

Федеральное агентство  
по образованию**Вестник  
МИТХТ**

1/2010

февраль

Научно-технический  
журналИздается с февраля 2006 г.  
Выходит один раз  
в два месяцаУчредитель  
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 Швец В.И.  
доц. Юловская В.Д.**СОДЕРЖАНИЕ****К 80-летию со дня рождения ВИКТОРА ГЕРЦЕВИЧА АЙНШТЕЙНА***М. К. Захаров.* К 80-летию со дня рождения В.Г. Айнштейна 3  
*В.Г. Айнштейн.* Лекция и лекторское мастерство 6*М. К. Захаров.* Гидродинамика, тепло- и массообмен в движущихся пленках при попутном или встречном газовом потоке 13**ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ***Ю.В. Левинский.* Теория поведения газонаполненных пор в кристаллических и аморфных телах 17*Л.П. Житенко, Е.Г. Хомутова, О.И. Останина.* Проблемы разработки новых национальных стандартов на методы анализа благородных металлов и их сплавов 43*Ю.И. Крюков, В.П. Луковцев, Е.М. Петренко.* Разработка научных основ технологий активации электродов для электролиза воды. 47*А.А. Соловьев, Н.С. Сочугов, А.В. Шупилова, В.П. Ротштейн, А.Е. Тумашевская, К.Б. Ефимова.* Формирование тонкопленочного  $ZrO_2-Y_2O_3$  электролита твердооксидного топливного элемента 51*Е.А. Тюнина, И.А. Каурова, Г.М. Кузьмичева, В.Б. Рыбаков, А. Куссон, О. Захарко.* Применение дифракционных методов для определения состава и структурных параметров соединений семейства лангасита 57*Э.А. Христич, В.К. Хлебников, Т.М. Буслаева, Л.И. Богуславский.* Разработка метода получения Pd – содержащих частиц для последующего синтеза электрокатализаторов 69**ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ***С.А. Решетов, А.К. Фролкова.* Влияние некоторых структурных свойств ионных жидкостей на гомогенные и гетерогенные свойства их смесей с органическими веществами 73*К.Ю. Тархов, Л.А. Серафимов.* Эффективность массопереноса в процессе ректификации бинарных и многокомпонентных смесей 81*А. В. Фролкова, В. В. Илларионов, Л. А. Серафимов.* Исследование линий условных экстремумов поверхности избыточного потенциала Гиббса для расслаивающихся систем 88**ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ПРЕПАРАТОВ****И БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ СОЕДИНЕНИЙ***М.Г. Гордиенко, Ю.В. Маковская, А.О. Касимова, Н.В.Меньишутина.* Исследование и оптимизация процесса инкапсулирования лекарственного вещества в полимерную оболочку в аппарате псевдооживленного слоя 93*А.В. Добрынина, М.А. Цыкунова, Ю.Л. Себякин.* Дизайн и синтез гидрофобных производных RGD-пептидов 98*М.А. Льянов, Ю.Г. Кириллова, Д.И. Прохоров, А.И. Люттик, О.В. Есипова, В.И. Швец.* Синтез двух тиминсодержащих мономеров ПНК на основе L-аланина и глицина 104**ПРОБЛЕМЫ ВЫСШЕЙ ШКОЛЫ***Н.И. Прокопов, Е.Г. Хомутова, П.В. Иванов, А.А. Смыков, О.И. Останина.* Опыт и проблемы внедрения системы менеджмента качества в МИТХТ им. М.В. Ломоносова 109*Е.Г. Хомутова, Е.П. Ткачевская, В.А. Соломонов, А.Л. Таран.* Подготовка специалистов и магистров по метрологии, стандартизации и сертификации 118*Е.Г. Хомутова, Е.П. Ткачевская, В.А. Соломонов, А.Л. Таран.* Подготовка специалистов и магистров по метрологии, стандартизации и сертификации 118**ИНФОРМАЦИОННЫЕ СООБЩЕНИЯ***В.Д. Юловская.* О международном семинаре «Водородная энергетика как альтернативный источник энергии» 120

# Review MITHT

1/2010

**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  
15.02.2010 г. Формат 60x90/8.  
Бумага офсетная.  
Гарнитура Times.  
Печать офсетная.  
Уч. изд. листов 4,4.  
Заказ № 24.  
Тираж 500 экз.

Отпечатано с оригинал-макета в  
«ГЕЛИОПРИНТ»

119602, Москва, Ак. Анохина, 38, к. 1

## CONTENTS

### TO 80-th ANNIVERSARY OF V.G. EINSSTEIN

- M.K. Zakharov. To 80-th anniversary OF V.G. Einstein* 3  
*V.G. Einstein.* Lecture and lectures mastery 6  
*M.K. Zakharov.* Hydrodynamics, heat and mass transfer in liquid films taking into account the effect of the gas stream 13

### CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF INORGANIC MATERIALS

- Yu. V. Levinsky.* The theory of behavior of gasfilled pores in crystalline and amorphous bodies 17  
*L.P. Zhitenko, E.G. Khomutova, O.I. Ostanina.* Some problems of the development of new national standards for methods of platinum metals and alloys analysis. 43  
*Yu.I. Kryukov, V.P. Lukovcev, E.M. Petrenko.* Development of scientific bases of technologies of activation of electrodes for water electrolysis 47  
*A.A. Soloviev, N.S. Sochugov, A.V. Shipilova, V.P. Rotshtein, A.E. Tumashevskaya, K.B. Efimova.* Formation of thin-film ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> electrolyte of solid oxide fuel cell by pulsed electron-beam treatment and magnetron sputtering method 51  
*E.A. Tyunina, I.A. Kaurova, G.M. Kuz'micheva, V.B. Rybakov, A. Cousson, O. Zaharko.* Diffraction methods for determination of composition and structural parameters of langasite family compounds 57  
*E.A. Khristich, V.K. Khlebnikov, T.M. Buslaeva, L.I. Boguslavsky.* Method of synthesis of Pd – containing nanoparticles for electrocatalytic applications 69

### THEORETICAL BASED OF CHEMICAL TECHNOLOGY

- S.A. Reshetov, A.K. Frolkova.* Influence of some structural characteristics of ionic liquids on homogeneous and heterogeneous characteristics of their mixtures with organic substances 73  
*K. Yu. Tarkhov, L.A. Serafimov.* The efficiency of mass-transfer in the rectification process of binary and multicomponent mixtures 81  
*A. V. Frolkova, V. V. Illarionov, L. A. Serafimov.* The conditional extremum lines research for the superfluous gibbs potential surface for stratified systems 88

### CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF MEDICAL PRODUCTS AND BIOLOGICALLY ACTIVE SUBSTANCES

- M.G. Gordienko, Ju. V. Makovskaya, A.O. Kasimova, N.V. Menshutina.* Investigation and optimization of drug encapsulation by fluid-bed coating 93  
*A. V. Dobrynina, M. A. Tsykunova, Yu. L. Sebyakin.* Design and synthesis of hydrophobic RGD-peptides derivatives 98  
*M.A. Lyanov, Yu.G. Kirillova, D.I. Prokhorov, A.I. Lyutik, O.V. Esipova, V.I. Shvets.* Synthesis of two PNA thymine monomers based on L-alanine and glycine 104

### HIGHER SCHOOL PROBLEMS

- N.I. Prokopov, H.G. Khomutova, P.V. Ivanov, A.A. Smykov, O.I. Ostanina.* Experience and problems of quality management system implementation in MITHT named after M.V. Lomonosov 109  
*E.G. Khomutova, E.P. Tkachevskaya, V.A. Solomonov, A.L. Taran.* Engineers and masters education on metrology, standardization and certifications 118

### INFORMATION

- V.D. Yulovskaja.* About the international seminar «Hydrogen power as an alternative energy source» 120

## К 80-летию со дня рождения ВИКТОРА ГЕРЦЕВИЧА АЙНШТЕЙНА

*М.К. Захаров, профессор*

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

*МИТХТ им. М. В. Ломоносова*

*e-mail: mkzakharov@gmail.com*

**С**татья посвящена памяти выдающегося ученого и педагога - В.Г. Айнштейна

The article is dedicated to the memory of eminent scientist and pedagogue V.G. Einshtein

**Ключевые слова:** В.Г. Айнштейн, педагог, МИТХТ, высшая школа.

**Key words:** V.G. Einshtein, pedagogue, MITHT, higher school.



27 февраля 2010 года В.Г. Айнштейну исполнилось бы 80 лет. Доктор технических наук, профессор кафедры «Процессы и аппараты химической технологии» – он практически всю жизнь проработал в Московском институте (ныне – академия) тонкой химической технологии и заслуженно может быть отнесен к лучшим представителям вузовской интеллигенции 20 века. Выдающийся Ученый и Педагог В.Г. Айнштейн выделялся среди других неравнодушным отношением ко всем проблемам Высшей школы и неудержимым стремлением их решить. Он был инициатором и организатором научно-методической работы в МИТХТ им. М.В. Ломоносова. Он был одним из активнейших членов Международной академии Высшей школы с десятками публикаций в газетах и журналах и выступлений на конференциях по вопросам высшего образования. Наконец, он был образцовым Педагогом при общении со студентами и преподавателями (из его стихов: «У меня – в образовании основные интересы. Я профессор не по званию – по призванию профессор»).

Виктор Герцевич Айнштейн родился в Москве, в семье служащих. Отец Герц Григорьевич – преподаватель в Вузах и техникумах. Мать – Софья Исаевна – служащая. Большие труженики – они сумели привить любовь к труду и своему сыну Виктору. В 1949 году он окончил школу с золотой медалью и поступил в Московский институт тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова.

Научная деятельность В.Г. Айнштейна началась в студенческие годы учёбы в институте на кафедре «Процессы и аппараты химической технологии» под руководством проф. Н.И. Гельперина. Закончив с отличием МИТХТ им. М.В. Ломоносова, В. Г. Айнштейн по распределению молодых специалистов работал с 1953 по 1958 г. на Редкинском опытном заводе Минхимпрома в должности инженера, старшего инженера, где наряду с производственной работой вёл научно-исследовательскую работу: подготовил и в 1959 году защитил кандидатскую диссертацию. С 1958 г. до последних дней своей жизни В. Г. Айнштейн работал в МИТХТ на кафедре «Процессы и аппараты химической технологии». Здесь он прошёл путь от кандидата технических наук, младшего научного сотрудника до доктора технических наук (1967 г.), профессора (1969 г.).

Научные интересы В.Г. Айнштейна охватывали широкий круг вопросов – от теоретических основ химической технологии до проблем преподавания инженерных дисциплин в высшей школе. Общее число публикаций – более 500, в том числе – 6 монографий.

Виктор Герцевич Айнштейн внёс весомый вклад в развитие учения о гидродинамике, структуре, тепло- и массопереносе в дисперсных системах с твёрдой фазой, применительно к псевдоожигению и пневмотранспорту. Среди наиболее существенных научных достижений – разработка проблемы аналогии псевдоожигенного слоя и капельной жидкости, позволяющая реализовать процессы разделения дисперсных материалов методами, аналогичными дистилляции, ректификации, сегрегации и др.; теоретические и экспериментальные исследования теплообмена с поверхностями в псевдоожигенном слое, приведшие к разработке инженерных методов расчёта внешнего теплообмена в псевдоожигенных системах;

изучение и описание гидродинамических характеристик псевдооживленных систем различной конфигурации (конических, в поле центробежных сил и др.); введение понятия о балансовой задаче переноса в качестве лимитирующей стадии, позволившего научно интерпретировать ряд явлений в псевдооживленном слое (в частности, межфазного тепло- и массообмена), что явилось основой перспективной концепции пропускных способностей процессов и их стадий в химической технологии и ряде других процессов; исследования пневмотранспортных потоков, позволившие выявить и описать некоторые тонкие эффекты, касающиеся движения твёрдых частиц и несущей среды при пневмотранспорте.

Виктором Герцевичем Айнштейном изучены закономерности плёночного течения жидкостей с распределённым скоростным полем и учётом его влияния на интенсивность протекания химических реакций и процессов переноса. Полученные закономерности послужили основой корректного расчёта и оптимизации режимов химических реакторов и массообменных аппаратов. Ряд исследований В.Г. Айнштейна (разработка комбинированного абсорбента; определение точки росы при низких температурах, изучение свойств специальных материалов и жидкостей, и др.) связаны с освоением космического пространства.

Профессор В.Г. Айнштейн – один из лучших лекторов и преподавателей: оценка студентами качества его работы по 5-и бальной шкале не опускалась ниже 4, 9 балла. Студенты уважали, ценили и боготворили Виктора Герцевича. И он не оставался в долгу – трудно найти ещё такого преподавателя, который бы так уважительно относился к студентам. Оказавшись из-за болезни на «домашнем режиме» Виктор Герцевич однажды признался мне, что он очень скучает по институту и общению (да простят его коллеги)... со студентами. С теми, кому он посвятил всю свою жизнь. Под его руководством защищено 27 кандидатских и 4 докторских диссертаций, подготовлено 1500 специалистов для промышленности, проектных и научно-исследовательских учреждений.

В.Г. Айнштейн – крупный педагог-методист, широко известный в стране своими научно-методическими работами в области построения образования, проблем дидактики, организации учебного процесса в высшей школе. Автор оригинальных исследований (теоретических, эмпирических и др.) глобального и прикладного характера. Один из создателей общепедagogического курса «Культура умственного труда (Основы интеллектуальной деятельности)». Имеет более 70 публикаций и 50 докладов по проблемам высшего образования (многие работы выполнены по поручению Минвуза и в рамках НИИ высшего образования), свыше 30 выступлений в центральной и столичной прессе.

Говоря о Викторе Герцевиче нельзя не сказать о нем как о Человеке, обладавшем многими положительными человеческими качествами,

среди которых мужество, особенно ярко проявившееся в последние годы его жизни при борьбе с болезнью. Но и будучи здоровым человеком, ему нередко приходилось сражаться за свои идеи, оставаясь в меньшинстве, а иногда и в единственном числе. Из его стихов: «А большинство, когда-нибудь, смущаясь, отдаст признание светлой голове... Я у судьбы прошу такую малость: почаще оставаться в меньшинстве». О его мужестве в период болезни – отдельный разговор.

*Если врач скажет, что мне осталось жить пять минут, я не буду рвать на себе волосы. Просто я стану печатать немного быстрее.*

*Айзек Азимов – американский писатель-фантаст.*

Первые публикации В. Г. Айнштейна датируются 1958 годом. За 43 года своей активной творческой деятельности им опубликовано около 510 работ; в среднем – это 12 работ за год. Естественно, в первые годы меньше (1958 – 1, 1959 – 3, 1960 – 3, 1961 – 4, 1962 – 9), в период защиты докторской диссертации – больше (1966 – 15, 1967 – 22), но что поразительно – их число в последние годы жизни (при прогрессирующей! болезни) не уменьшилось.

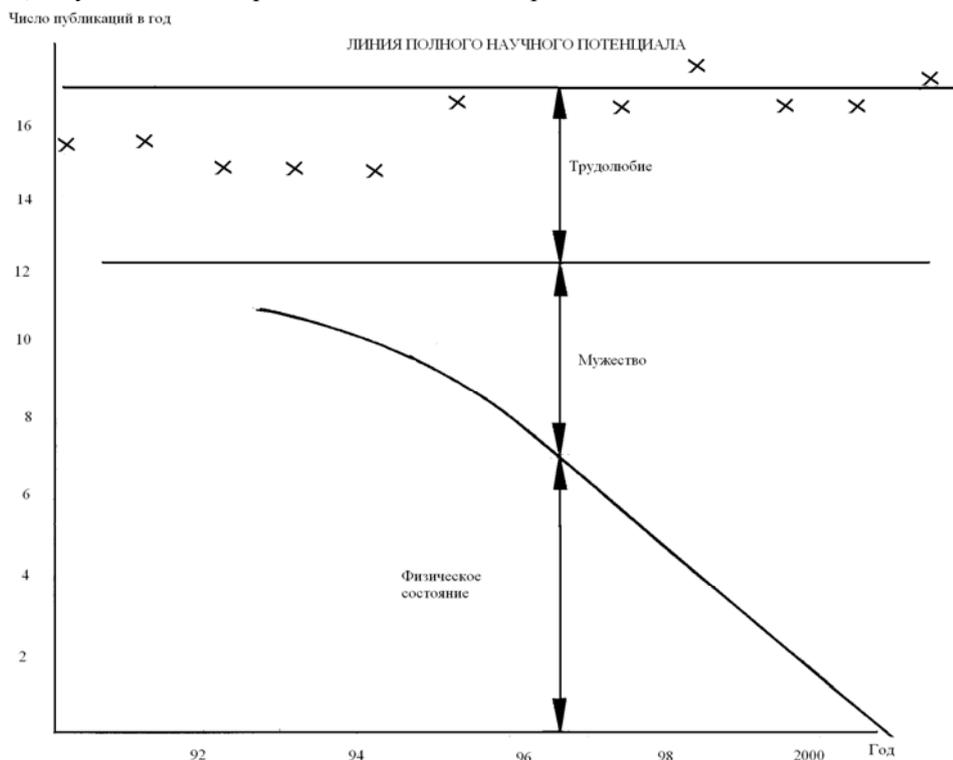
Из приведённой на рис. 1 диаграммы видно, что среднее число публикаций за год превышает средний ежегодный показатель и составляет примерно 17. Можно было бы считать это нормальным явлением, учитывая его энциклопедические знания и огромный практический опыт в обучении студентов и подготовке научных работников. Но, принимая во внимание его физическое состояние (см. диаграмму), такое постоянство в выдаче научной продукции становится трудно объяснимым. Причём именно в этот период вышли две брошюры и оригинальный 2-х томный учебник «Общий курс процессов и аппаратов» объёмом 1760 страниц. Здесь не учтены стихи, написанные им в период с 1995 года. В настоящее время его сборник стихов под названием «Открытая дата» издан в ИПЦ МИТХТ им. М.В. Ломоносова (2001 год).

Расшифровать феномен В.Г. Айнштейна можно, пожалуй, лишь с помощью диаграммы «а ля Бернулли» (см. рисунок), приняв в качестве составляющих успеха три компонента: трудолюбие, физическое состояние и мужество.

Трудолюбие Виктора Герцевича (дополненное высочайшей степенью организации труда) было неотъемлемой составляющей всей его жизни. Хорошо знавшие его помнят, как он в маленьком блокноте помечал выполненные дела. И удивительно то, что для него, казалось, не было нелюбимых занятий. Легко понять тот азарт, с которым Виктор Герцевич «набрасывался» на решение очередной задачи по ПАХТ. Но ведь он с огромной любовью и очень добросовестно оформлял любые отчёты, а также составлял планы работы на будущее, нередко выполнял и другие работы по просьбе ректора, проректора по учебной работе, начальника Учебно-методического управления. Вряд ли стоит перечислять все виды работ,

которые выполнял Виктор Герцевич. Результаты его работы – в научных статьях, брошюрах и монографиях; в публикациях о проблемах высшей

школы в газетах и популярных журналах; в научных статьях и докладах по высшему образованию.



Ухудшение физического состояния Виктора Герцевича компенсировалось его мужеством, подкреплённым любовью и заботой его ближайших родственников, прежде всего, жены Александры Абрамовны и дочери Ирины. Вот несколько примеров мужественной борьбы Виктора Герцевича с недугом: когда стало трудно перемещаться по квартире без поддержки, то на всех «квартирных маршрутах» были установлены дверные ручки так, чтобы до следующей он был в силах дотянуться; когда шея с трудом удерживала голову (вспомним грустный юмор Виктора Герцевича «Стонет и гнётся старая шея. Причина ясна мне, как дважды два: с годами над старой всё больше довлеет тяжёлая мудрая голова.») был приобретён шейный воротник; когда при работе за компьютером Виктору Герцевичу не всегда стало удаваться нажать нужную клавишу, то был организован набор текста с помощью «мышки»; последние свои мысли (когда его речь стала неразборчивой и для близких) он донёс морганием век в момент названия Александрой Абрамовной нужной буквы при переборе всех букв алфавита – и так – буква за буквой – складывались слова.

Проявленное Виктором Герцевичем мужество основано на его любви к жизни во всех её проявлениях: это любовь к труду, семье, студентам, друзьям, коллегам. Особенно уважительно он

относился к профессионалам своего дела – независимо от занимаемой должности. Приведу такой пример. Корректором (всего?! лишь) учебника, изданного в «Химии» была М.В. Черниковская – профессионал высшей степени, выпускница МГУ. Виктору Герцевичу не пришлось общаться с ней, но, высоко оценивая качество ее работы, он не смог остаться равнодушным и выразил свое восхищение в письме и стихах к ней. Обратная реакция была соответствующая: «Дорогой Виктор Герцевич, Я потрясена до основания даром Вашей души. Вы, оказывается, не только научный и творческий, но и человеческий гений, а потому принадлежите к Золотому фонду человечества... все, сделанное человеком Вашего масштаба, измеряется в том же масштабе, на всем лежит печать гениальности.... Кстати, работать над Вашим учебником было намного проще, чем над другими, в силу прекрасной отделки оригинала: образно говоря, не закладка дома с фундамента, а лишь вырезание кружев наличников и карнизов...»

В.Г. Айнштейн – заслуженный деятель науки и техники РФ, действительный член Международной Академии Наук высшей школы. Награжден орденами и медалями России. Его жизненный путь – прекрасный пример для подражания и воспитания молодежи.

## ЛЕКЦИЯ И ЛЕКТОРСКОЕ МАСТЕРСТВО

В.Г. Айнштейн, профессор

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

МИТХТ им. М. В. Ломоносова

**В***статье отражены методический подход, идеи по созданию и чтению лекций студентам ВУЗов.**Ideas of creation and methodical approach of lecturing to higher schools students are presented in article.***Ключевые слова:** В.Г. Айнштейн, лекция, высшая школа, мастерство.**Key words:** V. G. Einshtein, lecture, higher school, mastery.

Данная Лекция создана в начале 80-х г.г. Это было время, когда, следуя веяниям с Запада, руководство Высшей Школы повело массированное наступление на лекционный способ преподнесения учебного материала. Лекции были объявлены монологической, и потому – пассивной формой обучения, а их доля в рабочих программах подлежала значительному сокращению (по примеру «передовых» западных стран). Такое отношение к лекциям имело под собой основание: многие лекции действительно читались на невысоком уровне. Поднять его – трудная задача, не разрешимая за 2-3 года; проще было объявить лекции неактивной формой учения-обучения и призвать вузы к ее существенному свертыванию.

Располагая многочисленными примерами сильнейшего воздействия умело прочитанных лекций на студенческую аудиторию, я выступил против приведенного выше тезиса, не оспаривая его справедливость для плохих лекций и утверждая полную неправомочность – для хороших. Тогда и зародилась мысль высветить отрицательные моменты, являющиеся поводом к критике лекционного метода в целом, и сформулировать непереносимые черты лекции, делающие ее активной формой обучения.

Вместе с тем, мне представлялось, что такой аргументации будет недостаточно; значительно действеннее окажется живая постановка (прочтение) лекции о лекторском мастерстве перед преподавательскими коллективами: при хорошей подготовке лекции сработает эффект присутствия лектора, его эмоциональный подъем.

Лекция на означенную тему, рассчитанная на большие преподавательские коллективы (в 100-200 человек), была прочитана в середине 80-х г.г. трижды: в МИТХТ им. М.В. Ломоносова, в МХТИ им. Д.И. Менделеева, на научно-методической Конференции в Казани. Во всех случаях она прошла успешно, вызвав много вопросов и оживленные дискуссии.

Ниже текст лекции представлен в своем «первозданном» виде: корректировку текста, связанную со смещением ценностных ориентаций в последнее десятилетие, я посчитал нецелесообразной.

Текст лекции сопровождается отдельными

пояснениями в сносках содержательного и методического характера. Большинство этих моментов в те времена были вполне понятны слушателям и потому не требовали разъяснений в ходе лекции.

Лекция рассчитана на 35-40 минут.

**ЛЕКЦИЯ**

Тему «Лекция и лекторское мастерство» раскрыть непросто: легче, наверное, прочитать саму лекцию, чем сформулировать принципы ее построения. Тем более что вряд ли целесообразно устанавливать жесткие каноны – ведь стричь манеру лекторов под одну гребенку так же нелепо, как в искусстве, скажем, манеру художника. Но все же о некоторых общих моментах говорить можно – именно о них я и хотел бы высказать свое мнение.

**О роли и задачах лекции**

Профессор Н.Е. Жуковский писал: «По силе впечатлений лекционный способ стоит выше всех других приемов преподавания и ничем не заменим. Вместе с тем он есть и самый экономичный во времени».

Чем же обусловлена роль лекции? Во-первых, тем, что студент свои эмоции, отношение к лектору обычно переносит на изучаемую дисциплину. И, во-вторых: на лекциях начинается (и формируется) активная самостоятельная работа студентов — как мотивация, настрой на нее, так и правильные способы добывания Знания.

Отсюда конкретные задачи лектора:

– дать студенту в наиболее экономном и систематизированном виде определенный объем знаний;

– зажечь студента, привить ему интерес к предмету, разбудить его активность;

– продемонстрировать (ненавязчиво, конечно) студенту собственное отношение к делу и ТЕМ САМЫМ воспитать у студента соответствующее отношение (никакие слова, призывы без личного примера — на студента не действуют).

Мы, как правило, неплохо справляемся с первой задачей; с двумя другими (они связаны с эмоциональной стороной лекции) – далеко не всегда. А ведь настоящий успех лекции обеспечивается только при решении всех трех задач.

### О направленности лекции

Хорошо известен тезис об удвоении информации каждые 10 лет. Эту громадную информацию передать студенту невозможно (в том числе и под лозунгом «новейших достижений науки и техники»). К счастью, в лавине информации быстро растет, в основном, описательное; фундаментальное – гораздо медленнее. И отсюда вывод: давать на лекции ОСНОВУ, и в первую очередь – методы, приемы, подходы, позволяющие самостоятельно добывать дополнительное Знание. В описательных курсах надо сделать упор не на факты, а на систематизацию и классификацию; в большинстве естественных, инженерных – на причинно-логические связи (с минимумом аксиоматики и эмпирики).

Академик Крылов подчеркивал, что процесс решения важнее полученного результата, а метод решения – еще важнее. И в этом плане постановка проблемы не менее существенна, чем метод и процесс ее решения (кстати, зачастую правильно сформулировать задачу труднее, чем решить).

Лектор должен СТАВИТЬ ПРОБЛЕМУ, обозначать ЗАГОЛОВКИ разделов и подразделов (иногда полезен план лекции, иногда это лучше делать в процессе лекции).

Человек мыслит комплексами рефлексов. Ему трудно просто запомнить факт, легче связать его с известными фактами – включить его в систему знаний (по аналогии, по контрасту). Ведь факт что-нибудь значит не сам по себе, а лишь в сопоставлении с другими фактами. Надо помочь студенту установить эти связи, то есть научить его реконструировать знание.

В этом аспекте нам методологически важно чувствовать единство и противоположность терминов «Знание» (здесь я трактую его как «знание массы единичных фактов») и «Понимание».

Нельзя делать из обучаемого «кладовую фактов»; попытки втиснуть в студентов массу фактов (чисел; формул, особенно – эмпирических; формулировок; событий и дат) – это не обучение, а тренаж, даже дрессировка. Нужно отдавать себе отчет, что крен на фактологию (а он требует механического запоминания массы разрозненных объектов), прежде всего, неверно ориентирует студента на способы добывания Знания: получается – важно лишь запомнить побольше фактов... Кроме того, фактологическое обучение может помешать усвоению нового знания: появляется догматизм в мышлении, возникают стереотипы, препятствующие осмыслению свежих, неожиданных фактов (человек уже мыслит по схеме: «Этого не может быть, потому что этого не может быть никогда»). Пример: учение акад. И.П. Павлова о второй сигнальной системе, присущей якобы (!?) только человеку, и проблема общения

дельфинов<sup>1</sup>.

Значит – упор на понимание (между прочим, оно способствует запоминанию). И надо внушить студенту, что просто «знание» – это лишь умение повторять предыдущий опыт. Это нужно, но этого недостаточно для ТВОРЧЕСТВА. Крайне важно, чтобы студент понял, что вся его учеба и последующая деятельность всегда будут находиться под «угрозой» вопросов: «ЗАЧЕМ?» и «ПОЧЕМУ?». И чисто информативная лекция, видимо, не имеет права на существование в вузе.

Таким образом, главное в лекции – ДОКАЗАТЕЛЬНОСТЬ, работа на понимание. Лектор должен воспитывать у студента способность воспринимать идеи и их движение, помогать студенту усвоить логику рассуждений. И здесь уместно привести некоторые высказывания.

Юрист и педагог Петражицкий писал: «Студент должен вместе с лектором проделать путь научного поиска» и «Истина не преподносится слушателям в виде исходной данности, но рождается на глазах».

Из Декарта: «Для того чтобы совершенствовать ум, надо больше размышлять, чем заучивать».

И предельно четко у Л. Толстого: «Знание только тогда знание, когда оно приобретено усилиями собственной мысли, а не одной только памятью».

Полагаю, когда лектор подчеркивает примат понимания, логики, он работает не только на свой предмет, но и на другие дисциплины. (А не добавить ли такому лектору часов в рабочей программе?)

Студент на лекции должен работать активно и трудно; лекция, не требующая напряженной работы студента в ходе ее прослушивания, притупляет активность студента. На лекции студент должен стремиться понять материал, и, вместе с тем, он должен начать НЕПОНИМАТЬ: осознанное непонимание – первый шаг к пониманию. Помню, 30 лет назад на предэкзаменационной консультации Н.И. Гельперин<sup>2</sup> сказал нам (тогда еще студентам): «Ученый человек отличается от неученого тем, что он знает, чего он не знает». Надо показывать студентам не только пути решения проблем, но обязательно отмечать и приблизительность ряда решений, и нерешенные проблемы – надо учить СОМНЕНИЮ, необходим здравый научный скептицизм. Нельзя, чтобы студент находился в ситуации, описанной Ю. Бондаревым: «Истина уже не рождается в спорах. Нет столкновения мнений, есть директива». Критикуя слабые места, лектор воспитывает у студента

<sup>1</sup> Люди, догматически воспринявшие утверждения замечательного ученого и априори отрицавшие даже саму возможность осмысленного обмена дельфинов звуковыми сигналами, объективно задержали изучение проблемы.

<sup>2</sup> Проф. Н.И. Гельперин — заведующий кафедрой Процессов и аппаратов химической технологии МИТХТ.

отношение к изучаемому явлению не как к чему-то законченному, а как к объекту, который надо изучать глубже и совершенствовать – а это уже мировоззрение.

Значит (это Н.Н. Никандров), лектор не должен быть просто ретранслятором идей. Он должен строить лекцию так, чтобы между студентом и проблемой возникал диалог – тогда студент становится сотворцом теории.

Интересно, что психологи, условно делящие обучаемых на «эрудитов» и «творцов», отмечают, что у первых в памяти остаются, прежде всего, результаты решения, а у вторых – нерешенные проблемы.

Итак, основная направленность лекции – работа на понимание. Не дело, если мозг студента в семестре работает на «растяжение», а в сессию «на сжатие»; он должен постоянно работать «НА ИЗГИБ».

### О содержании лекции

Лектор должен дать студенту основные сведения (для подготовки к экзамену, для работы с литературой). Мне кажется, что не следует (например, под предлогом «учить работать с книгой») чрезмерно форсировать переход от лекций к книге – доза книг в обучении-учении должна возрастать постепенно; иначе, как указывают психологи, настрой на работу с книгой не успеет закрепиться.

Человек сейчас может утонуть в море информации, и одна из задач лектора – в спасении студента от ее избытка. Лектор выбирает самое важное, отбрасывая детали, подробности, частности – их обилие губит лекцию, их следует привлекать лишь для иллюстрации. Но давать основу нужно так, чтобы из нее просматривались частности, чтобы при проработке лекции (еще лучше – в ходе ее) у студента появлялись ВОПРОСЫ (и о частностях – тоже).

Вопросы студентов – вообще важнейший индикатор всей нашей работы, лекционной – в том числе. Надо, чтобы студенты научились выделять и даже искать непонятное, чтобы у них возникало такое желание – тогда и будут вопросы. Нет их – плохо дело. А у нас студенты задают мало вопросов, записки к лектору становятся редкостью. Видимо, нам надо инициировать, даже поощрять вопросы (на лекциях и на практических занятиях), поначалу показывая студентам, что ясно далеко не все; постепенно студенты привыкают к мысли о целесообразности и необходимости искать и выяснять непонятное.

Лектор должен выделять ГЛАВНОЕ (прямым указанием, интонацией, жестом). И надо стараться уже с I-го курса учить студентов самих первично перерабатывать материал, конспективно записывать его (своими словами), выделяя главное – ведь научиться этому можно только в процессе такой работы. Наша задача – помочь в этом студентам. Скажем, на мате-

матизированных лекциях надо всячески подчеркивать, что главное – не «выкладки», а физические положения и логические построения, их обосновывающие. Кстати, многие студенты совсем неплохо фиксируют Главное, а это уже творческая самостоятельная работа на лекции.

### Эмоциональная сторона лекции

Роль эмоций в получении знаний трудно переоценить. Ленин говорил, что без эмоций «никогда не бывало, нет и быть не может человеческого искания истины». Психологи подтверждают роль «интеллектуального удовольствия» в получении знаний.

Социологи указывают на значительное снижение (в первую очередь – в технических вузах) в последние 10-15 лет мотивации, эмоционального настроения студентов на учебу<sup>3</sup>, а ведь от них примерно на 70% зависит успешность обучения (на долю способностей психологи отводят лишь 30%). В этих условиях, чтобы лекции не потеряли своей значимости и привлекательности для студентов, необходимо повышение эмоциональной отдачи лектора: своего рода «закон сохранения эмоций».

Где-то<sup>4</sup> я прочитал: «Нужно не подгонять на вершину знаний, не затаскивать на нее, а УВЛЕКАТЬ, поскольку увлеченные поднимаются сами». А это значит, что лектору, его увлеченности, эмоциональному потенциалу принадлежит решающая роль: человек склонен к сопереживанию, и студент – не исключение!

Чтобы создать высокий эмоциональный настрой слушателей, лекция должна иметь оттенок торжественного (в чем-то – праздничного) акта. Вот почему на лекцию нельзя пускать опоздавших, и сам лектор, разумеется, не может опоздать на нее; во время лекции нельзя разрешать заниматься посторонними делами; учебную лекцию нельзя заканчивать раньше времени. На нашей институтской конференции по техническим средствам обучения один преподаватель из МЭИ говорил, что не любит применять диапроектор из-за необходимости затемнения – теряется контакт со слушателями (а этот контакт – главное!). Думаю по этим же причинам (контакт!) на лекции не следует устраивать проверку посещаемости и проводить контрольные работы (в ожидании их у студентов возникают совсем иные эмоции). И уж конечно, эмоциональный настрой студентов резко снижается, если аудитория не готова к лекции (если лектор начинает лекцию с поисков мела или тряпки; если он с трудом справляется с некачественной доской; если не закрывается дверь аудитории, если нет занавесей на окнах, как у нас в аудитории В-301, где они абсолютно необходимы) либо где-то рядом ведутся шум-

<sup>3</sup> Это замечено с начала 70-х г.г.; среди причин — явное перепроизводство инженеров и низкая оплата их труда.

<sup>4</sup> Помнится, у В. Леви.

ные ремонтные работы или в предпраздничные дни усердно функционирует настройщик рояля.

И если подобного рода отклонения от нормальных условий лектор воспринимает спокойно, то это говорит совсем не о его выдержанности, а только о том, что толщина его кожи превысила критическое значение, необходимое для поддержания высокого эмоционального уровня лекции.

Бич лекции – отвлечение внимания студентов. Его можно избежать только созданием напряженной атмосферы на лекциях. Внимание человека (студента на лекции) привлекают сильные и кратковременные раздражители: интересный факт, да еще в умелой подаче; шутка; острая социальная информация, парадокс. (Из В.К. Вилнонаса: «В сложном аккорде отчетливее всего воспринимается не наиболее интенсивный, а наиболее диссонансирующий тон»).

Нужно только правильно дозировать раздражители: при повторном действии их эффективность падает, а при частом – возникает обратный эффект: торможение. Новизна информации (а это один из основных стимулов учения) «забывает» посторонние раздражители – студент внимателен. А отсутствие новизны (особо обращаюсь к лекторам, в значительной мере повторяющим<sup>5</sup> предыдущие и даже школьный курсы!) – так вот, отсутствие новизны повышает утомляемость, даже вызывает сонливость. И разумеется не следует «разжевывать» одну и ту же мысль в течение длительного времени, повторяя ее на разные лады – раздражитель становится монотонным, внимание гаснет. Как высшая похвала звучит отзыв одного рабочего, слушавшего Ленина: «ГУСТО говорит!».

30-35 лет назад, когда я учился, в МИТХТ особенно славились три лектора по общим дисциплинам, хотя они сильно различались Манерой чтения. Для О.Н. Цубербиллер<sup>6</sup> была характерна четкая последовательность, отточенность (даже чеканность) формулировок, и высшая математика в ее изложении воспринималась нами как поэма. Я.К. Сыркин<sup>7</sup> – пример редкой увлеченности: здесь и жестикуляция, и вопросы к аудитории; на его лекции «ломались», хотя записывать их было непросто. И, наконец, Н.И. Гельперин – он соединял в себе четкость и увлеченность. Разные лекторы, но у всех – общее: заинтересованность, отсутствие даже следов равнодушия, волнение, переходящее во вдохновение, желание побудить студента к сопереживанию. Вспомним А. Эйнштейна: «Самая прекрасная и глубокая эмоция – от ощущения тайны, в ней источник всякого подлинного знания». Эти лекторы приобщали сту-

дента к тайне, приподнимали завесу – они давали студенту не только знания, но и стремление к Знанию, они увлекали студента.

А если лектору удалось увлечь слушателей, то даже если ему придется<sup>8</sup>... сделать паузу, студенты не расслабятся, а затаив дыхание будут ждать продолжения. Я помню, как однажды во время лекции О.Н. Цубербиллер в аудитории погас свет, но она продолжала лекцию в темноте (это – по математике!), а когда освещение включили, быстро воспроизвела прочитанное на доске – мы проводили ее аплодисментами.

И еще об одной стороне чтения лекций. Если материал лекции логически увязан, если лектор достаточно потрудился над ним, то чтение лекции «без бумажки» – не проблема. А когда лекция читается без конспекта, то ее эмоциональное воздействие, несомненно, выше (пусть, если уж нужно, конспект, а лучше тезисы лекции лежат у лектора в кармане). Если же лекция читается по конспекту, она непременно что-то теряет, она становится «похожей на учебный танец балерины, держащейся за станок: движения верны, а танца нет» (С.Ф. Иванова).

При чтении лекционного материала одной-трем группам (типичная ситуация на профилирующих кафедрах) лекция может приближаться к беседе; лектор может даже позволить перебивать себя вопросами, тут же отвечая на них. На крупных учебных потоках такое невозможно; лекция становится по форме (но не по существу!) монологической. И лектору труднее чувствовать реакцию аудитории, а ведь обратная связь необходима. Такая связь дается опытом, а с целью ее усиления лектору крупного потока полезно хотя бы в одной студенческой группе вести практические занятия.

#### **О темпе лекции, языке и манерах лектора**

Независимо от того, читается ли лекция по конспекту или без него, диктовка материала лекции недопустима (несмотря на «удобство» для лектора и студентов). И не только из-за очевидного снижения эмоциональной стороны лекции. Диктовка отучает студента мыслить (запись под диктовку ведь можно вести и не думая о том, что записываешь), а уж формулировать мысли – и подавно. Снижаются активность и настрой на самостоятельную работу. Диктовка отнимает у студента время: много ли запишешь за 2 часа лекции? (Быстрее ПРОЧИТАТЬ материал – либо в учебнике, либо предварительно размноженный текст лекции.)

И, наконец, есть ли у лектора моральное право требовать от студента на экзамене то, что

<sup>5</sup> Речь шла в первую очередь о курсах «Истории КПСС» и «Научного коммунизма».

<sup>6</sup> Проф. О.Н. Цубербиллер — заведующая кафедрой Высшей математики МИТХТ.

<sup>7</sup> Акад. Я.К. Сыркин — заведующий кафедрой физической химии МИТХТ.

<sup>8</sup> При высокой экспрессии здесь удавалось довести продолжительность паузы (без нарушения полной тишины и внимания преподавательской аудитории) до 30-40 секунд.

сам лектор не может воспроизвести «без бумажки»?

Диктовать можно определения, цитаты и т.п. материалы; все это должно составлять малую долю лекции.

В уставе Парижского университета записано: «Лекцию следует читать быстро. При медленном чтении студенты успевают все записать, но они не учатся мыслить». В этой цитате интересен не только смысл суждения, примечателен год выпуска в свет: 1355 (!). Свыше 600 лет назад умные люди понимали недопустимость диктовки; сейчас вновь кое-кому приходится доказывать это...

Язык лектора должен быть четким и ясным. А.В. Луначарский писал: «Там, где имеется великолепный передаточный аппарат, но нечего передавать, – дело, конечно, дрянно. Но и где имеется великолепный запас того, что передается, но нет передаточного аппарата, этого запаса идей – для других как будто бы не существует».

Уровень лекции нельзя завышать (будет непонятно), но нельзя и занижать (будет скучно). Лектор должен уметь поставить себя на место студента, предвидеть сложные для него моменты, читать ПОНЯТНО (не опускаясь до вульгаризации).

Совершенно недопустимо наукообразие. Нельзя определять новое через еще не введенные термины или те, которыми студент не вполне владеет (это случается на лекциях по общественным дисциплинам, когда лектор щеголяет «измами»), – иначе у студента возникает «комплекс неполноценности», он мучительно стремится расшифровать (вспомнить, сообразить) непонятное и теряет нить изложения в целом. При такой работе материал можно (и можно ли?) запомнить только механически. Думаю, что такая манера чтения лекций – своего рода «защитный барьер»: лектор недостаточно подготовлен, чтобы читать просто.

Очень важно, чтобы речь лектора не была перегружена трафаретными выражениями (хотя полностью избежать их не всегда удастся). Надо помнить, что штампы, казенные слова скользят мимо эмоциональных центров слушателя, а иногда оскорбляют его эстетические (хуже, если и нравственные) чувства и даже могут вызвать раздражение и отвращение к материалу, независимо от важности его и новизны. (Вспомним Огурцова: «Есть установка весело встретить Новый Год!»)

Лектор обязан очищать язык от «мусора». Если он через каждые 2-3 минуты произносит «вот» или «так сказать» (или использует какой-нибудь канцеляризм либо делает непривычное ударение), то студент начнет обращать внимание не на содержание лекции, а на этот дефект (не исключено – кто-то начнет подсчитывать, сколько раз за лекцию произнесено это самое «так сказать»).

Крайне нежелательны длинноты, не всегда уместные и в письменном изложении; фразы должны быть короткими, иначе студент теряет смысл сказанного.

Во время лекции не следует держать голос на пределе; психологи заметили, что при голосовых перегрузках лектора в аудитории возникает «массовый кашель».

Как лектору держаться на лекции? Прежде всего, естественно (это приходит с опытом, необходимое условие – хорошая готовность к лекции). Не следует стремиться «возвышаться» над аудиторией – возникает психологический барьер между лектором и студентами. И надо, чтобы во время лекции лектора не тревожили мелочи (плохо повязанный галстук, развязавшиеся шнурки и т.п. недочеты в одежде).

Но, пожалуй, самое главное – точность и образность речи лектора. Я где-то прочитал, что один мальчик из очень дождливого норвежского города Бергена так среагировал на вопрос приезжего, давно ли идет дождь: «Не знаю, мне только 12 лет». Вот нам бы такую выразительность на лекциях!

