изменения характеристик;
- акустическая диагностика возможна, как на стоячей, так и на движущейся машине в условиях резкой смены режимов работы.

Перспективы проекта

широкое применение для диагностики двигателей и автомобилей, в том числе и для городских автобусов;

набор базы данных по одному или большому количеству автомобилей позволяет выявить тенденции ухудшения параметров элементов узлов и агрегатов и подготовить управленческое решение по изменению комплектации или коррекции технологии изготовления;

возможна диагностика судовых, тракторных, тепловозных, стационарных и других двигателей и силовых технологических установок.

НАУЧНОЕ СТУДЕНЧЕСКОЕ ОБЩЕСТВО

М.В. Мусорина, Е.С. Малышева

Московский государственный университет экономики, статистики и информатики

Научное Студенческое Общество (НСО) МЭСИ активно участвует в привлечении студентов к научно-исследовательской работе. На НСО возложены функции по организации и координации научных исследований студентов; информированию о планируемых мероприятиях и поддержке студентов в осуществлении научной деятельности, помощь в организации научных конференций и семинаров, мастер-классов ведущих ученых и специалистов различных областей, в проведении олимпиад различного уровня. Среди мероприятий НСО можно выделить деловую игру «Ресурсы и перспективы

диверсификации российской экономики» и студенческую научно-практическую конференцию «Инновационное развитие российской экономики», организованные в рамках Четвертой Общегородской научно-практической конференции «Студенческая наука». Ребята также приняли активное участие в организации участия МЭСИ в 4 Ежегодном Московском Фестивале Науки. В рамках Фестиваля было проведено более 25 мероприятий как в МЭСИ, так и за его пределами – научно-популярные лекции, круглые столы, дебаты, семинары, деловые игры и выставки.

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ОСНОВ СИНТЕЗА ВОДОРАСТВОРИМОГО ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩЕГО ПОЛИАНИЛИНА

**О.Д. Омельченко, *В.А. Тверской, **О.Л. Грибкова*

**Московская государственная академия тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова*

***Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина РАН*

Возросший в последнее время интерес к полианилину (ПАНИ) связан с возможностью его применения в электрохромных и электролюминесцентных устройствах, сенсорах, в качестве противокоррозионных покрытий, тест-систем вирусов гриппа, селективных сорбентов для разделения ДНК, РНК и белков. Преимущества ПАНИ заключаются в его химической стабильности, простоте синтеза и доступности сырья. Для получения водорастворимого элект-

ропроводящего ПАНИ используют матричную полимеризацию анилина в присутствии полимерных кислот различного строения. При этом образуется интерполимерный комплекс ПАНИ с поликислотой, растворимый в воде. Такой матричный синтез позволяет получить ПАНИ при концентрациях реагентов значительно меньших, чем при его синтезе в присутствии низкомолекулярных кислот. Ассоциация анилина вдоль полимерной цепи способствует про-

теканию полимеризации с высокими скоростями, а низкое содержание побочных веществ делает процесс безвредным. Известно, что при изменении свойств поликислот, используемых в качестве матрицы, возможно получение ПАНИ с комплексом различных физико-химических свойств. Сочетание полимерных кислот с различным химическим и пространственным строением дает возможность направленного изменения скорости полимеризации, свойств и структуры ПАНИ.

Цель настоящей работы – разработка методики синтеза водорастворимого электропроводящего ПАНИ в присутствии смесей поликислот с различной гибкостью цепи макромолекулы и изучение влияния состава смесей поликислот на синтез и свойства ПАНИ.