#### **О технических средствах, иллюстрациях**

Технические средства, иллюстративный материал, демонстрации опытов – все это призвано повысить выразительность лекции, подчеркивая слово, но не заменяя его. Любая стенограмма речи лектора – лишь мертвая запись, не способная передать все богатство интонаций. И фонограмма не передает всего впечатления – пропадает богатство жеста. И даже озвученная кинозапись – не панацея: нет непосредственного общения лектора с аудиторией. Психологи, к примеру, прямо указывают на нецелесообразность подмены лектора его телевизионным изображением<sup>9</sup>. И не случайно попытки обойтись в вузе без лекторов не увенчались успехом. А ведь есть ретивые «новаторы», призывающие заменить живое слово лектора техническими средствами. Кто-то едко заметил: «Если есть лектор, которого можно заменить техническими средствами, то такого лектора нужно заменить техническими средствами». А если серьезно, то только лектор, находящийся в аудитории, может чувствовать ее реакцию, отзываться на нее и действительно управлять ею.

Неумеренное применение технических средств на лекции вредно, по меньшей мере, в двух аспектах. Во-первых, легко перегрузить студента избыточной информацией (красиво иллюстрированными частностями). Во-вторых, студент нередко переключает внимание с объекта изучения на само техническое средство, особенно – на новое и элегантно исполненное. И речь сейчас надо вести, прежде всего, о МЕРЕ применения на лекциях технических средств и

<sup>9</sup> Эти моменты следует иметь в виду тем, кто занимается сейчас разработкой проблемы дистанционного обучения.

разного рода иллюстративного материала, отбирая лишь то, что способствует целям лекции.

На меня, например, большое впечатление произвела демонстрация на нашей институтской конференции по техническим средствам одним из лучших наших лекторов Б.Д. Степиным<sup>10</sup> химической реакции с помощью кодоскопа: наглядная иллюстрация в цвете, возможность прокомментировать сопутствующие явления (и одновременно – пауза в работе студентов авторучками). А вот демонстрация синтеза схемы реакции последовательным наложением пленок представляется менее удачной: не знаю, удастся ли студенту вслед за лектором зафиксировать в тетради изучаемую динамику; я не убежден, что здесь меловой способ был бы менее эффективен.

Пример из собственной учебы. Помню, как на лекциях по «Технологии сырья» Н.С. Печуро<sup>11</sup> дал нам свыше полусотни достаточно сложных технологических схем – все они буквально застревали в памяти. Дело в том, что он не вывешивал готовых схем, он их СИНТЕЗИРОВАЛ на доске, поясняя смысл и цели каждого элемента схемы, подчеркивая связи элементов и общие моменты в схемах. И студент становился сопричастным к созданию схемы, легко ее воспроизводил – его вела логика технологического процесса.

И в противоположность этому (говорю специально для сторонников вывешивания иллюстраций) перед лекциями по органической химии ассистенты предварительно выписывали на доске сложные структурные формулы органических соединений и их реакции. А в ходе лекции И.Н. Назаров<sup>12</sup> указывал на них, и нам – студентам – было крайне трудно (и успеть срисовать их с доски, и проследить за ходом реакции, и ухватить главное в рассуждениях лектора).

Интересно, что студенты далеко не всегда одобряют использование на лекции макетов, рисунков – «для наглядности». Видимо, в высшей школе необходим определенный уровень АБСТРАКТНОСТИ изложения.

Итак, технические средства обучения использовать, конечно, надо, но главное – не сам факт использования таких средств или иллюстраций на лекциях. Главное – к чему это ведет, на что работает. И еще: всем нам надо понимать, что недостаток лекторского мастерства и желания его совершенствовать – нельзя восполнить никаким избытком технических средств.

### О «секретах» лекторов

Эмоциональный уровень лекции может быть обеспечен разными способами: исто-

рический экскурс, отступление от темы (в том числе – из личного опыта); удачная цитата; образные эпитет или сравнение; интонация; мимика, жест; шутка (иногда лектору достаточно просто улыбнуться). Умело расставленные акценты и смысловые паузы позволяют избежать негативных последствий «закона края» (известно, что слушатели лучше запоминают начало и конец фрагмента, раздела, куса лекции, хуже – середину). Отсюда вывод: побольше «начал» и «концов», то есть ударных моментов, акцентов.

Что хорошо для одного лектора, иногда не годится для другого. Например, импозантнейший Н.И. Краснопевцев<sup>13</sup> сплошь и рядом чертыхался на лекциях, для него это было нормальным и даже естественно. Изредка может позволить себе помянуть черта и один из лучших наших лекторов В.Л. Пебалк<sup>14</sup>. Но совершенно невыносимо было это для лекций О.Н. Цубербиллер; думаю, не пойдет на такое, скажем, Б.Д. Степин. У каждого лектора своя манера чтения. И вряд ли можно рекомендовать прямо переносить приемы даже самого выдающегося лектора в любую аудиторию. Но тем не менее эти приемы представляют для нас интерес, а некоторые из них (в сходных ситуациях) могут быть использованы.

Известно, что любой труд (умственный – не исключение) начинается с периода вработываемости. Ускорению вработываемости на лекциях может способствовать, например, краткое (2-3 минуты) напоминание предшествующего материала (основной чертеж объекта изучения; формулы, которые далее понадобятся и т.п.). Это не потери, а выигрыш времени – активность студента на лекции будет выше.

В бытность мою студентом Н.И. Краснопевцев где-то в середине второго часа лекции регулярно отвлекался на 2-3 минуты от сложного курса термодинамики и «веселил» аудиторию. Настоящий педагог, он понимал, что во внимании слушателей может наступить спад, предвосхищая его, он старался снять перегрузку, и студент – «разряжался».

Всем нам известна четкая дикция Н.И. Гельперина. Но посмотрите: первые фразы лекции он нередко специально произносит тихо – тишина в аудитории устанавливается мгновенно. Конечно же, этот прием работает только в том случае, если студенты считают, что им НУЖНА лекция, если они стараются ничего не пропустить.

На студента лучше действуют не прямые, а косвенные методы убеждения. И если Вы хотите убедить его в ненужности механического запоминания «голых» фактов, то не демонстрируйте ему вашу профессиональную

<sup>10</sup> Проф. Б.Д. Степин — заведующий кафедрой неорганической химии МИТХТ.

<sup>11</sup> Н.С. Печуро — профессор, а затем и заведующий кафедрой Искусственного жидкого топлива и газа МИТХТ.

<sup>12</sup> Акад. И.Н. Назаров — крупнейший химик-органик страны, заведующий кафедрой Органической химии МИТХТ.

<sup>13</sup> Проф. Н.И. Краснопевцев — заведующий кафедрой Промышленной теплотехники МИТХТ.

<sup>14</sup> В.Л. Пебалк — профессор кафедры Процессов и аппаратов химической технологии МИТХТ.

память – не пишите на доске и не диктуйте наизусть физико-химические константы, эмпирические формулы, табличные данные, рецептуры. Если они уж так необходимы – нарочито переписывайте их с бумажки (хотя за много лет преподавания они, вероятнее всего, отложились в Вашей памяти).

Владение предметом и аудиторией позволяет лектору выходить из нелегких ситуаций. Один пример. Помню, мне пришлось читать внеплановую лекцию во второй половине дня в субботу – после 6-8 часов студенческих занятий. За полчаса до конца лекции усталость студентов сказалась, и их внимание стало резко падать. Мне не удалось восстановить его изменением темпа лекции (ни замедлением, ни ускорением), плохо (кратковременно) помогла какая-то шутка. И тогда я пошел на риск: сделал ошибку в выводе и вместе с аудиторией потратил 2-3 минуты на ее «поиски». Сильный раздражитель (почти «скандал»: лектор запутался!), и после «исправления» ошибки лекция была доведена до конца при полном внимании студентов. Конечно же, такой «трюк» я не стану повторять с тем же контингентом студентов.

Полагаю, каждый лектор должен профессионально подходить к приемам другого лектора, отбирая пригодные для себя, видоизменяя их, изобретая и накапливая собственные. А опытный лектор может даже специально организовать необходимую для лекции ситуацию в студенческой аудитории.

Настоящий лектор – НЕПОВТОРИМ. И пусть у нас будет побольше лекторов – хороших и разных!

#### **О посещаемости лекций**

Высокой посещаемости можно добиться только ВЫСОКИМ КАЧЕСТВОМ лекций. (Это не лозунг или призыв хорошо читать лекции. Под этим – многолетние и многократные исследования мнений студентов в МИТХТ). Студенту должно быть интересно и выгодно посещать лекции. А контроль посещаемости (по суждениям студентов, «назойливый, но не эффективный») сам по себе не спасает и спасти не может. На формальное требование посещаемости студенты отвечают формальной посещаемостью: они присутствуют на лекции, но в массе (в нашем вузе в среднем на уровне 30%) занимаются посторонними делами. Так обязательная посещаемость лекций оборачивается антивоспитательным мероприятием – происходит ПОДМЕНА ЗАДАЧИ.

Кстати, на посещаемость лекций в той или иной мере влияют и приводящие обстоятельства: наличие или отсутствие сильного учебника, удобное или неудобное время лекции и др. Так что высокое качество лекций – еще не гарантия хорошей их посещаемости.

Итак, необходимое (не говорю, что всегда

достаточное) условие хорошей посещаемости лекций – ВЫСОКИЙ ИХ УРОВЕНЬ<sup>15</sup>.

#### **О подготовке лекции и оценке ее качества**

Объективно оценить качество лекции – нелегкое дело. Проще оценить ее содержательную сторону и моменты, поддающиеся фиксации и формализации (наличие или отсутствие у лектора конспекта, использование тех или иных технических средств и т.п.). Труднее оценить эмоциональную сторону лекции и конкретную пользу ее для студентов (полагаю, что эту сторону лучше всего могут оценить сами студенты – такие оценки в МИТХТ есть).

Квалифицированное прочтение лекции требует значительных затрат времени на ее подготовку – режиссуру, вплоть до продумывания обозначений, расположения схем и рисунков на досках, заготовки удачных оборотов, отработки интонации и жестов, репетиции отдельных отрезков, а иногда и лекции в целом. Подготовка качественной лекции по поиску образности, выразительности, яркости – сродни (должна быть сродни!) работе актера, художника: те же муки творчества, да и ответственности не меньше.

Из собственного опыта: на подготовку двухчасовой систематически читаемой лекции по спецдисциплине я затрачиваю 3-4 часа, по общей – 5-6 часов. Замечу: квалифицированный лектор, как правило, тратит больше времени: он видит больше возможностей для совершенствования лекции.

Конечно, затраты времени на подготовку лекции должны учитываться при нормировании лекторского труда<sup>16</sup>, и я убежден: в основной, то есть в первой половине рабочего дня. Но пока этого нет, нас ДОЛЖНА побуждать к этим затратам наша репутация.

Чтение лекции – тяжелый труд, и не только при ее подготовке. Очень велики затраты нервной энергии, да и физические нагрузки лектора во время самой лекции, прочитанной квалифицированно и на высокой эмоциональной ноте. Можно даже предложить способ оценки качества лекции: взвешивать лектора до и после лекции: если вес изменился мало, значит лекция прочитана плохо!<sup>17</sup>

1996 г.

<sup>15</sup> В последние годы заметно понизилась посещаемость даже тех лекций, о качестве которых студенты отзываются весьма высоко. Причины: прогрессирующее снижение мотивации, связанное с неопределенностью трудоустройства и оплаты труда; необходимость подрабатывать; доступность ксерокопирования лекций, записанных товарищами.

<sup>16</sup> Во времена прочтения данной Лекции нормирование видов учебных занятий регламентировалось инструкциями Минвуза. Составители этих инструкций упорно не хотели (или не могли) понять специфики лекционной формы обучения и не предусматривали времени на их подготовку.

<sup>17</sup> Здесь — попытка следовать известной рекомендации: «Оставляй аудиторию смеющейся!»

## ГИДРОДИНАМИКА, ТЕПЛО- И МАССООБМЕН В ДВИЖУЩИХСЯ ПЛЕНКАХ ПРИ ПОПУТНОМ ИЛИ ВСТРЕЧНОМ ГАЗОВОМ ПОТОКЕ

*М. К. Захаров, профессор*

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

*МИТХТ им. М. В. Ломоносова*

*e-mail: mkzakharov@gmail.com*

**П**редставлен вклад профессора В.Г. Айнштейна в изучение механизма переноса импульса, теплоты и вещества в жидкостных пленках, а также в разработку методов расчета аппаратов пленочного типа различного назначения.  
*Part of professor V.G. Einshtein in study of hydrodynamics, heat and mass transfer in liquid films is represented.*

**Ключевые слова:** течение жидкостных пленок, теплоперенос, массоперенос, пленочные аппараты, совместное течение двух пленок, оптимизация.

**Key words:** flow liquid films, heat transfer, mass transfer, film apparatuses, joint flow of two liquid films, optimization.

Процессы обработки жидкостей в тонких пленках находят широкое применение в химической, пищевой и других отраслях промышленности – как в крупных, так и в малотоннажных производствах. Проведение процессов нагрева, концентрирования и химических превращений веществ в тонких пленках является порой единственной возможностью их обработки. Прежде всего, это относится к случаям, когда обрабатываемые продукты чувствительны к высоким температурам, так что при их длительном контакте с поверхностью нагрева возможны нежелательные явления: пригорание, разложение, полимеризация и т.д. Реакции с большим тепловыделением (например, нитрование и сульфирование органических соединений) целесообразно проводить в пленочных реакторах, где благодаря малой толщине пленки обеспечивается эффективный отвод тепла от реакционной массы. Пленочные испарители и дистилляторы используются в производстве капролактама и эпоксидных смол, латексов и дрожжей, соков и мочевины. При нагреве и испарении химических продуктов в этих аппаратах вследствие кратковременного контакта с поверхностью нагрева сохраняются химическое строение, ценные физико-химические и биологические (что особенно важно для пищевых и лекарственных препаратов) свойства веществ. Применение пленочного аппарата (с малым количеством реакционной массы внутри него) в значительной степени снижает возможность образования больших взрывоопасных масс, характерных для аппаратов емкостного типа. Непрерывное ведение процесса в пленочных аппаратах способствует лучшей автоматизации технологических производств.

Многочисленными работами [1–21] ученых разных стран к настоящему времени созданы достаточно полные представления о течении жидкостных пленок и основных закономерностях тепло- и массообмена.

Однако, при расчете необходимых размеров пленочных аппаратов обычно базируются на средней скорости течения пленки. В действительности существует некое распределение скоростей жидкости по толщине пленки, поэтому время пребывания отдельных ее слоев (на разных расстояниях от стенки) в рабочей зоне аппарата не одинаково и, следовательно, глубина протекания процесса различна по толщине пленки.

Впервые неравномерность профиля скорости при ламинарном и турбулентном течении жидкостной пленки была количественно оценена в работах Айнштейна В. Г. с сотрудниками [22, 23] применительно к расчету пленочных химических реакторов. В последующих работах [24, 25] неравномерность профиля скорости была учтена при анализе работы пленочных аппаратов при существенном воздействии на пленку попутного (нисходящий и восходящий прямоток) и встречного газового потока (противоток жидкости и газа). В [26] количественно оценено влияние молекулярной диффузии вещества в жидкости на эффективность пленочных реакторов.

На основе полученных закономерностей Айнштейном В. Г. с сотр. предложены корректные методы расчета секционированного пленочного аппарата [27], пленочного ротационного реактора [28] и других пленочных аппаратов [29–36].

Проведенный нами в [37] анализ влияния неравномерности профиля скорости на размеры **пленочных** химических реакторов позволил исправить ошибочное мнение [38] об отсутствии влияния продольного перемешивания на размеры аппаратов при проведении в них химических реакций нулевого порядка. Было показано [37], что как для пленочных, так и для **трубчатых** реакторов – в общем, для любых реакторов с продольным перемешиванием – их размер (объем) при заданной степени превра-

щения зависит от величины перемешивания. Расчеты показали [37], что для реакций нулевого порядка (как и для первого, второго [38]) необходимый объем (длина) химического реактора может увеличиваться в сравнении с реактором идеального вытеснения в несколько раз при возрастании интенсивности продольного перемешивания.

При изучении теплопереноса в жидкостной пленке, в том числе и при существенном гидродинамическом воздействии газового потока, был установлен [39] балансый характер теплообмена, а именно: тепловая нагрузка пленочного аппарата в случае ламинарных пленок вплоть до границы с турбулентным режимом определяется лишь массовым потоком жидкостной пленки  $G$  и ее теплоемкостью  $c$ . Такой вывод подтвержден экспериментальными данными [40] по нагреванию воды в пленочном аппарате диаметром 70 мм и длиной 1,05 м при постоянной температуре стенки в каждом опыте.

Пропускная способность стадии подвода (отвода) теплоты с жидкостной пленкой ( $Gc$ ) при этом значительно меньше пропускной способности поверхностной стадии передачи теплоты от потока к стенке ( $aF \equiv \lambda F/\delta$ ) из-за малой толщины ламинарной пленки  $\delta$  (десятые доли мм). Поэтому тепловая нагрузка аппарата изменяется пропорционально расходу жидкостного потока (отсюда еще одно название: «потоковая» задача). Ошибочная интерпретация опытных данных по теплоотдаче в условиях балансовой (потоковой) задачи часто приводила к неправомерному утверждению [41] об «экспериментально зафиксированном увеличении коэффициента теплоотдачи» с ростом плотности орошения (т.е. к выводу, противоречащему физическому смыслу). Все дело в неосознанной «подмене» задачи [42–44]: расчет проводили в терминах конвекции ( $aF$ ), тогда как в действительности процесс лимитирует пропускная способность потока жидкости ( $Gc$ ). В этом случае из равенства  $aF = Gc$  формально следует, что  $a = Gc/F$ . Поскольку опыты по теплоотдаче проводят в каком-либо аппарате при неизменной (!) поверхности теплообмена  $F$ , то с увеличением  $G$ , очевидно, должен происходить пропорциональный «рост  $a$ ». Из этого следует, что в условиях балансовой задачи теряют смысл представления о коэффициенте теплоотдачи и тем более установление на основе экспериментальных данных зависимостей типа  $Nu = A Re^m Pr^n$ .

К сожалению, такие «экспериментально установленные зависимости» с показателем степени  $m$ , равным единице и близким к ней, встречаются в литературе. Так, в [41] приведены следующие численные значения коэффициентов  $A$  и показателей степени  $m$  и  $n$ , экспериментально установленные Глазером и Вильке при нагревании пленок воды и

растворов этиленгликоля в вертикальной трубе длиной 2.4 м.

Показатель степени при  $Re$ , практически совпадающий с единицей, свидетельствует о том, что и при  $Re > 1600$  (турбулентная пленка) теплообмен с большой вероятностью протекает в условиях балансовой задачи (подчеркнем еще раз, что это возможно для достаточно длинных труб; в цитируемой работе  $H=2,4$  м – труба длинная).

$A$	$m$	$n$	Область применения
0.00085	6/5	0.344	$1600 < Re < 3200$
0.00724	14/15	0.344	$Re > 3200$

\* $\alpha$  – коэффициент теплоотдачи в пленке,  $\alpha = \lambda/\delta$ ;  
 $\lambda$  – коэффициент теплопроводности жидкости;  
 $F$  – поверхность теплообмена.

Балансовый характер теплообмена в стекающих пленках позволил по-новому [39] объяснить увеличение интенсивности теплообмена в случае конденсации паров на охлаждаемых поверхностях, при выпаривании растворов в тонких пленках, особенно в роторных пленочных аппаратах.

Учитывая общность процессов переноса теплоты и вещества, естественно было предполагать, что и массообмен в определенных условиях, в частности – в достаточно протяженных жидкостных пленках, будет носить потоковый характер; при этом его интенсивность будет прямо пропорциональна плотности орошения. Проведенный анализ [45] эффективности массопереноса в жидкостных пленках подтвердил высказанное предположение.

В работах учеников В. Г. Айнштейна в области пленочных аппаратов просматриваются два направления. Первое – это практическое применение пленочных реакторов [46] для проведения химических реакций с большим тепловыделением: нитрование, сульфирование, сульфатирование и других. Так, был разработан, изготовлен и до сих пор эксплуатируется на Скоропусковском опытном заводе (Московская область) однострунный пленочный реактор с восходящей пленкой лаурилового спирта для его сульфатирования триоксидом серы [47]. Проведенные опытные работы по сульфированию алкилбензолов также показали возможность получения продуктов заданного качества.

Второе направление – это разработка методов расчета пленочных аппаратов при течении неньютоновских жидкостей [48] и создание условий, приближающих течение жидкостной пленки к режиму идеального вытеснения. Одним из способов приближения к такому режиму является движение пленки рабочей жидкости не по стенке аппарата, а по тонкой пленке «смазывающей» стенку жидкости, не обладающей взаимной растворимостью с рабо-

чей и являющейся инертной в химическом и диффузионном смысле по отношению к реагентам и продуктам реакции [30]. Нисходящее течение двух пленок взаимнонерастворимых жидкостей с учетом воздействия встречного газового потока подробно рассмотрены в [49, 50].

Получены зависимости для расчета оптимального (в смысле выравнивания профиля скорости рабочей пленки) воздействия газового потока на рабочую пленку в случае ньютоновских [49] и неньютоновских (псевдопластичных) [50] жидкостей.

#### ЛИТЕРАТУРА:

1. Nusselt, W. Die Oberflächen Kondensation des Wasserdampfes / W. Nusselt // Ztschr. des Vereines Deutscher Ingenieure. – 1916. – Bd 60, № 28. – S. 569–575.
2. Капица, П. Л. Волновое течение тонких слоев вязкой жидкости / П. Л. Капица // Журн. эксперим. и теорет. физики. – 1951. – Т. 21, № 9. – С. 964–978.
3. Семенов, П. А. Течение жидкости в тонких слоях / П. А. Семенов // Журн. теорет. физики. – 1944. – Т. 14. – С. 427–437.
4. Семенов, П. А. Определение толщины слоя жидкости в аппаратах пленочного типа / П. А. Семенов, М. С. Рейбах, А. С. Горшков // Хим. промышленность. – 1966. – № 3. – С. 213–219.
5. Бояджиев, Х. Б. Массоперенос в движущихся пленках жидкости / Х. Б. Бояджиев, В. Н. Бешков. – М.: Мир, 1988. – 136 с.
6. Бешков, В. Н. К теории ламинарного течения тонких пленок жидкости / В. Н. Бешков, Х. Б. Бояджиев // Инженерно-физический журнал. – 1974. – Т. 27, № 4. – С. 702–706.
7. Кулов, Н. Н. Гидродинамика и массообмен в нисходящей двухфазной пленке / Н. Н. Кулов // Изв. вузов. Химия и химическая технология. – 1984. – Т. 27, № 2. – С. 243–246.
8. Холпанов, Л. П. Гидродинамика и тепломассообмен с поверхностью раздела / Л. П. Холпанов, В. Я. Шкадов. – М.: Наука, 1990. – 271 с.
9. Исследование гидродинамики и массообмена в пленке жидкости с учетом входного участка / Л. П. Холпанов [и др.] // Теор. основы хим. технологии. – 1976. – Т. 10, № 5. – С. 659–664.
10. Живайкин, Л. Я. К вопросу о методике расчета гидравлического сопротивления пленочных аппаратов / Л. Я. Живайкин // Теор. основы хим. технологии. – 1969. – Т. 3, № 1. – С. 145–147.
11. Cerro, R. L. Entrance region flows with a free surface: the falling liquid film / R. L. Cerro, S. Whitaker // Chem. Eng. Sci. – 1971. – Vol. 26. – P. 785–789.
12. Whitaker, S. Some comments on the hydrodynamics of thin liquid films / S. Whitaker, R. L. Cerro // Ibid. – 1974. – Vol. 29. – P. 963–965.
13. Кабанов, Г. П. Унос жидкости в трубчатых контактных элементах при восходящем прямотоке фаз / Г. П. Кабанов, В. Ф. Харин, Н. А. Николаев // Хим. промышленность. – 1979. – № 1. – С. 45–47.
14. Кишиневский, М. Х. Абсорбция газов свободно стекающей турбулентной пленкой жидкости / М. Х. Кишиневский, Т. С. Корниенко // Журн. прикл. химии. – 1987. – Т. 60, № 11. – С. 2474–2482.
15. Пленочная тепло- и массообменная аппаратура: (Процессы и аппараты химической и нефтехимической технологии): монография / Под ред. В. М. Олевского. – М.: Химия, 1988. – 240 с.
16. Asbjornsen, O. A. Taylor diffusion in falling liquid films / O. A. Asbjornsen // Chem. Eng. Science. – 1973. – Vol. 28, № 9. – P. 1763–1764.
17. Prenosil, J. Taylor diffusion in laminar falling film / J. Prenosil // Chem. Eng. Science. – 1973. – Vol. 28, № 9. – P. 1699–1706.
18. Собин, В. М. Тепломассообмен при охлаждении стекающих пленок воды противоточным потоком воздуха / В. М. Собин, Г. В. Дашков // Инженерно-физический журнал. – 2005. – Т. 78, № 4. – С. 27–36.
19. Интенсификация переноса массы в пленке жидкости, двигающейся прямоточно с высокоскоростным потоком газа или пара / Н. А. Николаев [и др.] // Теор. основы хим. технологии. – 1989. – Т. 23, № 5. – С. 563–568.
20. Алексеенко, С. В. Волновое течение пленок жидкости / С. В. Алексеенко, В. Е. Накоряков, Б. Г. Покусаев. – Новосибирск: Наука, 1992. – 255 с.
21. Новожилов, В. Н. Особенности ламинарного течения пленки жидкости / В. Н. Новожилов // Теор. основы хим. технологии. – 1990. – Т. 24, № 1. – С. 20–29.
22. Захаров, М. К. Расчет высоты пленочных реакторов при ламинарном течении пленки / М. К. Захаров, В. Г. Айнштейн, Л. М. Тишаева // Теор. основы хим. технологии. – 1988. – Т. 22, № 2. – С. 194–200.
23. К расчету пленочных химических реакторов при турбулентном режиме течения жидкости / М. К. Захаров [и др.] // Теор. основы хим. технологии. – 1994. – Т. 28, № 1. – С. 73–76.
24. Захаров, М. К. Расчет высоты пленочных реакторов при нисходящем ламинарном течении пленки / М. К. Захаров // Теор. основы хим. технологии. – 1989. – Т. 23, № 5. – С. 591–599.
25. Захаров, М. К. Расчет высоты пленочных реакторов при восходящем ламинарном течении пленки жидкости под воздействием газового потока / М. К. Захаров, В. Г. Айнштейн // Теор. основы хим. технологии. – 1990. – Т. 24, № 2. – С. 170–175.
26. Влияние молекулярной диффузии вещества в жидкости на эффективность пленочных реакторов / М. К. Захаров, В. Г. Айнштейн, Т. В. Данилова - Данильян, В. В. Шевелев // Изв. вузов.

Химия и хим. технология. – 1992. – Т. 35, вып. 6. – С. 93–97.

27. Захаров, М. К. К расчету секционированного пленочного реактора / М. К. Захаров, В. Г. Айнштейн // Теор. основы хим. технологии. – 1990. – Т. 24, № 5. – С. 619–625.

28. Захаров, М. К. Оценка эффективности пленочного ротационного реактора / М. К. Захаров, В. Г. Айнштейн, И.Ю. Пригоркина // Хим. промышленность. – 1994. – № 2. – С. 48–53.

29. Захаров, М. К. Расчет и оптимизация пленочных химических реакторов / М. К. Захаров, В. Г. Айнштейн, С. Г. Шелестян // Хим. промышленность. – 1991. – № 6. – С. 377–380.

30. Захаров, М. К. Расчет пленочных реакторов при ламинарном течении пленки с проскальзыванием на стенке / М. К. Захаров, В. Г. Айнштейн // Теор. основы хим. технологии. – 1992. – Т. 26, № 5. – С. 640–648.

31. Захаров, М. К. О характеристиках взаимодействия газового потока и тонкой жидкостной пленки при ее гравитационном течении / М. К. Захаров, В. Г. Айнштейн, О. А. Юрьева // Теор. основы хим. технологии. – 1994. – Т. 28, № 1. – С. 51–55.

32. Захаров, М. К. Расчет высоты пленочных реакторов при пластичном течении пленки бингамовской жидкости / М. К. Захаров, Е. Ю. Харкац, В. Г. Айнштейн // Изв. вузов. Химия и хим. технология. – 1994. – Т. 37, № 2. – С. 104–110.

33. Захаров, М. К. Расчет высоты пленочных реакторов при течении пленки псевдопластичной жидкости / М. К. Захаров, В. Г. Айнштейн, М. А. Зиновьева // Изв. вузов. Химия и хим. технология. – 1994. – Т. 37, № 2. – С. 111–115.

34. Айнштейн, В. Г. Оценка длины участка гидродинамической стабилизации при гравитационном течении пленки жидкости / В. Г. Айнштейн, М. К. Захаров // Теор. основы хим. технологии. – 1990. – Т. 24, № 3. – С. 395–397.

35. Захаров, М. К. Расчет узла подачи жидкости в пленочный аппарат с нисходящей пленкой / М. К. Захаров, В. Г. Айнштейн // Химич. и нефтегаз. машиностроение. – 1990. – № 12. – С. 13.

36. Айнштейн, В. Г. Расчет высоты пленочных реакторов для обратимых химических реакций / В. Г. Айнштейн, М. К. Захаров, В. В. Шевелев // Теор. основы хим. технологии. – 1997. – Т. 31, № 3. – С. 265–268.

37. Захаров, М. К. Влияние структуры потоков на размеры химического реактора в случае реакций нулевого порядка / М. К. Захаров, В. Г. Айнштейн // Теор. основы хим. технологии. – 1991. – Т. 25, № 1. – С. 51–55.

38. Левеншпиль, О. Инженерное оформление химических процессов / О. Левеншпиль. – М. : Химия, 1969. – 621 с.

39. Захаров, М. К. Балансовая и смешанная задачи теплопереноса при гравитационном течении жидкостных пленок / М. К. Захаров, В. Г. Айнштейн // Теор. основы хим. технологии. – 1995. – Т. 29, № 2. – С. 129–135.

40. Захаров, М. К. Процессы переноса в аппаратах пленочного типа : дисс. ... докт. техн. наук :05.17.08: защищена 29.03.94. : утв. 10.06.94. / Захаров Михаил Константинович. – М., 1994. – 448 с.

41. Воронцов, Е. Г. Теплообмен в жидкостных пленках / Е. Г. Воронцов, Ю. М. Тананайко. – Киев : Техника, 1972. – 194 с.

42. Гельперин, Н. И. О распространенной методике обобщения экспериментальных данных по тепло- и массообмену / Н. И. Гельперин, В. Г. Айнштейн // Хим. промышленность. – 1966. – № 1. – С. 44–49.

43. Гельперин, Н. И. К вопросу о распространенной методике обобщения экспериментальных данных по тепло- и массообмену / Н. И. Гельперин, В. Г. Айнштейн // Хим. промышленность. – 1966. – № 3. – С. 209–214.

44. О соотношении пропускных способностей стадии теплопереноса / В. В. Захаренко, Т. И. Процкая, В. В. Носова, В. Г. Айнштейн // Теор. основы хим. технологии. – 1988. – Т. 22, № 3. – С. 368–372.

45. Айнштейн, В. Г. О лимитирующих стадиях в процессах массопереноса при течении тонких пленок / В. Г. Айнштейн, М. К. Захаров // Теор. основы хим. технологии. – 1996. – Т. 30, № 6. – С. 624–633.

46. А. с. 1699593 СССР, МКИ Многотрубный пленочный реактор / Б. С. Кругляков, В. В. Булавцев, М. К. Захаров, В. А. Афонин В. А. (СССР). – № 1699593; заявлено 15.12.89 ; опубл. 23.12.91, Бюл. № 47.

47. Захаров, М. К. Процессы переноса в пленочных аппаратах / М. К. Захаров, В. В. Булавцев // Ученые записки МИТХТ. – 2002. – Вып. 6. – С. 42–54.

48. Захаров, М. К. Анализ структуры потоков в аппаратах при ламинарных режимах течения неньютоновских жидкостей / М. К. Захаров // Теор. основы хим. технологии. – 2006. – Т. 40, № 3. – С. 343–348.

49. Захаров, М. К. Анализ структуры потоков при совместном течении двух пленок взаимнонерастворимых жидкостей по вертикальной поверхности с учетом воздействия газового потока / М. К. Захаров, А. Ю. Комков, Д. М. Павленко // Вестник МИТХТ. – 2008. – Т. 3, № 4. – С. 70–74.

50. Захаров, М. К. Анализ структуры потоков при совместном течении двух пленок неньютоновских жидкостей по вертикальной поверхности с учетом воздействия газового потока / М. К. Захаров, А. Ю. Комков // Теор. основы хим. технологии. – 2009. – Т. 43, № 1. – С. 37–46.

## ТЕОРИЯ ПОВЕДЕНИЯ ГАЗОНАПОЛНЕННЫХ ПОР В КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ И АМОРФНЫХ ТЕЛАХ

Ю.В. Левинский, заведующий кафедрой

кафедра Химии и технологии наноразмерных и композиционных материалов

МИТХТ им. М.В. Ломоносова

e-mail: levinsky@hotmail.ru

**П** оказано, что замкнутые поры в кристаллических и аморфных веществах всегда содержат газ. В терминах вязкого течения для аморфных тел и диффузии вакансий и атомов газа для кристаллических тел предложены системы дифференциальных уравнений, описывающих кинетику изменения размеров пор и давления в них газа. Для некоторых, часто встречающихся на практике случаев, даны решения этих уравнений и проведен их анализ.

*It is shown that, in crystalline and amorphous solids, the closed pore always contains gas, the pressure of which should be taken into account when calculating the rate that the pore size varies. Sets of differential equations describing the kinetics of varying the pore size and gas pressure in pore are suggested for two mechanisms of behavior of closed in compact powders. The behavior of the pores is analyzed for the general case at comparable values of the surface tension forces, gas pressure, and external pressure, as well as for various particular cases. The features of behavior of the pores in an infinite space and in the solid of final sizes, with the slow and rapid diffusion of the gas in the solid, if the filled with one-atomic and two-atomic gasses, and of the ensemble of the pores are established. The causes are analyzed, and methods for calculating the swelling of the articles at the final stage of sintering are suggested.*

**Ключевые слова:** заполненные газом поры, диффузия вакансий, вязкое течение, теория поведения пор.

**Key words:** pores filled with gas, diffusion of vacancies, viscous flow, theory of behavior of pores.

Реальные аморфные и кристаллические твердые тела практически всегда содержат поры, размеры которых могут колебаться от нано- до миллиметров. Наличие пор в твердых телах существенно влияет на их физико-химические и механические свойства, что определяет необходимость изучения размера и структуры пор, их распределение в твердом теле, кинетики изменения этих характеристик в зависимости от внешних параметров (температуры, силовых полей, их градиентов).

Поры в твердых телах всегда содержат газ, количество которого или его давление в порах может различаться на много порядков. Источниками этого газа может служить газовая среда, в которой находилось тело в момент захопывания пор; выделение в поры газа, растворенного в твердом теле или образующегося в результате химических реакций; атомы или молекулы самого твердого тела, парциальные давления которых при определенных условиях могут быть существенными.

Теория поведения пор, не содержащих газ, разработана достаточно подробно [1–3]. Справедливость кинетических представлений этой теории, особенно для случаев, когда замкнутые поры изначально практически не содержали газ, многократно подтверждена экспериментально. Однако в этой теории не находилось места также наблюдаемым экспериментально, хотя и более редко, случаям распухания тел на заключительной стадии спекания. Логично предположить, что одной из причин такого поведения является находящийся в порах газ.

Изменение размеров поры происходит под действием внешнего давления, сил поверх-

ностного натяжения и давления газа. Механизмами переноса массы могут являться вязкое течение, диффузия через поверхность поры вакансий и атомов газа. В первом приближении оценить значимость на процесс в целом наличия газа в поре можно, сопоставив потоки вакансий и атомов газа. Эти потоки для вакансий и атомов газа пропорциональны соответственно  $D_g C_g$  и  $D_v C_v$  ( $D_g$  и  $D_v$  – коэффициенты диффузии вакансий и газа в твердом теле,  $C_g$  и  $C_v$  – равновесная концентрация вакансий и растворимость газа в твердом теле). Как правило  $D_g \gg D_v$ , а  $C_g \ll C_v$ , но их произведения могут быть сопоставимы. В связи с этим в общем случае давлением газа пренебрегать нельзя.

Твердое тело с заполненными газом порами представляет термодинамически неравновесную систему. Переход в равновесное состояние сопровождается выравниванием химического потенциала и сокращением поверхности пор. Выравнивание химического потенциала газа будет приводить к созданию в поре равновесного давления газа, а сокращение объема поры – к увеличению давления газа. Для общего случая, когда скорости обоих процессов соизмеримы, давление газа в поре является функцией времени и размера поры (при постоянной температуре), а кинетика изменения размера поры и давления в ней газа должны описываться единой системой уравнений, учитывающей скорость диффузионного выравнивания концентрации газа и скорость изменения размеров поры.

Поведение поры зависит от структуры твердого тела. В аморфных телах это поведение

определяется вязким течением, в монокристаллических – объёмной диффузией вакансий, в поликристаллических диффузионно-вязким течением. В последнем случае кинетика изменения размеров поры может быть описана как в терминах вязкого течения, так и в терминах диффузии вакансий, так как коэффициенты вязкости, диффузии и размеры кристаллитов связаны определённым соотношением.

Кинетика изменения размеров поры при вязком течении и объёмной диффузии вакансий имеет ряд отличительных особенностей и поэтому должна быть рассмотрена отдельно.

**1. Кинетика изменения размера заполненной газом поры при вязком течении.** Общий случай [4].

Рассмотрим изолированную сферическую пору в изотропной ньютоновской среде, находящейся под внешним давлением  $F_0$ . Допустим, что среда представляет собой металл, в котором концентрация растворенного газа составляет  $C_0$  и давление газа в поре  $p$ . Изменение радиуса поры происходит под действием поверхностного натяжения  $\sigma$ , внешнего давления  $F_0$  и давления газа в поре  $p$ . Тогда кинетика изменения радиуса поры подчиняется уравнению

$$\frac{dr}{d\tau} = - \frac{r}{2\eta} \left( \frac{2\sigma}{r} + F_0 - P \right), \quad (1)$$

где  $r$  – радиус поры,  $\tau$  – время,  $\eta$  – коэффициент вязкости  $\sigma$  – поверхностное натяжение.

Давление газа в поре  $p$  является функцией времени и радиуса поры. Если давление газа в поре больше равновесного, определяемого для двухатомных газов законом Сивертса  $C = K \sqrt{p}$  ( $K$  – константа Сивертса), то газ из поры будет растворяться в металле, если меньше – то из металла будет выделяться в пору. В рассматриваемой системе три переменные  $r$ ,  $\tau$  и  $p$  и одна связь (1). Для определенности системы необходима еще одна связь, которую получаем, приравняв потоки газа через поверхность поры.

Примем, что скорость растворения и выделения газа определяется скоростью его диффузии через поверхность поры. Если допустить, что режим диффузии квазистационарен, то возникает задача, аналогичная задаче Лэнгмюра об испарении капли [5]. Для потока газа через поверхность поры имеем

$$\begin{aligned} \frac{dQ}{d\tau} &= - \frac{DS}{r} (C - C_0) = \\ &= - 4\pi Dr (K \sqrt{p} - C_0), \end{aligned} \quad (2)$$

где  $Q$  – количество газа в поре;  $S$  – поверхность поры;  $D$  – коэффициент диффузии газа в металле

Количество газа в поре равно

$$Q = \frac{4M\pi r^3 p}{3RT}, \quad (3)$$

где  $M$  – молекулярная масса газа,  $R$  – газовая постоянная,  $T$  – температура.

Так как количество газа является функцией и давления и радиуса поры, то

$$\frac{dQ}{d\tau} = \frac{4M\pi r^3}{3RT} \frac{dp}{d\tau} + \frac{4M\pi r^2}{RT} \frac{dr}{d\tau} \quad (4)$$

Приравнявая правые части уравнений (2) и (4) получаем

$$\begin{aligned} - 4\pi Dr (K \sqrt{p} - C_0) &= \frac{4M\pi r^3}{3RT} \frac{dp}{d\tau} + \\ &+ \frac{4M\pi r^2}{RT} \frac{dr}{d\tau} \end{aligned} \quad (5)$$

$$\frac{dp}{d\tau} = - \frac{3RTD}{Mr^2} (K \sqrt{p} - C_0) - \frac{3p}{r} \frac{dr}{d\tau} \quad (6)$$

Уравнения (1) и (6) представляют собой автономную систему уравнений. Эта система определяет кинетику изменения радиуса поры и давления в ней газа. Аналитического решения эта система не имеет.

Для качественного исследования системы и распространения результатов на широкий круг материалов и значений параметров перейдем к безразмерным координатам.

$$x = \frac{r}{E}; \quad y = \frac{p}{p_1}; \quad t = \frac{p_1}{2\eta}, \quad (7)$$

$$\text{где } p_1 = \left( \frac{C_0}{k} \right)^2; \quad E = \frac{\sqrt{6\eta RTDC_0}}{p_1 + \sqrt{M}} \quad (8)$$

С учетом (7) и (8) систему уравнений (1) и (4) можно переписать в виде

$$\begin{cases} \frac{dx}{dt} = x(y - B) - A \\ \frac{dy}{dt} = \frac{3Ay}{x} - 3y(y - B) + \frac{1 - \sqrt{y}}{x^2} \end{cases} \quad (9)$$

В системе уравнений (9) все физические константы сконцентрированы всего в двух параметрах  $A$  и  $B$

$$\begin{aligned} A &= \frac{2\sigma}{p_1 E} = \frac{2\sigma \sqrt{M}}{\sqrt{6\eta RTDC_0}}; \\ B &= \frac{F_0}{p_1} = \frac{F_0 K^2}{C_0^2}. \end{aligned} \quad (10)$$

В реальных задачах, когда в качестве матрицы рассматривается металл, а в качестве газа – азот, кислород, водород, параметры  $A$  и  $B$  изменяются в пределах  $A = 0.01 \div 1$ ;  $B = 0.1 \div 10^4$ .

Поделив первое уравнение системы (9) на второе, можно исключить время и получить зависимость  $x$  от  $y$ .

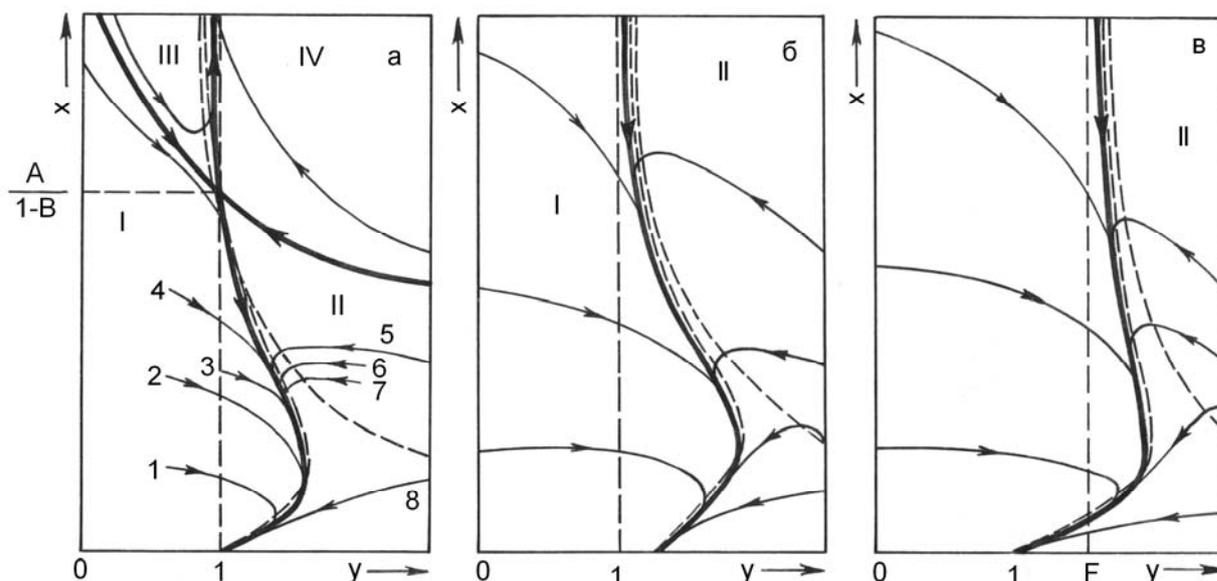


Рис. 1. Проекция траектории на плоскость  $(x, y)$  при  $B < 1$  (а),  $B = 1$  (б) и  $B > 1$  (в). Жирными линиями обозначены сепаратрисы, пунктирными – изоклины, тонкими – траектории.

Траектории этих зависимостей на фазовой плоскости  $(x, y)$  показаны на рис.1. На этих рисунках кроме траекторий (тонкие линии) проведены сепаратрисы (жирные линии) и нулевые изоклины (пунктирные линии). При  $B < 1$  система (9) имеет два положения равновесия  $x_1 = \frac{A}{1-B}$ ;  $y_1 = 1$  и  $x_2 = 0$ ,  $y_2 = 1$ . Первое положение представляет собой седло, второе – особую точку, в которую все траектории входят справа. При  $B < 1$  положение сепаратрисы между двумя особыми точками практически совпадает с изоклиной, где  $dy/dt = 0$ . Положение сепаратрисы в этой области может быть с достаточной точностью описано уравнением

$$x = \frac{A}{2(y-B)} \pm \frac{\sqrt{9y^2 A^2 - 12y(y-B)(\sqrt{y}-1)}}{6y(y-B)} \quad (11)$$

Координаты точек максимума  $x_M$  и  $y_M$  на кривой  $x(y)$  являются решением системы уравнений

$$\begin{cases} x = \frac{A}{2(y-B)} \\ 3A^2 y - 4(y-B)(\sqrt{y}-1) = 0 \end{cases} \quad (12)$$

При  $y > 1$

$$y_M \sim A^4; \quad x_M = \frac{A}{2(y-B)} \sim \frac{1}{A^3}$$

Таким образом, с возрастанием  $A$   $y_M$  увеличивается, а  $x_M$  уменьшается.

Схемы рис. 1 а-в позволяют определить поведение поры в зависимости от исходных значений ее радиуса и давления газа.

Как следует из рис. 1б и 1в при  $B \geq 1$  все траектории сходятся в точку  $x = 0$ ,  $y = 1$ . Это означает, что независимо от начального радиуса поры и давления в ней газа в конечном счете пора все равно исчезнет, и в момент захлопывания давление в ней газа будет равно равновесному. На промежуточных стадиях и размер поры и давление в ней газа могут то увеличиваться, то уменьшаться в зависимости от изменяющегося во времени соотношения величины  $p$  и  $(\frac{2\sigma}{r} + F_0)$ .

При  $B < 1$  (рис. 1а) две сепаратрисы, проходящие через точку  $x = \frac{A}{1-B}$  и  $y = 1$ , делят

фазовую плоскость на четыре области. Поры, попадающие в область I и II исчезают, а в области III и IV – безгранично расширяются. В области IV поры монотонно увеличиваются, в области I – монотонно уменьшаются, а в областях II и III могут попеременно увеличиваться или уменьшаться в зависимости от величин  $p$  и  $(\frac{2\sigma}{r} + F_0)$ .

Скорость изменения размера поры и давления в ней газа можно получить, решив систему уравнений (9) численными методами. Для значений  $B = 0.1$  и  $A = 0.5$  такие решения приведены на рис. 2 а, б. На этих рисунках приведена кинетика изменения радиуса и давления газа в восьми порах с разными начальными значениями этих величин. Для этих же пор на

рис. 1а приведены траектории. Сопоставление рис. 1а и рис. 2 показывает, что все траектории относительно быстро достигают сепаратрисы и в дальнейшем двигаются, практически сливаясь с ней. Поэтому заключительная стадия кинетики всех пор практически одинакова. Основное различие в скорости захлопывания поры определяется положением точки выхода траектории на сепаратрису. Чем выше эта точка, тем медленнее скорость захлопывания поры. Мелкие поры (траектории 1 и 8) независимо от начального давления в них газа, уменьшаются в размерах с примерно одинаковой скоростью. Для них учет влияния давления газа вносит лишь небольшую поправку. В относительно крупных порах влияние начального давления газа может быть существенным. Расчет, проведенный для пор одного начального размера (траектории 2, 3, 7, 6, 5), но отличающихся по начальному давлению от  $y = 0.5$  до  $y = 2.5$ , показывает, что время до захлопывания может отличаться более, чем в два раза.

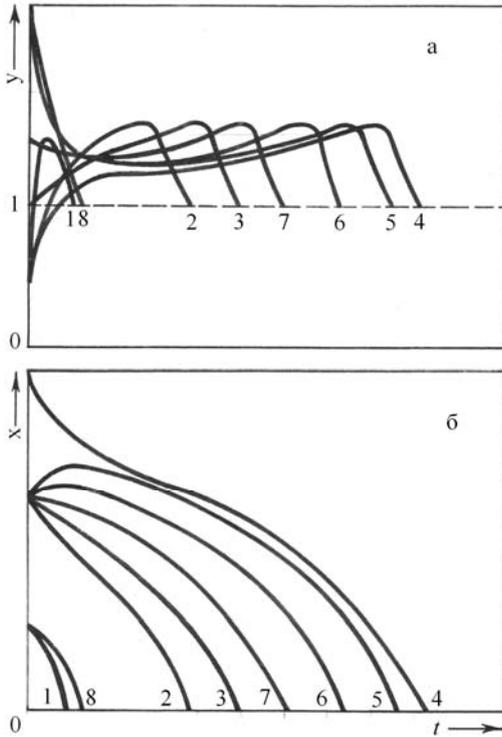


Рис. 2. Кинетика изменения давления газа в порах (а) и радиуса пор (б). (Номера кривых соответствуют обозначениям на рис. 1).

Проведенный в этом разделе анализ относится к механизму вязкого течения металла. Этот же анализ при замене

$$\eta = \frac{l^2 RT}{2V_0 C_0^1 D_e}, \quad (13)$$

где  $l$  – расстояние от поверхности поры до стоков вакансий или размер кристаллитов в поликристаллическом металле;  $C_0^1$  – концентрация вакансий;  $D_e$  – коэффициент диф-

фузии вакансий, действителен, если к поведению поры подходить с позиций механизма диффузии вакансий. Оба механизма имеют место при  $r \gg l$ , то есть при диффузионно-вязком течении.

**2. Кинетика изменения размеров заполненной газом поры по механизму объемной диффузии вакансий.** Общий случай [6].

При  $r \ll l$  поры изменяют свой размер путем объемной диффузии вакансий. Вакансии от поры переносятся к внешней поверхности или другим стокам вакансий. При условии  $r \ll l$  можно считать, что пора находится в монокристаллическом бесконечном пространстве, которое представляет собой сток вакансий бесконечной мощности. При постоянном равновесном значении в объеме концентрации вакансий  $C_0^1$  на поверхности возникает избыточная (или недостаточная) концентрация вакансий  $\Delta C$ , определяемая кривизной поры, внешним давлением и давлением газа в поре

$$\Delta C = \frac{C_0^1 V_0}{RT} \left( \frac{2\sigma}{r} + F_0 - P \right). \quad (14)$$

Учитывая уравнения (1), (4), (13) и (14) можно получить автономную систему дифференциальных уравнений, определяющих поведение поры:

$$\begin{aligned} \frac{dr}{d\tau} &= -\frac{D_e V_0 C_0^1}{r RT} \left( \frac{2\sigma}{r} + F_0 - P \right) \\ \frac{dp}{d\tau} &= -\frac{3RTD}{r^2 M} (K\sqrt{p} - C_0) - \frac{3p}{r} \frac{dr}{d\tau}. \end{aligned} \quad (15)$$

Второе уравнение этой системы идентично уравнению (6), а первое отличается от (1) после подстановки в него условия (13) тем, что параметр  $l$  в нем заменен на радиус поры, так как вакансии будут растворяться в теле на расстоянии, равном радиусу поры.

Для удобства анализа системы уравнений (15) переходим к безразмерным координатам

$$x = \frac{F_0}{2\sigma} r; y = \frac{K^2}{C_0^2} p; t = \frac{D_e V_0 C_0^1 F_0^3}{4\sigma^2 RT} \tau. \quad (16)$$

Введя обозначения

$$A' = \frac{C_0^2}{K^2 F_0}; B' = \frac{3R^2 T^2 D K^2}{M C_0 D_B C_0^1 V_0 F_0}, \quad (17)$$

систему уравнений (15) преобразовываем к виду

$$\begin{cases} \frac{dx}{dt} = -\frac{1}{x} \left( \frac{1}{x} + 1 - Ay \right) \\ \frac{dy}{dt} = -\frac{B}{x^2} (\sqrt{y} - 1) - \frac{3y}{x} \frac{dx}{dt}. \end{cases} \quad (18)$$

Если рассматривать в качестве матрицы металл, а в качестве газа – азот, кислород,

водород, то при температурах  $(0.7 \div 0.9)T_{пл}$  значения параметров находятся в пределах  $10^{-4} < A < 10$  и  $10^4 < B < 10^8$ .

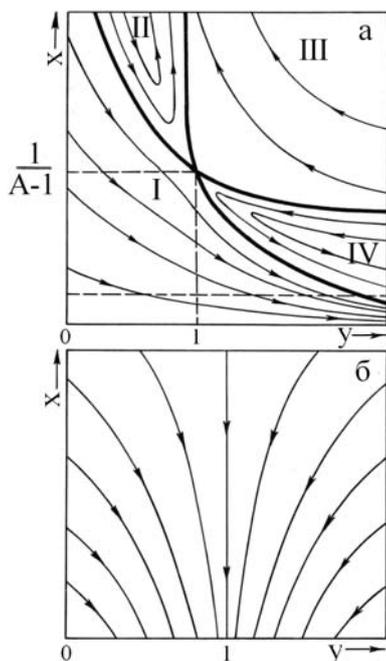


Рис. 3. Положение сепаратрис (толстые линии) и траекторий (тонкие линии) на плоскости  $(x, y)$  при  $A > 1$  (а) и  $A < 1$  (б).

Качественный анализ показывает, что при  $A > 0$  и  $B > 0$  система (18) имеет всего одно положение равновесия  $x = \frac{1}{A-1}$ ,  $y = 1$  ( $A \neq 1$ ).

При  $A > 1$  это положение равновесия представляет седло, а при  $A < 1$  – устойчивый узел, находящийся при отрицательных значениях  $x$ .

Положение сепаратрис и траекторий при  $A > 1$  и  $A < 1$  показано на рис. 3 а, б.

При  $A > 1$  поры, попадающие в области I и IV, сжимаются, а попадающие в области II и III – расширяются. Этот случай аналогичен изображенному на рис. 1а. При  $A < 1$  все поры, независимо от начальных значений радиуса и давления газа, в конечном счете захлопываются.

Траектории в областях I и IV на рис. 3а с уменьшением значения  $x$  асимптотически приближаются к оси  $y$ . Действительно, разделив второе уравнение системы (18) на первое, получаем

$$\frac{dy}{dx} = -\frac{3y}{x} + \frac{B(\sqrt{y}-1)}{1+(1-Ay)x} \quad (19)$$

При малых значениях  $x$

$$\frac{dy}{dx} \sim -\frac{3y}{x}; \quad y \sim \frac{C}{x^3} \quad (C = \text{const}). \quad (20)$$

Поэтому, при  $x \rightarrow 0$ ,  $y \rightarrow \infty$ .

Математический анализ системы (18) при значениях  $x$ , близких к нулю, условен и не имеет физического смысла.

В уравнениях (15) и (18) математическая матрица смоделирована непрерывной однородной средой. Однако сами уравнения содержат константу, имеющую координаты (размер вакансий). Другими словами, металл представляет собой, дискретную среду и размер пор в нем не может быть меньше размера вакансий. При приближении  $x$  к размеру вакансий, математический анализ теряет смысл. На рис. 4 эта граница обозначена пунктиром. Можно условно считать, что пора захлопнулась, когда траектория достигла пунктирной линии.

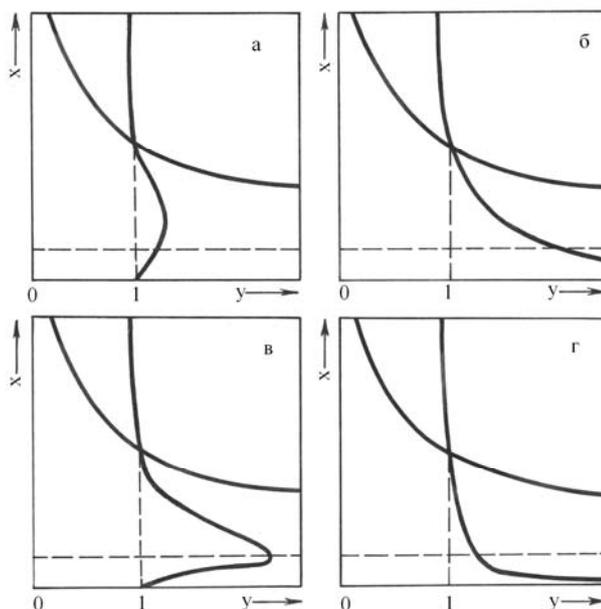


Рис. 4. Схемы расположения сепаратрис на плоскости  $(x, y)$ , рассчитанных по уравнениям вязкого течения (а, в) и объёмной диффузии вакансий (б, г): а-  $A=0.5, B=0.5$ ; б-  $A^1=10, B^1=10^6$ ; в-  $A=10, B=0.5$ ; г-  $A^1=50, B^1=10^6$ .

Сравнивая результаты анализа влияния газа на поведение изолированной сферической поры

при вязком течении среды ( $r \gg l$ ) и ее диффузионном растворении ( $r \ll l$ ), можно отметить

ряд общих и отличительных особенностей.

К общим чертам следует отнести аналогию в системах автономных дифференциальных уравнений, описывающих оба процесса; наличие четырех областей на фазовой плоскости  $(x, y)$  в случае, когда внешнее давление меньше равновесного; полную аналогию в поведении траекторий в областях III и IV и некоторую – в областях I и II.

Главной отличительной чертой является наличие при вязком течении особой точки  $(x=0, y=1)$  и стремление всех траекторий в областях I и II к  $y=1$  при  $x \rightarrow 0$ . Другими словами, при вязком течении поры стремятся захлопнуться при равновесном давлении газа, а при диффузионном растворении вакансий – при давлении газа, отличном от равновесного. Однако это отличие не является принципиальным. В обоих случаях рассмотрено только характерное положение сепаратрис на плоскости  $(x, y)$ , которое отвечает реальным значениям констант  $A, B, A'$  и  $B'$ .

Можно показать, что простым смещением констант из области реальных в область редко встречающихся значений оба случая легко трансформировать один в другой. Действительно, на рис. 5а, б показано разделение плоскости  $(x, y)$  при реальных значениях констант для случаев вязкого течения и объемной диффузии вакансий, соответственно. При увеличении константы  $A$ , сепаратрисы рис. 5а сдвигаются в положение рис. 5в, а при увеличении константы  $A'$  сепаратрисы рис. 5б – в положение рис. 5г. После такого преобразования положение сепаратрис выше пунктирной линии на рис. 5в и 5г становится идентичным.

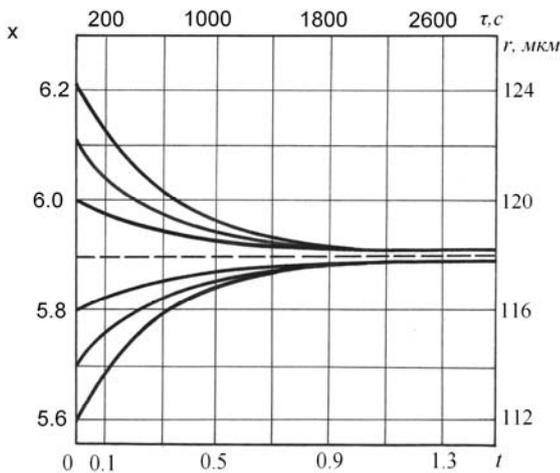


Рис. 5. Зависимость изменения безразмерного радиуса поры  $x$  от безразмерного времени  $t$  для  $C = 240$ .

### 3. Поведение поры, содержащей газ при постоянном давлении [7].

Рассмотрим поведение поры, содержащей газ при постоянном давлении. На практике такой случай реализуется, когда состав и

давление газа в поре соответствует составу и равновесному давлению пара над твердым телом, в котором находится пора. Близок к рассматриваемому и случай, когда быстро устанавливается равновесие между газом, находящимся в поре, и газом, растворенным в твердом теле. В последнем случае давление газа в поре будет постоянным и равным  $p = C_o^2 / K$ .

При условии  $p = \text{const}$  поведение сферической поры в бесконечном пространстве в модели вязкого течения описывается уравнением (1).

В безразмерных координатах

$$t = \frac{p - F_0}{2\eta} \tau ; x = \frac{p - F_0}{2\sigma} r \quad (21)$$

уравнение (1) приобретает вид

$$\frac{dx}{dt} = x - 1. \quad (22)$$

При начальных условиях  $x = x_0$  и  $t = 0$

$$x = (x_0 - 1)e^t + 1 \quad (23)$$

В модели объемной диффузии вакансий при  $p = \text{const}$  поведение поры описывается первым уравнением системы (15). В безразмерных координатах

$$t = \frac{D_0 V_0 C'_0 (p - F_0)}{RT \sigma^2} \tau ; x = \frac{p - F_0}{\sigma} r$$

уравнение (15) приобретает вид

$$\frac{dx}{dt} = \frac{1}{x} - \frac{2}{x^2}. \quad (24)$$

При начальных условиях  $x = x_0$  и  $t = 0$

$$t = \frac{(x - x_0)^2}{2} + 2(x - x_0) + 4 \ln \left| \frac{x - 2}{x_0 - 2} \right| - 6 \quad (25)$$

Из уравнений (23) и (25) следует, что в обоих рассмотренных моделях при  $F_0 > p$  пора со временем уменьшается при любых значениях  $r_0$ , а при  $F_0 < p$  пора уменьшается при  $r_0 < \frac{2\sigma}{p - F_0}$  и увеличивается при  $r_0 > \frac{2\sigma}{p - F_0}$ . При

$F_0 = p$  поры, имеющие радиус  $r = \frac{2\sigma}{p - F_0}$  будут

находиться в состоянии неустойчивого равновесия.

Похожие на приведенные выше результаты получены в работе [8], в которой рассмотрен частный случай поведения крупных пор под постоянным высоким давлением, что позволяет пренебречь поверхностным натяжением.

### 4. Поведение поры, заполненной постоянным количеством газа [9].

Допустим, что пора заполнена газом,

который практически не растворяется и не диффундирует в твердое тело. На практике к этому случаю близка пора, заполненная инертным газом.

Если число молей газа в поре  $n$  остается неизменным во времени, то

$$P = \frac{nRT}{V} = \frac{3nRT}{4nr^3}. \quad (26)$$

Подставляя значение  $p$  из уравнения (26) в уравнение (1), получим для модели вязкого течения

$$\frac{dr}{d\tau} = -\frac{r}{2\eta} \left( \frac{2\sigma}{r} + F_0 - \frac{3nRT}{4nr^3} \right). \quad (27)$$

В безразмерных координатах

$$t = \frac{F_0}{2\eta} \tau; \quad x = \frac{F_0}{2\sigma} r \quad (28)$$

уравнение (27) принимает вид

$$\frac{dx}{dt} = -x \left( \frac{1}{x} + 1 - \frac{C}{x^3} \right), \quad (29)$$

$$\text{где } C = \frac{3nRTF_0^2}{32n\sigma^3}. \quad (30)$$

Если при  $t = 0$ ,  $x = x_0$ , то

$$t = -\int_{x_0}^x \frac{x^2 dx}{x^3 + x^3 - c}. \quad (31)$$

При  $c > 4/27$ , что чаще всего имеет место в реальных системах, дискриминант уравнения  $x^3 + x^2 - c = 0$  больше 0 и это уравнение имеет один положительный корень  $\alpha_1$  и два мнимых  $\alpha$  и  $\beta$ . Интеграл (31) можно записать в виде

$$\int_{x_0}^x \frac{x^2 dx}{x^3 + x^3 - c} = \int_{x_0}^x \left( \frac{A}{x - \alpha_1} + \frac{Dx + E}{x^2 + px + q} \right) dx, \quad (32)$$

где  $p = -2a$ ;  $q = a^2 + b^2$ ;  $\alpha = a + bi$ ;  $\beta = a - bi$

$$A = 1 - \frac{1}{1 - \frac{\alpha_1^2}{(q - \alpha_1 p)}}; \quad D = 1 - A; \quad E = \frac{q}{\alpha_1} A. \quad (33)$$

После подстановки (33) в (32) и интегрирования, получаем

$$t = A \ell n \left| \frac{x_0 - \alpha_1}{x - \alpha_1} \right| + \frac{D}{2} \ell n \left| \frac{x_0^2 + px_0 + q}{x^2 + px + q} \right| + \frac{D \cdot p - 2E}{\sqrt{4q - p^2}} \left( \arctg \frac{2x + p}{\sqrt{4q - p^2}} - \arctg \frac{2x_0 + p}{\sqrt{4q - p^2}} \right). \quad (34)$$

Как следует из анализа уравнения (34) при  $x > 0$ ;  $t > 0$  существует всего одна особая точка  $x_1 = \alpha$ , представляющая асимптоту. Если  $x_0 > x_1$ , то  $x$  со временем уменьшается; а если  $x_0 < x_1$  – увеличивается, в обоих случаях приближаясь к  $x_1$ . Если  $x_0 = x_1$ , то пора находится в состоянии равновесия.

Для реальных значений физических констант  $\sigma = 1$  н/см;  $\eta = 10^6$  нс/см<sup>2</sup>;  $F_0 = 10^3$  н/см<sup>2</sup>;  $n = 10^{-10}$  моль;  $T = 10^3$  град имеем  $c = 240$  ( $\alpha_1 = 5.9$ ).

Кинетика изменения размеров поры при разном значении  $x_0$  и  $c = 240$  показана на рис. 5.

Уравнение (27) описывает поведение заполненной постоянным количеством газа поры в общем случае, когда все три слагаемые этого уравнения имеют соизмеримые значения. Представляют интерес предельные случаи, когда одним или двумя слагаемыми можно пренебречь.

Если в поре заключено очень мало газа, то есть  $n \sim 0$ , то уравнение (27) принимает известный вид (22).

Если отсутствует внешнее давление ( $F_0 = 0$ ), то, переходя к безразмерным координатам, выражаем константу  $c$  при помощи соотношений

$$t = \frac{\sigma}{\eta} \left( \frac{\sigma}{nRT} \right)^{1/2} \tau; \quad x = \frac{\sigma^{1/2}}{(nRT)^{1/2}} \tau; \quad c = \frac{3}{2\pi}. \quad (35)$$

Из уравнения (27) получаем

$$\frac{dx}{dt} = \frac{c}{x^2} - 1. \quad (36)$$

С учетом начального условия  $x = x_0$  при  $t = 0$  это уравнение имеет решение

$$t = x_0 - x + \frac{\sqrt{c}}{2} \ell n \left| \frac{(\sqrt{c} + x)(\sqrt{c} - x_0)}{(\sqrt{c} - x)(\sqrt{c} + x_0)} \right|. \quad (37)$$

Поведение поры в этом случае также можно иллюстрировать рис.5 ( $x_1 = \sqrt{c}$ ).

Если  $F_0 = const$ , и относительно большая пора содержит много газа, другими словами, если членом  $2\sigma/r$  на определенном этапе можно пренебречь по сравнению с  $F_0$  и  $p$ , то, вводя безразмерные координаты

$$t = \frac{F_0}{2\eta} \tau; \quad x = \left( \frac{4\pi F_0}{3nRT} \right)^{1/3} r,$$

получаем

$$\frac{dx}{dt} = -x + \frac{1}{x^2} \quad (38)$$

$$\text{и } t = -\frac{1}{3} \ell n \left| \frac{1 - x^3}{1 - x_0^3} \right|. \quad (39)$$

В том случае, если  $2\sigma/r = 0$  и  $F_0 = 0$ , вводя

$$t = \frac{3nRT}{\eta r^3} \tau; \quad x = \frac{r}{r_0}, \text{ получаем}$$

$$\frac{dx}{dt} = \frac{1}{x^2}; \quad x = (3t + 1)^{1/3}. \quad (40)$$

Приведенные выше уравнения описывают поведение заполненной газом поры в модели вязкого течения.

В модели объёмной диффузии вакансии

$$\frac{dr}{d\tau} = - \frac{D_0 V_0 C_0'}{rRT} \left( \frac{2\sigma}{r} + F_0 - \frac{3nRT}{4\pi r^3} \right). \quad (41)$$

В безразмерных координатах

$$t = \frac{D_0 V_0 C_0' F_0^3}{4\sigma^2 RT} \tau; \quad x = \frac{F_0}{2\sigma} r \quad (42)$$

уравнение (41) принимает вид

$$t = \frac{x_0^2 - x^2}{2} + (x - x_0) + A_1 \ln \left| \frac{x_0 - \alpha_1}{x - \alpha_1} \right| + \frac{D_1}{2} \ln \left| \frac{x_0^2 + px_0 + q}{x^2 + px + q} \right| + \frac{D_1 p - 2E_1}{\sqrt{4q - p^2}} \left( \operatorname{arctg} \frac{2x + p}{\sqrt{4q - p^2}} - \operatorname{arctg} \frac{2x_0 + p}{\sqrt{4q - p^2}} \right), \quad (45)$$

где

$$A_1 = 1 - \frac{\alpha_1(c - p) + (c + q)}{q - \alpha_1(\alpha_1 + p)}; \quad D_1 = 1 - A; \quad E_1 = \frac{A_1 q + c}{\alpha_1};$$

$$p = -2a; \quad q = a^2 + e^2; \quad \alpha = a + vi; \quad \beta = a - vi.$$

Если отсутствует внешнее давление ( $F_0 = 0$ ), то вместо (42) в безразмерных координатах

$$t = \frac{2D_0 V_0 C_0' \sigma^{5/2}}{n^{3/2} (RT)^{5/2}} \tau; \quad x = \left( \frac{\sigma}{nRT} \right)^{1/2} C = \frac{3}{2\pi}$$

можно записать

$$\frac{dx}{dt} = -\frac{1}{x^2} + \frac{c}{x^4} \quad (46)$$

$$t = \frac{x_0^3 - x^3}{3} + \sqrt{C}(x_0 - x) + \frac{c^{3/2}}{2} \ln \left| \frac{(\sqrt{c} + x)(\sqrt{c} - x_0)}{(\sqrt{c} - x)(\sqrt{c} + x_0)} \right|. \quad (47)$$

Решения (45) и (47) графически имеют вид,

$$t = \frac{x_0^2 - x^2}{2} + \frac{\sqrt{c}}{6} \ln \left| \frac{(c^{2/3} + c^{1/3}x + x^2)(c^{1/3} - x_0)^2}{(c^{2/3} + c^{1/3}x_0 + x_0^2)(c^{1/3} - x)^2} \right| - \frac{1}{\sqrt{3}c^{1/3}} \left( \operatorname{arctg} \frac{2x + c^{1/3}}{\sqrt{3}c^{1/3}} - \operatorname{arctg} \frac{2x_0 + c^{1/3}}{\sqrt{3}c^{1/3}} \right). \quad (50)$$

Если  $F_0$  и  $2\sigma/r$  можно пренебречь по сравнению с  $p$ , то, принимая во внимание

$$t = \frac{3nV_0 C_0' D_0 e}{4\pi r_0^5} \tau; \quad x = \frac{1}{r_0} r, \quad (51)$$

$$\frac{dx}{dt} = -\frac{1}{x} \left( \frac{1}{x} + 1 - \frac{c}{x^3} \right), \quad (43)$$

где константа  $c$  имеет то же значение, что и в (29).

С учетом начального условия  $x = x_0$  при  $t = 0$  имеем

$$t = \int_{x_0}^x \frac{x^4 dx}{x^3 + x^2 - c} = -\frac{x^2 - x_0^2}{2} + (x - x_0) - \int_{x_0}^x \frac{x^2 + cx - c}{x^3 + x^2 - c} dx. \quad (44)$$

При  $c > 4/27$  уравнение  $x^3 + x^2 - c = 0$  имеет один действительный положительный корень ( $\alpha_1$ ) и два мнимых ( $\alpha$  и  $\beta$ ). В окончательном виде после интегрирования получаем

аналогичный рис. 5.

Если  $F_0 = const$  и членом  $2\sigma/r$  на определенном этапе можно пренебречь по сравнению с  $F_0$  и  $p$ , то, вводя безразмерные координаты

$$t = \frac{D_0 V_0 C_0' F_0}{RT} \left( \frac{F_0}{nRT} \right)^{2/3} \tau; \quad x = \left( \frac{F_0}{nRT} \right)^{1/3} \tau, \quad (48)$$

из уравнения (41) получаем

$$\frac{dx}{dt} = -\frac{1}{x} + \frac{c}{x^4}; \quad C = \frac{3}{4\pi}. \quad (49)$$

С учетом  $x = x_0$  при  $t = 0$  уравнение (49) имеет решение

$$\frac{dx}{dt} = \frac{1}{x^4}; \quad x = \left( 1 + 5t^{1/5} \right). \quad (52)$$

**5. Поведение пор при медленной и быстрой диффузии газа в твердом теле [10].**

Представляет интерес поведение поры в двух предельных случаях – при медленной и быстрой диффузии газа в твердом теле.

В первом случае скорость всего процесса лимитирует диффузия газа в металле. Такой случай может быть реализован при малой растворимости газа в металле или при малом значении коэффициента вязкости (в частности в аморфных телах при высокой температуре). В общем случае условие, необходимое для реализации рассматриваемого механизма, может быть записано следующим образом

$$J_{\text{вак}} \gg J_{\text{газ}}; D_6 \Delta C_6 r \gg D_2 \Delta C_2 l, \quad (53)$$

где  $J_{\text{вак}}$  и  $J_{\text{газ}}$  – потоки вакансий и газа через поверхность поры.

Механизм такого процесса следующий. В соответствии с принятыми условиями пора быстро приобретает размер, при котором  $2\sigma/r + F_0 = p$ . После этого, если давление газа в поре больше равновесного, определяемого исходным содержанием газа, то происходит растворение газа в металле. Пора уменьшается в объёме со скоростью уменьшения находящегося в ней газа, при этом все время сохраняется равенство  $2\sigma/r + F_0 = p$ . С уменьшением радиуса давление газа в поре увеличивается и скорость его растворения тоже увеличивается. Пора захлопывается и на ее месте остается повышенная по сравнению с исходной концентрация газа, которая рассасывается со временем.

Определим поток газа через поверхность поры.

Подставляя значение  $p = 2\sigma/r + F_0$  в уравнение (2), получаем

$$\frac{dQ}{d\tau} = -4\pi Dr \left( K \sqrt{\frac{2\sigma}{r} + F_0} - C_0 \right). \quad (54)$$

Общее количество газа в поре равно

$$Q = \frac{4\pi r^3 M}{3RT} = \frac{4\pi \left( \frac{2\sigma}{r} + F_0 \right) r^3 M}{3RT}.$$

Скорость изменения количества газа в поре составляет

$$\frac{dQ}{d\tau} = \frac{4\pi Mr}{3RT} (4\sigma + 3F_0 r) \frac{dr}{d\tau}. \quad (55)$$

Приравнивая правые части уравнений (54) и (55), получаем

$$\begin{aligned} -D \left( K \sqrt{\frac{2\sigma}{r} + F_0} - C_0 \right) &= \\ &= \frac{M}{3RT} (4\sigma + 3F_0 r) \frac{dr}{d\tau}. \end{aligned} \quad (56)$$

Переходя к безразмерным координатам

$$t = \frac{RTDC_0 F_0}{M\sigma^2} \tau; x = \frac{F_0}{\sigma} r, \quad (57)$$

из уравнения (56) получаем

$$\frac{dx}{dt} = -\frac{3A\sqrt{\frac{2}{x} + 1} - 1}{4 + 3x}; A = \frac{K\sqrt{F_0}}{C_0}. \quad (58)$$

Если  $F_0 \gg 2\sigma/r$ , то с учетом

$$t = \frac{RTD(K\sqrt{F_0} - C_0)}{F_0 M}; x = \frac{r}{r_0}; \quad (59)$$

из уравнения (56) имеем

$$x dx = -dt; x = (1 - 2t)^{1/2}. \quad (60)$$

При  $F_0 = 0$  в безразмерных координатах

$$t = \frac{3DRTC_0^3}{8\sigma^2 MK^2} \tau; x = \frac{C_0^2}{2\sigma K^2} r. \quad (61)$$

получаем

$$\frac{dx}{dt} = \frac{\sqrt{x} - 1}{\sqrt{x}}. \quad (62)$$

С учетом начального условия  $x = x_0$  при  $t = 0$

$$t = x_0 + 4(\sqrt{x} - \sqrt{x_0}) + 2 \ln \left| \frac{\sqrt{x} - 1}{\sqrt{x_0} - 1} \right|. \quad (63)$$

Из уравнения (63) следует, что при  $x_0 \gg 1$  радиус поры линейно увеличивается со временем

$$x = x_0 + t, \quad (64)$$

а при  $x_0 \ll 1$  размер поры уменьшается по закону

$$x^{3/2} = x_0^{3/2} - \frac{3}{2}t. \quad (65)$$

По такому же закону изменяется размер поры, если первоначально тело не содержало растворенного газа ( $C_0 = 0$ ).

Чем выше содержание растворенного газа в теле, тем меньше величина критического начального радиуса  $r_0$ , и поры со все меньшим начальным радиусом будут не уменьшаться, а увеличиваться с течением времени.

Во втором предельном случае (быстрая диффузия газа в металл) скорость всего процесса лимитирует вязкое течение или диффузия вакансий. Для этого случая

$$J_{\text{вак}} < J_{\text{газ}}; D_6 \Delta C_6 r < D_2 \Delta C_2 l. \quad (66)$$

Механизм такого процесса можно представить следующим образом. После образования замкнутой поры в ней очень быстро устанавливается равновесное давление газа  $p = C_0^2/K^2$ , которое остается неизменным и при безграничном распухании, и в момент захлопывания. В частности, рассматриваемый механизм применим к поведению поры в чистом металле, когда объём поры заполнен парами металла. В этом случае давление газа в поре остается постоянным и равным парциальному давлению металла. Отметим, что изменением давления пара металла в зависимости от радиуса поры в большинстве случаев можно пренебречь, так как даже

для пор радиусом 1 мкм уменьшение давления составляет

$$\frac{P_{\infty} - P_z}{P_{\infty}} \approx \frac{2\sigma V_M}{rRT} \approx 10^{-3}, \quad (67)$$

где  $p_{\infty}$  и  $p_r$  – равновесное давление пара над плоской поверхностью кривизной  $r$ .

Для рассматриваемого предельного случая кинетика изменения размера поры в модели вязкого течения описывается уравнением (1), а в модели объёмной диффузии вакансий – уравнением (15). В обоих уравнениях  $p = C_0^2/K^2 = const$  для раствора газа в металле, и  $p = p_{равн} = const$  для чистого металла. Решения этих уравнений с учетом начального условия  $r = r_0$  при  $\tau = 0$  и анализ этих решений также остаются в силе.

**6. Поведение поры в условиях, приводящих к образованию соединений металлов с газами (оксидов, нитридов, гидридов).**

Максимальное давление газа в поре может превышать равновесное давление над насыщением при данной температуре твердым раствором газа в металле. В этих условиях на поверхности поры должна образовываться новая фаза – соединение металла с газом. Рассмотрим для определенности насыщенный кислородом металл, в порах которого находится кислород, образующий на поверхности оксид  $MeO$ . В реальных условиях рост плотных оксидных пленок толщиной несколько микрон подчиняется, как правило, параболическому закону [11, 12]

$$\delta = K_1 \sqrt{\tau} \quad (68)$$

( $\delta$  – толщина оксидной плёнки,  $K_1$  – константа).

При давлении газа  $10^5 - 10^6$  Па и размере поры 10 -100 мкм заключенного в ней кислорода достаточно для образования слоя оксида, толщиной не более 1 % от начального радиуса поры. Поэтому кривизной окисляемой поверхности в дальнейшем можно пренебречь.

Процесс изменения размера поры в рассматриваемом случае можно разделить на два этапа. На первом происходит изменение давления кислорода от начального до равновесного по отношению к насыщенному твердому раствору.

На первом этапе скорость изменения давления кислорода в поре определяется скоростью роста оксидного слоя на поверхности поры.

Если считать, что  $K_1$  не зависит от давления, то

$$Q = S\delta\omega = 4\pi r^2 K_1 \sqrt{\tau} \omega, \quad (69)$$

где  $\omega$  – количество кислорода в оксиде.

Скорость изменения количества кислорода в оксидной пленке равна

$$\frac{dQ}{d\tau} = -2\pi r^2 K_1 \omega \tau^{-1/2}. \quad (70)$$

Приравняв скорость изменения количества кислорода в оксидной пленке скорости

изменения количества кислорода в поре, связанной с изменением давления и радиуса поры уравнением (4), имеем

$$2\pi r^2 K_1 \omega \tau^{-1/2} = \frac{4M\pi r^3}{3RT} \frac{dP}{d\tau} + \frac{4M\pi r^2}{RT} \frac{dr}{d\tau} \quad (71)$$

Для описания поведения поры при вязком течении и объёмной диффузии вакансий получаем, соответственно, системы уравнений

$$\begin{cases} \frac{dr}{d\tau} = -\frac{r}{2\eta(\tau, r)} \left( \frac{2\sigma}{r} F_0 - P \right) \\ \frac{dP}{dt} = -\frac{3K_1 \omega RT}{2Mr\tau^{1/2}} - \frac{3P}{r} \frac{dr}{d\tau} \end{cases} \quad (72)$$

$$\begin{cases} \frac{dr}{d\tau} = -\frac{D_{эфф} V_0 C_{0,эфф}'}{rRT} \left( \frac{2\sigma}{r} + F_0 - P \right) \\ \frac{dP}{dt} = -\frac{3RTK_1 \omega}{2Mr\tau^{1/2}} - \frac{3P}{r} \frac{dr}{d\tau} \end{cases} \quad (73)$$

где  $\eta(\tau, r)$  – вязкость металла с поверхностной оксидной пленкой, зависящая от времени и толщины пленки;  $D_{эфф}$ ,  $C_{0,эфф}'$  – эффективные значения коэффициента диффузии и концентрации вакансий.

Системы (72) и (73) не имеют аналитического решения и не являются автономными. Получение конкретных результатов при их численном решении затруднено неопределенностью функции  $\eta(\tau, r)$  и значений  $D_{эфф}$ ,  $C_{0,эфф}'$ .

Особый случай представляет поведение газа в порах сплавов, способных к внутреннему окислению, азотированию, наводороживанию [13–15]. В условиях, когда на поверхности поры не образуется сплошного оксидного (нитридного, гидридного) слоя, то есть внешнее окисление отсутствует, фронт внутреннего окисления продвигается вглубь образца со скоростью

$$\delta = \left( \frac{2C_0^o}{\gamma C_{Me}^o} D \tau \right)^{1/2}, \quad (74)$$

где  $C_0^o$  – концентрация кислорода в сплаве на поверхности поры;  $\gamma$  – отношение кислорода к металлу в оксиде легирующего элемента;  $C_{Me}^o$  – концентрация легирующего элемента в сплаве.

При содержании легирующего элемента 1-2 масс.%, размере поры 10-100 мкм и давлении кислорода  $10^5 - 10^6$  Па находящегося в поре кислорода достаточно для образования внутреннеокисленной зоны толщиной 1 – 5 % от начального радиуса поры. В таких условиях кривизной зоны можно пренебречь. Тогда количество кислорода, поглощённого к моменту времени  $\tau$ , выразится уравнением

$$Q = S\delta\gamma C_{Me}^o = 4\pi r^2 \sqrt{2C_0^o \gamma C_{Me}^o} D \tau. \quad (75)$$

А скорость его поглощения – уравнением

$$\frac{dQ}{d\tau} = -2\pi r^2 (2K\gamma C_{Me}^o D)^{1/2} P^{1/4} \tau^{-1/2}. \quad (76)$$

Приравнивая скорость отсасывания кислорода из поры скорости уменьшения его количества вследствие сокращения размера пор и уменьшения в ней давления (4), получаем

$$\frac{dP}{d\tau} = \frac{3RT(2\gamma C_{Me}^o DK)^{1/2} P^{1/4}}{2Mr\tau^{1/2}} - \frac{3P}{r} \frac{dr}{d\tau}. \quad (77)$$

Это уравнение совместно с первым уравнением системы (72) или с первым уравнением системы (73) будет представлять систему дифференциальных уравнений, описывающих поведение поры при действии механизма вязкого течения и объёмной диффузии вакансий, соответственно.

### 7. Поведение пор в металлах, пересыщенных газом.

Системы уравнений (9), (15), (18) могут быть использованы в том числе и для расчёта поведения пор в пересыщенных газом металлах. Задачи такого рода возникают при изучении поведения металлов во время отжига при относительно низких температурах, если до этого металл был насыщен газом при более высоких температурах (в том числе и при затвердевании из жидкого состояния); во время спекания и эксплуатации спечённых из газонасыщенных порошков изделий; во время отжига металлов, насыщенных гелием в процессе нейтронного облучения.

Последний случай интересен ещё и тем, что при облучении нейтронами  $n$ ,  $\alpha$  – поглотителей выделяется одноатомный гелий. Зависимость растворимости одноатомных газов от их давления не подчиняется закону Сивергса, а является линейной. Это обстоятельство существенно упрощает математический анализ кинетики поведения пор [16].

Для рассматриваемого случая при действии механизма вязкого течения система уравнений (1) и (6) преобразуется к виду

$$\begin{cases} \frac{dr}{d\tau} = -\frac{r}{2\eta} \left( \frac{2\sigma}{r} + F_0 - P \right) \\ \frac{dP}{d\tau} = -\frac{3RTD}{Mr^2} [KP - C(\tau)] - \frac{3P}{r} \frac{dr}{d\tau}. \end{cases} \quad (78)$$

Эта система отличается от уравнений (1) и (6) линейной зависимостью концентрации газа в металле от его давления в поре ( $C = KP$ ) и зависимостью концентрации газа в металле от времени  $C(\tau)$ . Эта зависимость может являться, в частности, следствием нарастания концентраций гелия при облучении нейтронами  $n$ ,  $\alpha$  – поглотителей. При учете зависимости  $C(\tau)$  система уравнений может быть решена только численными методами.

Анализ поведения поры значительно упрощается для случая, когда  $C(\tau) = C_0 = \text{const}$ . Этот случай соответствует отжигу после нейтронного облучения, когда выделившимся в поры гелием можно пренебречь по сравнению с его общим количеством в металле.