В работе исследован процесс матричного химического синтеза ПАНИ в присутствии полисульфокислот с различной гибкостью цепи макромолекулы, а также их смесей. Изучены спектральные, спектроэлектрохимические и электрические свойства пленок образующегося ПАНИ и их морфология. Характер изменения спектров поглощения реакционного раствора в

процессе синтеза ПАНИ в присутствии смесей поликислот сходен с изменением спектров, полученных при полимеризации анилина в присутствии жесткоцепной поликислоты. Анализ изменения спектров в процессе полимеризации, спектроэлектрохимических и электрохимических характеристик пленок ПАНИ, синтезированных в присутствии смесей полисульфокислот, показывает, что определяющее влияние на структуру ПАНИ имеет жесткоцепная поликислота. Полученные результаты указывают на существование эффекта доминирования жесткоцепной матрицы в процессе формирования комплексов ПАНИ со смесью поликислот и возможное образование интерполимерных комплексов со структурой подобной структуре ПАНИ с жесткоцепной макромолекулой. Наблюдается корреляция между проводимостью и морфологией пленок комплексов ПАНИ со смесями поликислот, которые отличаются от таковых для индивидуальных комплексов ПАНИ-поликислота.

Эти результаты позволяют разработать метод синтеза ПАНИ с требуемыми физико-химическими свойствами.

ПОДХОДЫ К РАЗРАБОТКЕ СИСТЕМ УПРАВЛЕНИЯ ОБУЧЕНИЕМ НА БАЗЕ ОБЛАЧНЫХ ВЫЧИСЛЕНИЙ

Е.В. Павлова, Д.А. Васильев, С.В. Швей, Д.К. Рогожин, А.В. Бойченко

Московский государственный университет экономики, статистики и информатики

1. Введение. Тенденции развития концепции SaaS и электронного обучения.

2. Системы управления обучением и учебным контентом.

Структура и базовые функции LMS.

Стандарты в области электронного обучения.

Основные продукты на рынке систем электронного обучения.

3. Концепция SaaS и виртуализация.

Общие принципы организации SaaS на примере облачной системы управления обучением.

Виртуализация для облачных вычислений.

4. Управление облачными ИТ-сервисами.

Роль каталога услуг и соглашения об уровне сервиса для облачных вычислений.

Принципы осуществления контроля SLA.

Инструменты мониторинга показателей SLA применительно к модели SaaS.

5. Заключение. Организационные рекомендации и ключевые требования к системам электронного обучения, реализованным по концепции SaaS.

СОЛНЕЧНАЯ УСТАНОВКА ДЛЯ ПРИГОТОВЛЕНИЯ ПИЩИ «БОГОРАД»

**Ю.В. Панин, **Е.Н. Киселевич, **К.А. Дорофеев*

** ФГУП «Научно-производственное объединение им. С.А. Лавочкина»*

***ООО Научно-производственное предприятие*

«Тепловые Агрегаты и Системы»

Солнечная установка для приготовления пищи на основе двухфазного контура относится к системам преобразования солнечной энергии в тепловую. Солнечная установка является экологически чистой и позволяет используя только солнечную энергию приготовить пищу или разогреть горячую воду для хозяйственных нужд, а также опреснять морскую воду.

Предлагаемая установка может использоваться в тех районах Земли, где достаточно

солнечных дней в году и где использование других видов энергии затруднительно или энергоносители отсутствуют или находятся в крайне малом количестве. Это степи, пустыни, высокогорье, Антарктида и районы Земли с преобладанием бедного населения.

Или, наоборот, подобная установка может использоваться в экологически чистых районах Земли – на курортах, на виллах, в местах отдыха людей, где загрязнение воздуха и окружаю-

щей среды недопустимо.

К тому же применение подобных установок может сберечь достаточное количество энергии, что в настоящее время – время мирового кризиса – весьма актуально.

Основной областью применения технологии используемой в «Солнечной установке для приготовления пищи» является космическая техника. Широкое применение подобных тех-

нологий в гражданской продукции сдерживается их высокой стоимостью.

В настоящем проекте использовалась технология двухфазного контура, применение которой возможно уже в настоящее время.

Движение теплоносителя в установке осуществляется на естественных законах термодинамики и никакой другой энергии, кроме солнечной не требуется.