Для анализа системы (78) после замены  $C(\tau)$  на  $C_0$ , переходим к безразмерным координатам

$$x = \frac{r}{\varepsilon}; \quad y = \frac{P}{P_0}; \quad t = \frac{C_0}{2\eta K} \tau \quad (79)$$

$$\varepsilon = [6\eta RTDC_0 / (C_0 / K\sqrt{M})]^{1/2}. \quad (80)$$

После этого система уравнений (78) преобразуется к виду

$$\begin{cases} \frac{dx}{dt} = x(y - F) - \alpha \\ \frac{dy}{dt} = \frac{3\alpha y}{x} - 3y(y - F) + \frac{1 - y}{x^2}, \end{cases} \quad (81)$$

$$\text{где } \alpha = \frac{2\sigma\sqrt{M}}{\sqrt{6\eta RTDC_0}}; \quad F = \frac{F_0 K}{C_0}. \quad (82)$$

Если в качестве  $n, \alpha$  – поглотителя принять сплав на металлической основе, а отжиг после облучения интегральным потоком, приводящим к значению  $C_0 = 0.1 \text{ г/см}^3$ , проводить при температуре (0.7 – 0.9)  $T_{пл}$  металла, то физические константы будут иметь примерно следующие значения;  $\eta \sim 10 \text{ н}\cdot\text{с/см}^2$ ;  $\sigma \sim 3 \text{ н/см}$ ;  $R = 8.3 \cdot 10^5 \text{ н}\cdot\text{см/град}\cdot\text{моль}$ ;  $T \sim 1.3 \cdot 10^3 \text{ град}$ ;  $D \sim 1 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2/\text{с}$ ;  $M \sim 60 \text{ г/моль}$ ;  $K \sim 10^7 \text{ г/н}\cdot\text{см}$ .

В этом случае при отжиге на воздухе или в инертном газе при  $p = 10^5 \text{ Па}$ ,  $F_0 = 10 \text{ н/см}^2$ . Отсюда получаем  $p_1 = 10^6 \text{ н/см}^2$ ;  $F = 10^{-3}$ ;  $\varepsilon = 3 \cdot 10^{-3} \text{ см}$ ,  $\alpha = 2 \cdot 10^{-3}$ .

Так как  $F$  относительно мало (а при отжиге в вакууме еще значительно меньше), то им можно пренебречь, и система (81) примет вид

$$\begin{cases} \frac{dx}{dt} = xy - \alpha \\ \frac{dy}{dt} = \frac{3\alpha y}{x} - 3y^2 + \frac{1 - y}{x^2}. \end{cases} \quad (83)$$

Анализ показал, что система (83) качественно не меняет поведения решений в широких пределах параметров ( $2 \cdot 10^{-4} < \alpha < 2 \cdot 10^{-2}$ ;  $1 \cdot 10^{-4} < F < 1 \cdot 10^{-2}$ ).

Рассмотрим случай, когда начальное значение  $x$  меньше  $\alpha$  (например,  $x \leq 0.9 \alpha$ ). Тогда правая часть первого уравнения системы (83) в начальный момент отрицательна ( $y \sim 1$ ) и уменьшается со временем до полного исчезновения поры. Таким образом, если перед отжигом в металле имелись поры диаметром  $\alpha \sim 0.1$ , то в процессе отжига эти поры захлопнутся.

Если же начальное значение  $x$  больше  $\alpha$  (например  $x > 3\alpha$ ), то при  $0 \leq y \leq 0.9$  за  $t=1$  ( $\tau = 20c$ ),  $x$  уменьшится максимум на  $\alpha$ , а  $y$  попадет в интервал  $0.9 < y < 1$ . Отсюда следует, что и далее  $dx/dt = xy - \alpha > 0$  и  $x$  будет продолжать расти.

Не внося большой ошибки, примем  $y=1$ . Тогда первое из уравнений (83) преобразуется к виду

$$\frac{dx}{dt} = x - \alpha; \quad x = (x_0 - \alpha)e^t + \alpha, \quad (84)$$

где  $x=x_0$  при  $t=0$ .

В исходных переменных уравнение (84) принимает вид

$$r = \left( r_0 - \frac{2\sigma K}{C_0} \right) \exp\left( \frac{P_1}{2\eta} \tau \right) + \frac{2\sigma K}{C_0}, \quad (85)$$

где  $r = r_0$  при  $\tau = 0$ .

Простое решение системы уравнений (81) имеет при относительно больших значениях  $x$  (порядка  $r > 50\text{мкм}$ ). И этом случае можно пренебречь членами, содержащими  $\alpha$  и  $1/x$  и получим систему

$$\begin{cases} \frac{dx}{dt} = xy \\ \frac{dy}{dt} = -3y^2 \end{cases} \quad (86)$$

При  $t=0, y=y_0$  эта система имеет решение

$$\frac{1}{y} - \frac{1}{y_0} = 3t; \quad x = x_0^3 \sqrt{3t+1}.$$

Считая  $y_0 = 1$ , в исходных переменных получаем

$$P = \frac{2C_0\eta}{3C_0\tau + 2\eta}; \quad r = r_0 \left( \frac{3C_0\tau}{2K\eta} + 1 \right)^{1/3}. \quad (87)$$

Таким образом, в рассматриваемом случае можно выделить три варианта поведения поры в зависимости от ее начальных размеров. В первом ( $r_0 < 0.1 \text{ мкм}$ ) пора захлопывается; во втором ( $0.2 < r_0 < 2 \text{ мкм}$ ) пора увеличивается по закону  $r \sim e^\tau$ ; в третьем ( $r > 50\text{мкм}$ ) пора увеличивается по закону  $r \sim \tau^{1/3}$ .

### 8. Поведение пор в металлах, содержащих разлагающиеся оксиды.

Рассмотрим компактную или содержащую закрытую пористость металлическую матрицу, в которой диспергированы частицы диссоциирующих с выделением газа соединений. Для определенности положим, что тело представляет собой металлическую матрицу с диспергированными в ней частицами чистого оксида металла матрицы (например, медь с частицами закиси меди). При нагреве такого тела независимо от внешнего давления и поверхностного натяжения в порах между частицами оксидов и

металлом давление кислорода будет постоянно и равно давлению разложения оксида. Такое положение будет сохраняться вплоть до полного исчезновения оксидной частицы (если в условиях нагрева оксид разлагается). Таким образом,  $dp/d\tau = const$ , и поведение поры в условиях вязкого течения и объемной диффузии вакансий описывается уравнением (1) и первым уравнением системы (15), соответственно, если в них  $p(\tau, r)$  заменить на  $p = const$ .

Если принять, что в исходном состоянии металл находится в равновесии с оксидом, то есть он максимально насыщен кислородом, то после достижения равновесного давления кислорода в поре, оксид может разлагаться только при условии расширения поры. Такое положение действительно для случая, когда тело не обменивается с внешней средой кислородом. Это возможно, когда парциальное давление кислорода в ней равно равновесному давлению разложения оксида.

На практике чаще встречается случай, когда парциальное давление кислорода в окружающей среде ниже равновесного давления разложения оксида. Тогда создаются условия для вывода кислорода через внешнюю поверхность тела. Если в исходном состоянии объемная доля оксида существенно превосходит пористость, то в качестве модели удобно выбрать компактное металлическое тело с равномерно распределенными в нем сферическими частицами оксида радиусом  $r$ . Допустим, что в окружающей среде парциальное давление кислорода  $P_{O_2}$  и концентрация кислорода на поверхности тела  $C_0 = K\sqrt{P_{O_2}}$ . По условию  $C_0 < C_{max}$  ( $C_{max}$  – концентрация кислорода в насыщенном твердом растворе).

По мере выдержки с поверхности тела в окружающую среду будет выделяться кислород и внутрь тела параллельно поверхности будет продвигаться фронт диссоциации, концентрация кислорода в котором будет изменяться от  $C_0$  до  $C_{max}$ . Это зона твердого раствора кислорода в металле (рис. 6).

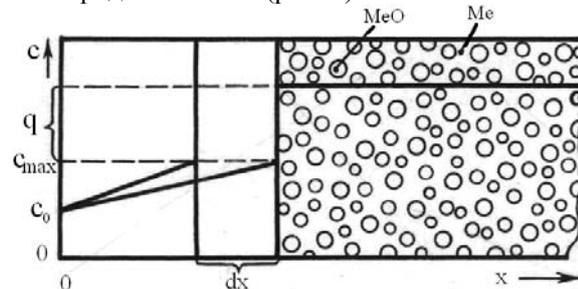


Рис. 6. Схема роста безоксидного поверхностного слоя.

Определим скорость передвижения фронта диссоциации [17]. Пусть за время  $\tau$  фронт продвинется на расстояние  $x_1$  от поверхности

тела, а за время  $\tau_2 = \tau_1 + d\tau$  – на расстояние  $x_2 = x_1 + dx$  (рис. 6). За время  $d\tau$  в связи с расслоением оксида количество кислорода в образце, отнесенное к единице поверхности, уменьшится на величину

$$dQ = qdx, \quad (88)$$

где  $q$  – количество кислорода, связанного в оксид.

С другой стороны, принимая во внимание линейное распределение кислорода в первой зоне и предполагая процесс квазистационарным, можно записать

$$dQ = D \frac{dc}{dx} d\tau \approx D \frac{C_{\max} - C_0}{(1 - \mathcal{G})x} d\tau, \quad (89)$$

где  $\mathcal{G}$  – уменьшение объема первой зоны за счет разложения оксида и усадки занимаемого им объема.

Приравнивая правые части уравнений (88) и (89), получаем

$$qdx = D \frac{C_{\max} - C_0}{(1 - \mathcal{G})x} d\tau. \quad (90)$$

После интегрирования от 0 до  $\tau_1$  имеем

$$x^2 = \frac{2D(C_{\max} - C_0)}{(1 - \mathcal{G})q} \tau \quad (91)$$

$$x^2 = K\tau; \quad K = \frac{2D(C_{\max} - C_0)}{(1 - \mathcal{G})q}. \quad (92)$$

Таким образом, получим параболический закон продвижения фронта диссоциации с константой параболы, выраженной через физические свойства спекаемого тела.

Первая зона, не содержащая оксидных частиц, может быть либо компактной, либо пористой. Последнее будет наблюдаться в том случае, когда скорость отсоса кислорода через внешнюю поверхность будет превышать скорость усадки пор, объем которых первоначально занимали частицы.

Так как скорость отсоса кислорода в начальный момент времени очень велика, то в начальный период за фронтом диссоциации в тех местах, где были частицы оксидов, будут оставаться поры. По мере продвижения фронта диссоциации и замедления отсоса кислорода, поры в первой зоне будут уменьшаться в размерах и наступит момент, когда на фронте диссоциации одновременно с разложением оксидных частиц происходит захлопывание объема, который они занимали. Начиная с этого момента, за фронтом диссоциации будет находиться только компактный металл.

Если принять в первом приближении, что число частиц в единице поверхности равно  $n$

$$\sim \frac{N}{\pi r_0^2} \quad (\text{где } N - \text{площадь занимаемая оксидом в}$$

единице поверхности исходного тела), то, с учетом уравнений (89) и (92), количество

кислорода, отсасываемое от одной частицы за время, составит

$$dQ = \frac{D(C_{\max} - C_0)\pi r_0^2}{NK\sqrt{\tau_n}}, \quad (93)$$

где  $\tau_n$  – время, при котором равны скорости изменения объема, вызванные отсосом кислорода, и усадкой.

За то же время  $d\tau$  объем уменьшится на величину

$$dV = \frac{D(C_{\max} - C_0)\pi r^2 \mathcal{G}'}{NK\sqrt{\tau_n}} d\tau \quad (94)$$

где  $\mathcal{G}' = \left( \frac{M_{Mo}}{M_0 \cdot \gamma_{ок}} - \frac{M_M}{M_0 \gamma_M} \right)$ ,  $M_{Mo}$ ,  $M_0$ ,  $M_M$  –

молекулярные массы оксида, кислорода и металла, соответственно,  $\gamma_{ок}$ ,  $\gamma_M$  – плотность оксида и металла, соответственно.

С другой стороны, объем поры радиуса  $r_0$  уменьшается за то же время (если принять механизм вязкого затекания поры) на величину

$$dV = \frac{2\pi r_0^3}{\eta} \left( \frac{2\sigma}{r} + F_0 - P \right) d\tau. \quad (95)$$

Приравнивая правые части уравнений (94) и (95), получаем

$$\frac{D(C_{\max} - C_0)\mathcal{G}'}{NK\sqrt{\tau_n}} = \frac{2r_0^3}{\eta} \left( \frac{2\sigma}{r} + F_0 - P \right) \quad (96)$$

$$\tau_n = \left[ \frac{D(C_{\max} - C_0)\mathcal{G}'\eta}{2r_0 \left( \frac{2\sigma}{r} + F_0 - P \right) NK} \right]^2. \quad (97)$$

Если  $C_{\max} \gg C_0$  и  $\frac{2\sigma}{r} \gg (F_0 - P)$ , то, учитывая (92),

$$\tau_n = \frac{DC_{\max}q}{32(1 - \mathcal{G})} \left( \frac{\mathcal{G}'\eta}{\sigma N} \right)^2. \quad (98)$$

Как следует из уравнения (98),  $\tau_n$  не зависит от размера оксидных частиц и уменьшается с увеличением количества оксида в исходном состоянии.

При  $\tau < \tau_n$  скорость отсоса кислорода больше скорости усадки и за фронтом диссоциации будут оставаться поры, причем обе скорости в момент появления оксидной частицы на фронте диссоциации равны; при  $\tau > \tau_n$  скорость уменьшения объема, занимаемого оксидной частицей, сначала будет лимитироваться отсосом кислорода, а при  $\tau \gg r_k$  – усадкой.

Величину  $r_k$  можно определить, сопостав-

ля уравнения (94) и (95), если в первом из них  $r_0$  заменить на  $r(\tau)$

$$r_k = - \left[ \frac{D(C_{\max} - C_0)r^2 \vartheta' \eta}{4K\sqrt{\tau_n} \sigma} \right]^{1/2}. \quad (99)$$

**9. Поведение поры в металлах, содержащих несколько растворенных газов [18].**

Реальные металлы чаще всего содержат на один, а несколько растворенных газов. Как правило, атмосферы и газовые атмосферы, в которых происходит спекание, также представляют смесь газов. Поведение пор в металлах, содержащих несколько газов, имеет ряд специфических особенностей. Эти особенности обусловлены возможностью образования устойчивых газовых соединений и различием в диффузионной подвижности газов в металле.

В простейшем случае, когда все растворенные в металле газы не образуют соединений с металлом и друг с другом, создавая газовую смесь, подчиняющуюся законам идеального газа, давление газа в поре равно сумме парциальных давлений.

Если исходная концентрация газов в металле  $C_{0,i}$  достаточно мала, можно принять, что коэффициенты диффузии газа в металле остаются постоянными и отсутствует взаимное влияние на растворимость разных газов, то есть для каждого газа в отдельности выполняется закон Сиверта  $C_i = K_i \sqrt{P_i}$  (рассматриваются только двухатомные газы). Тогда поток газа через поверхность поры радиусом  $r$  можно выразить в соответствии с уравнением (2) следующим образом

В диффузионном потоке газа через поверхность поры будут участвовать только атомы  $A$  и  $B$ , поэтому

$$\frac{dQ}{d\tau} = -4\pi r \left[ D_A (K_A \sqrt{P_A} - C_{0,A}) + D_B (K_B \sqrt{P_B} - C_{0,B}) \right]. \quad (105)$$

Учитывая, что давление газа в поре создается всеми тремя видами молекул газа и используя уравнение (4), получаем зависимость скорости изменения количества газа в поре от давления в ней газа и радиуса поры

$$\begin{aligned} \frac{dQ}{d\tau} = & \frac{4\pi r^3}{3RT} \left( M_A \frac{dP_A}{d\tau} + M_B \frac{dP_B}{d\tau} + M_{AB} K_P \frac{dP_{AB}}{d\tau} \right) + \\ & + \frac{4\pi r^3}{RT} (M_A P_A + M_B P_B + M_{AB} P_{AB}) \frac{dr}{d\tau}. \end{aligned} \quad (106)$$

Приравняв правые части уравнений (105) и (106) и проведя преобразования, получим связь между давлением газа в поре, ее радиусом и временем:

$$\begin{aligned} & D_A (K_A \sqrt{P_A} - C_{0,A}) + D_B (K_B \sqrt{P_B} - C_{0,B}) = \\ & = \frac{r^3}{3RT} \left[ (M_A + M_{AB} K_P P_B) \frac{dP_A}{d\tau} + (M_B + M_{AB} K_P P_A) \frac{dP_B}{d\tau} \right] - \\ & - \frac{r}{RT} (M_A P_A + M_B P_B + M_{AB} K_P P_A P_B) \frac{dr}{d\tau}. \end{aligned} \quad (107)$$

Уравнения (104), (107) совместно с уравнениями (1) и (20) представляют системы урав-

$$\frac{dQ}{d\tau} = -4\pi r \sum_{i=1}^n D_i (K_i \sqrt{P_i} - C_{0,i}) \quad (100)$$

Приравнявая правые части уравнений (4) и (100), получаем

$$\begin{aligned} & \frac{dP}{d\tau} = - \\ & \left[ \frac{3RT}{r^2} \sum_{i=1}^n \frac{D_i}{M_i} (K_i \sqrt{P_i} - C_{0,i}) - \frac{3P}{r} \frac{dr}{d\tau} \right] \end{aligned} \quad (101)$$

Уравнение (101) совместно с уравнением (1) для модели вязкого течения и первым из уравнений системы (15) для модели объемной диффузии вакансий представляет автономные системы дифференциальных уравнений, описывающих поведение поры.

Если в твердом теле газы образуют раствор, подчиняющийся закону Сиверта, а в газовой фазе взаимодействуют друг с другом, образуя устойчивые продукты реакции, то описание поведения поры усложняется появлением новых газообразных продуктов и практически отсутствием растворимости и диффузии двух и более атомных молекул в твердом теле.

Если в металле растворены всего два газа  $A$  и  $B$ , образующие в газе молекулы  $AB$ , то можно записать

$$A + B \leftrightarrow AB \quad A + B = AB; \quad (102)$$

$$P = P_A + P_B + P_{AB} = \quad (103)$$

$$P_A + P_B + K_P P_A \cdot P_B;$$

$$K_P = \frac{P_{AB}}{P_A \cdot P_B}. \quad (104)$$

уравнений, описывающие поведение поры при действии механизмов вязкого течения и объемной

диффузии вакансий, соответственно.

В частном случае когда  $P_{AB} \gg P_A$  и  $P_{AB} \gg P_B$ , то есть  $K_p \gg 1$  и реакция (102) полностью сдвинута вправо, и когда скорость диффузии  $A$  и  $B$  в пору намного выше скорости расширения поры, изменение радиуса поры в теле бесконечных размеров в модели вязкого течения описывается уравнением (1) а в модели объемной диффузии вакансий уравнением (15). (В обоих уравнениях значение  $p$  нужно заменить на  $p_{AB}$ ).

Из уравнений (1) и (15) следует, что в обеих рассматриваемых моделях при  $F_0 \gg F_{AB}$  пора со временем уменьшается при любых значениях  $r_0$ ; при  $F_0 \ll F_{AB}$  пора уменьшается при  $r_0$

$$< \frac{2\sigma}{P_{AB} - F_0} \text{ и увеличивается при } r_0 > \frac{2\sigma}{P_{AB} - F_0}.$$

Если реакция (102) сдвинута вправо, то можно считать, что газы из металла диффундируют в пору и образуют газ  $AB$  до тех пор, пока концентрация лимитирующего газа в металле не станет практически равной нулю. Положим, что  $n$  – число молей лимитирующего участника реакции ( $A$  или  $B$ ) в объеме металла, приходящегося на одну пору. Тогда, пренебрегая  $p_A$  и  $p_B$  по сравнению с  $p_{AB}$ , получаем для модели вязкого течения уравнение (17) и для модели объемной диффузии вакансий – уравнение (41). Из этих уравнений следует, что при значениях

$$r_1 = \left( \frac{3nRT}{8\pi\sigma} \right)^{1/2} \quad (108)$$

пора находится в состоянии равновесия, при  $r_0 < r_1$  – монотонно увеличивается, а при  $r_0 > r_1$  – уменьшается, в обоих случаях приближаясь к значению  $r_1$ .

Если один из газовых компонентов (для определенности  $A$ ) связан в металле в дисперсные частицы соединения с матрицей, скорость диффузии  $B$  к дисперсным частицам больше скорости распухания пор, образующихся у поверхности частиц пор, и концентрация  $B$  больше средней концентрации в металле  $A$ , то произойдет полное разложение дисперсных частиц и образовавшегося газа  $AB$  (реакция (102) сдвинута вправо) будет способствовать распуханию пор. Если же средняя концентрация  $A$  больше  $B$ , то дисперсные частицы разложатся не полностью, а концентрация  $B$  в твердом теле станет равной практически нулю.

Рассмотрим случай, когда в исходном металле растворен только один газ  $A$ . При  $D_B \gg D_A$  атомы газа  $B$  в процессе отжига диффундируют из окружающей среды через

внешнюю поверхность вглубь тела. На границе  $x=\delta$  атомы  $A$  и  $B$  соединяются, образуя молекулы газа  $AB$ , который и заполняет поры. Таким образом, на участке  $\delta \leq x \leq \infty$  поры заполнены только газом  $A$ , а на участке  $0 \leq x \leq \delta$  – практически только газом  $AB$ .

Граница  $x = \delta$  передвигается от поверхности вглубь тела со скоростью, определяемой уравнением (74). С момента выхода поры на глубину  $x = \delta$  давление газа в поре становится равным  $p_{AB}$ , а изменение ее размеров описывается уравнениями (1) и (15) при замене в них  $p$  на  $p_{AB} = const$ .

Экспериментально рассмотренный случай наблюдали в работе [19], в которой предварительно насыщенные кислородом компактные пластины серебра отжигали в водороде. После отжига в пластинах появлялись сферические поры, заполненные парами воды, скорость распространения зоны, в которой возникали поры, подчинялась уравнению (74).

При соизмеримых значениях  $D_A$  и  $D_B$  общее давление газа в поре не остается постоянным. Оно сначала увеличивается по мере нарастания в окрестностях поры концентрации атомов  $B$ , достигает  $p \sim p_{AB} \sim k_p p_A p_B$ , а затем уменьшается вследствие диффузии атомов  $A$  к внешней поверхности тела до полного выравнивания общего давления газа в поре и у поверхности тела.

#### 10. Поведение пор в полубесконечном теле и теле конечных размеров.

В предыдущих разделах рассматривалось поведение поры в бесконечном твердом теле. Строгий математический анализ поведения поры в теле конечных размеров существенно усложнен необходимостью учета расстояния поры от внешней поверхности и рядом других факторов. Это вносит дополнительные трудности в математический анализ и делает его настолько громоздким, что исключает возможность его практического использования.

Выход из этого положения может быть найден в создании такой упрощенной модели процесса, которая с одной стороны допускала бы относительно простой математический анализ, а с другой стороны вводила бы лишь незначительные ограничения на пределы его применения. Одна из таких моделей основана на следующих предположениях: растворенный в теле газ удаляется из него путем диффузии к внешней поверхности (при этом наличием пор в теле можно пренебречь); распределение газа по сечению задается решением второго уравнения Фика, не учитывающим возмущения, вызванных наличием пор; в каждый данный момент времени давление газа в поре равно равновесному давлению газа на твердом растворе такой концентрации, которая задается решением диффузионного уравнения для точки,

отстоящей от внешней поверхности на таком же расстоянии как и центр рассматриваемой поры.

Физический смысл таких предположений сводится к тому, что равновесное давление газа в непрерывной изменяющий свой размер поре устанавливается гораздо быстрее, чем происходит заметное изменение концентрации газа в металле вблизи поры. Это предположение справедливо при выполнении условия  $z \gg r$  ( $z$  – расстояние от центра поры радиуса  $r$  до внешней поверхности тела).

Рассмотрим полубесконечное тело в области  $0 < x < z$ .

При начальном условии  $c(x,0) = c_0$  и граничном условии  $c(0,\tau) = c_1$  второе уравнение Фика имеет решение

$$C = C_0 \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{D\tau}}\right) + C_1 \quad (109)$$

При соблюдении закона Сивертса, из уравнений (1) и (109) для поры на расстоянии  $x = X$  от поверхности имеем (в случае вязкого течения)

$$\frac{dr}{d\tau} = - \frac{r}{2\eta} \left[ \frac{2\sigma}{r} + F_0 - \frac{1}{K^2} \left( C_0 \operatorname{erf} \frac{X}{2\sqrt{D\tau}} + C_1 \right)^2 \right] \quad (110)$$

В безразмерных координатах

$$t = \frac{F_0}{2\eta} \tau; \quad x = \frac{F_0}{2\sigma} r \quad (111)$$

имеем

$$\frac{dx}{dt} = -1 - x + Ax \left( C_0 \operatorname{erf} \frac{B}{\sqrt{t}} + C_1 \right)^2 \quad (112)$$

$$\frac{dr}{d\tau} = - \frac{r}{2\eta} \left\{ \frac{2\sigma}{r} + F_0 - \left[ \frac{4}{\pi} C_0 \exp\left(-\frac{\pi^2}{z^2} D\tau\right) \operatorname{Sin} \frac{\pi}{z} X + C_1 \right]^2 \frac{1}{K^2} \right\}. \quad (120)$$

в безразмерных координатах  $t = \frac{F_0}{2\eta} \tau; \quad x = \frac{F_0}{2\sigma} r.$

Уравнение (120) приобретает вид:

$$\frac{dx}{dt} = -1 - x + \frac{1}{A} [B \exp(-Nt) + C_1]^2, \quad (121)$$

где  $A = \frac{1}{K^2 F_0};$

$$B = \frac{4}{\pi} C_0 \operatorname{Sin} \frac{\pi}{z} X; \quad N = \frac{\pi^2}{z^2} D. \quad (122)$$

В случае спекания в вакууме ( $c_1=0; F_0=0$ )

$$\frac{dr}{d\tau} =$$

$$- \frac{r}{2\eta} \left\{ \frac{2\sigma}{r} - \left[ \frac{4C_0}{\pi K} \exp\left(-\frac{\pi^2}{z^2} D\tau\right) \operatorname{Sin} \frac{\pi}{z} X \right]^2 \right\} \quad (123)$$

$$A = \frac{1}{K^2 F_0}; \quad B = \frac{X\sqrt{F_0}}{\sqrt{8\eta D}}. \quad (113)$$

В случае спекания в вакууме  $c_1=0; F_0=0$ , тогда

$$\frac{dr}{d\tau} = - \frac{r}{2\eta} \left[ \frac{2\sigma}{r} - \frac{1}{K^2} \left( C_0 \operatorname{erf} \frac{X}{2\sqrt{D\tau}} \right)^2 \right]. \quad (114)$$

В безразмерных координатах

$$t = \frac{C_0^2}{2\eta K^2} \tau; \quad x = \frac{C_0^2}{2\sigma K^2} \tau \quad (115)$$

$$\frac{dx}{dt} = \left( \operatorname{erf} \frac{A}{\sqrt{t}} \right)^2 x - 1, \quad (116)$$

где  $A = \frac{XC_0}{2K\sqrt{2D\eta}}. \quad (117)$

Если рассматривать тело с характерным размером  $z$  [], то при выполнении начального условия  $C(x,0) = C_0$  и граничных условий

$$C(0,\tau) = C(z,\tau) = C_1; \quad \tau > 0; \quad C_0 > 1 \quad (118)$$

второе уравнение Фика имеет решение

$$C(x,\tau) = \frac{4}{\pi} C_0 \exp\left(-\frac{\pi^2}{z^2} D\tau\right) \operatorname{Sin} \frac{\pi}{z} x + C_1. \quad (119)$$

Считая, что растворимость газа в металлах подчиняется закону Сивертса, из уравнений (1) и (119) для поры на расстоянии  $x = X$  от поверхности (в случае вязкого течения) имеем

В безразмерных координатах

$$t = \frac{8 \left( C_0 \operatorname{Sin} \frac{\pi}{z} X \right)^2}{\pi^2 K^2 \eta} \tau; \quad (124)$$

$$x = \frac{8 \left( C_0 \operatorname{Sin} \frac{\pi}{z} X \right)^2}{\pi^2 K^2 \sigma} r$$

имеем

$$\frac{dx}{dt} = e^{-At} \cdot x - 1, \quad (125)$$

где  $A = \frac{\pi^3 D K^2 \eta}{4z^2 C_0^2 \operatorname{Sin}^2 \frac{\pi}{z} X}$

С учетом начального условия  $x=x_0$  при  $t=0$ , уравнение (125) имеет решение

$$x = x_0 \exp\left[-\frac{1}{A} \exp(-At)\right] - \exp\left[-\frac{1}{n} \exp(-At)\right] \times \int_0^t \exp\left(\frac{1}{A} \exp(-At)\right) dt. \quad (126)$$

В случае действия механизма объемной диффузии вакансий уравнения, аналогичные (112) и (120), могут быть получены путем подстановки уравнения (119) в первое из уравнений системы (15) (с учетом  $p=c^2/k^2$ ).

В качестве примера расчета по уравнению (120) рассмотрим поведение сферической поры в медной матрице с  $z=15$  при температуре  $900^\circ\text{C}$ . Допустим, что в начальный момент давление газа (азота) в поре составляет  $4 \cdot 10^5$  Па. Примем следующие значения констант:  $c_0=0.01 \text{ г/см}^3$ ;  $\kappa=10^{-5} \text{ г/дн}^{1/2} \text{ см}^2$ ;  $\eta=5 \cdot 10^{-9} \text{ нз}$ ;  $D=5 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$ ;  $F_0=10^3 \text{ н/см}^2$ ;  $\sigma=1.0 \text{ н/см}^2$ ;  $c_1=0.005 \text{ г/см}^3$ .

На рис. 7 показаны решения уравнения (120) для пор различного радиуса, расположенных в центре тела ( $\text{Sin} \frac{\pi}{z} X = 1$ ); на расстоянии  $\frac{1}{3}$  ( $\text{Sin} \frac{\pi}{z} X = 0.866$ ) и  $\frac{1}{6}$  ( $\text{Sin} \frac{\pi}{z} X = 0.500$ ) от его поверхности.

Из рис. 7 следует, что поведение пор существенно зависит от их расположения в теле. Поры одного и того же начального размера у поверхности могут сжиматься, а в центре – расширяться. Этим можно объяснить широко известный на практике факт неравномерного набухания медных прессовок при спекании.

### 11. Поведение ансамбля пор, заполненных газом.

В предыдущих разделах было рассмотрено влияние газа на поведение изолированной сферической поры. Результаты, полученные в этих разделах, могут быть перенесены на пористые тела только в том случае, если они содержат мало пор, расположенных друг относительно друга на расстояниях гораздо больших их размера.

Практический интерес представляет описание поведения с относительно высокой пористостью, когда необходимо учитывать расстояние между порами.

Реальное пористое тело, как правило, характеризуется статистическим распределением пор по размерам и по объему тела. Описание поведения такого тела встречает значительные математические трудности [3]. Задача упрощается, если тело представить однородной средой с равномерно распределенными сферическими порами одного размера.

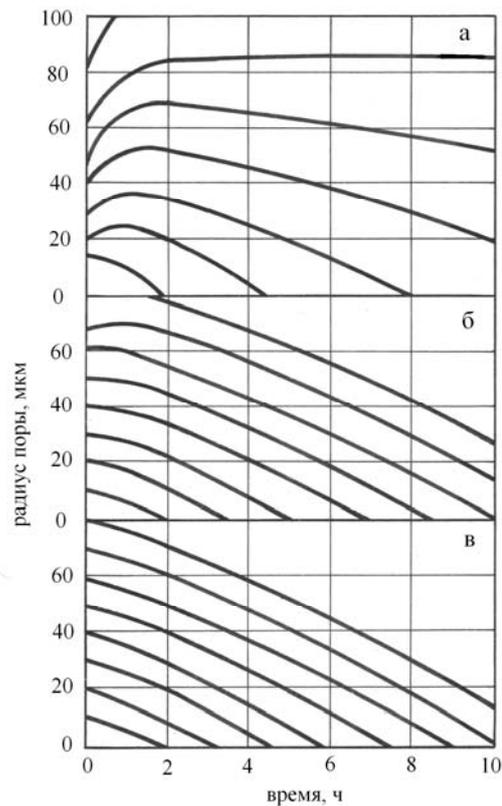


Рис. 7. Кинетика изменения размера поры, рассчитанная по уравнению (120): а – в центре образца; б – на расстоянии 1/3 от поверхности до центра образца; в – на расстоянии 1/6 от поверхности до центра образца.

Удобную модель для расчета поведения такого тела предложили Маккензи и Шатлворс [21]. Согласно этой модели пористую среду с общей плотностью  $\rho_0$  и размером пор  $r_1$  можно рассматривать как тело, в центре которого расположена пора радиусом  $r_0$ . При  $r_0 < r < \infty$  пористость тела равна  $\rho$ . Значение  $r_0$  определяется из условия  $\rho_0 = 1 - r_1^3 / r_0^3$ , а плотность всего тела остается равной  $\rho_0$ .

Модель Маккензи–Шатлворса успешно применена к телам, поры которых не содержат газа [3, 21, 22]. Представляет интерес рассмотреть более общий случай, когда поры заполнены газом.

За основу расчета принято положение, согласно которому в процессе изменения пористости в каждый данный момент времени должны совпадать суммы скоростей выделения энергии вследствие сокращения поверхности пор ( $w_s$ ) и энергии деформации под действием внешней силы ( $w_c$ ), с одной стороны, и скоростей рассеяния энергии вследствие вязкого течения тела ( $w_o$ ) и сжатия газа в поре ( $w_r$ ), с другой стороны:

$$\frac{dW_s}{d\tau} + \frac{dW_F}{d\tau} = \frac{dW_o}{d\tau} + \frac{dW_r}{d\tau}. \quad (127)$$

Значения первых трех слагаемых уравнения (127) известны [3]

$$\begin{aligned} \frac{dW_s}{d\tau} &= -8\pi\sigma r \frac{dr}{d\tau}; \\ \frac{dW_F}{d\tau} &= -\frac{4\pi Fr^2}{1-\rho} \frac{dr}{d\tau}; \\ \frac{dW_0}{d\tau} &= 16\pi\eta r \rho \left(\frac{dr}{d\tau}\right)^2. \end{aligned} \quad (128)$$

Последнее слагаемое можно выразить следующим образом

$$\frac{dW_\Gamma}{d\tau} = -p \frac{dV}{d\tau} = -4\pi r^2 p \frac{dr}{d\tau}. \quad (129)$$

С учетом (127), (128) и (129) имеем

$$\begin{aligned} -2\sigma \frac{dr}{d\tau} - \frac{Fr}{1-\rho} \frac{dr}{d\tau} = \\ 4\eta\rho \left(\frac{dr}{d\tau}\right)^2 - rp \frac{dr}{d\tau}. \end{aligned} \quad (130)$$

При  $p=0, F=0$  получаем известное выражение [3].

$$\frac{dr}{d\tau} = -\frac{\sigma}{2\eta\rho} \quad (131)$$

Для перевода уравнения (130) от значений  $r$  к  $\rho$  необходимо учесть очевидное соотношение

$$r = \left(\frac{3}{4\pi n}\right)^{1/3} \left(\frac{1-\rho}{\rho}\right)^{1/3}. \quad (132)$$

Тогда

$$\frac{dr}{d\tau} = -\frac{1}{3} \left(\frac{3}{4\pi n}\right)^{1/3} \frac{1}{(1-\rho)^{2/3} \rho^{4/3}} \frac{d\rho}{d\tau}, \quad (133)$$

где  $n$  – число пор в единице объема.

После подстановки уравнений (132) и (133) в (130), получаем

$$\begin{aligned} 2\sigma \left(\frac{4\pi n}{3}\right)^{1/3} (1-\rho)^{2/3} \rho^{1/3} + F = \\ = \frac{4}{3} \eta \frac{d\rho}{d\tau} + P(1-\rho). \end{aligned} \quad (134)$$

В уравнении (134) плотность  $\rho$  и давление газа в поре являются функциями времени. Для определения этих функций необходимо второе уравнение, связывающее  $\rho, p$  и  $\tau$ . Это уравнение записываем из условия равенства потока газа через поверхность поры и скорости уменьшения его количества в поре.

Если как ранее допустить, что режим диффузии газа через поверхность поры квазистационарен, то

$$\begin{aligned} \frac{dQ}{d\tau} = -DS \frac{dC}{dx} \approx \\ -DS \frac{dC}{dx} \approx -4\pi Dr^2 \frac{K\sqrt{P} - C(\tau)}{r_0 - r}, \end{aligned} \quad (135)$$

где  $c(\tau)$  – функция изменения во времени концентрации растворенного в твердом теле газа; эта функция зависит от начального

содержания газа в теле  $c_0$  и условий удаления газа из твердого тела в окружающую среду.

Приравнявая правые части уравнений (4) и (135) и проведя преобразования с учетом (132) и (133), получаем

$$\frac{dP}{d\tau} = \frac{P}{1-\rho} \frac{d\rho}{d\tau} - \frac{\sqrt{3}(4\pi n)^{2/3} [K\sqrt{P} - C(\tau)] RT \rho^{2/3}}{(1-\rho)^{2/3} [(1-\rho)^{1/3} - 1] M} \quad (136)$$

Уравнения (134) и (136) представляют систему дифференциальных уравнений, в наиболее общем случае описывающую зависимость пористости и давления газа в порах от времени. Главным неудобством использования этой системы является необходимость предварительного определения функции  $c(\tau)$ .

Этого неудобства можно избежать при относительно больших значениях  $\rho$ , когда  $r_0 \gg r_1$ . В этом случае уравнение (135) может быть заменено уравнением (2) и уравнение (136) приобретает вид

$$\begin{aligned} \frac{dP}{d\tau} = \frac{\rho}{(1-\rho)\rho} \frac{d\rho}{d\tau} - \\ - \frac{\sqrt{3}RTD(4\pi n)^{2/3} \rho^{2/3} (K\sqrt{P} - C_0)}{(1-\rho)^{2/3} M}, \end{aligned} \quad (137)$$

где  $c_0$  – исходная концентрация газа в твердом теле.

Совместное использование уравнений (134) и (137) предполагает относительно медленную диффузию газа в твердом теле по сравнению с диффузией вакансий.

Система уравнений (134) и (136) значительно упрощается и приводится к одному уравнению в некоторых предельных случаях.

– При  $F=0, p=0$  получаем известную [3] зависимость пористости от времени.

– При  $F=const, p=0$  имеем

$$\frac{d\rho}{d\tau} = A(1-\rho)^{2/3} \rho^{1/3} + B, \quad (138)$$

где  $A = \frac{3\sigma}{2\eta} \left(\frac{4\pi n}{3}\right)^{1/3}; B = \frac{3F}{4\eta}$ .

– При  $F=0, p=const$

$$\frac{d\rho}{d\tau} = A(1-\rho)^{2/3} \rho^{1/3} - C(1-\rho), \quad (139)$$

где  $C = \frac{3P}{4\eta}$ .

Условие реализуется, когда давление в поре представляет равновесное давление паров твердого тела; либо, когда очень быстро устанавливается равновесие между газом в поре и газом, растворенным в твердом теле.

– При  $F=const, p=const$

$$\frac{d\rho}{d\tau} = A(1-\rho)^{2/3} \rho^{1/3} - C(1-\rho) + B. \quad (140)$$

– При  $F=0, N=const$  ( $N$  – количество молей газа в поре)

Давление газа в поре зависит только от

радиуса  $p = 3NRT/4\pi r^3$ . Этот случай реализуется, когда поры заполнены практически не растворяющимся и не диффундирующим через твердое тело газом (например, инертным газом). Учитывая, что

$$P = \frac{3NRT}{4\pi r^3} = \frac{NnRT\rho}{1-\rho}; \frac{dP}{d\tau} = 0;$$

$$-rp \frac{dr}{d\tau} = \frac{NnRT}{(1-\rho)^{1/3} \rho^{2/3}} \left( \frac{3}{4\pi n} \right)^{2/3} \frac{d\rho}{d\tau}. \quad (141)$$

Уравнение (139) преобразуется к виду

$$\frac{d\rho}{d\tau} = A(1-\rho)^{2/3} \rho^{1/3} - D\rho, \quad (142)$$

где  $D = \frac{3NnRT}{4\eta}$ .

– При  $F=const, N=const$

$$\frac{d\rho}{d\tau} = A(1-\rho)^{2/3} \rho^{1/3} - D\rho + B. \quad (143)$$

Решение уравнений (138), (139), (140), (142), и (143) могут быть получены с помощью подстановки  $x = \left( \frac{1}{\rho} - 1^{1/3} \right)$ . Однако эти решения

настолько громоздки, что неудобны не только для анализа, но и для получения численных значений. Поэтому всю информацию о поведении пористого тела в перечисленных выше случаях проще получать, решая дифференциальные уравнения численными методами

– При  $F \gg 2\sigma \left( \frac{4\pi n}{3} \right)^{1/3} (1-\rho)^{2/3} \rho^{1/3}$ , то

есть когда силами поверхностного натяжения можно пренебречь по сравнению с внешним давлением;  $F=const, p=0$ , имеем

$$\frac{d\rho}{d\tau} = B; \rho = \rho_0 - B\tau. \quad (144)$$

– При  $F \gg 2\sigma \left( \frac{4\pi n}{3} \right)^{1/3} (1-\rho)^{2/3} \rho^{1/3}$ ;

$F=const, p=const$

$$\frac{d\rho}{d\tau} = B - C(1-\rho), \quad (145)$$

где  $\tau = \frac{1}{C} \ln \left| \frac{B - C(1-\rho)}{B - C(1-\rho_0)} \right|$ .

– При  $F \gg 2\sigma \left( \frac{4\pi n}{3} \right)^{1/3} (1-\rho)^{2/3} \rho^{1/3}$ ;  $F =$

$const, N=const$ ,

$$\frac{d\rho}{d\tau} = B - D\rho; \tau = \frac{1}{D} \ln \left| \frac{B - D\rho_0}{B - D\rho} \right|. \quad (146)$$

– При  $F \gg 2\sigma \left( \frac{4\pi n}{3} \right)^{1/3} (1-\rho)^{2/3} \rho^{1/3}$ ;  $F=0$ ,

$p=const$

$$\frac{d\rho}{d\tau} = -C(1-\rho)$$

$$\rho = 1 - \exp(C\tau)(1-\rho_0); \quad (147)$$

$$0 < \tau < \ln \left( \frac{1}{1-\rho} \right).$$

Основные уравнения кинетики поведения заполненных газом пор приведены в итоговой таблице. В этой таблице представлены результаты, полученные в большинстве из одиннадцати рассмотренных выше разделов. В графе 2 таблицы указан механизм массопереноса (В – вязкое течение, Д – объемная диффузия вакансий) и кратко сформулированы его условия, для каждого конкретного случая эти условия подробно изложены в разделах, обозначенных в графе 1. Особо следует отметить, что во всех случаях кинетические уравнения приведены как в реальных значениях времени, давления и размера поры, так и в безразмерных координатах. Последнее обстоятельство не только упрощает анализ, но и позволяет свести многочисленные физические константы всего к одному или двум обобщенным параметрам. Практически во всех случаях решения дифференциальных уравнений устойчивы в широких пределах значений этих параметров. В безразмерных координатах обобщенные параметры фактически являются критериями подобия поведения пор. Результаты, полученные с использованием этих критериев, могут быть распространены не только на любые кристаллические и аморфные твердые тела, но и на вязкие и даже жидкие системы. Последняя возможность была продемонстрирована при использовании полученных результатов для объяснения экспериментов с газовыми пузырями в воде, выполненных на космической орбите в условиях невесомости [23, 24].