ИССЛЕДОВАНИЕ ТРАНСФОРМАЦИИ ИММОБИЛИЗИРОВАННЫХ ЗОЛОТЫХ НАНОЧАСТИЦ В ПРОЦЕССЕ АВТОМЕТАЛЛОГРАФИИ МЕТОДОМ АТОМНО-СИЛОВОЙ МИКРОСКОПИИ

Ю.С. Пестовский, И.Н. Курочкин

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

Процесс осаждения золота из раствора на поверхности зародышей (автометаллография) имеет большое значение как для получения наночастиц, имеющих заданный размер и форму, из небольших зародышей, так и в аналитических целях, в частности, для проявления результатов иммуноанализа и гибридизации ДНК *in situ*. Автометаллография также используется для получения нанопроводов за счет объединения частиц, предварительно упорядоченных в одномерный массив. Среди восстановителей, применяемых для роста внесенных зародышей в растворе, особое место занимает пероксид водорода, который может генерироваться многочисленными оксидоредуктазами, в частности, глюкозооксидазой, что открывает возможность их определения с высокой чувствительностью.

Для исследования процесса нами был выбран метод атомно-силовой микроскопии, позволяющий делать выводы о характере распределения образовавшихся объектов по высоте и их количестве.

Исследование проводили по следующей схеме: модификация поверхности слюды аминогруппами путем ее обработки аминопропилтриэтоксисиланом; иммобилизация золотых наночастиц (коммерчески доступные золотые наночастицы со средним диаметром 10 нм, не имеющие белковой оболочки), используемых в качестве зародышей, за счет электростатичес-

кого взаимодействия; исследование АСМ-изображений поверхности, полученной в ходе проведения реакции восстановления тетрахлорзолотой кислоты пероксидом водорода. Для обработки АСМ-изображений производили выделение объектов методом секущей плоскости и строили гистограммы их распределения по высоте.

Изучено влияние концентрации пероксида водорода в интервале $2 \cdot 10^{-6}$ М – $2 \cdot 10^{-2}$ М в присутствии $2 \cdot 10^{-4}$ М HAuCl_4 при проведении автометаллографии в течение 10 мин. При повышении концентрации пероксида водорода средний размер фракции объектов выше 8 нм возрастает при сохранении общего числа частиц во фракции.

Изучена динамика данного процесса при фиксированной концентрации тетрахлорзолотой кислоты ($2 \cdot 10^{-4}$ М) и трех концентрациях пероксида водорода ($5 \cdot 10^{-5}$ М, $6 \cdot 10^{-4}$ М, $2 \cdot 10^{-2}$ М). Положение максимума на гистограммах распределения объектов по высоте с увеличением времени реакции смещается в область больших высот частиц, в то время как количество объектов остается постоянным.

Таким образом, образования дополнительных центров роста золотых наночастиц на поверхности слюды не происходит, поэтому внесенные зародыши могут быть использованы как индикаторы концентрации пероксида водорода.

КОРПОРАТИВНАЯ КУЛЬТУРА КАК ФАКТОР УСТОЙЧИВОСТИ ОРГАНИЗАЦИИ В УСЛОВИЯХ КРИЗИСА

М.О. Поташина

Академия труда и социальных отношений

1. Понятие «корпоративной культуры», и что в нее входит.

2. Понятие кризиса организации.

Кризис организации:

2.1 Кризис жизнедеятельности организации влияет на корпоративную культуру;

- Основные позиции, которые нужно учитывать для поддержания корпоративной культуры

в организации.

2.2. Кризис организации в нестабильной экономической ситуации.

- Некоторые факторы, которые нужно учитывать, чтобы не случилось кризиса организации в нестабильной экономической ситуации.

3. Корпоративная культура – фактор устойчивости организации.

- Факторы, влияющие на формирование культуры организации.
- 4. Культурная адаптация.
- Технологии по улучшению корпоративной культуры.
- 5. Корпоративная культура на примере компании Cadbury Russia.
- Краткая характеристика компании Cadbury Russia.
- Что такое корпоративная культура для ком-

пании Cadbury Russia?

- Общие принципы и правила GO MAD Cadbury.
- Исследование, с целью определить, что удерживает людей в компании?
- Характерные показатели позитивной корпоративной культуры Cadbury Russia.
- Показатели успешности кондитерской компании Cadbury Russia.