В заключение хотелось бы отметить, что в обзоре представлен общий подход к решению проблемы поведения замкнутых пор и анализ лишь некоторых частных случаев.

Среди случаев, представляющих практический интерес и ждущих подробного анализа, можно назвать следующие.

– Образование и поведение пор в твердых телах при восстановлении имеющихся в них оксидов атомами восстановителей, доставляемых к частицам оксидов путем внешней или внутренней диффузии.

– Распухание твердых тел в результате облучения нейтронами  $n$ ,  $\alpha$ -поглотителей или других воздействий, вызывающих увеличение концентрации вакансий или атомов газа.

– Поведение замкнутых пор в присутствии порофора и, в частности, образование и формирование структуры пеноматериалов.

– Поведение заполненных газом пор при перемен-

УРАВНЕНИЯ КИНЕТИКИ ПОВЕДЕНИЯ ЗАПОЛНЕННЫХ ГАЗОМ ПОР

№ раз-дела	Механизм и условия переноса массы	Дифференциальные уравнения	Безразмерные координаты и параметры	Дифференциальные уравнения в безразмерных координатах	Аналитическое решение
1	2 В; $F(\tau, p, r) = 0$	3 $\frac{dr}{d\tau} = -\frac{\gamma}{2\eta} \left( \frac{2\delta}{\gamma} + F_0 - p \right);$ $\frac{dp}{d\tau} = -\frac{3RTD}{M\gamma^2} (K\sqrt{p} - C_0) - \frac{3P}{r} \frac{dr}{d\tau}$	4 $x = \frac{M\sqrt{C_0}}{K^2(6\eta RTD)^{1/2}} \gamma;$ $y = -\frac{K^2}{C_0^2} P; t = \frac{C_0^2}{2K^2\eta} \tau;$ $A = \frac{2\sigma\sqrt{M}}{(6\eta RTDC_0)^{1/2}};$ $B = \frac{F_0 K^2}{C_0^2};$	5 $\frac{dx}{dt} = x(y-B) - A;$ $\frac{dy}{dt} = \frac{3A}{x} - 3y(y-B) + \frac{1-\sqrt{y}}{x^2}$	6 —
2	Д; $F(\tau, p, r) = 0$	$\frac{dr}{d\tau} = -\frac{D_e V_0 C_0'}{\gamma RT} \left( \frac{2\sigma}{r} + F_0 - p \right);$ $\frac{dp}{d\tau} = -\frac{3RTD}{r^3 M} (K\sqrt{p} - C_0) - \frac{3P}{r} \frac{dr}{d\tau}$	$x = \frac{F_0}{2\sigma} r; y = \frac{K^2}{C_0^2} p;$ $t = \frac{D_e V_0 C_0'^3}{4\sigma^2 RT} \tau; A = \frac{C_0'}{K^3 F_0};$ $B = \frac{3RT^2 DK^2}{m C_0 Des \sqrt{V_0 F_0}}$	$\frac{dx}{dt} = -\frac{1}{x} \left( \frac{1}{x} + 1 - Ay \right)$ $\frac{dy}{dt} = -\frac{B}{x^2} (\sqrt{y} - 1) - \frac{3y}{x} \frac{dx}{dt}$	—
3	В; $p = const$	$\frac{dr}{d\tau} = -\frac{\gamma}{2\eta} \left( \frac{2\sigma}{r} + F_0 - p \right)$	$x = \frac{p - F_0}{\sigma} \tau; t = \frac{p - F_0}{2\eta} \tau;$	$\frac{dx}{dt} = x - 1;$	$x = (x_0 - 1)e^t + 1$
	Д; $p = const$	$\frac{dr}{d\tau} = -\frac{D_e V_0 C_0'}{r RT} \left( \frac{2\sigma}{r} + F_0 - p \right)$	$x = \frac{p - F_0}{\sigma} r;$ $t = \frac{D_e V_0 C_0' (p - F_0)}{RT \sigma^2} \tau;$	$\frac{dx}{dt} = \frac{1}{x} - \frac{2}{x^2};$	$t = \frac{(x-x_0)^2}{2} + 2(x-x_0) - 6 + 4\ln \left  \frac{x-2}{x_0-2} \right $

1	2	3	4	5	6
4	<p>B;  <math>P = \frac{3nRT}{4\pi r^3}</math>  <math>F_0 = const</math></p>	$\frac{dr}{d\tau} = -\frac{r}{2\eta} \left( \frac{2\sigma}{r} + F_0 - \frac{3nRT}{4\pi r^2} \right)$	$x = \frac{F_0}{2\sigma} r; \quad t = \frac{F_0}{2\pi} \tau;$ $C = \frac{3nRT F_0^3}{32 \pi \sigma^3}$	$\frac{dx}{dt} = -x \left( \frac{1}{x} + 1 - \frac{C}{x^3} \right)$	$t = A \ln \left  \frac{x_0 - \alpha}{x - \alpha} \right  + \frac{D}{2} \ln \left  \frac{x_0^2 + p x_0 - q}{x^2 + p x - q} \right  +$ $+ \frac{D_1 P - 2E}{\sqrt{4q - p^2}} \left( \arctg \frac{2x + p}{\sqrt{4q - p^2}} - \arctg \frac{2x_0 + p}{\sqrt{4q - p^2}} \right)$
	$F_0 = 0$	$\frac{dr}{d\tau} = -\frac{1}{2\eta} \left( 2\sigma - \frac{3nRT}{4\pi r^2} \right)$	$x = \left( \frac{\sigma}{RT\eta} \right)^{1/3} r;$ $t = \frac{\sigma}{\eta} \left( \frac{\sigma}{RT\eta} \right)^{1/3} \tau; \quad C = \frac{3}{8\pi}$	$\frac{dx}{dt} = \frac{C}{x^3} - 1$	$t = x_0 - x + \frac{\sqrt{C}}{2} \ln \left  \frac{\sqrt{C} + x}{\sqrt{C} - x} \sqrt{\frac{C - x_0}{C + x_0}} \right $
	<p>B;  <math>\frac{2\sigma}{r} \ll F_0 - \frac{3nRT}{4\pi r^2}</math></p> <p>B;  <math>\frac{2\sigma}{r} = 0; F_0 = 0</math></p>	$\frac{dr}{d\tau} = -\frac{r}{2\eta} \left( F_0 - \frac{3nRT}{4\pi r^2} \right)$ $\frac{dr}{d\tau} = \frac{3nRT}{8\pi r^2 \eta}$	$x = \left( \frac{4\pi F_0}{3nRT} \right)^{1/3} r; \quad t = \frac{F_0}{2\eta} \tau;$ $x = \frac{r}{r_0}; \quad t = \frac{3nRT}{\eta r_0^3} \tau;$	$\frac{dx}{dt} = \frac{1}{x^2} - x$ $\frac{dx}{dt} = \frac{1}{x^2}$	$t = -\frac{1}{3} \ln \left  \frac{1 - x^3}{1 - x_0^3} \right $ $x = (3t + 1)^{1/3}$
	<p>II;  <math>P = \frac{3nRT}{4\pi r^3}</math></p>	$\frac{dr}{d\tau} = -\frac{D_0 V_0 C_0}{rRT} \left( \frac{2\sigma}{r} + F_0 - \frac{3nRT}{4\pi r^2} \right)$	$x = \frac{F_0}{2\sigma} r; \quad C = \frac{3nRT F_0^3}{32 \pi \sigma^3}$ $t = \frac{D_0 V_0 C_0 F_0^3}{4\sigma^2 RT} \tau;$	$\frac{dx}{dt} = -\frac{1}{x} + 1 - \frac{C}{x^3}$	$t = \frac{x_0^2 - x^2}{2} + (x - x_0) + A \ln \left  \frac{x_0 + \alpha}{x - \alpha} \right  +$ $+ \frac{D_1}{2} \ln \left  \frac{x_0^2 + p x_0 + q}{x^2 + p x + q} \right  +$ $+ \frac{D_1 P - 2E}{\sqrt{4q - p^2}} \left( \arctg \frac{2x + p}{\sqrt{4q - p^2}} - \arctg \frac{2x_0 + p}{\sqrt{4q - p^2}} \right)$

1	2	3	4	5	6
4	$\text{II:}$ $F_0 = 0$ $P = \frac{3nRT}{4\pi r^3}$	$\frac{dr}{d\tau} = -\frac{D_e V_0 C_0'}{RT r} \left( \frac{2\sigma}{r} - \frac{3nRT}{4\pi r^3} \right)$	$x = \left( \frac{\sigma}{nRT} \right)^{1/2} r; C = \frac{3}{8\pi}$ $t = \frac{2D_e V_0 C_0' \sigma^{1/2}}{n^{1/2} (RT)^{1/2}} \tau;$	$\frac{dx}{dt} = -\frac{1}{x^2} + \frac{C}{x^4}$	$t = \frac{x_0^3 - x^3}{3} + \sqrt{C} (x_0 - x) + \frac{C^{3/2}}{2} \ln \left  \frac{(\sqrt{C} + x)(\sqrt{C} - x_0)}{(\sqrt{C} - x)(\sqrt{C} + x_0)} \right $
	$\text{II:}$ $\frac{2\sigma}{r} \ll \frac{3nRT}{4\pi r^3}$ $\ll F_0 - \frac{3nRT}{4\pi r^3}$	$\frac{dr}{d\tau} = -\frac{D_e V_0 C_0'}{RT r} \left( F_0 - \frac{3nRT}{4\pi r^3} \right)$	$x = \left( \frac{F_0}{nRT} \right)^{1/2} r; C = \frac{3}{4\pi}$ $t = \frac{D_e V_0 C_0' F_0}{RT} \left( \frac{F_0}{nRT} \right)^{1/2} \tau;$	$\frac{dx}{dt} = -\frac{1}{x} + \frac{C}{x^4}$	$t = \frac{x_0^2 - x^2 + \sqrt{C}}{2} \ln \left  \frac{(C^{1/2} + C^{1/2} x + x^2)(C^{1/2} - x_0)}{(C^{1/2} + C^{1/2} x_0 + x_0^2)(C^{1/2} - x)} \right  - \frac{1}{\sqrt{C}} \left( \arctg \frac{2x + C^{1/2}}{\sqrt{C}} - \arctg \frac{2x_0 + C^{1/2}}{\sqrt{C}} \right)$
	$\text{II:}$ $\frac{2\sigma}{r} = 0; F_0 = 0$	$\frac{dr}{d\tau} = -\frac{3RTD \left( K \sqrt{\frac{2\sigma}{r} + F_0} - C_0 \right)}{4\pi r^4}$	$x = \frac{r}{r_0}; t = \frac{3nV_0 C_0' D e}{4\pi r_0} \tau$	$\frac{dx}{dt} = \frac{1}{x^4}$	$x = (1 + 5t)^{1/5}$
5	$\text{II:}$ $J_{\text{max}} > J_r$ $\left( \frac{2\sigma}{r} + F_0 = P \right)$	$\frac{dr}{d\tau} = -\frac{3RTD \left( K \sqrt{\frac{2\sigma}{r} + F_0} - C_0 \right)}{M(4\sigma + 3F_0 r)}$	$x = \frac{F_0}{\sigma} r; t = \frac{RTDC_0 F_0}{M\sigma^2} \tau;$ $A = \frac{K\sqrt{F_0}}{C_0}$	$\frac{dx}{dt} = -\frac{3 \left( A \sqrt{\frac{2}{x} + 1} - 1 \right)}{4 + 3x}$	$-$
	$\text{II:}$ $J_{\text{max}} > J_r$ $\frac{2\sigma}{r} \ll F$	$\frac{dr}{d\tau} = -\frac{RTD \left( K \sqrt{F_0} - C_0 \right)}{M F_0 r}$	$x = \frac{r}{r_0}$ $t = \frac{RTD \left( K \sqrt{F_0} - C_0 \right)}{F_0 M} \tau$	$\frac{dx}{dt} = -\frac{1}{x}$	$x = (1 - 2t)^{1/2}$
6	$\text{II:}$ $J_{\text{max}} \gg J_r$ $F_0 = 0$	$\frac{dr}{d\tau} = -\frac{3RTD \left( K \sqrt{\frac{2\sigma}{r}} - C_0 \right)}{4M\sigma}$	$x = \frac{C_0}{2\sigma K^2} r;$ $t = \frac{3DRTC_0^3}{8\sigma^2 MK^2} \tau;$	$\frac{dx}{dt} = \frac{\sqrt{x} - 1}{\sqrt{x}}$	$t = (x_0 - x) + 2(\sqrt{x} - \sqrt{x_0}) + \frac{8\pi}{\sqrt{x_0} - 1} \left  \frac{\sqrt{x} - 1}{\sqrt{x_0} - 1} \right $

1	2	3	4	5	6
6	<p>В;  <math>P &gt; P_{расох}</math>  <math>\delta = K_1 \sqrt{\tau}</math></p>	$\frac{dr}{d\tau} = -\frac{\gamma}{2\eta(\tau, r)} \left( \frac{2\sigma}{r} + F_0 - P \right);$ $\frac{dP}{d\tau} = -\frac{3K_1 w RT}{2Mr \tau^{1/2}} - \frac{3P}{r} \frac{dr}{d\tau}$	$x = \frac{F_0}{2\sigma} r; \quad y = \frac{P}{F_0}$ $t = \left( \frac{3K_1 w RT}{4M\sigma} \right)^2 \tau;$ $A = 8F_0 \left( \frac{M\sigma}{3K_1 w RT} \right)^2$	$\frac{dx}{dt} = -\frac{Ax}{\eta(t)} \left( \frac{1}{x} + 1 - y \right)$ $\frac{dy}{dt} = -\frac{1}{xt^{1/2}} - \frac{3y}{x} \frac{dx}{dt}$	—
	<p>А;  <math>P &gt; P_{расох}</math>  <math>\delta = K_1 \sqrt{\tau}</math></p>	$\frac{dr}{d\tau} = -\frac{D_{эфф} V_0 C'_{03эфф}}{rRT} \left( \frac{2\sigma}{r} + F_0 - P \right)$ $\frac{dP}{d\tau} = -\frac{3K_1 w RT}{2Mr \tau^{1/2}} - \frac{3P}{r} \frac{dr}{d\tau}$	$x = \frac{F_0}{2\sigma} r; \quad y = \frac{P}{F_0}$ $t = \left( \frac{3K_1 w RT}{4M\sigma} \right)^2 \tau$ $A = \frac{4D_{эфф} V_0 C_0 F_0^3 M^2}{9(RT)^3 K_1^2 w^2}$	$\frac{dx}{dt} = -\frac{A}{x} \left( \frac{1}{x} + 1 - y \right)$ $\frac{dy}{dt} = -\frac{1}{xt^{1/2}} - \frac{3y}{x} \frac{dx}{dt}$	—
	<p>В;  <math>\delta = \left( \frac{2C_0^0 D \tau}{vC_{Me}^0} \right)^{1/2}</math></p>	$\frac{dr}{d\tau} = -\frac{\gamma}{2\eta(\tau)} \left( \frac{2\sigma}{r} + F_0 - P \right)$ $\frac{dP}{d\tau} = -\frac{3RT(2vC_{Me}^0 DK)^{1/2} P^{1/4}}{2Mr \tau^{1/2}} - \frac{3P}{r} \frac{dr}{d\tau}$	$x = \frac{F_0}{2\sigma} r; \quad y = \frac{P}{F_0}$ $t = \frac{(3RT)^2 (9C_{Me}^0 DK)^{1/2} \tau}{8M^2 \sigma^2}$ $A = 8F_0 \left[ \frac{M\sigma}{3RT(2vC_{Me}^0 DK)^{1/2} F_0^{1/4}} \right]^2$	$\frac{dx}{dt} = -\frac{Ax}{\eta(t)} \left( \frac{1}{x} + 1 - y \right)$ $\frac{dy}{dt} = -\frac{y^{1/4}}{xt^{1/2}} - \frac{3y}{x} \frac{dx}{dt}$	—
	<p>А;  <math>\delta = \left( \frac{2C_0^0 D \tau}{vC_{Me}^0} \right)^{1/4}</math></p>	$\frac{dr}{d\tau} = -\frac{DV_0 C'_0}{rRT} \left( \frac{2\sigma}{r} + F_0 - P \right)$ $\frac{dP}{d\tau} = -\frac{3RT(2vC_{Me}^0 DK)^{1/4} P^{1/4}}{2Mr \tau^{1/2}} - \frac{3P}{r} \frac{dr}{d\tau}$	$x = \frac{F_0}{2\sigma} r; \quad y = \frac{P}{F_0}$ $t = \frac{(3RT)^2 (vC_{Me}^0 DK)^{1/2} \tau}{(2M\sigma)^2}$	$\frac{dx}{dt} = -\frac{A}{x} \left( \frac{1}{x} + 1 - y \right)$ $\frac{dy}{dt} = -\frac{y^{1/4}}{xt^{1/2}} - \frac{3y}{x} \frac{dx}{dt}$	—

\* – В – вязкое течение; Д – объемная диффузия вакансий

1	2	3	4	5	6
9	<p>B;</p> $P = \Sigma P_i$ $P = P_A + P_B + K_P P_A P_B$	$\frac{dr}{d\tau} = -\frac{r}{2\eta} \left( \frac{2\sigma}{r} + F_0 - P \right)$ $D_A(K_A \sqrt{P_A} - C_{0,A}) + D_B(K_B \sqrt{P_B} - C_{0,B}) =$ $= -\frac{r^2}{3RT} [(M_A + M_{AB} K_P P_A)] \frac{dP_B}{d\tau} +$ $+ \frac{r}{RT} (M_B P_B + M_A P_A + M_{AB} K_P P_B) \frac{dr}{d\tau}$	—	—	—
10	<p>B;</p> $0 < x < L;$ $C(0, \tau) = C_1;$ $C(x, 0) = C_0$	$\frac{dr}{d\tau} =$ $-\frac{r}{2\eta} \left[ \frac{2\sigma}{r} + F_0 - \frac{1}{K^2} \left( C_0 \operatorname{erf} \frac{x}{2\sqrt{D\tau}} + C_1 \right)^2 \right]$	$x = \frac{F_0 r}{2\delta} \quad t = \frac{F_0 \tau}{2\eta}$ $A = \frac{1}{K^2 F_0} \quad B = \frac{X \sqrt{F_0}}{\sqrt{8\eta D}}$	$\frac{dx}{dt} = -1 - x -$ $- Ax \left( C_0 \operatorname{erf} \left( \frac{B}{\sqrt{t}} \right) + C_1 \right)^2$	—
	<p>B;</p> $0 < x < L;$ $C_1 = 0;$ $F_0 = 0$	$\frac{dr}{d\tau} = -\frac{r}{2\eta} x$ $\left\{ \frac{2\sigma}{r} + F_0 - \frac{4}{\pi} C_0 \exp \left( -\frac{\pi^2}{L^2} D\tau \right) \operatorname{Snr} \frac{\pi}{L} x + C_1 \right\}^2 \frac{1}{K^2}$	$x = \frac{C_0^2}{2\sigma K^2} r \quad t = \frac{C_0^2 \tau}{2\eta K^2}$ $A = \frac{C_0 X}{2K \sqrt{D\eta}}$	$\frac{dx}{dt} = -1 - x +$ $+ \frac{1}{A} [B \exp(-At) + C_1]^2$	—
	<p>B;</p> $0 < x < L;$ $L \gg r;$ $C(0, \tau) = C_1;$ $C(x, 0) = C_0$	$\frac{dr}{d\tau} =$ $-\frac{r}{2\eta} \left[ \frac{4C_0}{\pi} \exp \left( -\frac{\pi^2}{L^2} D\tau \right) \operatorname{Snr} \frac{\pi}{L} x \right]^2$	$x = \frac{8 \left( C_0 \operatorname{Snr} \frac{\pi}{L} x \right)^2}{\pi^2 K^2 \sigma} \quad r \quad t = \frac{8 \left( C_0 \operatorname{Snr} \frac{\pi}{L} x \right)^2}{\pi^2 K^2 \eta} \tau$ $A = \frac{\pi^2 DR^2 \eta}{4L^2 C_0^2 \operatorname{Snr}^2 \frac{\pi}{L} X}$	$\frac{dx}{dt} = e^{At} x - 1$	$x = x_0 \exp \left[ -\frac{1}{A} \exp(-At) \right] -$ $- \exp \left[ -\frac{1}{A} \exp(-At) \right] \times$ $\times \int_0^1 \exp \left( \frac{1}{A} \exp(-At) \right) dt$

1	2	3	4	5	6
11	Ансамбль пор	$\frac{dP}{d\tau} = \frac{3}{4\pi} \left[ 2\sigma \left( \frac{4\pi n}{3} \right)^{1/3} (1-\rho)^{2/3} + F_0 - \rho(1-\rho) \right]$ $\frac{dP}{d\tau} = \frac{P}{1-\rho} \frac{d\rho}{d\tau} - \frac{\sqrt{3D} \sqrt{4\pi n}}{(1-\rho)^{2/3}} \left[ \sqrt{P - C} \sqrt{RT} \rho^{2/3} - 1 \right] M$	-	-	-
	$P = 0$	$\frac{d\rho}{d\tau} = \frac{3\sigma}{2\eta} \left( \frac{4\pi n}{3} \right)^{1/3} (1-\rho)^{2/3} \rho^{1/3} + \frac{3F_0}{4\eta}$	$t = \frac{3F_0}{4\eta} \tau \quad A = \frac{2\sigma}{F_0} \left( \frac{4\pi n}{3} \right)^{1/3}$	$\frac{d\rho}{dt} = A(1-\rho)^{2/3} \rho^{1/3} + 1$	-
	$F_0 = 0, P = \text{const}$	$\frac{d\rho}{d\tau} = \frac{3\sigma}{2\eta} \left( \frac{4\pi n}{3} \right)^{1/3} (1-\rho)^{2/3} \rho^{1/3} - \frac{3F_0}{4\eta} (1-\rho) + \frac{3F_0}{4\eta}$	$t = \frac{3F_0}{4\eta} \tau \quad A = \frac{2\sigma}{P} \left( \frac{4\pi n}{3} \right)^{1/3} \quad B = \frac{P}{F_0}$	$\frac{d\rho}{dt} = A(1-\rho)^{2/3} \rho^{1/3} - \rho + 1$	-
	$P = \text{const}$	$\frac{d\rho}{d\tau} = \frac{3\sigma}{2\eta} \left( \frac{4\pi n}{3} \right)^{1/3} (1-\rho)^{2/3} \rho^{1/3} - \frac{3P}{4\eta} (1-\rho) + \frac{3F_0}{4\eta}$	$t = \frac{3F_0}{4\eta} \tau \quad A = \frac{2\sigma}{P} \left( \frac{4\pi n}{3} \right)^{1/3} \quad B = \frac{P}{F_0}$	$\frac{d\rho}{dt} = A(1-\rho)^{2/3} \rho^{1/3} - B\rho + 1$	-
	$F_0 = 0, N = \text{const}$	$\frac{d\rho}{d\tau} = \frac{3\sigma}{2\eta} \left( \frac{4\pi n}{3} \right)^{1/3} (1-\rho)^{2/3} \rho^{1/3} - \frac{3NnRT}{4\eta} \rho$	$t = \frac{3NnRT}{4\eta} \tau \quad A = \frac{2\eta\sigma}{NnRT} \left( \frac{4\pi n}{3} \right)^{1/3}$	$\frac{d\rho}{dt} = A(1-\rho)^{2/3} \rho^{1/3} - \rho$	-
	$N = \text{const}$ $F_0 = \text{const}$	$\frac{d\rho}{d\tau} = \frac{3\sigma}{2\eta} \left( \frac{4\pi n}{3} \right)^{1/3} (1-\rho)^{2/3} \rho^{1/3} - \frac{3NnRT}{4\eta} \rho + \frac{3F_0}{4\eta}$	$t = \frac{3NnRT}{4\eta} \tau \quad B = \frac{F_0}{NnRT} \quad A = \frac{2\eta\sigma}{NnRT} \left( \frac{4\pi n}{3} \right)^{1/3}$	$\frac{d\rho}{dt} = A(1-\rho)^{2/3} \rho^{1/3} - \rho + B$	-
	$F_0 = 0$	$P = 0$	$t = \frac{3F_0}{4\eta} \tau$	$\frac{d\rho}{dt} = 1$	$\rho = \rho_0 - t$
	$2\sigma \left( \frac{4\pi n}{3} \right)^{1/3} \times$ $\times (1-\rho)^{2/3} \rho^{1/3}$	$\frac{d\rho}{d\tau} = \frac{3F_0}{4\eta} - \frac{3P}{4\eta} (1-\rho)$	$t = \frac{3F_0}{4\eta} \tau \quad A = \frac{P}{F_0}$	$\frac{d\rho}{dt} = 1 - A(1-\rho)$	$t = \frac{1}{A} \ln \frac{1 + A(\rho - 1)}{1 + A(\rho_0 - 1)}$
	$F_0 = 0$ $N = \text{const}$	$\frac{d\rho}{d\tau} = \frac{3F_0}{4\eta} - \frac{3NnRT}{4\eta} \rho$	$t = \frac{3F_0}{4\eta} \tau \quad A = \frac{NnRT}{F_0}$	$\frac{d\rho}{dt} = 1 - A\rho$	$t = \frac{1}{A} \ln \frac{1 - A\rho_0}{1 - A\rho}$
	$F_0 = 0$ $N = \text{const}$	$\frac{d\rho}{d\tau} = \frac{3P}{4\eta} (\rho - 1)$	$t = \frac{3F_0}{4\eta} \tau$	$\frac{d\rho}{dt} = \rho - 1$	$\rho = 1 - (1 - \rho_0) e^t$

ных значениях температуры и внешнего давления.

– Процессы коагуляции в ансамбле пор, заполненных газом.

– Движение заполненных газом пор как целого в градиентных силовых полях. В частном случае – всплытие пузырьков газа в жидкостях в гравитационном поле.

– Формулирование условий подобия и безразмерных критериев, позволяющих моделировать процесс высокотемпературного спекания твердых тел наблюдением за газовыми пузырями в прозрачных пластмассах, гелях, жидкостях при низких температурах.

– Определение условий образования и времени релаксации мест исчезновения в кристаллических телах пор, заполненных газом. В кристаллическом теле в месте захлопывания поры может возникать повышенная концентрация атомов газа или вакансий, которые в течение времени релаксации могут влиять на свойства твердого тела.

Следует заметить, что подробное, комплексное (экспериментальное и теоретическое) исследование каждого из перечисленных случаев может служить основой интересной и полезной диссертационной работы.

#### Выводы.

Разработана теория поведения заполненных газом пор в твердых телах. Установлены общие и отличительные черты в поведении поры при действии механизмов вязкого течения и объемной диффузии вакансий. Показано, что использование безразмерных координат в дифференциальных уравнениях кинетики поведения поры позволяет свести многочисленные физические константы всего к одному или двум параметрам. Приведен анализ поведения заполненных газом пор при различных начальных и граничных условиях. Установлена аналогия в поведении заполненных газом пор в кристаллических, аморфных, вязких и жидких телах.

#### ЛИТЕРАТУРА:

1. Френкель, Я. И. О вязком течении твердых тел / Я. И. Френкель // ЖЭТФ. – 1946. – Т. 16, № 1. – С. 29–38.
2. Пинес, Б. Я. О спекании в твердой фазе / Б. Я. Пинес // ЖТФ. – 1946. – Т. 16. – С. 137–145.
3. Гегузин, Я. Е. Физика спекания / Я. Е. Гегузин. – М.: Наука, 1967. – 360 с.
4. Влияние газа на процесс спекания пористых тел. I. Влияние газа на процесс залечивания изолированной поры / С. С. Кипарисов, Л. З. Румшицкий, Ю. В. Левинский // Порошковая металлургия. – 1974. – № 12. – С. 30–34.
5. Жуховицкий, А. А. Физическая химия / А. А. Жуховицкий, Л. А. Шварцман. – М.: Металлургия, 1968. – 520 с.
6. Левинский, Ю. В. Влияние газа на процесс спекания пористых тел. IV. Роль газа в залечивании изолированной поры путем объемной диффузии вакансий / Ю. В. Левинский // Порошковая металлургия. – 1977. – № 2. – С. 17–19.
7. The Influence of the Gas on the Isolated Pore Closure / S. S. Kiparisov, L. Z. Rumshickii, Y. V. Levinskii, O. A. Nikiforov // Sintering Theory and Practice. / Ed. by M. M. Ristic. – Herceg-Novi, 1973. – P. 63–73.
8. Улановский, Я. Б. Кинетика изменения размеров поры с учетом диффузии газа / Я. Б. Улановский, А. А. Жуховицкий // Изв. АН СССР. Металлы. – 1971. – № 3. – С. 243–248.
9. Левинский, Ю. В. Влияние газа на процесс спекания пористых тел. VIII. Поведение поры, заполненной постоянным количеством газа / Ю. В. Левинский, В. П. Пакулин // Порошковая металлургия. – 1979. – № 6. – С. 34–38.
10. Левинский, Ю. В. Влияние газа на процесс спекания пористых тел. VII. Поведение поры в случае медленной диффузии газа в твердом теле / Ю. В. Левинский // Порошковая металлургия. – 1979, № 3. – С. 21–24.
11. Окисление металлов / Под ред. Ж. Бенара; перевод с франц. – М.: Металлургия, 1968. – 499 с.
12. Кофстад, П. Высокотемпературное окисление металлов / П. Кофстад; перевод с англ. Г. С. Петелиной, С. И. Троянова. – М.: Мир, 1969. – 392 с.
13. Кипарисов, С. С. Внутреннее окисление и азотирование сплавов / С. С. Кипарисов, Ю. В. Левинский. – М.: Металлургия, 1979. – 200 с.
14. Левинский, Ю. В. Внутреннеокисленные и внутреннеазотированные наноматериалы / Ю. В. Левинский. – М.: Экомет, 2007. – 400 с.
15. Кипарисов, С. С. Влияние газа на процесс спекания твердых тел. III. Залечивание изолированной поры, сопровождающееся внутренним окислением / С. С. Кипарисов, Ю. В. Левинский // Порошковая металлургия. – 1976. – № 12. – С. 13–19.
16. Анализ поведения пор ( $n$ ,  $\alpha$ )-поглотителей в процессе отжига после нейтронного облучения / С. С. Кипарисов, Б. Г. Арабей, Ю. В. Левинский, Д. Л. Розенталь // Атомная энергия. – 1975. – Т. 79, № 2. – С. 132–134.
17. Левинский, Ю. В. Кинетика роста поверхностной пленки при отжиге смеси порошка металла с разлагающимся окислом / Ю. В. Левинский // Порошковая металлургия. – 1978. – № 2. – С. 22–25.
18. Левинский, Ю. В. Влияние газа на процесс спекания пористых тел. VI. Спекание тел, содержащих несколько растворенных газов // Порошковая металлургия. – 1979. – № 2. – С. 39–44.
19. Kluch, R. L. Structure and Properties of Annealed Silver Films / R. L. Kluch, W.W. Mulins // Acta Metallurg. – 1969. – Vol. 17. – P. 59–67.
20. Кипарисов, С. С. Влияние газа на процесс спекания пористых тел. II. Спекание тел конечных размеров / С. С. Кипарисов, Ю. В. Левинский, С. М. Буданов // Порошковая металлургия. – 1976. – № 11. – С. 22–25.
21. Mackenzie, J. A phenomenological theory of sintering / J. Mackenzie, R. Shattleworth // Proc. Phys. Soc. – 1949. – Vol. 62. – P. 838–848.
22. Скороход, В. В. Реологические основы теории спекания / В. В. Скороход. – Киев: Наук. Думка, 1972. – 320 с.
23. Предварительные результаты технологических экспериментов на станции «Салют-5» / В. С. Авдудевский [и др.] // 7-е Гагаринские чтения: тез. докл. науч.-практ. конф., 1977. – М., 1977. – С. 12–17.
24. Коалесценция газовых пузырей в жидкостях в условиях невесомости / С. С. Кипарисов, Ю. В. Левинский, Ю. Г. Бушуев, В. М. Жолобов, В. В. Савичев // Теор. основы хим. технологии. – 1980. – Т. 14, № 6. – С. 377–383.

## ПРОБЛЕМЫ РАЗРАБОТКИ НОВЫХ НАЦИОНАЛЬНЫХ СТАНДАРТОВ НА МЕТОДЫ АНАЛИЗА БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ И ИХ СПЛАВОВ

Л.П. Житенко, доцент, Е.Г. Хомутова, доцент, О.И. Останина, ассистент  
кафедра Стандартизации и сертификации, МИТХТ им. М.В. Ломоносова  
e-mail: khomutova@mail.ru

Приведен обзор действующих национальных стандартов на методы анализа благородных металлов и их сплавов, многие из которых устарели не только по форме и содержанию, но и по существу используемых методик анализа. Рассмотрены проблемы и предложены пути разработки новых национальных стандартов.

*A review of the currently effective Russian national standards for methods of platinum metal and alloy analysis has been made, many of the standards being obsolete as for their content and the analytical procedures used. Some problems of the development of the new national standards have been described and the way of problem solving has been suggested.*

**Ключевые слова:** национальные стандарты, благородные металлы, сплавы, методы анализа.  
**Key words:** national standards, precious metals and alloy, methods of analysis.

Многие из действующих в настоящее время межгосударственных стандартов (ГОСТ) на методы анализа благородных металлов (БМ) и их сплавов разработаны еще в бывшем СССР, в 70–80-х годах прошлого века и не отвечают требованиям современного производства и современных нормативных документов. В них отсутствуют необходимые показатели точности и иная информация, которая в настоящее время используется при практической реализации методик. Заводские лаборатории пользуются сейчас, как правило, собственными аттестованными методиками, разработанными на современном аналитическом оборудовании. Разработка новых национальных стандартов (ГОСТ Р) на методы анализа БМ и их сплавов по-прежнему остается актуальной задачей.

В последние годы начата работа по созданию новых национальных стандартов на методы анализа аффинированных БМ. Заметим, что в отрасли, производящей БМ, и в нормативной документации принято название «драгоценные металлы». Уже введены в действие 4 стандарта на методы анализа платины [1 – 4] и стандарт «Драгоценные металлы и их сплавы. Общие требования к методам анализа» [5], подготовлены к опубликованию стандарты «Золото. Методы анализа» и «Палладий. Методы анализа». Разрабатываются стандарты на методы анализа аффинированного серебра. Что касается обновления стандартов на методы анализа сплавов БМ, то в этом направлении работы пока не ведутся, хотя многие из этих стандартов устарели по форме, содержанию и по существу используемых методик анализа. Необходимо подчеркнуть что проблема разработки новых национальных стандартов обсуждалась на секции аналитики XVIII Черняевской конференции по химии, аналитике и технологии платиновых металлов [6].

Краткая характеристика действующих межгосударственных стандартов (ГОСТ) на методы

анализа сплавов БМ приведена в табл. 1. Это, в основном, классические химические методы анализа: пробирная плавка, гравиметрия, титриметрия, потенциметрическое титрование. Из табл. 1 видно, что в действующих стандартах отсутствуют современные спектральные методы определения больших содержаний БМ в сплавах. Отчасти тому есть объективные причины, связанные, прежде всего, с повышенными требованиями по точности к стандартизованным методам определения БМ. Инструментальные методы анализа пока не позволяют добиться такой точности результатов, которая достигается так называемыми «классическими» методами. Пока самыми точными остаются пробирная плавка для золотых сплавов и потенциметрическое титрование для серебряных сплавов. По-видимому, указанные методы будут представлены и в новых национальных стандартах на методы анализа сплавов золота и серебра.

Несколько иная картина наблюдается для международных стандартов на методы анализа сплавов БМ (табл. 2). Если золото и серебро в сплавах также анализируют методами пробирной плавки и потенциметрического титрования, соответственно, то для анализа платиновых и палладиевых ювелирных сплавов, кроме гравиметрического метода, установлен также метод атомно-эмиссионного анализа с индуктивно связанной плазмой (АЭС–ИСП). При использовании внутреннего стандарта этот метод дает достаточно высокую точность, сравнимую с точностью гравиметрических методов. Этот же метод предложен в стандартах ИСО для определения Au, Ag, Pt, Pd в сплавах, содержащих 99.9% одного из этих металлов.

При разработке новых национальных стандартов на методы анализа БМ и их сплавов необходимо иметь в виду два серьезных обстоятельства, которые усложняют работы по модернизации стандартов:

1. Большое число действующих стандартов.

Таблица 1. Действующие межгосударственные стандарты на методы анализа сплавов благородных металлов.\*

№ стандарта	Название	Метод анализа	Определяемый элемент и интервал содержаний, масс. доля, %
1	2	3	4
ГОСТ 1277-75	Реактивы. Серебро азотнокислое. Технические условия. (Раздел 3. Методы анализа)	Гравиметрический. Осаждение AgCl.	Ag 55 – 65
ГОСТ 3193-74	Сетки катализаторные из платиновых сплавов. Технические условия. Приложение 2. Методика анализа платино-палладиево-родиевого сплава.	Рентгенофлуоресцентный с образцом сравнения	Pd 3.0 – 5.0 Rh 2.5 – 4.5
ГОСТ 12550.1-82	Сплавы палладиево-иридиевые. Метод определения палладия	Титриметрический визуальный. Обратное титрование избытка трилона Б ацетатом цинка.	Pd 50 – 92
ГОСТ 12551.1-82	Сплавы платино-медные. Методы определения меди	1. Спектрофотометрический. (комплексный аммиакат Cu) 2. Атомно-абсорбционный в пламени	Cu 2.0 – 3.0 8.0 – 9.0
ГОСТ 12552.1-82	Сплавы платино-никелевые. Метод определения никеля	Титриметрический визуальный. Обратное титрование избытка трилона Б ацетатом цинка.	Ni 4.0 – 30
ГОСТ 12553.1-82	Сплавы платино-палладиевые. Метод определения палладия	Титриметрический визуальный. Обратное титрование избытка трилона Б ацетатом цинка.	Pd 10.0 – 40
ГОСТ 12554.1-82	Сплавы платино-рутениевые. Метод определения рутения	Спектрофотометрический (комплекс Ru с тиомочевинной)	Ru до 12
ГОСТ 12555.1-82	Сплавы серебряно-платиновые. Метод определения серебра	Потенциометрическое титрование Ag раствором NaCl.	Ag 30.0 – 97.0
ГОСТ 12556.1-82	Сплавы платино-родиевые. Метод определения родия	Спектрофотометрический (хлоридные комплексы Rh).	Rh 4.5 – 40.5
ГОСТ 12558.1-82	Сплавы палладиево-серебряные. Метод определения серебра	Потенциометрическое титрование в аммиачной среде раствором KI	Ag 15 – 85
ГОСТ 12559.1-82	Сплавы платино-иридиевые. Метод определения иридия	Потенциометрическое титрование раствором гидрохинона	Ir 4 – 32
ГОСТ 12560.1-82	Сплавы палладиево-серебряно-кобальтовые. Метод определения кобальта и серебра	Co – титриметрический визуальный (с трилоном Б); Ag – потенциометрическое титрование в аммиачной среде раствором KI	Co 4.5 – 5.5 Ag 35.4 – 35.6
ГОСТ 12561.1-82	Сплавы палладиево-серебряно-медные. Метод определения меди и серебра	Cu – титриметрический визуальный (с трилоном Б); Ag – потенциометрическое титрование раствором KI в аммиачной среде	Cu 3.5 – 4.5 Ag 35.4 – 36.6
ГОСТ 12562.1-82	Сплавы золото-платиновые. Метод определения золота	Кулонометрическое титрование Au(III) электрогенерированным железом(II).	Au 89.6 – 99.9
ГОСТ 12563.1-82	Сплавы золото-палладиевые. Метод определения золота	Гравиметрический. Осаждение Au нитритом натрия.	Au 50,0 – 90.0
ГОСТ 12564.1-82	Сплавы золото-палладиево-платиновые. Метод определения золота, палладия, платины	Гравиметрический. Последовательное осаждение Au – нитритом, Pd – диметилглиоксимом, Pt – цинком.	Au 59.0 – 61.0 Pd 29.0 – 31.0 Pt 9.0 – 11.0
ГОСТ 16321.1-70	Серебряно-медные сплавы. Методы определения содержания серебра.	Потенциометрическое титрование Ag раствором NaCl.	Ag 49.5 – 97.3

\* Интервал содержаний в графе 4 здесь и далее указан, как в соответствующих ГОСТ'ах.

Продолжение табл. 1.

1	2	3	4
ГОСТ 16882.1–71	Серебряно-медно-фосфорные припои. Метод определения массовой доли серебра	Потенциометрическое титрование Ag раствором NaCl.	Ag 10.0 – 72.0
ГОСТ 16883.1–71	Серебряно-медно-цинковые припои. Метод определения массовой доли серебра	Потенциометрическое титрование Ag раствором NaCl.	Ag 8.0 – 71
ГОСТ 17234–71 ГОСТ 17235–71 ГОСТ 26469–85	Золотые сплавы. Метод определения массовой доли золота и серебра Проволока из палладиево-вольфрамового сплава. Приложение 1. Метод химического анализа палладиево-вольфрамового сплава.	Купелирование (пробирная плавка со свинцом и серебром) Титриметрический визуальный метод определения палладия. Обратное титрование избытка трилона Б ацетатом цинка.	Au 33.0 – 99.3 Ag 0.3 – 42.0 Pd 80.0 – 82.0

Таблица 2. Международные стандарты на методы анализа сплавов БМ.

№ стандарта	Название	Метод анализа	Определяемый элемент и его масс. доля, %
1	2	3	4
ISO 11426	Определение золота в золотых ювелирных сплавах. – Метод купелирования (пробирная плавка).	Купелирование (пробирная плавка со свинцом и серебром)	Au 33.3 – 93.0
ISO 11427	Определение серебра в серебряных ювелирных сплавах.– Волюметрический (потенциометрический) метод с использованием бромида калия.	Потенциометрическое титрование Ag раствором KBr	Ag 80.0 – 92.5
ISO 11210	Определение платины в платиновых ювелирных сплавах. – Гравиметрический метод после осаждения гексахлороплатината аммония.	Гравиметрический. Осадитель – NH <sub>4</sub> Cl. Доопределение платины в маточном растворе каким-либо методом атомной спектроскопии и введение поправки в результат.	Pt 85.0 – 95.0
ISO 11489	Определение платины в платиновых ювелирных сплавах. – Гравиметрическое определение восстановлением хлоридом ртути(I).	Гравиметрический. Осадитель – Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> .	Pt 85.0 – 95.0
ISO 11490	Определение палладия в палладиевых ювелирных сплавах. – Гравиметрическое определение с диметилглиоксимом.	Гравиметрический. Осадитель – диметилглиоксим.	Pd 50.0 – 95.0
ISO 11494	Определение платины в платиновых ювелирных сплавах. – Спектрометрический метод с индуктивно связанной плазмой и использованием иттрия в качестве внутреннего стандарта	Атомно-эмиссионный с индуктивно связанной плазмой. Добавление иттрия в качестве внутреннего стандарта к раствору пробы.	Pt 85.0 – 95.0
ISO 11495	Определение палладия в палладиевых ювелирных сплавах. – Спектрометрический метод с индуктивно связанной плазмой и использованием иттрия в качестве внутреннего стандарта.	Атомно-эмиссионный с индуктивно связанной плазмой. Добавление иттрия в качестве внутреннего стандарта к раствору пробы.	Pd 50.0 – 95.0
ISO 13756	Определение серебра в серебряных ювелирных сплавах.– Волюметрический (потенциометрический) метод с использованием хлорида натрия или хлорида калия	Потенциометрическое титрование Ag раствором NaCl или KCl	Ag 80.0 – 92.5
ISO 15093	Определение драгоценных металлов в ювелирных сплавах золота, платины, палладия 999 пробы. – Определение по разности методом оптической эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой.	Атомно-эмиссионный с индуктивно связанной плазмой. Определение массовой доли основного металла по разности 100% и суммы массовых долей нормируемых примесей.	Au, Pt или Pd – 99.9

1	2	3	4
ISO 15096	Определение серебра в ювелирных сплавах серебра 999 пробы. – Определение по разности методом оптической эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой	Атомно-эмиссионный с индуктивно связанной плазмой. Определенные массовой доли основного металла по разности 100% и суммы массовых долей нормируемых примесей.	Ag – 99.9

Разработать такое количество новых национальных стандартов в приемлемые сроки при отсутствии серьезного финансирования нереально.