РАЗРАБОТКА ПОЛИМЕР-БИОЦИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ ДЛЯ ЗАЩИТЫ КОНСТРУКЦИОННЫХ ИЗДЕЛИЙ И МАТЕРИАЛОВ ОТ ГРИБКОВЫХ ПОРАЖЕНИЙ

Е.В. Прохорова, В.А. Тверской

Московская государственная академия тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова

В системе средств борьбы с биоповреждениями ведущее место занимают биоциды – химические вещества, подавляющие жизнедеятельность микроорганизмов. Весьма перспективными в этом отношении являются комплексы катионных поверхностно-активных веществ, обладающих биоцидными свойствами, с анионными полиэлектролитами. Количество биоцидных групп в этих комплексах зависит от количества ионсодержащих звеньев в цепи полиэлектролита. К числу подобных полиэлектролитов относятся сополимеры солей стиролсульфокислоты, в частности, сополимеры стиролсульфоната натрия со стиролом. Изменяя соотношения звеньев мономеров в цепи сополимера, возможно в широких пределах регулировать не только концентрацию иммобилизованного биоцида, но и комплекс эксплуатационных свойств такого типа материалов, в частности, растворимость и физико-механические свойства. Полярность растворителя влияет на значения констант сополимеризации ионных и неионных мономеров, которые характеризуют избирательность растущих макро-

радикалов в процессе сополимеризации. Зная константы сополимеризации, возможно предположить соотношение звеньев в макромолекуле образующегося сополимера. С этой целью в настоящей работе изучаются закономерности сополимеризации стиролсульфоната натрия со стиролом в растворителях различной полярности.

Проведены серии опытов по синтезу сополимеров стиролсульфоната натрия со стиролом в растворителях различной полярности: в N,N-диметилформамиде (ДМФА) и диметилсульфоксиде (ДМСО). Построены диаграммы составов сополимеров, полученных в этих растворителях. Методом Файнмана-Росса определены константы сополимеризации стирола со стиролсульфонатом натрия. На основе этих данных сделаны выводы о влиянии полярности растворителя на содержание ионогенных звеньев в цепи сополимера.

Синтезирован полимер-коллоидный комплекс катамина АБ и сополимера стиролсульфоната натрия со стиролом. Показано, что синтезированный комплекс обладает выраженными биоцидными свойствами.

ОЦЕНКА ТРЕБОВАНИЙ К ОБЛИКУ ПЕРСПЕКТИВНОГО КОСМИЧЕСКОГО АППАРАТА СВЯЗИ

Е.В. Руднева

ФГУП «Государственный космический научно-производственный центр им. М.В. Хруничева»

К настоящему времени российская орбитальная геостационарная спутниковая группировка включает аппараты, работающие за пределами своего технического ресурса. При этом не поддерживается точка стояния по широте и увеличивается наклонение орбиты, что приводит к ухудшению характеристик ретрансляции.

Изменить ситуацию предлагается с помощью перспективного космического аппарата (КА) связи.

На основе анализа характеристик отечественных спутников связи определены основные требования к техническим характеристикам и ресурсу перспективного КА:

- увеличение срока активного существования (САС) КА (САС должен быть не менее 15 лет);
- бюджет рабочего тела (БРТ) должен быть рассчитан с учетом всех операций, проводимых на орбите (БРТ двигательной установки КА должен учитывать расход рабочего тела на протяжении всего САС на удержание аппарата в точке стояния, на изменение точки стояния, на увод КА на орбиту захоронения);
- бюджет электроэнергии (БЭ) должен быть рассчитан с учетом энергопотребления полезной нагрузкой и космической платформой на всех этапах полета (БЭ должен быть

рассчитан на максимальное потребление электроэнергии полезной нагрузкой и космической платформой на протяжении всего САС с учетом прохождения космическим аппаратом теневых участков Земли, коррекции орбиты, деградации солнечных батарей);

- бюджет теплового баланса (БТБ) должен быть рассчитан с учетом всех факторов, влияющих на аппарат (БТБ должен быть рассчитан на обеспечение необходимого температурного режима для всех узлов и агрегатов с учетом прохождения космическим аппаратом теневых участков Земли и деградации оптических покрытий);
- необходимо выдержать точность наведе-

ния антенн (ошибка наведения антенн не должна превышать ± 0.15 град. для обеспечения связи в данной зоне обслуживания);

- увеличение периода автономной работы КА (период автономной работы КА должен быть не менее 14 суток).