2. Необходимость проведения межлабораторного эксперимента. В соответствии с ГОСТ Р 5725–1–2002 [7] методика, выбранная для проекта стандарта, должна обязательно пройти межлабораторную проверку. Число лабораторий следует определять по процедуре, приведенной в указанном стандарте. Обычно это 5 – 10 лабораторий. Межлабораторный эксперимент необходим для оценки показателей точности (правильности и прецизионности) методики анализа. Это достаточно длительная и дорогостоящая процедура, которая требует финансирования.

Первую проблему отчасти можно решить путем сокращения количества стандартов. Предлагается объединить однотипные стандарты в один документ. Так, имеется 5 стандартов на методы определения серебра в различных сплавах, в которых используется одна и та же методика (табл. 1). Имеет смысл объединить методики анализа этих сплавов в один документ. Аналогичная ситуация имеет место для сплавов палладия и для других материалов. При этом нет необходимости разрабатывать стандарты для определения всех компонентов сплава. Важно иметь стандартизованные методики только для ценных компонентов, в данном случае, для БМ. Недрагоценные компоненты сплавов лаборатории могли бы определять по своим аттестованным методикам. Таким образом, если применить предложенный подход, то необходимо разработать минимум 7 новых национальных стандартов для методов определения БМ в сплавах, например: Au – пробирная плавка, Ag – потенциометрическое титрование, Pt, Pd, Rh, Ru, Ir – АЭС–ИСП для каждого металла.

Для решения второй проблемы можно использовать процедуру, которая была успешно применена при разработке стандартов на методы анализа аффинированных металлов и оказалась весьма плодотворной [6]:

- за основу проекта стандарта берется методика анализа, аттестованная на одном из ведущих предприятий отрасли (предприятие безвозмездно предоставляет аттестованную методику разработчикам проекта);

- показатели точности методики оцениваются без проведения межлабораторного эксперимента (экспертная оценка с использованием коэффициента, учитывающего условия проведения эксперимента, согласно рекомендациям РМГ 61–2003 [8]);

- разработанный проект стандарта обязательно обсуждается со всеми заинтересованными специалистами и не направляется в соответствующий Технический комитет Ростехрегулирования без полного одобрения ведущими лабораториями отрасли. Это условие особенно важно выполнить при отсутствии межлабораторного эксперимента.

По оценке специалистов аффинажных предприятий России, производящих сплавы БМ, предложенный путь модернизации стандартов на методы анализа является в настоящее время наиболее экономичным, быстрым, доступным и, при этом, неформальным [9].

#### ЛИТЕРАТУРА:

1. ГОСТ Р 52518-2006. Платина. Метод определения потери массы при прокаливании. – Введ. 2006-07-01. – М. : Стандартинформ, 2007. – 10 с.
2. ГОСТ Р 52519-2006. Платина. Метод атомно-эмиссионного анализа с индуктивно связанной плазмой. – Введ. 2006-07-01. – М. : Стандартинформ, 2007. – 9 с.
3. ГОСТ Р 52520-2006. Платина. Методы атомно-эмиссионного анализа с дуговым возбуждением спектра. – Введ. 2006-07-01. – М. : Стандартинформ, 2007. – 9 с.
4. ГОСТ Р 52521-2006. Платина. Метод атомно-эмиссионного анализа с искровым возбуждением спектра. – Введ. 2006-07-01 – М. : Стандартинформ, 2007. – 10 с.
5. ГОСТ Р 52599-2006. Драгоценные металлы и их сплавы. Общие требования к методам анализа. – Введ. 2008-01-01. – М. : Стандартинформ, 2007. – 8 с.
6. Хомутова, Е.Г. Новые национальные стандарты на методы анализа благородных металлов / Е. Г. Хомутова, Л. П. Житенко, Ю. А. Карпов // XVIII Междунар. Черняевская конф. по химии, аналитике и технологии платиновых металлов. Ч. 2. : тез. докл. конф., М., Россия, 9 – 13 окт. 2006. – М., 2006. – С. 19–21.
7. ГОСТ Р ИСО 5725-1-2002. Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Ч. 1. Основные положения и определения. – Введ. 2002-04-23. – М. : ИПК Изд-во стандартов, 2002. – 31 с.
8. РМГ 61-2003. ГСИ. Показатели точности, правильности, прецизионности методик количественного химического анализа. Методы оценки. – Взамен МИ 2336-2002 ; введ. 2005-01.01. – М. : ИПК Изд-во стандартов, 2004. – 45 с.
9. Современное состояние и проблемы определения высоких содержаний платиновых металлов в сплавах и изделиях. (Обзор) / Л. П. Житенко [и др.] // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2008. – № 8. – С. 4–14.

УДК: 541.135.5

## РАЗРАБОТКА НАУЧНЫХ ОСНОВ ТЕХНОЛОГИЙ АКТИВАЦИИ ЭЛЕКТРОДОВ ДЛЯ ЭЛЕКТРОЛИЗА ВОДЫ

Ю.И. Крюков, научный сотрудник, В.П. Луковцев, старший научный сотрудник,  
Е.М. Петренко, младший научный сотрудник

Учреждение Российской академии наук Институт физической химии и электрохимии  
им. А.Н.Фrumкина РАН  
e-mail: lenapetr@mail.ru

**М**етодом вольтамперометрии исследована электрохимическая активность электродов с различными катализаторами реакций выделения водорода и кислорода. Показана целесообразность использования разработанных методов активации электродов для электролиза воды.

*Electrochemical activity of electrodes with different catalysts is investigated for the reactions of hydrogen and oxygen evolution. The expediency of use of the developed methods of activation of electrodes for electrolysis of water is shown.*

**Ключевые слова:** электролиз воды, удельная поверхность, электрохимическая активность, плотность тока, катализатор.

**Key words:** water electrolysis, specific surface, electrochemical activity, current density, catalyst.

Анализ имеющихся литературных данных по электрокатализу процессов электролитического получения водорода и кислорода [1 – 4] позволяет сделать вывод, что наиболее перспективными типами катодных катализаторов являются поверхностные скелетные катализаторы (ПСК) на основе никеля, полученные, в частности, методом плазменного напыления, и композиции серосодержащих соединений металлов группы железа. Интерес к катодным катализаторам на основе серосодержащих соединений переходных металлов возрос в последние годы [2, 3].

Плазменное напыление порошков катализаторов на поверхность электродов обычно осуществляют в нейтральной (азот, аргон) или восстановительной (водород, аммиак) атмосфере. Толщина таких покрытий составляет 50 – 100 мкм. В литературе описаны различные модификации способов образования ПСК, в частности, электроосаждением сплавов Ni–Zn или совместным прессованием порошков Ni и Zn [4]. После термообработки электродов и выщелачивания цинка перенапряжение выделения водорода на таких электродах составляет 80 – 85 мВ при плотности тока 3 кА/м<sup>2</sup> (25% КОН, 20 °С). Одним из наиболее активных и доступных материалов является никель. Характеристики скелетных катализаторов на его основе, используемых в реакциях выделения кислорода, приведены в [5]. Снижение перенапряжения выделения кислорода на таких катализаторах по сравнению с компактным или электроосажденным никелем составляет 0.06 – 0.07 В в интервале плотностей тока 2 – 10 кА/м<sup>2</sup>.

Результаты выполненных нами исследований кинетики процессов выделения водорода и кислорода на различных электрокатализаторах

приведены в работе [6]. Ранее нами был разработан способ активации сетчатых никелевых электродов, заключающийся в формировании на поверхности электродов (катодов и анодов) слоя ПСК на основе никеля и его сплавов путем алитирования с последующим выщелачиванием [7]. Способ изготовления электрода, используемого в щелочном электролизе воды, методом плазменного напыления на электрод дисперсных композиций из сплавов никеля с алюминием описан в патенте [8]. Показано, что нанесение этим способом указанных композиций, содержащих 2 – 5% масс. интерметаллида NiAl, позволяет получить на поверхности электрода активный слой толщиной до ≈100 мкм с развитой поверхностью и удовлетворительными адгезионно-когезионными характеристиками.

Наряду с указанными методами, нами предложен химический способ активации электродов путем нанесения покрытий на основе серосодержащих соединений металлов группы железа [9].

Целью данной работы является установление влияния процесса активации электродов для электролиза воды, обеспечивающего экономии электроэнергии и увеличение производительности электролизера по водороду и кислороду, методами плазменного напыления и нанесения химических покрытий.

### Методика эксперимента

В качестве основы модельных электродов применяли никелевую сетку № 016, а для испытания электродов в составе лабораторных электролизеров – никелевую сетку № 1 (ГОСТ 6613–86). Активацию электродов проводили способами, описанными в патентах [8, 9].

Исследование электрохимической активности катодов выполняли методом вольтам-

перометрии в гальваностатическом режиме. Каждое значение тока измеряли после выдержки в течение 5 мин с точностью  $\pm 0.5\%$ . Точность измерения потенциала составляла  $\pm 1$  мВ. В качестве электролита использовали 30% – ный водный раствор КОН (марка ч.д.а.). Потенциал измеряли относительно электрода сравнения Hg/HgO/OH<sup>-</sup> и пересчитывали относительно обратимого водородного электрода в вышеуказанном растворе.

Массу активного слоя определяли по раз-

ности массы, а толщину – по разности толщин электрода до и после активации.

Величину удельной поверхности катализаторов определяли по кривым заряжения. Токи обмена находили в расчете на 1 см<sup>2</sup> истинной поверхности катализатора.

### Результаты и их обсуждение

В табл. 1 приведены характеристики водородных электродов из никелевой сетки с нанесенными на нее покрытиями.

Таблица 1. Характеристики водородных электродов из никелевой сетки с покрытиями различного типа

Характеристика	Тип покрытия					
	Ni распыленный	Ni скелетный выщелоченный	Ni <sub>2</sub> Al <sub>3</sub>	NiAl <sub>3</sub>	NiFeS <sub>x</sub>	
удельная поверхность, S, м <sup>2</sup> /г	0.4 – 0.5	9 – 10	29 – 31	23–25	13–15*	
ток обмена водородной реакции (А/см <sup>2</sup> )	$i_0^I \cdot 10^6$ $i_0^{II} \cdot 10^6$	0.2 – 0.3 2 – 3	0.06 – 0.1 8 – 18	0.2–0.3 3 – 5	0.4–0.5 10–12	3.0–3.5 25–40
адгезионная прочность активного слоя, $\alpha$ (относит. ед.)	0.99	0.95	0.92	0.92	0.93	

\*Величина удельной поверхности измерена по методу БЭТ (низкотемпературная адсорбция аргона);

1) адгезионная прочность определена по методу, описанному в [10];

2)  $i_0^I$  и  $i_0^{II}$  – токи обмена, определенные из I и II участков зависимости  $E - \lg i$  (30% КОН, 70 °С), где E – потенциал (отн.О.В.Э.),  $i$  – плотность тока.

Обращает внимание факт значительного увеличения тока обмена реакции выделения водорода на катализаторе NiFeS<sub>x</sub> (табл. 1). Это, по-видимому, объясняется тем, что при одинаковой интегральной электрохимической активности этого катализатора и Ni–ПСК (с удельной поверхностью 24 – 30 м<sup>2</sup>/г) активный слой катодов на основе серосодержащих

соединений никеля и железа содержит значительно меньшее (в 4 – 7 раз) количество катализатора.

Как видно из табл. 2, судя по току обмена, наибольшей электрохимической активностью при одинаковой величине истинной поверхности обладают катализаторы Ni–Co (ПСК) и Ni–Co–Fe (ПСК).

Таблица 2. Величины токов обмена ( $i_0$ ) в расчете на 1см<sup>2</sup> истинной поверхности и тафелевские наклоны ( $\theta$ ) I и II участков тафелевской зависимости для реакции выделения кислорода на электродах с различными катализаторами, нанесенными на никелевую сетку методом плазменного напыления.

Тип катализатора	$i_0 \cdot 10^9, \text{A/cm}^2$	$\theta^I, \text{В}$	$\theta^{II}, \text{В}$
Ni–ПСК	0.09	0.050	0.120
Ni–Fe (ПСК) 1:1	0.23	0.028	0.120
Ni–Co (ПСК) 1:2	6.3	0.046	0.115
Ni–Co–Fe (ПСК) 3:2:1	3.8	0.040	0.118

Таблица 3. Зависимость адгезионной прочности активного слоя от содержания фазы NiAl в активном слое электродов с Ni–ПСК, изготовленных методом плазменного напыления в инертной (Ar) и восстановительной (NH<sub>3</sub>) атмосфере.

% NiAl в активном слое	Адгезионная прочность покрытия в относительных единицах, $\alpha$	
	аргон	аммиак
0	0.85	0.87
2	0.89	0.95
5	0.95	0.99
10	0.97	0.99
20	0.97	0.99

Что касается адгезионной прочности активного слоя, то с увеличением содержания NiAl в активном слое электродов с Ni-ПСК, она возрастает, причем ее величина больше в случае плазменного напыления катализатора в восстановительной атмосфере (табл. 3).

Усовершенствование нами метода химического осаждения катализаторов на основе серосодержащих соединений переходных металлов для активации катодов водородно-кислородных электролизеров со щелочным электролитом заключается в том, что, в отличие от известных способов активации серосодержащими соединениями металлов, нанесение происходит путем однократного погружения подложки в раствор, содержащий смесь сульфатов никеля и железа с общей концентрацией 70 – 75 г/л (при соотношении никеля и железа 3:1) и гипосульфит натрия в количестве 20 – 50 г/л, процесс ведут при температуре 20 – 30°C в интервале pH 3 – 5 в течение 8 – 21 ч [9].

Рецептура активирующего раствора отличается дешевизной за счет исключения солей кобальта.

На рис. 1 приведены зависимости потенциала (относительно обратимого водородного электрода) от логарифма плотности тока для катодов с активным слоем катализатора (NiFeS<sub>x</sub> и Ni-ПСК).

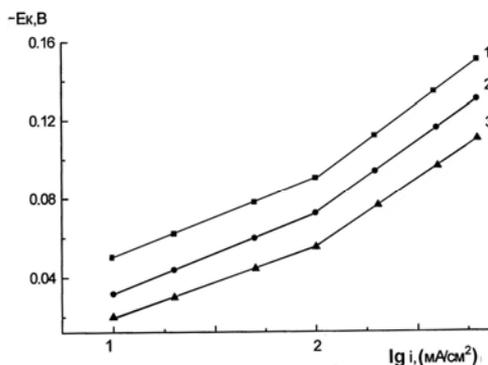


Рис. 1. Электрохимические характеристики катодов с активным слоем катализатора: 1 – NiFeS<sub>x</sub> (3 мг/см<sup>2</sup>); 2 – NiFeS<sub>x</sub> (5 мг/см<sup>2</sup>); 3 – Ni-ПСК (20 мг/см<sup>2</sup>), (30% KOH; 70°C).

На основе анализа поляризационных кривых выделения водорода, измеренных на электродах с серосодержащими катализаторами, установлено, что электрохимическая активность таких катодов, содержащих активную массу в количестве 3 – 5 мг/см<sup>2</sup>, близка к активности электродов с Ni-ПСК. Поляризационные кривые выделения водорода на электродах с серосодержащим катализатором так же, как с Ni-ПСК, характеризуются в тафелевских координатах двумя линейными участками. Наклон первого участка близок к 40 мВ, а величина наклона второго участка составляет 70 – 90 мВ.

Исследование зависимости плотности тока при фиксированной величине поляризации ( $\eta = 100$  мВ) показало (рис. 2), что минимальная толщина активного слоя, при которой достигается максимальное значение тока при данной величине поляризации, составляет 25 – 30 мкм, что в 3 – 4 раза меньше по сравнению с величинами, найденными ранее для Ni-ПСК.

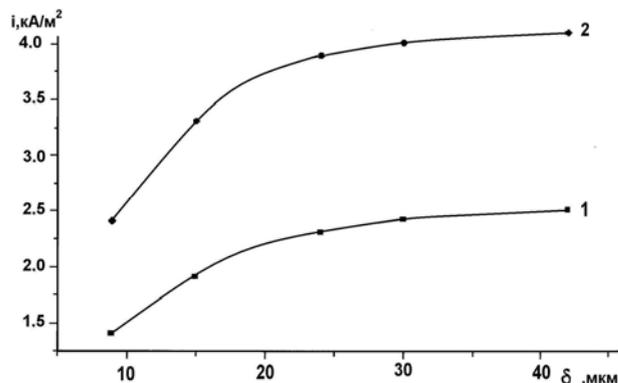


Рис. 2. Зависимость плотности тока на катоде с катализатором NiFeS<sub>x</sub> от толщины активного слоя при температуре 70°C в 30%-ном растворе KOH и потенциале  $E_k, (В)$ : 1) – 0.08; 2) – 0.1.

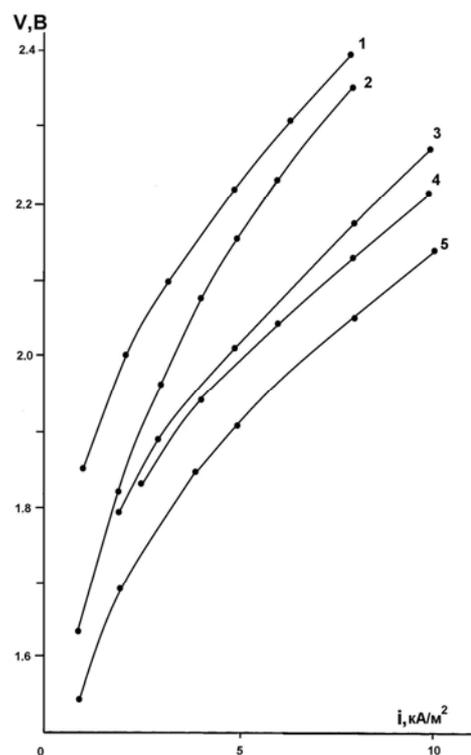


Рис. 3. Вольтамперные характеристики электролизеров с различными типами электродов и асбестовой диафрагмой после ресурсных испытаний (ч): 1 – 1000; 2 – 2585; 3 – 265; 4 – 850; 5 – 434.

На рис. 3 приведены вольтамперные характеристики электролизеров с сетчатыми Ni-электродами (диаметр = 8 см) как не активированными, так и активированными различ-

ными катализаторами. Определение указанных характеристик проведено после 265 – 2585 ч непрерывных испытаний в 30% – ном растворе КОН при 70°C и плотности тока 4 кА/м<sup>2</sup>: 1 – оба электрода не активированы; 2 – 4 – активирован только катод (2 – плазменное напыление сплава Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub>; 3 – предварительно выщелоченный скелетный никель (плазменное напыление); 4 – химическое покрытие NiFeS<sub>x</sub>; 5 – катод такой же, как 3, анод – NiCoFe (ПСК) – плазменное напыление.

Как видно из рис. 3, при напряжении 2 В плотность тока на электролизере с активи-

рованными электродами возрастает в 2 – 3 раза по сравнению с электролизером, имеющим неактивированные электроды.

Ресурсные испытания лабораторных образцов электролизеров показали стабильность их электрохимических характеристик. Адгезионная прочность активного слоя электродов после испытаний была также удовлетворительной. Таким образом, разработанные инновационные методы активации электродов для электролиза воды позволяют рекомендовать их для использования в промышленности.

#### ЛИТЕРАТУРА:

1. Пат. 1637667 SU, МПК<sup>5</sup> C25 В 11/06. Катод для хлорного электролиза / Антонио Ницола, Ренато Скиро (ИТ) – №19584А/86; заявлено 21.02.86; опубл. 23.03.91, Бюл. № 11.
2. Патент 2146308 RU, МПК<sup>7</sup> C25 В. Электроактивированный материал для катодных элементов и способ его изготовления / Роббер Дюран (FR), Жан-Ги Ле Эллоко (FR) – №96118251/28; заявлено 13.02.95; опубл. 10.03.00, Бюл. № 32.
3. Qing H. Preparation of the Composite LaNi<sub>3,7</sub>Al<sub>1,3</sub>/Ni–S–Co alloy film and its HER activity in alkaline medium / H. Qing et al / Int. Journal of Hydrogen Energy. – 2009. – Vol. 34. – P. 71 – 76.
4. Коровин, Н. В. Влияние анодного окисления и адатомов на фазовый и химический составы никелевого поверхностного скелетного катализатора / Н. В. Коровин, Е. Я. Удрис, М. Я. Ходос // Электрохимия. – 1993. – Т. 4. – С. 497 – 503.
5. Крюков, Ю. И. Электрохимическая энергетика: проблемы электрокатализа в процессах электролиза воды / Ю. И. Крюков, А. Г. Пшеничников, Е. М. Петренко // Результаты фундаментальных исследований в области энергетики и их практическое значение: докл. Конф. М., РФ, 24 – 26 марта 2008. – М., 2008. – С. 180–185.
6. Крюков, Ю. И. Исследование процессов получения водорода и кислорода из воды посредством электролиза / Ю. И. Крюков, Е. М. Петренко // VI Междунар. совещание по проблемам электроаккумуляции и экологии в машиностроении, энергетике и на транспорте : докл. Междунар. совещ., М., РФ, 10 – 12 декабря 2008. – М., 2008. – С. 77.
7. А. с 591529 СССР, МПК<sup>5</sup> C26 С 9/02, С 25 В 11/06. Способ активации поверхности катода / Ю. И. Крюков, А. Г. Пшеничников, С. Ф. Чернышов, Л. И. Альтенталлер, В. Н. Журавлева, З. П. Иванова (СССР) – №2413642/22–02; заявлено 25.10.76; опубл. 05.02.78, Бюл. № 5 – 2 с.
8. Пат. 1251582 SU, МПК<sup>6</sup> C25 В 11/04. Способ изготовления электрода, используемого в щелочном электролизе воды / В. П. Белокопытов, Ю. И. Головкин, Л. И. Корнеев, Ю. И. Крюков, Я. С. Лапин, И. П. Наумов, В. И. Паньков, А. П. Преснов, А. Г. Пшеничников, С. Ф. Чернышов, В. В. Родионов, Н. В. Рогов – № 3779552/26; заявлено 13.08.84; опубл. 10.05.95, Бюл. № 13. – 2 с.
9. Патент 2360041 RU, МПК С 25В 11/04 (2006.1). Способ изготовления электрода для электрохимических процессов / Ю. И. Крюков, А. Г. Пшеничников, Е. М. Петренко – №2008109971/15; заявлено 18.03.08; опубл. 27.06.09, Бюл. № 18 – 3 с.
10. А. с. 913179 СССР, МКИ<sup>3</sup> G 01 N 19/04 Способ определения прочности сцепления покрытия с подложкой / Ю. И. Крюков, А. Г. Пшеничников, Л. И. Альтенталлер – №2947972/25–28; заявлено 30.06.80; опубл. 15.03.82, Бюл. № 10 – 2 с.

## ФОРМИРОВАНИЕ ТОНКОПЛЕНОЧНОГО $ZrO_2-Y_2O_3$ ЭЛЕКТРОЛИТА ТВЕРДООКСИДНОГО ТОПЛИВНОГО ЭЛЕМЕНТА МЕТОДАМИ ИМПУЛЬСНОЙ ЭЛЕКТРОННО-ПУЧКОВОЙ ОБРАБОТКИ И МАГНЕТРОННОГО РАСПЫЛЕНИЯ

\*А.А. Соловьев, научный сотрудник, \*Н.С. Сочугов, старший научный сотрудник,

\*А.В. Шипилова, аспирант, \*В.П. Ротштейн, ведущий научный сотрудник,

\*\*А.Е. Тумашевская, магистрант, \*\*К.Б. Ефимова, магистрант

\*Институт сильноточной электроники СО РАН,

\*\*Томский политехнический университет

e-mail: lassie2@yandex.ru

Победитель конкурса молодых ученых «Наноматериалы для водородной энергетики» в рамках Международного научно-технического семинара «Водородная энергетика, как альтернативный источник энергии»

Разработан новый способ формирования тонкопленочного  $ZrO_2-Y_2O_3$  электролита на несущем аноде твердооксидного топливного элемента с использованием импульсной электронно-пучковой обработки и магнетронного распыления. Исследована структура анодных подложек до и после обработки электронным пучком, а также образцов с покрытиями  $ZrO_2-Y_2O_3$  электролита. Получены вольтамперные и мощностные характеристики экспериментальных ячеек топливного элемента.

This paper reports results producing anode-supported YSZ electrolyte thin films by magnetron sputtering method for solid oxide fuel cell applications. Pulsed electron-beam treatment was used for preprocessing porous anode substrates for the purpose reducing their surface porosity. Microstructures of the anode substrates before and after electron-beam modification as well as samples with YSZ electrolyte films have been investigated. Current – voltage and powered characteristics of experimental fuel cell was measured.

**Ключевые слова:** водородная энергетика, твердооксидный топливный элемент, тонкопленочный электролит, модификация, импульсная электронно-пучковая обработка

**Key words:** hydrogen energy, solid oxide fuel cell, YSZ electrolyte, modification, pulsed electron-beam treatment

### ВВЕДЕНИЕ

Разработке твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) уделяется большое внимание в ряде ведущих стран мира, в том числе, и в России. На сегодняшний день фактором, сдерживающим широкое распространение этого вида топливных элементов (ТЭ), является их высокая рабочая температура  $\sim 800 - 1000^\circ\text{C}$ . Для создания коммерческого и эффективного ТОТЭ необходимо решить актуальнейшую задачу – снизить его рабочую температуру до  $600 - 750^\circ\text{C}$ , что может быть достигнуто либо за счет использования новых материалов электролита, обладающих высокой ионной проводимостью при пониженных температурах, либо путем уменьшения толщины основных функциональных слоев ТЭ, и, в первую очередь, толщины электролита [1, 2]. Последний подход был использован в данной работе.

В качестве материала для изготовления электролита ТОТЭ чаще всего используется композиционная керамика на основе  $ZrO_2-Y_2O_3$  (стабилизированный оксидом иттрия диоксид циркония YSZ). Требования, предъявляемые к данному материалу, достаточно высоки: он должен быть механически прочным и химически стойким при высоких температурах, иметь механическую и химическую стабильность во времени, обладать максимальной ионной и минимальной электронной проводимостью, а также быть газонепроницаемым. Падение нап-

ряжения на нем должно быть минимальным и обуславливаться только омическим сопротивлением. Важно отметить, что уменьшение толщины пленки электролита не должно приводить к ухудшению ее газонепроницаемости, что чаще всего является результатом наличия в пленке различных дефектов, таких, как трещины и поры, а также отслаивание пленки от подложки.

В конструкции ТОТЭ с несущим анодом тонкопленочный (толщиной порядка  $1 - 3$  мкм) газоплотный электролит необходимо получить на поверхности пористой подложки, которая для обеспечения стабильной работы ТЭ, в частности, для снижения концентрационных потерь, обычно имеет пористость порядка 40% и размеры пор от сотен нанометров до десяти микрон. Для достижения высокой газонепроницаемости  $ZrO_2:Y_2O_3$  покрытия целесообразно проводить предварительную поверхностную модификацию пористых анодов ТОТЭ для создания модифицированных и интерфейсных слоев на их поверхности [3–5].

Представлялось целесообразным разработать способ формирования тонкопленочного электролита на базе пористого анода для практического использования данной системы (анод – электролит) в твердооксидных топливных элементах, работающих при пониженных ( $\sim 600 - 750^\circ\text{C}$ ) температурах. Достижение поставленной цели требовало решения ряда задач, таких как: разработка способа предваритель-

ной модификации пористой анодной подложки, разработка способа формирования тонкопленочного электролита ( $ZrO_2:Y_2O_3$ ) на основе модифицированной анодной подложки, исследование электрических характеристик формируемой структуры «анод – электролит». Для решения поставленных задач были использованы вакуумные ионно – плазменные методы обработки материалов. Формирование тонких пленок электролита осуществляли методом реактивного магнетронного распыления  $ZrY$  мишени. Метод импульсной электронно-пучковой обработки выбран для проведения предварительной поверхностной модификации пористых анодных подложек.

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве подложек использовали восстановленные пористые аноды твердооксидного топливного элемента, представляющие из себя металлокерамику, состоящую из смеси гранул никеля и легированного оксидом иттрия диоксида циркония (60 об.% Ni + 40 об.%  $Zr_{0.9}Y_{0.1}O_{1.95}$  (Ni/YSZ)), полученные в результате высокотемпературного спекания ( $t = 1450^\circ C$ , 2 ч изотермической выдержки) сырой полимерной ленты, изготовленной методом шликерного литья (производство фирмы ESL ElectroScience). Анодные подложки представляли собой двухслойную конструкцию диаметром 20 мм, состоящую из основного (толщина 0.5 мм, размер пор 1.5 – 2 мкм) и функционального (толщина 15 мкм, размер пор ~ 0.6 мкм) слоев. Газопроницаемость ( $K$ ) такой конструкции ~  $770 \cdot 10^{-6} \text{ см}^4/\text{г}\cdot\text{сек}$ .

Модификацию поверхностного слоя пористых анодных подложек с целью изменения размера пор в приповерхностном слое осуществляли с помощью импульсной электронно-пучковой обработки (ЭПО). Этот метод, основанный на импульсном плавлении и высокоскоростной закалке из расплава, позволяет формировать в приповерхностных слоях мишени из неорганических материалов субмикро- и нанокристаллические структуры с улучшенными свойствами [6–8]. Использовали электронный источник, генерирующий низкоэнергетичный сильноточечный электронный пучок с энергией электронов 10 – 12 кэВ, током пучка ~ 15 кА, диаметром пучка 70 – 80 мм и длительностью импульса 2 – 3.5 мкс. Обработку проводили при следующих значениях плотности энергии пучка:  $E_s = 0.8; 1.5; 2.5; 3.5$  и  $4.5 \text{ Дж}/\text{см}^2$ ; количество импульсов ( $N$ ) составляло от 1 до 9; скорость закалки из расплава на поверхности мишени достигала ~  $10^{10} \text{ К}/\text{с}$ . Рабочее давление в камере составляло  $3.8 \cdot 10^{-4}$  торр. Часть образцов облучали при начальной («фоновой») температуре 600 – 700°C.

Процесс ЭПО осуществляли двумя способами: первый заключался в обработке электрон-

ным пучком исходной пористой анодной подложки, второй – в обработке электронным пучком анодной подложки с предварительно нанесенным на нее тонким (0.5 – 2 мкм) подслоем электролита.

Для формирования тонкопленочного электролита применяли метод магнетронного распыления, в котором в качестве подложки служили модифицированные пористые аноды ТОТЭ. Напыление проводили на вакуумной установке, оснащенной несбалансированной магнетронной распылительной системой с дисковым катодом, выполненным из  $Zr_{0.86}Y_{0.14}$  сплава, диаметром 120 мм и толщиной 8 мм. Вакуумная камера, в которую устанавливался магнетрон, имела размеры  $600 \times 600 \times 600 \text{ мм}^3$ , и турбомолекулярным насосом создавали в нем остаточное давление  $6 \cdot 10^{-3} \text{ Па}$ . Эксперименты по напылению пленок YSZ электролита проводили в  $Ar/O_2$  атмосфере, рабочие давления составляли 0.2 – 0.3 Па. Температура подложек в процессе напыления покрытий составляла 550 – 600°C.

Напыление покрытий осуществляли с использованием импульсного питания магнетронной распылительной системы с частотой 50 кГц. Рабочее напряжение изменяли в пределах 420 – 460 В, рабочий ток – 3.2 – 3.6 А, мощность магнетрона – 1.5 кВт, при этом скорость роста покрытий составила 2.3 мкм/час.

Измерения газопроницаемости образцов до и после их обработки электронным пучком, а также образцов с нанесенными на них покрытиями электролита проводили, как описано в [9].

Для исследования электрических характеристик ТОТЭ с тонкопленочным электролитом изготавливали электрохимическую ячейку, представляющую собой систему: воздух (кислород), Pt,  $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3 / ZrO_2:Y_2O_3 / (Ni / ZrO_2:Y_2O_3)$ , Pt,  $H_2$ .

Схема эксперимента приведена на рис. 1.

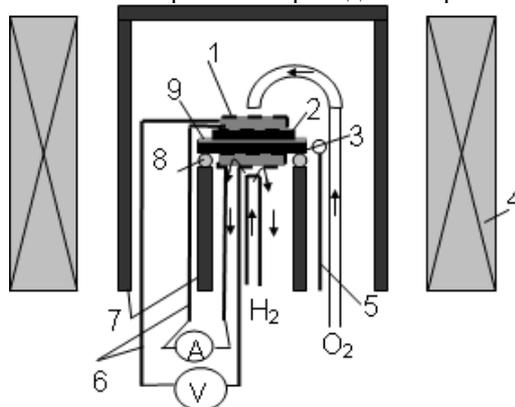


Рис. 1. Схема установки для измерения электрических характеристик ТОТЭ: 1 – платиновая сетка; 2 – катод; 3 – анод; 4 – рабочий объем печи; 5 – термопара; 6 – платиновые провода; 7 – алюминиевые трубки для установки образца; 8 – анодное уплотнение; 9 – электролит.

Исследование электрических характеристик осуществляли в диапазоне рабочих температур 550 – 800°С. Скорость изменения температуры не превышала 300°С/ч. В качестве топлива для ТОТЭ использовали водород, в качестве окислителя – воздух или кислород. В анодное пространство водород подавали на протяжении всего эксперимента с расходом 35 мл/мин, скорость подачи окислителя в катодное пространство – 100–110 мл/мин. Испытания электрических характеристик проводили в специальном устройстве – ProboStat™ фирмы NorECs, предназначенном для измерения электрических свойств ТОТЭ, исследования характеристик электролита, межфазных границ и электродов в контро-

лируемой атмосфере при высоких температурах.

В ходе испытаний измеряли: напряжение холостого хода ( $U_x$ ), вольтамперную характеристику (ВАХ)  $U_n=f(I)$ . По результатам измерения ВАХ рассчитывали снимаемую электрическую плотность мощности  $P_{max}$ .

Исследования микроструктуры и морфологии образцов на различных этапах обработки проводились на сканирующем электронном микроскопе (Philips SEM 515).

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Описание образцов, параметры ЭПО и результаты измерений газопроницаемости приведены в табл. 1.

Таблица 1. Параметры импульсной электронно-пучковой обработки образцов и их газопроницаемость.

№ образца	Описание образца	Параметры ЭПО обработки			Газопроницаемость $K \cdot 10^{-6}, \text{см}^4/\text{Г} \cdot \text{с}$
		Плотность энергии пучка $E_s, \text{Дж}/\text{см}^2$	Количество импульсов, $N$	Температура при ЭПО, °С	
1	Ni/YSZ	-	-	20	768
2	Ni/YSZ+ЭПО	0.8	3	20	140–180
3	Ni/YSZ+ЭПО	2.5	3–9	20	40–55
4	Ni/YSZ+ЭПО	2.5	3	700	35–40
5	Ni/YSZ+ЭПО	3.5	3	20	55
6	Ni/YSZ+ЭПО	4.5	3	20	70–85
7	Ni/YSZ+YSZ(0.5мкм)+ЭПО	2.5	3	700	35–40
8	Ni/YSZ+YSZ(1.5мкм)+ЭПО	2.5	3	700	40
9	Ni/YSZ+ЭПО+YSZ(2мкм)	0.8	1	20	7–11
10	Ni/YSZ+ЭПО+YSZ(2мкм)	0.8	2	20	9
11	Ni/YSZ+ЭПО+YSZ(2мкм)	0.8	2	700	3
12	Ni/YSZ+ЭПО+YSZ(2мкм)	0.8	4	700	7–8
13	Ni/YSZ+YSZ(1мкм)+ЭПО+YSZ(2 мкм)	0.8	2	700	1.23
14	Ni/YSZ+YSZ(2мкм)+ЭПО+YSZ(2 мкм)	0.8	2	700	1.98

Импульсная электронно-пучковая обработка позволяет существенно изменить микроструктуру поверхности пористых анодных подложек. В результате облучения происходит оплавление поверхностного слоя на глубину 1 – 1.5 мкм. При этом глубина модифицированного слоя не изменяется с ростом плотности энергии электронного пучка в диапазоне 0.8 – 4.5 Дж/см<sup>2</sup>, что связано с большой пористостью образцов и низкой теплопроводностью керамики, входящей в их состав.

При  $E_s \leq 2.5 \text{ Дж}/\text{см}^2$  и  $N \leq 3$  оплавление поверхностного слоя приводит к снижению газопроницаемости анодов от  $\sim 770 \cdot 10^{-6} \text{ см}^4/\text{Г} \cdot \text{сек}$  (до обработки) до  $(35 - 55) \cdot 10^{-6} \text{ см}^4/\text{Г} \cdot \text{сек}$  (после ЭПО). Кроме того, происходит некоторое уменьшению шероховатости поверх-

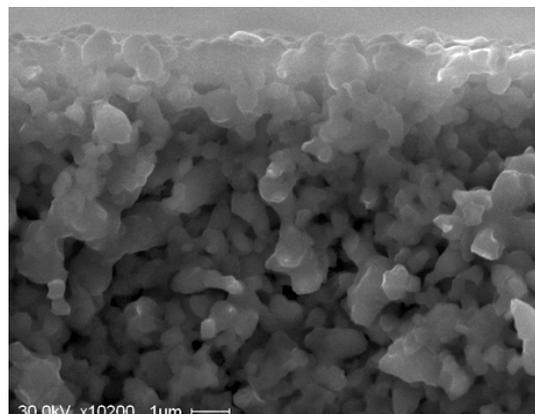


Рис. 2. Микроструктура поперечного излома анодной подложки после ЭПО (образец № 2). Сканирующая электронная микроскопия.

ности, которая, однако, остается достаточно развитой (рис. 2). Это обстоятельство должно способствовать формированию развитой трехфазной границы между подложкой и напыляемой на нее пленкой электролита, что, в свою очередь, возможно, окажет положительное влияние на электрохимические характеристики ТОТЭ.

По мере увеличения плотности энергии пучка ( $E_s > 2.5 \text{ Дж/см}^2$ ) и количества импульсов ( $N > 3$ ) оплавление поверхностного слоя значительно усиливается, и происходит практически полное сглаживание поверхности образцов. Микроструктурные исследования показали, что при таких режимах облучения на поверхности появляется сеть микротрещин, которые распространяются на всю глубину слоя, закаленного из расплава. Кроме того, на поверхностях образцов, облученных при  $E_s > 2.5 \text{ Дж/см}^2$ , наблюдались одиночные микрократеры диаметром до 20 – 25 мкм. Трещинообразование связано с формированием в приповерхностном слое, закаленном из жидкого

состояния, термических и фазовых напряжений. Появление микрократеров может быть следствием локального перегрева материала подложки в местах расположения вторых фаз с пониженной теплопроводностью. Газопроницаемость анодов после обработки в режимах с плотностью энергии пучка  $E_s > 2.5 \text{ Дж/см}^2$  снижается до значений  $(55 - 85) \cdot 10^{-6} \text{ см}^4/\text{г}\cdot\text{сек}$ . Очевидно, что трещины микронной ширины и микрократеры не будут закрыты газонепроницаемой пленкой электролита толщиной порядка 1 – 3 мкм.

«Фоновый» нагрев анодных подложек до температуры 600 – 700°C в процессе ЭПО позволяет несколько уменьшить трещинообразование на поверхности облученных образцов (рис. 3). Мы объясняем это снижением температурных градиентов, формируемых при импульсном нагреве. Уменьшение количества микротрещин косвенно подтверждается уменьшением газопроницаемости по сравнению с образцами, облученными при комнатной температуре (см. табл. 1).

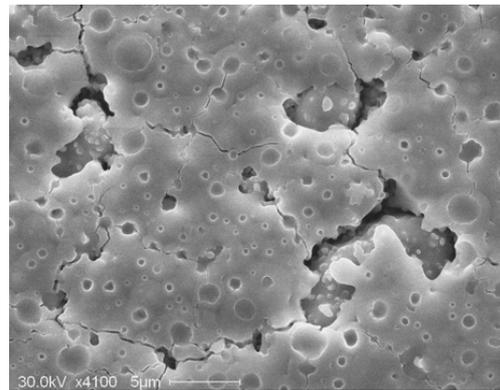
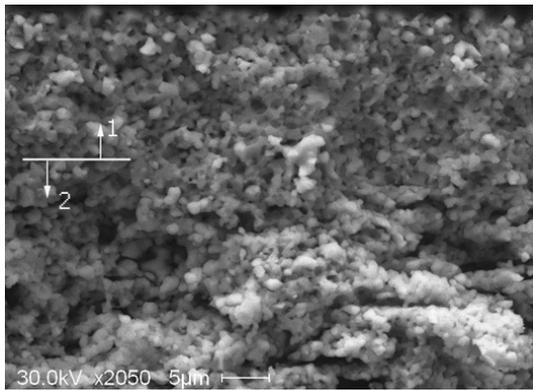


Рис. 3. Микроструктура пленки электролита  $\text{ZrO}_2:\text{Y}_2\text{O}_3$  после ЭПО: (а) без «фонового» нагрева; (б) с «фоновым» нагревом. Сканирующая электронная микроскопия.

На рис. 4а показана микроструктура поперечного сечения (излом) системы пористый анод-электролит. Видно, что пленка электролита имеет столбчатую структуру и переходный слой

между подложкой и покрытием отсутствует. Для сравнения на рис. 4б показана аналогичная структура, полученная на подложке с YSZ подслоем, подвергнутой ЭПО.

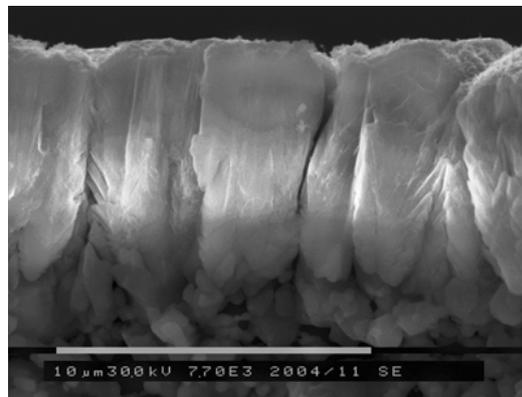
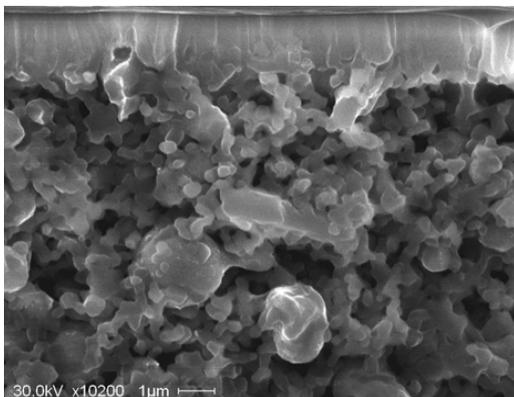


Рис. 4. Микроструктура пленок  $\text{ZrO}_2:\text{Y}_2\text{O}_3$  электролита, полученных на: а – немодифицированной пористой подложке; б – подложке с подслоем, обработанным электронным пучком (образец №13). Сканирующая электронная микроскопия.

Из приведенного изображения видно, что формируется достаточно однородная плотная пленка электролита, отсутствуют четкие границы и между мелкими зернами, и между крупными элементами структуры. Обработка электронным пучком тонкого  $ZrO_2:Y_2O_3$  подслоя на первом этапе формирования пленки электролита (рис. 5), приводит к переплавлению системы подложка–пленка, в результате чего на поверхности анодной подложки образуется плотный слой сплава Ni с  $ZrO_2:Y_2O_3$  толщиной 1 – 1.5 мкм, имеющий гладкую поверхность, при этом столбчатая структура оказывается полностью подавлена.

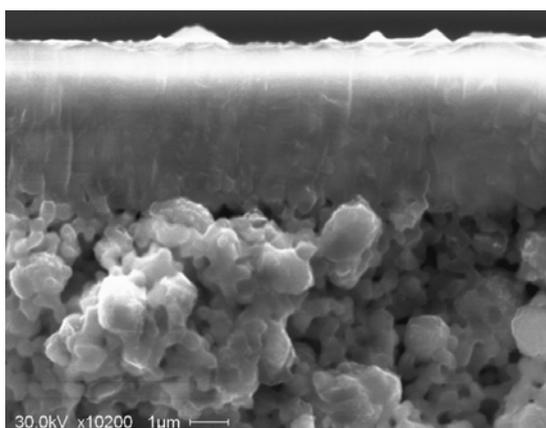


Рис. 5. Микроструктура поперечного излома анодной подложки с  $ZrO_2:Y_2O_3$  подслоем после ЭПО (образец № 7). Сканирующая электронная микроскопия.

На поверхности таких образцов была обнаружена сеть микротрещин шириной не более 1 мкм, которые, однако, не распрост-

раняются на всю глубину  $ZrO_2:Y_2O_3$  подслоя, обработанного электронным пучком, а носят поверхностный характер. Предварительный («фоновый») нагрев подложки с подслоем до 600 – 700°C перед ЭПО, как и в предыдущем случае, позволил существенно уменьшить трещинообразование на поверхности. Благодаря такой обработке, последующий рост пленки электролита осуществляется не с вершин гранул пористой подложки, а с практически гладкой поверхности, что обуславливает формирование плотной структуры. Измерения газопроницаемости показали, что такой режим обеспечил формирование наиболее газоплотных ( $K \sim 1.23 \cdot 10^{-6}$  см<sup>4</sup>/г·сек)  $ZrO_2:Y_2O_3$  покрытий (образец №13) при толщине не более 3 мкм.

Результаты измерения электрических характеристик экспериментальной ячейки, изготовленной на базе образца № 13, представлены и на рис. 6. Напряжения разомкнутой цепи  $U_x$  топливных ячеек составляли 0.97 – 1.03 В при рабочей температуре не более 800°C. ВАХ всех экспериментальных ячеек ТОТЭ в пределах измерений были близки к линейным. Электрические характеристики оказались стабильны в течение всего времени измерения. Следует отметить, что для всех образцов наблюдался стремительный рост снимаемой мощности при увеличении рабочей температуры. Максимальные плотности мощности ( $P_{max}$ ) 620 мВт/см<sup>2</sup> и 940 мВт/см<sup>2</sup> получены для образца № 13 при рабочей температуре 800°C и использовании в качестве окислителя воздуха и кислорода, соответственно. При рабочей температуре 650°C плотности мощности для данного образца составили 220 мВт/см<sup>2</sup> в атмосфере воздуха и 270 мВт/см<sup>2</sup> – на кислороде

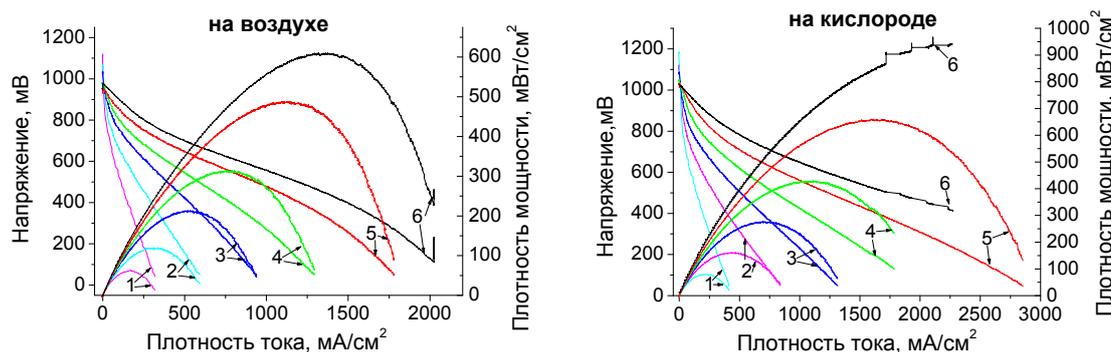


Рис. 6. Вольтамперные и мощностные характеристики экспериментальной ячейки топливного элемента на базе образца № 13, полученные на воздухе и кислороде (1 – 550°C; 2 – 600°C; 3 – 650°C; 4 – 700°C; 5 – 750°C; 6 – 800°C).

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Совокупность представленных результатов микроструктурных исследований пористых анодных подложек до и после их модификации и образцов с покрытием  $ZrO_2:Y_2O_3$  электролита,

а также измерения газопроницаемости этих образцов показали эффективность использования метода импульсной электронно-пучковой обработки для модификации пористых анодных подложек ТОТЭ с целью управ-

ления пористостью и размером пор их поверхностного слоя, а также для обработки тонких пленок  $ZrO_2:Y_2O_3$  с целью формирования плотной структуры электролита. На основании полученных результатов были определены оптимальные параметры такой ЭПО. Показано, что максимально газоплотные пленки электролита  $ZrO_2:Y_2O_3$  получаются при ЭПО системы «пористая анодная подложка –  $ZrO_2:Y_2O_3$  подслоя», при этом толщина  $ZrO_2:Y_2O_3$  подслоя должна составлять  $\sim 1$  мкм, плотность энергии пучка  $\sim 0.8 - 2.5$  Дж/см<sup>2</sup>, число импульсов – 1 – 3. Установлено, что предварительный нагрев анодных подложек перед ЭПО до температуры 600 – 700°C при прочих одинаковых условиях

позволяет уменьшить трещинообразование на поверхности облученных образцов.

Эффективность предложенного метода подтверждена исследованиями вольтамперных и мощностных характеристик. Полученные нами значения плотности мощности находятся на уровне лучших мировых результатов.

*Авторы благодарят К.В. Карлика за облучение образцов и В.П. Ротштейна за обсуждение результатов.*

*Работа выполнена при финансовой поддержке Федерального агентства по науке и инновациям (Государственный контракт № 02.513.11.3455).*

#### ЛИТЕРАТУРА:

1. Electrical and microstructural investigations of cermet anode/YSZ thin film systems / D. Kek [et al.] // Journal of the European Ceramic Society. – 2001. – Vol. 21. – P. 1861–1865.
2. Colossal ionic conductivity at interfaces of epitaxial  $ZrO_2:Y_2O_3/SrTiO_3$  heterostructures / J. Garcia-Barriocanal [et al.] // Science. – 2008. – Vol. 321. – P. 676–680.
3. Influence of pre- and post-heat treatment of anode substrates on the properties of DC-sputtered YSZ electrolyte films / E. Wanzenberg [et al.] // Solid state ionics. – 2003. – Vol. 159. – P. 1–8.
4. Surface modification of a fuel cell material by ion implantation / A. G. J. Vervoort [et. al.] // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research. – 2002. – Vol. 190. – P. 813–816.
5. DC Sputtering of yttria-stabilised zirconia films for solid oxide fuel cell applications / B. Hobein [et. al.] // Journal of the European Ceramic Society. – 2001. – Vol. 21. – P. 1843–1846.
6. Поверхностная модификация титанового сплава низкоэнергетическим сильноточным электронным пучком при повышенных начальных температурах / В. П. Ротштейн [и др.] // Физика и химия обработки материалов. – 2006. – №1. – С. 62–72.
7. Microstructure of the near-surface layers of austenitic stainless steels irradiated with a low-energy, high-current electron beam / V. P. Rotshtein [et. al.] // Surface and Coatings Technology. – 2004. – P. 382–386.
8. Production and application of low-energy, high-current electron beams / G. E. Ozur [et. al.] // Laser and Particle Beams. – 2003. – Vol. 21. – P. 157–174.
9. Импульсная электронно-пучковая модификация поверхности пористых анодов твердооксидных топливных элементов / А. А. Соловьев, Н. С. Сочугов, А. В. Шипилова, В. П. Ротштейн, Н. Ф. Ковшаров // Альтернативная энергетика и экология. – 2009. – № 9 (77). – С. 27–32.

## ПРИМЕНЕНИЕ ДИФРАКЦИОННЫХ МЕТОДОВ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОСТАВА И СТРУКТУРНЫХ ПАРАМЕТРОВ СОЕДИНЕНИЙ СЕМЕЙСТВА ЛАНГАСИТА

Е.А. Тюнина, научный сотрудник, И.А. Каурова, аспирант, Г.М. Кузьмичева, профессор, \*В.Б. Рыбаков, старший научный сотрудник, \*\*А. Куссон, сотрудник лаборатории, \*\*\*О. Захарко, сотрудник лаборатории кафедры Физики и химии твердого тела, МИТХТ им. М.В. Ломоносова, \*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, \*\*Laboratoire Leon Brillouin, Gif-sur-Yvette Cedex, France \*\*\*Laboratory for Neutron Scattering, ETZ Zurich & Paul Scherrer Institute, Switzerland  
e-mail: tyunina\_elen@mail.ru

Выполнен анализ известных структурных данных кристаллов семейства лангасита, свидетельствующий о разных параметрах ячейки для фаз с одинаковыми составами шихты. Показано, что параметры ячейки зависят от условий дифракционного эксперимента и от состава полученных кристаллов. Приведены оптимальные режимы рентгеновской съемки, позволяющие определять корректные значения параметров ячейки с минимальными стандартными отклонениями измельченных в порошок образцов. Сопоставлены результаты определения состава кристаллов с использованием рентгеновского и нейтронного монокристалльного, а также рентгеновского и синхротронного порошкового экспериментов. Выявлены границы применимости каждого из дифракционных методов для определения составов катионных и анионных позиций. Обсуждены структурные и ростовые причины образования разной дефектности кристаллов лангасита, ланганита и лангата.

This paper reports results producing anode-supported YSZ electrolyte thin films by magnetron sputtering method for solid oxide fuel cell applications. Pulsed electron-beam treatment was used for preprocessing porous anode substrates for the purpose reducing their surface porosity. Microstructures of the anode substrates before and after electron-beam modification as well as samples with YSZ electrolyte films have been investigated. Current – voltage and powered characteristics of experimental fuel cell was measured.

**Ключевые слова:** семейство лангасита, кристаллическая структура, состав, структурные параметры, дифракционные методы, точечные дефекты

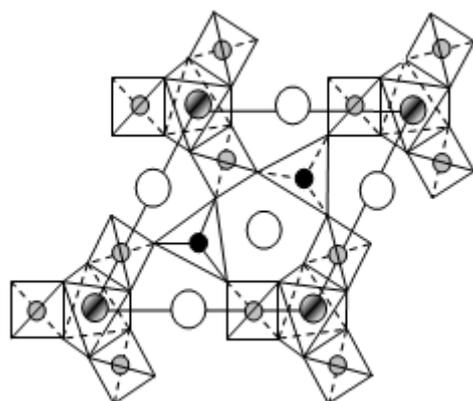
**Key words:** langasite family, crystal structure, composition, structural parameters, diffraction methods, point defects.

### ВВЕДЕНИЕ

Получение материалов с заданными свойствами – одна из важнейших задач современной химической науки, для решения которой необходимо установить количественные связи между составом и/или структурными характеристиками (параметры элементарной ячейки, межатомные расстояния и пр.) соединений и их свойствами. Это в полной мере относится к соединениям семейства лангасита – перспективным материалам пьезо-, опто- и акустоэлектроники.

В структуре лангасита ( $LGS$ ,  $La_3Ga_5SiO_{14}$ ,  $La_3Ga_4(GaSi)O_{14}$ ,  $La_3Ga(1)Ga_3(2)(GaSi)(3)O_{14}$ ), ланга-

тата ( $LGT$ ,  $La_3Ga_{5.5}Ta_{0.5}O_{14}$ ,  $La_3(Ga_{0.5}Ta_{0.5})Ga_5O_{14}$ ,  $La_3(Ga_{0.5}Ta_{0.5})(1)Ga_3(2)Ga(3)O_{14}$ ) и ланганита ( $LGN$ ,  $La_3Ga_{5.5}Nb_{0.5}O_{14}$ ,  $La_3(Ga_{0.5}Nb_{0.5})Ga_5O_{14}$ ,  $La_3(Ga_{0.5}Nb_{0.5})(1)Ga_3(2)Ga(3)O_{14}$ ) пр. гр.  $P321$  ( $z=1$ ) – три позиции для атомов галлия ( $Ga(1)$  – октаэдрическая,  $Ga(2)$  – тетраэдрическая и  $Ga(3)$  – тригонально-пирамидальная) и одна, додекаэдрическая, для атомов La. В структуре  $LGS$  [1] атомы Ga и Si совместно занимают тригонально-пирамидальные позиции  $Ga(3)$ , а в структурах  $LGT$  [2] и  $LGN$  [3] в октаэдрических позициях  $Ga(1)$  галлий и тантал (ниобий) находятся вместе (рис. 1).



- La - додекаэдр
- Ga(1) – октаэдр:  
для  $LGT$  ( $GaTa$ )(1)  
для  $LGN$  ( $GaNb$ )(1)
- Ga(2) - тетраэдр
- Ga(3) - тригональная пирамида:  
для  $LGS$  ( $GaSi$ )(3)

Рис. 1. Сочетание координационных полиэдров в структурах семейства лангасита (проекция XZ).

Наиболее простым структурным параметром, позволяющим судить о составе кристаллов, является параметр элементарной ячейки. Однако параметры элементарной ячейки, определенные разными авторами для кристаллов лангасита [1, 4–18], лангатата [1, 2, 7–10, 19–22] и ланганита [1, 3, 7–9, 20, 21, 23–25] с одним и тем же составом расплава, резко отличаются и своими значениями, и стандартными отклонениями (рис. 2). Это может быть связано либо с условиями эксперимента, включающими

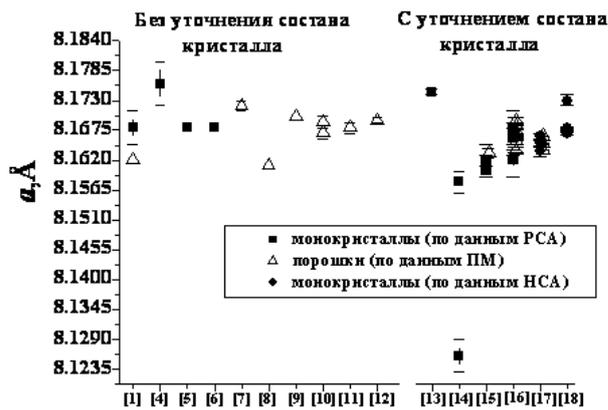
- вид образца (монокристалл, поликристаллические объекты – поликристалл или измельченный в порошок монокристалл);
- способ приготовления образца (для поликристаллических объектов: размер кюветы, размер частиц и др.; для монокристалла: форма и размер образца и др.);
- режим съемки (с внутренним или без внутреннего стандарта, вид монохроматизации, щели, непрерывная или пошаговая съемка и их параметры для поликристаллических объектов, интервал углов и др.);
- программы, применяемые для обработки (расчета) экспериментальных данных либо с вариацией состава полученных кристаллов, которые в общем случае отличаются от состава расплава.

Параметром, характеризующим состав соединений с учетом состава каждой кристаллографической позиции в структуре, является заселенность позиций, занимаемых теми или иными атомами, от которой зависит интенсивность дифракционных отражений. Однако на интенсивность отражений измельченных в порошок образцов могут также оказывать влияние и некоторые из перечисленных выше условий эксперимента. Это будет приводить к их искажениям, а отсюда, и к неправильно определенным составам образцов. В работах [2, 13–19, 21–23, 26] представлены результаты рентгеноструктурного и нейтронструктурного изучения кристаллов *LGS*, *LGT* и *LGN*, которые свидетельствуют о том, что все они дефектны и их составы могут быть описаны в общем виде как  $(La_{3-x}\square_x)(Ga_{1-y}\square_y)(1)(Ga_{3-z}\square_z)(2)(Ga_{2-u}Si_u)(3)(O_{14-v}\square_v)$  ( $\square$  – вакансия,  $u=1$ ,  $u>1$ ,  $u<1$ ) (в работе [27] найдено присутствие Si в позиции тетраэдра Ga(2)),  $(La_{3-x}\square_x)(Ga_{1-y}Ta_y)(1)(Ga_{3-z}\square_z)(2)(Ga_{2-u}\square_u)(3)O_{14-v}\square_v$  ( $y=1$ ,  $y>1$ ,  $y<1$ ) и  $La_3(Ga_{1-x}Nb_x)(1)Ga_3(2)Ga_2(3)O_{14}$  ( $x=1$ ,  $x>1$ ). Естественно, что найденные точечные дефекты и их концентрация существенным образом оказывают влияние на параметры элементарной ячейки кристаллов (рис. 2).

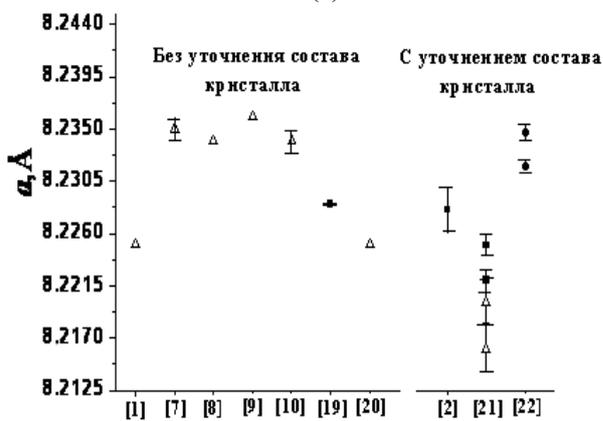
Выполненный нами анализ известных литературных данных свидетельствует об отсутствии работ, в которых было бы показано, как определенные авторами параметры элементарной ячейки и составы кристаллов семейства лангасита связаны с условиями дифракционного эксперимента (сюда мы включаем вид образца и

его подготовку к съемке, режимы съемки, обработку экспериментальных данных). Нам представляется крайне важным учитывать указанные условия при сопоставлении и анализе экспериментальных данных, полученных разными авторами, и при установлении фундаментальных связей состав–структурные параметры–свойства. Исходя из вышесказанного, возникает необходимость определения оптимальных условий проведения дифракционного эксперимента для корректного определения параметров элементарной ячейки и состава каждой позиции структуры (с минимальными значениями стандартных отклонений) соединений семейства лангасита.

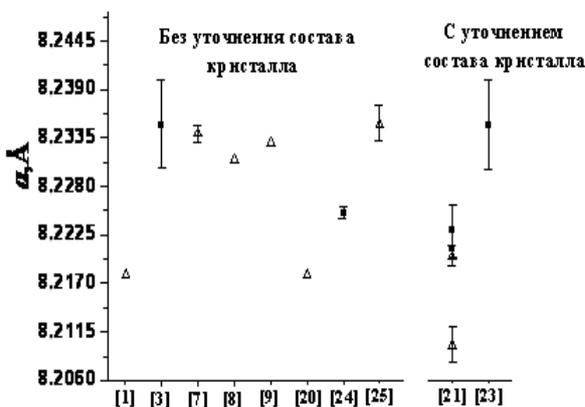
На первый взгляд, такая постановка работы представляется тривиальной, так как, во-первых, широко известны условия проведения, например, рентгеновского порошкового эксперимента для точного определения параметров элементарной ячейки соединений (применение внутреннего стандарта, вращение образца, область больших углов или экстраполяция к большому углу, выбор отражений, чувствительных к тому или иному параметру, использование  $K_{\alpha 1}$  и  $K_{\alpha 2}$  – отражений, оптимальный размер частиц и т. д.) (см. напр. [28, 29]). Однако при получении коммерческих кристаллов большого размера, к которым относятся кристаллы семейства лангасита, необходимы экспресс-съемки, которые предполагают конкретные характеристики условий эксперимента (например, определенный интервал углов для точных значений параметров ячейки с малыми стандартными отклонениями, а не указанная в литературе рекомендуемая область углов  $2\theta$  120 – 160°С, в которой для соединений семейства лангасита, полученных методом Чохральского, наблюдается плохое качество дифракционной картины; минимальные размеры частиц образцов, позволяющие определять корректные значения параметров ячейки и составов кристаллов, а не предлагаемый общий интервал размеров частиц ~0.001 – 0.0001 мм, которые или нельзя получить без использования специальных приспособлений для измельчения образцов, или, будучи получен, он может привести к расширению дифракционных отражений). Методы прецизионного определения абсолютных или относительных значений параметров элементарной ячейки монокристаллических объектов известны: метод псевдокоселевских проекций, метод широко расходящегося пучка, метод Бонда и др. В частности, известен метод измерения по углу между двумя рентгеновскими дифракционными максимумами, соответствующими двум компланарным рефлексам, который позволил определить параметр ячейки *LGT* с точностью  $10^{-5}$  Å [30], но указанные методы нельзя отнести к широко распространенным и доступным экспресс-методам.



(a)



б



в

Рис. 2. Параметры элементарной ячейки ( $a$ , Å) для *LGS* (а), *LGT* (б) и *LGN* (в), определенные по данным рентгеноструктурного (РСА) и нейтронструктурного (НСА) анализа монокристаллов и по данным полнопрофильного рентгенографического анализа измельченных в порошок образцов (полнопрофильный метод).

Во-вторых, никем не отрицается правильность определения состава монокристаллов рентгеноструктурным анализом, а тем более нейтронструктурным для дефектных оксидов. Однако свойства кристаллов в большинстве случаев измеряются на образцах сравнительно большого размера, поэтому целесообразным

представляется применение нейтронографии (для кристаллов больших размеров или поликристаллических образцов) и рентгенографии (поликристаллических образцов) для определения состава и изучения структурных параметров объемных объектов. Наиболее доступным является последний метод – рентгенографический полнопрофильный анализ измельченных в порошок кристаллов, поэтому необходимо установить границы его применимости для определения составов каждой позиции структуры лангасита.

Все выше сказанное и явилось мотивацией настоящей работы.

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Монокристаллы лангасита, лангатата и ланганита номинальных составов  $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ ,  $\text{La}_3\text{Ga}_{5.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_{14}$  и  $\text{La}_3\text{Ga}_{5.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_{14}$  выращены методом Чохральского на ростовых установках «Кристалл-3М» в атмосфере роста 99% $\text{Ar}$  + 1%  $\text{O}_2$  в направлении  $\langle 0001 \rangle$  ( $Z$  – кристаллы), а кристаллы *LGS* также в направлении  $\langle 01 \bar{1} 1 \rangle$  ( $Y54^\circ$  – кристаллы); скорость роста кристаллов: 1÷2 мм/час (*LGS* и *LGT*), 1÷3 мм/ч (*LGN*); скорость вращения: 1÷15 об/мин (*LGS*), 1÷6 об/мин (*LGT*) и 1÷10 об/мин (*LGN*). Выращенные кристаллы обладали следующими размерами ( $d$  – диаметр,  $l$  – длина цилиндрической части):  $d = 86$  мм,  $l = 100$  мм (*LGS*),  $d = 70$  мм,  $l = 80$  мм (*LGT*),  $d = 35$  мм,  $l = 100$  мм (*LGN*).

Микрочасти для монокристаллического рентгеновского эксперимента брали из объемных образцов, которые впоследствии измельчались и служили основой для проведения полнопрофильного эксперимента. Все образцы (*LGS*-I - *LGS*-IV, *LGT*-I - *LGT*-IV) взяты из разных кристаллов *LGS* и *LGT*, но из одной и той же части булы.

Распределение частиц по размерам проводили методом динамического рассеяния света на приборе Fritsch Analysette-22 в диапазоне 0.01 мкм – 400 мкм. Небольшое количество порошка диспергировали в воде ультразвуком малой интенсивности в течение 30 сек, затем суспензию помещали в измерительную ячейку. Распределение частиц по размеру рассчитывали при помощи специальной программы из частотного распределения доплеровского смещения лазерного луча, вызванного броуновским движением частиц с точностью 0.01 мкм.

Рентгеновскую съёмку измельченных образцов проводили при комнатной температуре на различных установках с различными режимами (съёмку образца IV выполняли с использованием синхротронного излучения – СИ в Сибирском Центре на станции «Аномальное Рассеяние», смонтированной на канале №2 накопителя электронов ВЭПП-3. (табл. 1, 2)).

Первичную обработку дифракционных порошковых данных проводили по программам PROFILE FITTING V 4.0 [31] для *LGS*, *LGT* и *LGN* и FullProf – 2007 [32, 33] для *LGS*.

Качественный фазовый анализ образцов выполняли с использованием автоматизированной базы данных ICDD PDF–2. Присутствие примесных фаз для *LGN* не обнаружено в пределах чувствительности рентгенофазового анализа (~2 вес.%), а для одного из образцов *LGT* обнаружен  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  (рис. 3, а). Дифрактометрическое (рентгеновское и синхротронное излучение) измельченных образцов *LGS* для

некоторых из них выявило ряд специфических особенностей: расширение, асимметрия или расщепление некоторых отражений при малых углах ( $2\theta$  12–36°), вызванное образованием двух изоструктурных фаз (рис. 3, б), плохое качество дифракционной картины при больших углах ( $2\theta$  96°), перераспределение интенсивностей отражений (в частности, отражений 11.1 и 02.1) (рис.3, в, г), присутствие примесных фаз ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ,  $\text{LaGaO}_3$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{La}_2\text{SiO}_5$ ), которые могут находиться между блоками в исследованных блочных монокристаллах, более выраженное при использовании СИ (рис. 3, д, е).

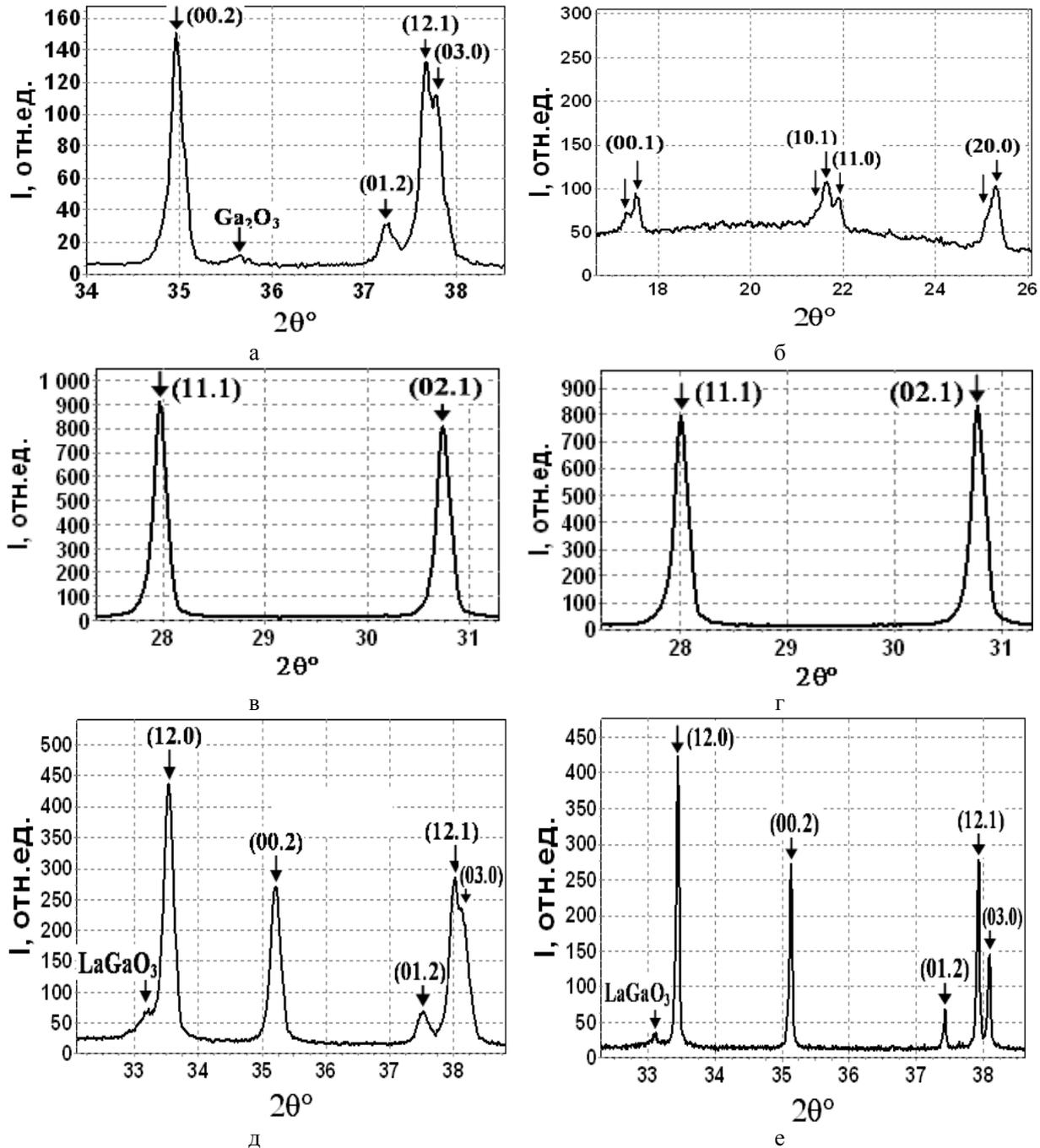


Рис. 3. Фрагменты дифрактограмм измельченных в порошок монокристаллов *LGT* (а) и *LGS* (б, в, г, д, е) с использованием рентгеновского и синхротронного излучений (е).

Таблица 1. Условия съемки и параметры элементарной ячейки кристаллов LGS.

Условия эксперимента	Образцы			
	LGS-I	LGS-II	LGS-III	LGS-IV
Измельченные в порошок монокристаллы				
ДРОН-3М (съемка на отражение) CuK $\alpha$ , вращение образца, графитовый плоский монокроматор; пошаговый режим: шаг 0.02°, программа POWDER с внутренним стандартом:  без стандарта:  внешний стандарт:  программа Dicvol04 без стандарта:	2 $\theta$ 10-115°  $\tau$ = 15 с  8.1662(3) 5.0972(3)	2 $\theta$ 10-115°  $\tau$ = 10 с  8.1632(8) 5.0950(8)	2 $\theta$ 10-100°  $\tau$ = 15 с  8.1671(4) 5.0970(4)  8.1673(2) 5.0974(2)	2 $\theta$ 10-115°  $\tau$ = 15 с  8.1650(4) 5.0960(4)
HZG-4 (съемка на отражение) CuK $\alpha$ , вращение образца, Ni – фильтр, пошаговый режим: шаг 0.02°, $\tau$ = 15 с программа POWDER без стандарта				2 $\theta$ 10-115°  8.1651(5) 5.0958(5)
HRD-6000, фирма «Shimadzu» (съемка на отражение) CuK $\alpha$ , без вращения образца, графитовый изогнутый монокроматор, непрерывный режим: шаг 0.02°, программа POWDER без стандарта		2 $\theta$ -10-100°  8.1633(8) 5.0966(8)		
X'Pert PRO MPD (съемка на отражение) CuK $\alpha$ , вращение образца; Si-плоский монокроматор, непрерывный режим: шаг 0.017°, программа POWDER без стандарта	2 $\theta$ -10-130°  8.1655(4) 5.0967(3)			
STOE STADI P (съемка на просвет) CuK $\alpha$ , вращение образца Ge - изогнутый монокроматор, пошаговый режим: шаг 0.01°, $\tau$ = 10 с; без стандарта: программа POWDER  программа Dicvol04			2 $\theta$ - 0-130°  8.1675(4) 5.0971(4)  8.1675(2) 5.0972(2)	
СИ: $\lambda=1.5383 \text{ \AA}$ , Si – кристалл-монокроматор, пошаговый режим: шаг 0.01°, $\tau$ = 10 с; программа Dicvol04 без стандарта				2 $\theta$ -10-100°  8.1650(1) 5.0959(1)
Микрочасти (~0.2 × 0.2 × 0.2 мм)				
CAD-4: CuK $\alpha$ , графитовый монокроматор, $\omega$ -сканирование, $\theta$ – 25-27°			8.1654(12) 5.0949(9)	
CAD-4: MoK $\alpha$ , графитовый монокроматор, $\omega$ -сканирование, $\theta$ – 25-27°			8.169(2) 5.0975(8)	

Таблица 2. Условия съемки и параметры элементарной ячейки кристаллов *LGT* и *LGN*.

Условия эксперимента	Образцы		
	<i>LGT</i> -I	<i>LGT</i> -II	<i>LGN</i> -I
HZG-4 (съемка на отражение) CuK $\alpha$ , вращение образца, Ni – фильтр, пошаговый режим: шаг 0.02°, $\tau = 15$ с без стандарта: программа POWDER с внутренним стандартом:  без стандарта:  программа Dicsvol04	2 $\theta$ 10-115°	2 $\theta$ 10-115°	2 $\theta$ 10-115°
	8.2303(4) 5.1256(4)	8.2358(5) 5.1272(4)	
	8.2297(6) 5.1252(6)	8.2364(4) 5.1276(3)	8.2273(3) 5.1256(3)
	8.2294(3) 5.1252(3)	8.2358(2) 5.1275(2)	8.2268(2) 5.1255(2)
	Микрочасти (~0.2 × 0.2 × 0.2 мм)		
	CAD-4: MoK $\alpha$ , графитовый монохроматор, $\omega$ -сканирование, $\theta - 27-30^\circ$	8.232(4) 5.126(1)	8.235(3) 5.129(2)

Уточнение состава и структуры поликристаллических объектов полнопрофильным методом по программам DBWS – 9411 [35] (за исключением образца *LGS*-III, который был снят на дифрактометре STOE STADI P) проводили одинаково для всех образцов. После уточнения коэффициента приведения к абсолютной шкале, фона, нуля счетчика, смещения образца, следовал этап уточнения профильных и структурных параметров. Структурные параметры уточняли в несколько этапов: сначала только координаты атомов, затем тепловые параметры в изотропном и анизотропном приближениях при фиксированных позиционных, далее заселенности каждой позиции при постоянных позиционных и тепловых параметрах, затем заселенность отдельной позиции совместно с его тепловым параметром при неизменных всех остальных позициях. При каждом варианте уточнения проводили анализ полученных результатов и коррекцию этапов уточнения.

Рентгеновскую съемку монокристаллов размером ~0.2×0.2×0.2 мм<sup>3</sup> (микрочасти) выполняли на четырехкружном дифрактометре CAD-4 [36] при комнатной температуре (табл. 1, 2). Первичную обработку дифракционных данных проводили по комплексу программ WinGX [37]. При расчете кристаллических структур вводили эмпирическую поправку на поглощение по модели Захариазена [38]. Фриделевы пары рефлексов не усредняли.

Нейтроннографическое изучение монокристаллов *LGS* и *LGT* выполняли при комнатной температуре соответственно на дифрактометре TriCS ( $\omega$ -сканирование) (Швейцария) и на четырехкружном монокристалльном дифракто-

метре расположенного на канале 5C2 горячего источника Orphee (LLB CEA-SACLAY, Франция) (табл. 3, 4). При расчете кристаллических структур вводили эмпирическую поправку на поглощение по модели Захариазена [38].

Кристаллическую структуру соединений уточняли полноматричным МНК в анизотропном приближении для всех атомов с использованием комплекса программ SHELXL97 [39] при учете атомных кривых рассеяния для нейтральных атомов (табл. 3, 4). Структуру кристалла *LGS*-IV уточняли как по модели Захариазена (программа SHELXL97), так и по модели модель Беккера-Коппенса (программа JANA2000 [40]), причем лучший результат дает модель учета экстинкции по Беккеру-Коппенсу, которая учитывает размеры блоков мозаики кристаллов [17].

Критериями правильности уточнения структур и определения состава служили *R*-факторы, корректные значения тепловых параметров и межатомных расстояний и результаты расчета локального баланса валентностей по методу валентных связей (МВС):  $S_{ij} = \exp[(R_{ij} - d_{ij})/0.37]$  (1) [41] ( $R_{ij}$  – межатомное расстояние, при котором связь оценивается в одну единицу валентного усилия [42],  $d_{ij}$  – экспериментальные значения межатомных расстояний),  $S_{ij} = (d_{ij}/R_0)^{-N}$  (2) [43] ( $d_{ij}$  – экспериментальные значения межатомных расстояний,  $R_0$  – межатомное расстояние, при котором связь оценивается в одну единицу валентного усилия,  $N$  – табличная величина [43]), и  $k_i = v_c / \left[ \sum_i 1/r_i^n \right]$  [44] ( $k_i$  – константа полиэдра,  $v_c$  – формальный заряд ка-

Таблица 3. Результаты расчета составов кристаллов LGS.

Дифрактометр и программа расчета	Образцы							
	LGS - III				LGS - IV			
Измельченные в порошок монокристаллы ( $\text{CuK}\alpha$ , $\lambda = 1.5424 \text{ \AA}$ ) ДРОН-3М								
DBWS	$\text{La}_3\text{GaGa}_3(\text{Ga}_{1.01}\text{Si}_{0.99(1)})\text{O}_{14}$ $R_p = 10.41 \%, R_{wp} = 14.78 \%$				$\text{La}_3\text{Ga}(\text{Ga}_{2.98(1)}\square_{0.02})(\text{Ga}_{0.98(1)}\text{Si}_{1.02})(\text{O}_{13.98}\square_{0.02})$ $R_p = 8.19 \%, R_{wp} = 10.42 \%$			
Величина D	2.6(1) %				3.0(1) %			
ФЗ К рассчитанный: по формуле (1) по формуле (2) по полнопрофильному методу	La	Ga(1)	Ga(2)	Ga(3)	La	Ga(1)	Ga(2)	Ga(3)
	2.79(2)	2.91(1)	2.81(2)	3.42(4)	3.00(2)	2.91(2)	2.65(2)	3.45(9)
	2.69(1)	2.51(1)	2.59(2)	3.38(4)	2.92(3)	2.51(1)	2.41(3)	3.42(10)
	+ 3.00	+ 3.00	+ 3.00	+3.50(1)	+ 3.00	+ 3.00	+ 2.98(1)	+3.51(1)
Измельченные в порошок монокристаллы ( $\text{CuK}\alpha$ , $\lambda = 1.5424 \text{ \AA}$ ) HZG-4								
DBWS					$\text{La}_3\text{Ga}(\text{Ga}_{2.97(1)}\square_{0.03})(\text{Ga}_{0.96(2)}\text{Si}_{1.04})(\text{O}_{13.98}\square_{0.02})$ $R_p = 3.49 \%, R_{wp} = 4.84 \%$			
Величина D					3.0(2) %			
ФЗ К рассчитанный: по формуле (1) по формуле (2) по полнопрофильному методу	La	Ga(1)	Ga(2)	Ga(3)	La	Ga(1)	Ga(2)	Ga(3)
	2.94(6)	3.01(7)	2.68(5)	3.43(19)	2.94(6)	3.01(7)	2.68(5)	3.43(19)
	2.86(6)	2.61(7)	2.44(6)	3.40(20)	2.86(6)	2.61(7)	2.44(6)	3.40(20)
	+ 3.00	+ 3.00	+ 2.97(1)	+3.52(1)	+ 3.00	+ 3.00	+ 2.97(1)	+3.52(1)
Измельченные в порошок монокристаллы ( $\text{CuK}\alpha$ , $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ ) STOE STADI P								
SHELXL – 97	$\text{La}_3\text{GaGa}_3(\text{Ga}_{1.04}\text{Si}_{0.96(1)})(\text{O}_{13.98}\square_{0.02})$ $R = 6.52 \%$							
Величина D	3.4(0) %							
ФЗ К рассчитанный: по формуле (1) по формуле (2) по полнопрофильному методу	La	Ga(1)	Ga(2)	Ga(3)				
	2.92(1)	2.75(0)	2.82(0)	4.38(2)				
	2.83(1)	2.36(0)	2.60(0)	4.52(3)				
	+ 3.00	+ 3.00	+ 3.00	+3.48(0)				
Измельченные в порошок монокристаллы (СИ, $\lambda = 1.5383 \text{ \AA}$ )								
DBWS					$\text{La}_3\text{Ga}(\text{Ga}_{2.97(1)}\square_{0.03})(\text{Ga}_{0.94(2)}\text{Si}_{1.06})(\text{O}_{13.99}\square_{0.01})$ $R_p = 10.04 \%, R_{wp} = 14.07 \%$			
Величина D					3.1(2) %			
ФЗ К рассчитанный: по формуле (1) по формуле (2) по полнопрофильному методу	La	Ga(1)	Ga(2)	Ga(3)	La	Ga(1)	Ga(2)	Ga(3)
	2.95(4)	2.90(1)	2.71(3)	3.37(9)	2.95(4)	2.90(1)	2.71(3)	3.37(9)
	2.86(3)	2.50(0)	2.46(2)	3.34(10)	2.86(3)	2.50(0)	2.46(2)	3.34(10)
	+ 3.00	+ 3.00	+ 2.97(1)	+3.53(1)	+ 3.00	+ 3.00	+ 2.97(1)	+3.53(1)
Микропробы ( $\sim 0.2 \times 0.2 \times 0.2 \text{ мм}$ ) ( $\text{MoK}\alpha$ , $\lambda = 0.7107 \text{ \AA}$ ) Дифрактометр CAD-4								
SHELXL-97	$\text{La}_3\text{GaGa}_3(\text{Ga}_{1.04}\text{Si}_{0.96(1)})(\text{O}_{13.98}\square_{0.02})$ (правая форма) $R = 7.09 \%$				$\text{La}_3\text{GaGa}_3(\text{Ga}_{1.22}\text{Si}_{0.78(3)})(\text{O}_{13.89(4)}\square_{0.11})$ (левая форма) $R = 6.6 \%$			
Величина D	2.2(1) %				1.9(0) %			
ФЗ К рассчитанный: по формуле (1) по формуле (2) по рентгеноструктурному анализу	La	Ga(1)	Ga(2)	Ga(3)	La	Ga(1)	Ga(2)	Ga(3)
	2.91(4)	2.92(4)	2.84(4)	3.43(5)	2.94(5)	2.95(5)	2.82(4)	3.56(8)
	2.83(4)	2.53(5)	2.62(3)	3.39(5)	2.86(4)	2.55(5)	2.60(5)	3.52(9)
	+ 3.00	+ 3.00	+ 3.00	+3.48(0)	+ 3.00	+ 3.00	+ 3.00	+3.39(1)
Объемный образец ( $\sim 4.5 \times 4.7 \times 5 \text{ мм}$ ) (излучение нейтронов, $\lambda = 1.18 \text{ \AA}$ ) Дифрактометр TricS (Швейцария)								
SHELXL-97					$(\text{La}_{2.97(4)}\square_{0.03})\text{Ga}(\text{Ga}_{2.94(9)}\square_{0.06})(\text{Ga}_{0.7(1)}\text{Si}_{1.3(1)})$ $(\text{O}_{13.9(1)}\square_{0.1}) R = 11.92\%$			
Величина D					2.4(0) %			
ФЗ К рассчитанный: по формуле (1) по формуле (2) по нейтроноструктурному анализу	La	Ga(1)	Ga(2)	Ga(3)	La	Ga(1)	Ga(2)	Ga(3)
	2.74(5)	3.00(4)	2.57(5)	3.36(7)	2.74(5)	3.00(4)	2.57(5)	3.36(7)
	2.65(5)	2.60(4)	2.29(5)	3.36(8)	2.65(5)	2.60(4)	2.29(5)	3.36(8)
	+2.97(4)	+ 3.00	+ 2.94(9)	+3.65(5)	+2.97(4)	+ 3.00	+ 2.94(9)	+3.65(5)

Продолжение табл. 3.