Группировка перспективных аппаратов связи способна обеспечить необходимым орбитально-частотным ресурсом телекоммуникационный рынок страны. Кроме того, каждый перспективный аппарат связи будет выводиться на орбиту совместно с другим аппаратом в качестве попутной нагрузки, что приведет к значительному снижению затрат на запуск.

РАЗРАБОТКА ПОДСИСТЕМЫ ВЕДЕНИЯ НСИ ДЛЯ ИНФОРМАЦИОННОЙ СИСТЕМЫ «АНАЛИЗ НАЛОГОВЫХ РИСКОВ»

М.А. Сидорова, Э.Р. Ипатов

Московский государственный университет экономики, статистики и информатики

Основная идея проекта состоит в реализации и внедрении информационной подсистемы «Анализ налоговых рисков», главным образом синхронизирующей с системой НСИ, разработанной и реализованной в данном проекте, в целях обеспечения возможности контроля Главным налоговым управлением деятельности по осуществлению налоговых обяза-

тельств Дочерними обществами для крупной нефтяной Компании, которая имеет территориально распределенную структуру. А также реализовать возможность унифицировать и структурировать данные, что крайне необходимо в условиях динамичного законодательства в области налогового учета в РФ.

ПЕРСПЕКТИВНЫЙ ДВИГАТЕЛЬ ВНУТРЕННЕГО СГОРАНИЯ

М.Л. Скачков, С.О. Чигин, А.И. Мастерских, Н.Ю. Зубрилин

ГОУ Станция юных техников «Солнцево»

Научное направление: Технические науки

Применение результатов исследования:

автотракторное моторостроение;
оптимизация характеристик двигателя транспортного средства в условиях частой смены режимов работы;

глубокая модернизация комбинированных двигателей внутреннего сгорания с нижним расположением распределительного вала.

Основные идеи научно-исследовательского проекта:

создание перспективного комбинированного двигателя внутреннего сгорания;

использование рабочего цикла с внутренним охлаждением;

использование бесступенчатого полнообъемного регулируемых фаз газораспределения;

использование комбинации много резонансной системы настроенного «впуска-вы-

пуска» и регулируемой системы турбонаддува;

использование электронной системы управления регулированием давления системы турбонаддува;

использование специфики конструкции двигателей внутреннего сгорания с нижним расположением распределяемого вала для реализации механизма регулирования фаз газораспределения.

Перспективы проекта:

улучшение показателей по экологии;

улучшение показателей по мощностным характеристикам;

улучшение показателей по экономическим характеристикам;

оптимизация взаимосвязей уровня форсирования и ресурса двигателя;

перспектива возможностей глубокой модернизации двигателей семейства ЗМЗ, ЯМЗ, КАМАЗ, ЗИЛ.

ВОДНЫЙ ЭЛЕКТРОСКУТЕР «СМАЙЛИК»

А.М. Синев, М.М. Мавляшев

ГОУ СПО Технологический колледж № 43

Предназначен для получения первоначальных навыков вождения водных видов транспорта, участия в детских соревнованиях по водным видам спорта, для проведения активного досуга, отдыха и развлечения. Может

использоваться как в открытых, так и в закрытых водоемах; прудах, озерах, аквапарках, бассейнах и т.д.

- экологически чистый;

- бесшумный, компактный;

- легкоуправляемый;
- безопасный в эксплуатации;
- корпус из ударопрочного пластика;
- большой выбор дополнительного оборудо-



Варианты комплектации:

1. «Юный» – возможность установки полного дистанционного управления, установка дополнительных боковых поплавок для большей устойчивости.
2. «Средний» – частичное дистанционное управление, отсутствие дополнительных поплавок.
3. «Старший» – отсутствие дистанционного управления, установка более мощного электродвигателя. (Все комплектации включают: спаса-

дования;

- возможность дистанционного радиоуправления (опция);
- разработан специально для детей от 4 до 10 лет.

Технические характеристики :

Мощность двигателя – 450 Вт.

Скорость – 2-12 км/ч.

Количество передач – 5-п/ход, 1 – з/ход.

Аккумулятор – 12В, 60 а/ч.

Грузоподъемность – 60 кг.

Время работы – 3 часа.

Защита от утечек тока и от перегрузки.

Время зарядки – 4 часа.

Габариты: 1300х700х700мм; Вес: 50кг.

тельный жилет, зарядное устройство)

Дополнительные опции: устройство быстрого заряда аккумулятора для сети 220 вольт, мини-бензогенератор, солнечная батарея напряжением 14 вольт; приобретаются по желанию покупателя.

В случае ненастной погоды электроскутер, оснащенный дистанционным управлением можно использовать в качестве большой радиоуправляемой модели гидроцикла.

КОМПЛЕКС ДЛЯ ПОТОЧНОГО АНАЛИЗА ВОЗДУХА РАБОЧЕЙ ЗОНЫ НА БАЗЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗАТОРА

*Е.В. Солдатов, Д.В. Миськов, П.В. Страхов, В.И. Байков, А.Е. Вихорев,
Д.И. Давлетчин, Р.М. Салихджанова*

*Московский государственный институт радиотехники, электроники и автоматики
(технический университет)*

Экологическая безопасность работы персонала на производстве обеспечивается применением различных средства контроля состава воздуха рабочей зоны. При превышении предельно допустимых концентраций (ПДК) опасного вещества необходимо оповестить персонал об угрозе отравления и принять меры по устранению утечки вредных веществ.

Контроль может осуществляться как с помощью производственно-технических лабораторий (ПТЛ) с отдельным штатом квалифицированных специалистов, так и с помощью автоматических систем производственно-экологического контроля. Наша научная группа предлагает универсальный прибор контроля воздуха рабочей зоны на основе вольтамперометрического (ВА) анализатора.

Комплекс состоит из блока автоматического пробоотбора и пробоподготовки, электрохимического датчика, вольтамперометра, системы дистанционной передачи информации и ЭВМ со специализированным программным обеспечением для анализа работы системы и принятия

решений в режиме реального времени.

Пробоотборник работает по принципу аэрации фоновой раствора воздухом рабочей зоны. Воздушный насос включается на определенное время, пропуская через раствор необходимое количество газа. Предусмотрена возможность контроля температуры фоновой раствора путем дополнительного нагрева или охлаждения. Водяной насос с устройством определения уровня жидкости позволяет быстро приготовить новый раствор для повторного анализа.

Датчик способен работать с различными типами индикаторных электродов для соблюдения необходимых требований к прецизионности анализа, чувствительности метода и селективности определяемых компонентов. Система позволяет определять за один цикл до пяти элементов и проводить до десяти циклов анализа в час. Данные с ВА анализатора средствами радиосвязи поступают в единый центр сбора информации, где производится анализ данных и принятие решений экспертным программным обеспечением.

ДИАГНОСТИЧЕСКИЕ ДНК-МИКРОЧАСТИЦЫ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ УСТОЙЧИВОСТИ МИКРООРГАНИЗМОВ К КАРБАПЕНЕМАМ

Ю.И. Халилова, М.М. Уляшова, А.М. Егоров, М.Ю. Рубцова

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

Продукция β -лактамаз – один из наиболее распространенных и клинически значимых механизмов устойчивости грамотрицательных бактерий к современным β -лактамным антибиотикам. На настоящий момент известно более 700 ферментов данного типа. Среди них карбапенемазы представляют собой наибольшую угрозу, так как обладают высокой каталитической активностью и широким спектром субстратной специфичности, включающем практически все бета-лактамные антибиотики, в том числе и карбапенемы. Очевидно, что наличие в клинических микробиологических лабораториях надежных методов выявления продукции данных ферментов является необходимым условием эффективного инфекционного контроля и предупреждения широкого распространения данного механизма резистентности. В настоящее время для этих целей в основном используются микробиологические тесты. Однако они длительны по времени и не всегда эффективны.

В данной работе предложен метод диагностики продукции карбапенемаз различных молекулярных классов на основе идентификации и типирования кодирующих их генов методом гибридизационного анализа на ДНК-микрочипах. Данный метод состоял из

нескольких этапов, включая выделение ДНК из клинического образца, амплификацию генов β -лактамаз с одновременным включением биотина в качестве метки в процессе мультиплексной ПЦР и последующую гибридизацию меченого ПЦР-продукта с олигонуклеотидными зондами, иммобилизованными на поверхности мембранного микрочипа. Молекулы биотина в ДНК-дуплексах выявляли конъюгатом стрептавидин-пероксидазы хрена с последующей колориметрической детекцией фермента. В ходе работы был проведен дизайн олигонуклеотидных зондов и оптимизированы условия гибридизационного анализа на мембранных микрочипах для определения генов карбапенемаз классов А, В и D. Тестирование микрочипов проводили с использованием контрольных штаммов, несущих гены известных карбапенемаз. Разработанный метод применен для исследования клинических штаммов *Pseudomonas* spp. и *Acinetobacter* spp., продуцирующих карбапенемазы различных классов.

Метод идентификации генов карбапенемаз на микрочипе характеризуется хорошей точностью и производительностью. Он может быть использован в клинических микробиологических лабораториях и для изучения эпидемиологии карбапенемаз.

К ВОПРОСУ ОБ ОЦЕНКЕ СИЛ, ВОЗДЕЙСТВУЮЩИХ НА ЭЛЕМЕНТЫ СТАРТОВОГО СООРУЖЕНИЯ ОТ СТРУЙ МАРШЕВОЙ ДУ, ПРИ СТАРТЕ РКН СРЕДНЕГО КЛАССА

В.В. Цепляев

ФГУП «Государственный космический научно-производственный центр им. М.В. Хруничева»

При старте РКН струи, истекающие из сопел ДУ, воздействуют на элементы стартового сооружения, что может привести к их повреждению. Поэтому при разработке таких устройств необходимо оценить уровень этих нагрузок. Особенно это важно на ранних этапах проектирования РКН и стартового сооружения, когда до конца не известны конструктивные особенности последних, и представленная более полная физическая картина явлений может являться решающим фактором по созданию всего ракетно-космического комплекса. Кроме того, данная оценка может ограничить допустимую для осуществления пуска РКН величину и направление приземного ветра.

Для проверки и отработки, разработанной автором оперативной методики по оценке воздействия на элементы стартового сооружения (СС) от струй ДУ РКН, в качестве примера, рассматривается воздействие на элементы СС при старте РКН среднего класса пакетной схемы. В данном примере, из-за при-

земного бокового ветра, РКН движется прямо на кабельзаправочную башню (КЗБ), на которой размещены блоки разъемных соединений (БРСы) КРБ. Воздействие определяется с учетом возможного небольшого отклонения траектории вдоль защитного козырька башни обслуживания при малом отклонении направления ветра. БРСы «Г» и «О» находятся при старте РКН в убранном положении и прикрыты защитным козырьком. РКН имеет в качестве первой ступени 4 боковых блока с жидкостными двигателями по одному на каждом блоке, а в качестве второй ступени – центральный блок, оснащенный твердотопливным двигателем. Необходимые параметры двигателей, геометрические размеры РКН и СС взяты из материалов открытой печати.

В процессе проведения работы были получены следующие результаты: 1) определены максимальные газодинамические силовые нагрузки, воздействующие на БРСы от струй, истекающих из сопел ДУ РКН среднего класса,

стартующей в условиях приземного бокового ветра; 2) в связи с превышением максимального допустимого уровня силового воздействия на БРСы КРБ, предложены рекомендации по снижению уровня данного воздействия; 3) на основе упрощенного расчета была подтверждена возможность использования для предварительных оценок на ранних этапах проектирования программы, разработанной автором на основе базового метода инвариантного преобразования координат. Кроме того, после сравнения результатов ее расчета с результатами, полученными при помощи другой узко специализированной

программы и системы численного трехмерного моделирования сложных течений, в программу, разработанную автором, был введен специальный поправочный коэффициент и был определен диапазон разброса верхних и нижних оценок газодинамических сил, определяемых при помощи данной программы. Таким образом, использование указанной программы на ранних этапах проектирования изделий аэрокосмической техники поможет получить наиболее достоверные результаты при минимальных временных затратах, что особенно важно на сегодняшний день для конкурентоспособности предприятия.

ОСНОВЫ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ КАРБОДИИМИДНОЙ СТРУКТУРЫ

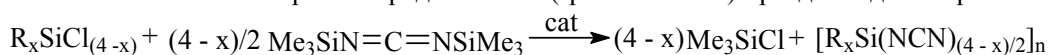
М. Г. Шамина, А. Д. Кирилин, А. В. Гаврилова

Московская государственная академия тонкой химической технологии им. М. В. Ломоносова

Кремнийорганические карбодиимиды широко используются в синтезе различных полимеров, труднодоступных органических и элементоорганических соединений, а также в качестве вспомогательных материалов ряда тех-

нологических процессов [1].

Из литературы известно, что кремнийорганические олигомеры карбодиимидной структуры получают взаимодействием N, N'-бис-(триметилсилил)карбодиимида с хлорсиланами [2].



R = Me; PhMe.

x = 0, 1, 2. cat = pyridin.

Однако, наличие достаточно большого количества хлор-иона в продуктах реакции заставило нас искать способы его удаления из полученных олигоорганосилилкарбодиимидов.

С этой целью, в качестве модифицирующих реагентов, использовали гексаметилдисилазан, триметилсилиловый эфир диэтилкарбаминової кислоты и бис-карбамат.

Наилучшие результаты в удалении хлор-иона из олигоорганосилилкарбодиимида показал гексаметилдисилазан.

Несмотря на это полностью избавиться от

хлора не удалось, поэтому был разработан метод получения олигомеров карбодиимидной структуры без применения органохлорсиланов, с помощью органоалкокси- и органоацилосиланов.

Данная реакция осуществлялась путем нагревания эквимолекулярных количеств исходных реагентов до прекращения выделения низкокипящего продукта. Образующийся при этом побочный продукт является менее токсичным, чем триметилхлорсилан, что делает этот метод более привлекательным.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Козюков В. П. Кремнийсодержащие карбодиимиды и цианамиды. – М.: НИИТЭХИМ, 1975. 38 с.
2. Kroke E. Organosilicon chemistry IV. From molecules to materials. Novel silyl-carbodiimide gels for the preparation of Si/C(N) ceramics. 2000. P. 812–817.

ЭЛЕКТРОННЫЙ ТРЕНАЖЕР «КТО БЫСТРЕЕ»

А. В. Шипаев, А. Н. Ярцев

ГООУ Станция юных техников «Солнцево»

Научное направление: Технические науки

Применение результатов исследования:

➤ Исследуется быстрота мышечной реакции на световой сигнал на основе соревновательной мотивации.

➤ Оператор подает световой сигнал, а четверо соревнующихся стараются как можно быстрее нажать кнопки микроэлектроразмыкателей. Победитель определяется по зажиганию светодиода соответствующего микроэлектроразмыкателя.

➤ Тренинги проводятся при регистрации светового сигнала двумя глазами, правым глазом, левым глазом для правой и левой руки

➤ Повторение цикла тренинга несколько раз повышает достоверность результатов.

➤ Основные идеи научно-исследовательского проекта:

Развитие скорости зрительного восприятия и быстроты мышечной реакции может быть достигнуто посредством тренировок. Подлежит проверке влияние цвета светового сигнала на результаты тренинга.

Перспективы проекта:

Тренировки быстроты реакции дают положительный эффект для практикоориентированных занятий по формированию адекватных реакций в критической ситуации.

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 им. 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:

1. Теоретическим основам химической технологии
2. Химии и технологии органических веществ
3. Химии и технологии лекарственных препаратов и биологически активных соединений
4. Синтезу и переработке полимеров и композитов на их основе
5. Химии и технологии неорганических материалов
6. Химии и технологии редких и рассеянных элементов
7. Математическим методам и информационным технологиям в химии и химической технологии
8. Эколого-экономическим проблемам химических технологий.

- С правилами для авторов можно ознакомиться по адресу: www.mitht.ru
 - 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.