Количественный рентгеноспектральный микроанализ (QUANTA)	
Общий состав/предложенное распределение катионов по позициям	$\text{La}_{3.01(5)}\text{Ga}_{5.20(3)}\text{Si}_{0.80(3)}(\text{O}_{13.4(1)}\square_{0.6}) / \text{La}_{3.01(5)}\text{Ga}_4(\text{Ga}_{1.20}\text{Si}_{0.80(3)})(\text{O}_{13.4(1)}\square_{0.6})$

Таблица 4. Уточненный состав кристаллов LGT.

Дифрактометр и программа расчета	Образцы LGT							
	LGT - III				LGT - IV			
Измельченные в порошок монокристаллы ( $\text{CuK}\alpha$ , $\lambda = 1.5424 \text{ \AA}$ )								
ДРОН-3М:								
DBWS	$\text{La}_3(\text{Ga}_{0.508(2)}\text{Ta}_{0.492})\text{Ga}_5(\text{O}_{13.99}\square_{0.01})$ $R_p = 10.64 \%, R_{wp} = 13.52 \%$							
Величина D	4.3(1) %							
ФЗ К рассчитанный: по формуле (1) по формуле (2) по полнопрофильному методу	La	Ga(1)	Ga(2)	Ga(3)				
	2.86(3)	3.77(8)	2.85(4)	3.04(2)				
	2.77(3)	3.57(9)	2.62(4)	2.83(3)				
	+ 3.00	+3.98(1)	+ 3.00	+ 3.00				
HZG-4:								
DBWS	$(\text{La}_{2.945(2)}\square_{0.055})(\text{Ga}_{0.498(2)}\text{Ta}_{0.502})\text{Ga}_5(\text{O}_{13.92}\square_{0.08})$ $R_p=7.14\%, R_{w-p}=9.85\%$							
Величина D	4.9(2) %							
ФЗ К рассчитанный: по формуле (1) по формуле (2) по полнопрофильному методу	La	Ga(1)	Ga(2)	Ga(3)				
	2.53(4)	3.80(9)	2.86(4)	3.03(3)				
	2.42(4)	3.61(9)	2.63(4)	2.83(3)				
	+2.945(2)	+4.00(2)	+ 3.00	+ 3.00				
Микрочасти ( $0.2 \times 0.2 \times 0.2 \text{ мм}$ ) ( $\text{MoK}\alpha$ , $\lambda = 0.7107 \text{ \AA}$ )								
CAD-4								
SHELXL-97	$\text{La}_3(\text{Ga}_{0.533(1)}\text{Ta}_{0.467})\text{Ga}_5(\text{O}_{13.97(1)}\square_{0.03})$ (правая форма) $R = 4.33 \%$				$\text{La}_3(\text{Ga}_{0.461}\text{Ta}_{0.539(2)})\text{Ga}_5(\text{O}_{13.93(1)}\square_{0.07})$ (левая форма) $R = 5.71 \%$			
Величина D	4.2(1) %				4.5(1) %			
ФЗ К рассчитанный: по формуле (1) по формуле (2) по полнопрофильному методу	La	Ga(1)	Ga(2)	Ga(3)	La	Ga(1)	Ga(2)	Ga(3)
	2.85(4)	3.72(7)	2.82(5)	3.01(5)	2.88(5)	3.81(8)	2.77(5)	3.18(5)
	2.77(5)	3.51(7)	2.59(5)	2.80(6)	2.80(5)	3.63(8)	2.54(6)	3.00(6)
	+ 3.00	+3.93(2)	+ 3.00	+ 3.00	+ 3.00	+4.08(2)	+ 3.00	+ 3.00
Объемный образец ( $\sim 4 \times 4 \times 3 \text{ мм}$ ) (излучение нейтронов, $\lambda = 0.828 \text{ \AA}$ )								
Дифрактометр, расположенный на канале 5C2 горячего источника Orphee (Франция)								
SHELXL-97	$\text{La}_3(\text{Ga}_{0.531}\text{Ta}_{0.469(2)})\text{Ga}_5\text{O}_{13.969(8)}\square_{0.031}$ $R = 7.22\%$				$(\text{La}_{2.905(1)}\square_{0.095})(\text{Ga}_{0.486(1)}\text{Ta}_{0.514})\text{Ga}_5(\text{O}_{13.872(6)}\square_{0.128})$ $R = 5.65\%$			
Величина D	4.8(1) %				4.5(1) %			
ФЗ К рассчитанный: по формуле (1) по формуле (2) по полнопрофильному методу	La	Ga(1)	Ga(2)	Ga(3)	La	Ga(1)	Ga(2)	Ga(3)
	2.81(5)	3.73(7)	2.86(4)	3.07(5)	2.34(4)	3.82(6)	2.86(4)	3.04(5)
	2.73(5)	3.53(8)	2.63(5)	2.86(5)	2.22(5)	3.64(7)	2.63(4)	2.84(5)
	+ 3.00	+3.94(3)	+ 3.00	+ 3.00	+2.905(1)	+4.03(2)	+ 3.00	+ 3.00
Количественный рентгеноспектральный микроанализ (QUANTA)								
Общий состав / предложенное распределение катионов по позициям	$\text{La}_{2.96(5)}\text{Ga}_{5.54(4)}\text{Ta}_{0.46(4)}(\text{O}_{13.8(1)}\square_{0.3}) / \text{La}_{2.96(5)}(\text{Ga}_{0.54(4)}\text{Ta}_{0.46(4)})\text{Ga}_5(\text{O}_{13.8(1)}\square_{0.3})$				$\text{La}_{2.98(4)}\text{Ga}_{5.62(3)}\text{Ta}_{0.38(3)}(\text{O}_{13.7(1)}\square_{0.3}) / \text{La}_{2.98(4)}(\text{Ga}_{0.62(3)}\text{Ta}_{0.38(3)})\text{Ga}_5(\text{O}_{13.7(1)}\square_{0.3})$			

тиона или формальный заряд «средне-взвешенного катиона»,  $r_i$  – экспериментальные значения межзатомных расстояний катион-анион,  $n$ -табличная величина [44]). Для оценки

правильно определенных кристаллических структур рассчитывали величину  $D$  ( $D = \frac{\sum |\Delta|}{\sum (v_a)}$ ),

$|\Delta| = \left| \sum \nu_i - \nu_a \right|$ , где  $\nu_i$  – валентное усилие,  $\nu_a$  – формальный заряд аниона), которая должна быть <5% [44] (табл. 3, 4). Сравнение величин формальных зарядов катионов, рассчитанных по МВС и определенных по данным структурного анализа, свидетельствует о том, что расчет по формуле (1) лучше согласуется с экспериментальными данными (табл. 3, 4).

Количественный рентгеноспектральный анализ образцов выполнялся на приборе Quanta 400 (фирма Philips). Использовали Si-Li детектор с ультратонким окном, что позволяет проводить количественный анализ элементов с атомным номером  $N \geq 4$ . Калибровку прибора (6 итераций) осуществляли по двум линиям К-серии Al и Cu эталонного образца при постоянном контроле за разрешением прибора, определяемым по ширине линии Mn на половине высоты пика. Результаты количественного анализа в виде отношения интенсивностей для выбранной линии характеристического спектра элемента и этой же линии из библиотеки программного обеспечения корректировали на поглощение эмиссионного рентгеновского излучения, атомный номер и флуоресценцию (табл. 3). Ошибка измерения 0.7 – 3.5%.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты определения параметров элементарной ячейки *LGS* и *LGT* как на измельченных в порошок кристаллах, так и на микрочастях этих кристаллов (табл. 1, 2), и их анализ подтверждают зависимость значений параметров от условий дифракционного эксперимента. Наибольшее отклонение параметров ячейки найдены для *LGS*. Кроме того, для *LGS* наблюдаются максимальные отличия между параметрами ячейки объемных образцов и их микрочастей, что свидетельствует об их большей неоднородности по составу по сравнению с *LGT*. Самое малое стандартное отклонение параметров ячейки получено для кристаллов *LGS*, снятого на СИ (табл. 1). На рис. 4 представлены уточненные параметры элементарной ячейки и их стандартные отклонения в зависимости от интервала углов рентгеновской съемки. Отсюда следует, что минимальные стандартные отклонения ( $a \pm 0.0002$ ,  $c \pm 0.0002$ , Å) получены при съемке вращающегося образца в интервале углов  $2\theta$  10–150°, 100–115° или 100–150° в зависимости от качества дифракционной картины кристаллов. Отметим, что одни и те же значения параметров ячейки найдены и по программе Dicsvol04 (при отсутствии сдвига нуля прибора), и с применением внутреннего стандарта для учета сдвига.

В сопоставимых условиях эксперимента параметры ячейки разных кристаллов *LGS*, *LGT* и *LGN* различаются, что связано с их составами (табл. 3, 4).

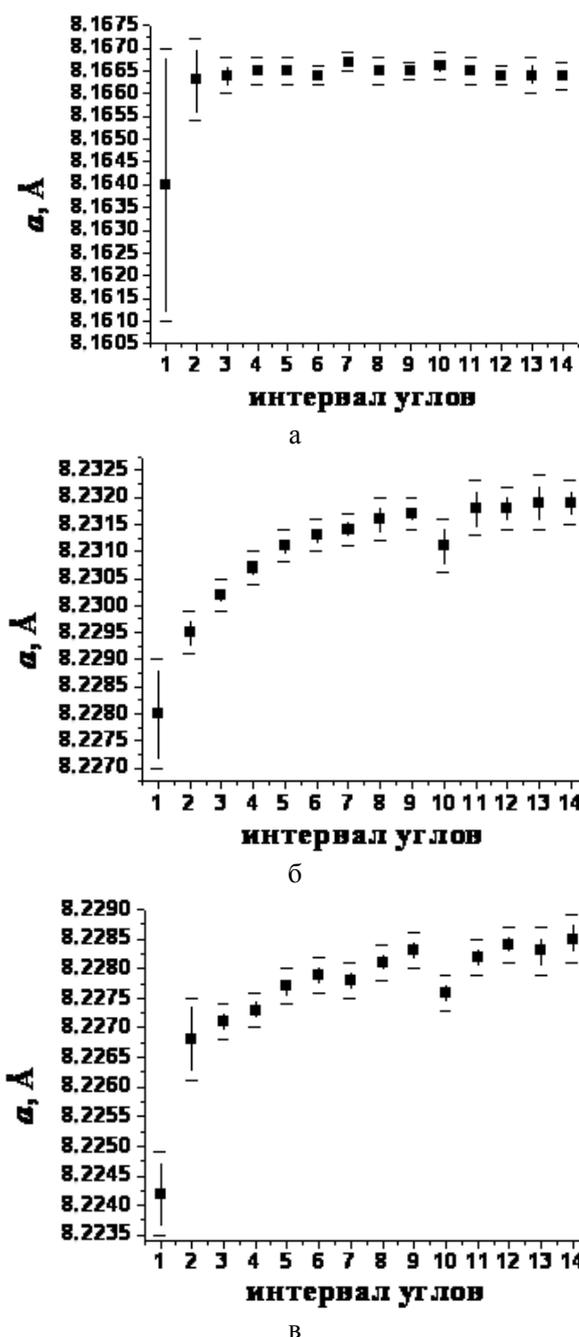


Рис. 4. Параметры элементарной ячейки ( $a$ , Å) рассчитанные по дифракционным данным *LGS* (а), *LGT* (б), *LGN* (в) в разных интервалах углов (программа POWDER, пошаговый режим: шаг 0.02°,  $\tau = 15$  с):

- I- интервал углов 10-N°: N=50° (1), 75° (2), 100° (3), 115° (4), 130°(5), 150° (6);
- II-интервал углов 100-N°: N=115° (7), 130°(8), 150° (9);
- III- интервал углов 110-N°: N=115° (10), 130°(11), 150° (12);
- IV- интервал углов 115-N°: N=130°(13), 150° (14).

Из табл. 3 видно, что полнопрофильным методом (ПМ) не удалось в *LGS* оценить составы додекаэдрических позиций и, в ряде случаев, октаэдрических Ga(1) (следует учесть, что додекаэдрические и октаэдрические позиции по результатам рентгеноструктурного анализа (PCA) многих кристаллов были без-

дефектные). Наблюдается некоторое отличие составов позиций (GaSi)(3), определенных разными методами, хотя сохраняется следующая тенденция: Ga>Si в кристалле LGS-IV и Si>Ga в кристалле LGS-III. По данным нейтронно-структурного анализа (НСА), в LGS (например, LGS-IV) дефектны кислородные позиции O(1) и O(3), а позиция O(2) лишена вакансий, что полностью совпадает с результатами ПМ. Однако уточнение заселенности позиций кислорода в структурах измельченных кристаллов (ПМ) приводит к большему содержанию кислородных вакансий, чем это следует из условия электронейтральности.

Из результатов анализа составов кристаллов LGT (табл. 4) следует, что в случае LGT-III – Ga>Ta, а для LGT-IV – Ta>Ga в октаэдрической позиции Ga(1) согласно всем методам исследования, хотя состав данной позиции количественно отличен. Вакансии в додекаэдрической позиции образца LGT -IV выявлены методом ПМ и НСА, а по данным PCA позиция La является полностью заселенной. Кроме того, данные кристаллы не имеют вакансий в тетраэдрической Ga(2) и тригонально-пирамидальной Ga(3) позициях структуры, а по данным НСА и ПМ дефектной является лишь кислородная позиция O(3).

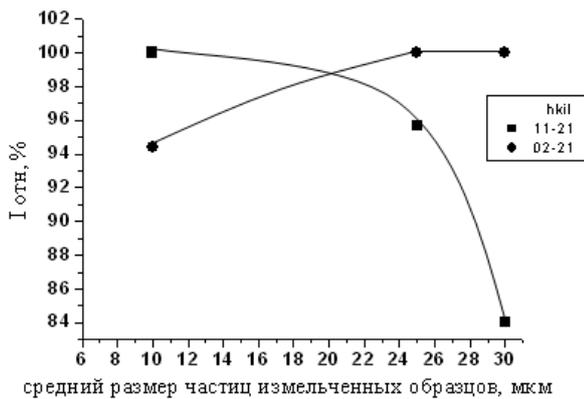


Рис. 5. Зависимости интенсивностей дифракционных рентгеновских отражений

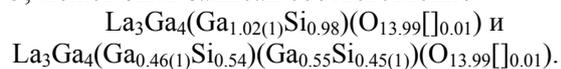
(11  $\bar{2}$  1 и 02  $\bar{2}$  1) LGS от среднего размера частиц измельченных образцов.

Для измельченных образцов LGS наблюдается перераспределение интенсивности дифракционных рентгеновских отражений (чаще всего 11  $\bar{2}$  1 и 02  $\bar{2}$  1) за счет текстуры, от которой нельзя избавиться ни вращением образца, ни добавлением разрыхлителя (крахмала), а возможно лишь измельчением кристалла до нужного размера частиц ~ 10 мкм, что было найдено экспериментально (рис. 5). Не исключено, что несоблюдение данной степени измельчения образцов может оказывать влияние на правильность расчета состава.

Таким образом, согласно результатам данной работы, корректные результаты по полно-профильному методу (ПМ) можно получить при

пошаговом режиме съемки (шаг 0.01° в общем случае, а в частности, для дифрактометров ДРОН-3М и HZG-4 – шаг 0.02°, для синхротронного излучения 0.005°, экспозиция 15 сек), интервал углов 10 – 115°, вращение образца с размерами частиц ~10 мкм. Кроме того, нами найдены конкретные условия экспресс-съемки для определения параметров ячейки с малой величиной стандартных отклонений с использованием дифрактометров ДРОН-3М и HZG-4: пошаговый режим съемки (шаг 0.02°, экспозиция 15 сек), интервал углов 100 – 115°, вращение образца.

Результаты уточнения кристаллической структуры кристаллов семейства лангасита (табл. 3 и 4) свидетельствуют о том, что кристаллы LGS – самые дефектные: для них характерны вакансии в додекаэдрической – La и тетраэдрической – Ga(2) позициях структуры и с Ga>Si, и Ga<Si в тригонально-пирамидальных позициях –Ga(3) (рис. 1). В то же время для LGT в большинстве случаев найдено лишь разное соотношение Ga и Ta (Ga>Ta, Ga<Ta) в октаэдрических позициях Ga(1). Не исключено, что это связано с особенностью структуры лангасита. Нахождение в структуре лангасита в одной позиции нескольких катионов, разных по химическим и кристаллохимическим свойствам (размер, величина электроотрицательности, значение формальных зарядов), должно способствовать проявлению кинетического (ростового) фазового перехода типа порядок–беспорядок. Данный тип упорядочения может сопровождаться изменением или (и) симметрии соединений, или (и) параметров элементарной ячейки без изменения структурного типа. Для структуры LGS можно ожидать переход от пр. гр. P321 к пр. гр. P3 в случае упорядоченного (или частично упорядоченного) расположения атомов Ga и Si по тригонально-пирамидальным позициям Ga(3) структуры LGS, при этом кристаллографические позиции атомов Ga(3), O(1), O(2) и O(3) «расщепляются». Так как позиция Ga(1) в структуре расположена на оси 2-го порядка и индифферентна к ее действию, то для LGT и LGN возможно упорядочение катионов Ga и Ta(Nb) по октаэдрическим позициям структуры, которое может сопровождаться или понижением симметрии кристалла до моноклинной (переход от пр. гр. P321 к пр. гр. P2), или увеличением в кратное число раз параметра ячейки. Действительно, в некоторых случаях автоматический выбор с помощью программы WinGX пространственной группы для кристаллов LGS приводит к группе P3. Так, состав LGS, для которого автоматически выбирается пр. гр. P3, рассчитанный в рамках пр. гр. P321 и P3, может быть записан соответственно



Для кристаллов LGT прогнозируемый

фазовый переход не был обнаружен.

Кинетический переход порядок–беспорядок может зависеть не только от специфики структуры и свойств компонентов, но и от метода и условий получения образцов, в частности, направления роста, скоростей роста, охлаждения и отжига, температуры отжига и закалки и т. д. Образование частично упорядоченной фазы пр. гр. *P321* в области устойчивости разупорядоченной фазы пр. гр. *P3* под влиянием кинетических факторов должно приводить к изменению физических свойств по объему кристалла, более выраженному для кристаллов *LGS*, в частности, пьезоэлектрических, что видно при сопоставлении матриц пьезоэлектрических модулей

Пр. гр. *P321*

$d_{11}$	$-d_{11}$	0	$d_{14}$	0	0
0	0	0	0	$-d_{14}$	$2d_{11}$
0	0	0	0	0	0

Пр. гр. *P3*

$d_{11}$	$-d_{11}$	0	$d_{14}$	$d_{15}$	$2d_{22}$
$-d_{22}$	$d_{22}$	0	$d_{15}$	$-d_{14}$	$2d_{11}$
$d_{31}$	$d_{31}$	$d_{33}$	0	0	0

Исходя из выше изложенного, следует заключить, что рассчитанные значения параметров элементарной ячейки и составов кристаллов семейства лангасита (и не только!) из экспериментальных данных зависят от условий дифракционного эксперимента, которые необходимо иметь в виду при сопоставлении результатов структурных исследований и свойств соединений. Необходимо отметить, что наличие в составе соединений нескольких кристалло-химически разных катионов занимающих одни и те же кристаллографические позиции структуры (все это имеет место в лангаситах), должно быть указанием на возможность реализации кинетических фазовых переходов типа порядок–беспорядок, которые могут быть причиной изменений симметрии соединений, вида и количества точечных дефектов и физических свойств.

*Авторы выражают глубокую благодарность Шмакову А.Н. за съемку образцов на синхротронном излучении и Мурашовой Е.В. за съемку на дифрактометре STOE STADI P.*

#### ЛИТЕРАТУРА:

1. Модифицированные редкоземельные галлаты со структурой  $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$  / Б. В. Милль [и др.] // Докл. АН СССР. – 1982. – Т. 264, № 6. – С. 1385–1389.
2. Crystal Growth and Structural Characterization of New piezoelectric Material  $\text{La}_3\text{Ta}_{0.5}\text{Ga}_{5.5}\text{O}_{14}$  / H. Takeda [et al.] // Jpn. J. Appl. Phys. – 1997. – Vol. 36. – P. L919–L921.
3. Кристаллическая структура и стимулированное излучение  $\text{La}_3\text{Nb}_{0.5}\text{Ga}_{5.5}\text{O}_{14} - \text{Nd}^{3+}$  / А. А. Каминский [и др.] // Неорган. материалы. – 1984. – Т. 20. – С. 2058–2061.
4. Уточнение структуры  $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ ,  $\text{Pb}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$  и кристаллохимические закономерности строения и свойств соединений семейства лангасита / Е. Л. Белоконева [и др.] // Журн. неорган. химии. – 2000. – Т. 45, № 11. – С. 1786–1796.
5. Synthesis, growth and some properties of single crystals with the  $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$  structure / B. V. Mill [et al.] // Proc. IEEE International Frequency Control Symposium. – Besancon, 1999. – P. 829–834.
6. Mill, B. V. Langasite-type materials: from discovery to present state / B. V. Mill., Yu. V. Pisarevsky // Proc. IEEE/EIA International Frequency Control Symposium and Exhibition – Kansas City, 2000. – P. 133–144.
7. Growth of New Langasite Single Crystals for Piezoelectric Applications / T. Fukuda [et al.] // Proc. IEEE International Symposium on Applications of Ferroelectrics. – NJ., 1998. – P. 315–319.
8. Czochralski growth and characterization of piezoelectric single crystals with langasite structure:  $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$  (LGS),  $\text{La}_3\text{Ga}_{5.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_{14}$  (LGN) and  $\text{La}_3\text{Ga}_{5.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_{14}$  (LGT). Part I / J. Bohm [et al.] // J. Cryst. Growth. – 1999. – Vol. 204. – P. 128–136.
9. Czochralski drowth and characterization of piezoelectric single crystals with langasite structure:  $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$  (LGS),  $\text{La}_3\text{Ga}_{5.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_{14}$  (LGN) and  $\text{La}_3\text{Ga}_{5.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_{14}$  (LGT). II. Piezoelectric and elastic properties / J. Bohm [et al.] // J. Cryst. Growth. – 2000. – Vol. 216. – P. 293–298.
10. Schreuer, J. Elastic and Piezoelectric Properties  $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$  and  $\text{La}_3\text{Ga}_{5.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_{14}$ : An Application of Resonant ultrasound Spectroscopy / J. Schreuer // IEEE Transactions on ultrasonics, ferroelectrics, and frequency control. – 2002. – Vol. 49, № 11. – P. 1474–1479.
11. Schreuer, J. Temperature dependence of elastic, piezoelectric and dielectric properties  $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$  and  $\text{La}_3\text{Ga}_{5.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_{14}$ : An application of resonant ultrasound spectroscopy / J. Schreuer, J. Rupp, C. Thybaut // IEEE ultrasonics symposium. – 2002. – P. 373–376.
12. New method for preparation of polycrystalline langasite for gas sensor: structural studies / K. Ouzaouit [et al.] // Smart Materials for Energy, Communications and Security. – 2008. – P. 191–203.
13. Абсолютная структура кристаллов лангасита  $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$  / Б. А. Максимов [и др.] // Кристаллография. – 2005. – Т. 50, № 5. – С. 813–819.
14. Структурные особенности лангасита  $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$  / Г. М. Кузьмичева, В. Б. Рыбаков, Е. Н. Доморошина, А. Б. Дубовский. // Неорган. материалы. – 2002. – Т. 38, № 10. – С. 1234–1241.
15. Связь между условиями выращивания, строением и оптическими свойствами кристаллов лангасита –  $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$  / Е. Н. Доморошина, Г. М. Кузьмичева, В. Б. Рыбаков, А. Б. Дубовский, Е. А. Тюнина, С. Ю. Степанов. // Перспективные материалы. – 2004. – № 4. – С. 17–30.

16. Влияние состава на упругие свойства лангасита / А. Б. Дубовский, Е. А. Тюнина, Е. Н. Доморошина, Г. М. Кузьмичева, В. Б. Рыбаков // Неорган. материалы. – 2008. – Т. 44, № 5. – С. 601–607.
17. Нейтронографическое и рентгенографическое изучение кристаллов лангасита / Г. М. Кузьмичева, О. Захарко, Е. А. Тюнина, В. Б. Рыбаков, Е. Н. Доморошина, А. Б. Дубовский // Кристаллография. – 2008. – Т. 53, № 6. – С. 989–994.
18. Тюнина, Е. А. Лангасит и лангатат: состав, строение, свойства : автореф. дис. канд. хим. наук : 02.00.21 / Тюнина Елена Александровна. – М., 2008. – 24 с.
19. Уточнение структуры кристаллов  $\text{Sr}_3\text{TaGa}_5\text{Si}_2\text{O}_{14}$  и  $\text{La}_3\text{Ta}_{0,5}\text{Ga}_{5,5}\text{O}_{14}$  семейства лангасита / В. В. Юнин [и др.] // Вестник Нижегородского государственного университета им Н.И. Лобачевского. – 2004. – № 1. – С. 75–80.
20. Chai, V. H. A new class of ordered langasite structure compounds / V. H. T. Chai, A. N. P. Bustamante, M. C. Chou // Proc. IEEE/EIA International Frequency Control Symposium and Exhibition. – Kansas City, 2000. – P. 163–168.
21. Рентгенографическое изучение монокристаллов  $\text{La}_3\text{Ga}_{5,5}\text{Ta}_{0,5}\text{O}_{14}$  и  $\text{La}_3\text{Ga}_{5,5}\text{Nb}_{0,5}\text{O}_{14}$  со структурой лангасита / Г. М. Кузьмичева, Е. А. Тюнина, Е. Н. Доморошина, В. Б. Рыбаков, А. Б. Дубовский // Неорган. материалы. – 2005. – Т. 41, № 4. – С. 485–492.
22. Точечные дефекты в кристаллах лангатата / Г. М. Кузьмичева, О. Захарко, Е. А. Тюнина, В. Б. Рыбаков, И. А. Каурова, Е. Н. Доморошина, А. Б. Дубовский // Кристаллография. – 2009. – Т. 54, № 2. – С. 303–306.
23. Кристаллическая структура и оптическая активность монокристаллов  $\text{La}_3\text{Nb}_{0,5}\text{Ga}_{5,5}\text{O}_{14}$  и  $\text{Sr}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$  семейства лангасита / В. Н. Молчанов [и др.] // Письма в ЖЭТФ. – 2001. – Т. 74, вып. 4. – С. 244–247.
24. Кристаллическая структура  $\text{La}_3\text{Nb}_{0,5}\text{Ga}_{5,5}\text{O}_{14}$  при 20 К / Т. С. Черная [и др.] // Кристаллография. – 2006. – Т. 51, № 1. – С. 30–35.
25. Growth and Characterization of  $\text{La}_3\text{Nb}_{0,5}\text{Ga}_{5,5}\text{O}_{14}$  single crystals / H. Takeda [et al.] // J. Cryst. Growth. – 1996. – Vol. 169. – P. 503–508.
26. A family of langasite: growth and structure / G. M. Kuz'micheva, E. N. Domoroshina, V. B. Rybakov, A. B. Dubovsky, E. A. Tyunina // J. Cryst. Growth. – 2005. – Vol. 275. – P. e715–e719.
27. Czochralski growth of  $\text{RE}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$  (RE = La, Pr, Nd) single crystals for the analysis of the influence of rare earth substitution on piezoelectricity / J. Sato [et al.] // J. Cryst. Growth. – 1998. – Vol. 191. – P. 746–753.
28. Пушаровский, Д. Ю. Рентгенография минералов / Д. Ю. Пушаровский. – М. : ЗАО «Геоинформмарк», 2000. – 295 с.
29. Pecharsky, V. Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials / V. Pecharsky, P. Zavalij. – N. Y. : Springer, 2005. – 713 с.
30. Изучение микромасштабных неоднородностей параметров кристаллической решетки лангатата методом трехволновой компланарной рентгеновской дифрактометрии / П.А. Просеков [и др.] // XIII Нац. конф. по росту кристаллов : тез. докл., М., Россия, 17–21 ноября 2008. – М., 2008. – С. 98.
31. Журов, В. В. Программа PROFIT уточнения кристаллической структуры по порошковым данным / В. В. Журов, С. А. Иванов // Кристаллография. – 1997. – Т. 42, № 2. – С. 239–243.
32. Филонова, Е. А. Элементы структурного анализа. Метод FULLPROF как один из методов обработки дифракционных данных. Методические указания для студентов химического факультета / Е. А. Филонова, А. Н. Пирогов. – Екатеринбург : Ур ГУ, 2005. – 35 с.
33. Филонова, Е. А. Элементы структурного анализа. Часть 2. Рекомендации к использованию метода Ритвелда для обработки дифракционных данных. Методические указания для студентов химического факультета / Е. А. Филонова. – Екатеринбург : Ур ГУ, 2006. – 32 с.
34. Boultif, A. Powder pattern indexing with the dichotomy method / A. Boultif, D. Louer // J. of Appl. Cryst. – 2004. – Vol. 37. – P. 724–731.
35. User's guide to Program DBWS-9411 «Rietveld analysis of X-Ray and neutron powder diffraction patterns» / R. A. Young, A. Sakthivel, T. S. Moss, C. O. Paiva-Santos. – 30 March 1995.
36. Enraf-Nonius. CAD-4 Software. Version 5.0 / Enraf-Nonius. – Delft., The Netherlands. – 1989.
37. Farrugia, L. J. WinGX-96. X-Ray Crystallographic Programs for Windows. Version 1.5a / L. J. Farrugia. – University of Glasgow, UK. – 1996.
38. North, A. C. T. Mathews F.S. A semi-empirical method of absorption correction / A. C. T. North, D. C. Phillips // Acta Cryst. – 1968. – Vol. A 24, № 3. – P. 351–359.
39. Sheldrick, G. M. SHELXL-97. Program for the Refinement of Crystal Structures / G. M. Sheldrick. – University of Gottingen, Germany. – 1997.
40. Petricek, V. The crystallographic computing system JANA2000 / V. Petricek, M. Dusek, L. Palatinus. – Institute of Physics, Praha, Czech Republic. – 2000.
41. Brown, I. D. Bond-valence parameters obtained from a systematic analysis of the inorganic crystal structure database / I. D. Brown, D. Altermatt // Acta Cryst. – 1985. – Vol. B 41. – P. 244–247.
42. Brese, N. E. Bond – valence parameters for solids / N. E. Brese, M. O'Keeffe // Acta Cryst. – 1991. – Vol. B 47. – P. 192–197.
43. Brown, I. D. The bond-valence method: an empirical approach to chemical structure and bonding / Brown I.D. // Structure and Bonding in Crystals. – 1981. – Vol. 2. – P. 1–30.
44. Пятенко, Ю. А. О едином подходе к анализу локального баланса валентностей в неорганических структурах / Ю. А. Пятенко // Кристаллография. – 1972. – Т. 17, вып. 4. – С. 773–779.

## РАЗРАБОТКА МЕТОДА ПОЛУЧЕНИЯ Pd – СОДЕРЖАЩИХ ЧАСТИЦ ДЛЯ ПОСЛЕДУЮЩЕГО СИНТЕЗА ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗАТОРОВ

Э.А. Христич, студент, \*В.К. Хлебников, студент, Т.М. Буслаева, профессор,  
\*Л.И. Богуславский, профессор

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

\*кафедра Биотехнологии и бионанотехнологии

МИТХТ им. М.В. Ломоносова

e-mail: elusya007@rambler.ru

**Победитель конкурса молодых ученых «Наноматериалы для водородной энергетики» в рамках Международного научно-технического семинара «Водородная энергетика, как альтернативный источник энергии»**

Описан метод получения наноматериалов в неравновесном переходном слое, возникающем при приведении в контакт двух различных по своей химической природе смешивающихся жидкостей. Метод апробирован для получения Pd-содержащих наночастиц контролируемого размера, которые будут в дальнейшем использованы для получения электрокатализаторов. Предложенный метод не предполагает применения поверхностно-активных добавок, модифицирующих поверхность, что является ключевым моментом в процессах синтеза катализаторов. Рассмотрено влияние различных факторов на размер частиц диацетата палладия(II), образующихся в переходном слое на границе раздела вода – тетрагидрофуран (ТГФ).

Platinum metals and their compounds are now widely used as catalysts for water electrolysis and fuel cells. We propose a new approach to the synthesis of nanoparticles. As model experiment we realized synthesis of palladium diacetate nanoparticles of controlled size. As special condition for new phase grow was chosen far from equilibrium boundary between two liquids [2]. Under this condition gradient of chemical potential the water - tetrahydrofuran (THF) interface was a powerful regulating factor of the palladium diacetate (II) particle size.

**Ключевые слова:** неравновесная система вода-тетрагидрофуран, градиент химического потенциала, граница раздела фаз, диацетат палладия(II), наночастицы.

**Key words:** hydrogen energy, palladium diacetate, tetrahydrofuran, interface, gradient of chemical potential, nanoparticles.

### ВВЕДЕНИЕ

Платиновые металлы и их соединения в настоящее время широко используют в качестве катализаторов электролиза воды и в топливных элементах. Развитие техники и технологий требует постоянного улучшения качества материалов, в частности, свойств катализаторов. Хорошо известно [1–4], что наноразмерные соединения платиновых металлов обладают лучшими каталитическими свойствами

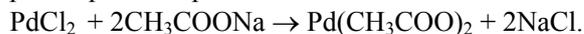
Нами предложен специальный подход к получению наночастиц, который будет продемонстрирован на примере синтеза наночастиц диацетата палладия(II) контролируемого размера на неравновесной межфазной границе при контакте и последующем смешении двух жидкостей различной химической природы. Именно на этой границе возникают условия, способствующие возникновению новой фазы из компонентов, растворенных в разных фазах. Необходимо подчеркнуть, что ранее граница раздела фаз уже была использована для синтеза наночастиц микронного размера [5], однако основным приемом в качестве регулятора процесса служило использование ингибиторов процесса кристаллизации [6] или поверхностно-активных добавок, адсорбирующихся на поверхности растущей фазы [7].

В отличие от предыдущих исследований в данной работе никакие добавки в систему, генерирующую наночастицы, не вносились, изме-

нялся только градиент химического потенциала на границе раздела вода – ТГФ, возникающий в первый момент смешения компонентов по отдельности растворенных в воде и ТГФ.

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Формально процесс, который приводит к образованию дисперсии диацетата палладия(II), осуществляется при сливании раствора PdCl<sub>2</sub> (ТУ 6–09–2025–86) в смешанном растворителе (H<sub>2</sub>O + ТГФ) – раствор А (метод №1) или в чистом тетрагидрофуране без примеси воды (метод №2) – с водным раствором ацетата натрия CH<sub>3</sub>COONa (ТУ 6–09–08–1969–88) – раствор Б – по реакции:



*Метод №1.* Концентрации и объемы исходных растворов при получении суспензий частиц диацетата палладия по методу №1 даны в табл. 1. Проведено четыре серии опытов. Во всех опытах процесс получения дисперсии диацетата палладия сводился к смешению растворов А и Б. Для раствора А варьировали объемную долю воды в смешанном растворителе, поддерживая концентрацию PdCl<sub>2</sub> в растворе постоянной и равной C<sub>1</sub>\* = 0.005 моль/л. Концентрация ацетата натрия в растворе Б во всех экспериментах составляла 0.01 моль/л. Таким образом, общая концентрация CH<sub>3</sub>COONa в конечном растворе после сливания обоих компонентов (А и Б) также оставалась постоянной: C<sub>2</sub>\* = 0.05 моль/л.

Таблица 1. Концентрации и объемы исходных растворов для получения суспензий частиц диацетата палладия *методом №1*.

№ опыта	РАСТВОР А			РАСТВОР Б			
	$C_{Pd^{2+}}$ , моль/л	$V_{PdCl_2}$ , мл	$C_1^*$ , моль/л	$V_{ТГФ}$ , мл	$V_{CH_3COONa}$ , мл	$C_{CH_3COO^-}$ , моль/л	$C_2^*$ , моль/л
1	0.010	1.50	0.0025	1.50	3.00	0.010	0.05
2	0.015	1.00	0.0025	2.00	3.00	0.010	0.05
3	0.021	0.70	0.0025	2.30	3.00	0.010	0.05
4	0.036	0.42	0.0025	2.58	3.00	0.010	0.05

*Метод №2.* Первоначально готовили насыщенный раствор хлорида палладия в безводном ТГФ. Для этого в емкость объемом 50 мл вносили 25 мл ТГФ и добавляли порошок дихлорида палладия до образования насыщенного раствора. Раствор отстаивали в течение 30 дней, после чего отфильтровывали нерастворившийся осадок. После удаления остатка из маточного раствора отбирали пробы объемом 3 мл каждая. Концентрацию раствора диацетата палладия в ТГФ определяли как отношение разности масс стеклянной пластинки до и после нанесения на нее определенного объема раст-

вора  $Pd(CH_3COO)_2$  и последующего удаления растворителя к взятому объему. Для хлорида палладия она составила  $5 \cdot 10^{-3}$  моль/л. Данные об исходных растворах представлены ниже в табл. 2.

Размер частиц диацетата палладия определяли с помощью анализатора Delsa Nano (Beckman Coulter, Germany), в котором реализуется принцип динамического рассеяния света (ДСР), позволяющий определить коэффициент диффузии дисперсных частиц в жидкости путем анализа характерного времени флуктуаций интенсивности рассеянного света [8, 9].

Таблица 2. Концентрации и объемы исходных растворов для получения суспензий частиц диацетата палладия *методом №2*.

№ опыта	$C_{Pd^{2+}}$ , моль/л	$V_{PdCl_2}$ , мл	$C_{Pd^{2+}(общ)}$ , моль/л	$V_{CH_3COONa}$ , мл	$C_{CH_3COO^-}$ , моль/л	$C_{CH_3COO^-(общ)}$ , моль/л
1	0.005	3.00	0.0025	3.00	0.010	0.0050
2	0.005	3.00	0.0033	1.50	0.010	0.0030
3	0.005	3.00	0.0038	1.00	0.010	0.0025
4	0.005	3.00	0.0043	0.50	0.010	0.0014

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

При соприкосновении двух фаз – смеси вода – ТГФ, содержащей растворенную соль  $PdCl_2$ , с водной фазой, содержащей раствор ацетата натрия, происходит их смешение, сопровождающееся возникновением турбулентности за счет изменения свободной энергии смешения и приводящее к образованию диссипативных структур. Такие явления достаточно давно известны в гидродинамике и, в зависимости от конкретных условий, обсуждаются в терминах эффекта Марангони [10–12], ячеек Бернара [12]. Такие же процессы происходят и при смешении чистого тетрагидрофурана, содержащего дихлорид палладия, с водным раствором ацетата натрия. Мы предполагали, что данные явления играют существенную роль в процессе образования частиц на межфазной границе. Для проверки данной гипотезы мы провели ряд опытов, в которых варьировали соотношение водной и органической фаз.

Как уже отмечалось ранее, мы использовали два метода получения частиц. Отметим, что характер зависимости размера частиц, полученных двумя методами, одинаков (рис. 1 и рис. 2),

зато наблюдаются различия в размере частиц. Результаты исследования распределения полученных частиц диацетата палладия по размерам показали, что размер частиц, образующихся в переходном слое, существенно зависит от содержания воды в исходной смеси  $H_2O + ТГФ$  (до введения раствора ацетата натрия). Увеличение объемной доли воды в смеси от 14% до 50% приводит к увеличению минимального размера частиц от 17 до 515 нм.

Определенное влияние на размер частиц оказывает объем вводимого водного раствора ацетата натрия. Действительно, если к смеси вода – ТГФ, характеризующейся неизменным соотношению  $[H_2O]/[ТГФ] = 0.7$  приливать разное количество  $10^{-2}$  моль/л раствора ацетата натрия: (1 мл, 2 мл и т.д.) размер образующихся частиц диацетата палладия растёт (рис. 1).

Еще одним важным фактором, влияющим на размер частиц, является концентрация палладия в исходном растворе. Уменьшение концентрации палладия в исходной смеси от  $1.5 \cdot 10^{-2}$  моль/л до  $0.8 \cdot 10^{-3}$  моль/л приводит к уменьшению размера частиц от 200 – 300 нм до 160 нм (рис. 1).

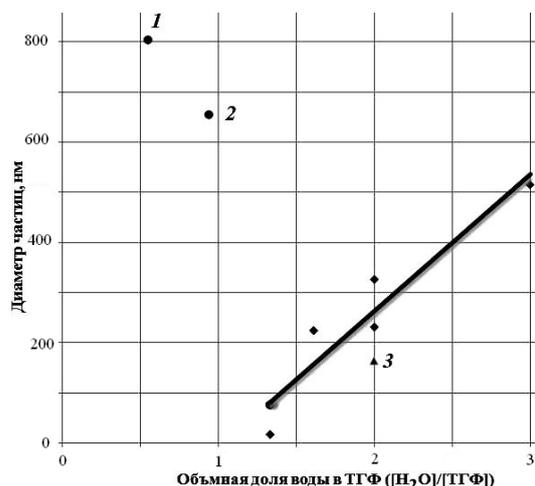


Рис. 1. Зависимость размера частиц диацетата палладия, полученных *методом №1*, от объемной доли воды в ТГФ в общей системе.

Таким образом, мы имеем дело с реальной многокомпонентной системой, и параметры каждого из компонентов влияют на размер частиц и, возможно, на другие свойства, которые пока не исследованы.

Изменение данных параметров влияет на процессы, происходящие на границе раздела фаз во время смешения воды и тетрагидрофурана, таким образом, можно говорить об их влиянии на образование частиц на межфазной границе.

Распределение размеров частиц, образующихся на межфазной поверхности, во всех случаях бифазно с большой разницей в раз-

мерах (рис. 3). Фракция, содержащая максимальное (>99%) число частиц, состоит из набора частиц наименьшего диаметра, которые забирают себе основную часть работы на образование суммарной границы раздела фаз мелких частиц с жидкой фазой. По всей вероятности, первичными являются самые мелкие частицы, а более крупные образования есть результат вторичных процессов агрегации.

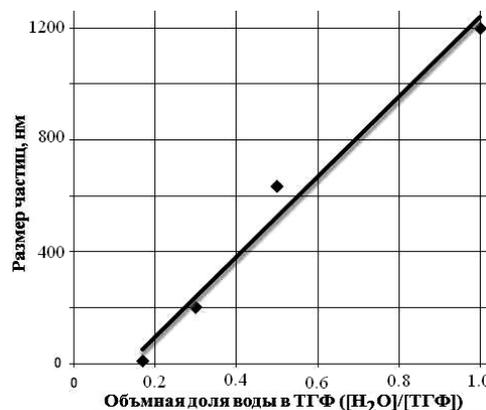


Рис.2. Зависимость размера частиц диацетата палладия, полученных *методом №2*, от объемной доли воды в ТГФ в общей системе.

### ВЫВОДЫ

Разработан метод получения наночастиц на межфазной поверхности вода – ТГФ. Установлено, что изменяя концентрации компонентов в системе, объемы вводимых растворителей можно существенным образом менять размер образующихся частиц вплоть до 17 нм.

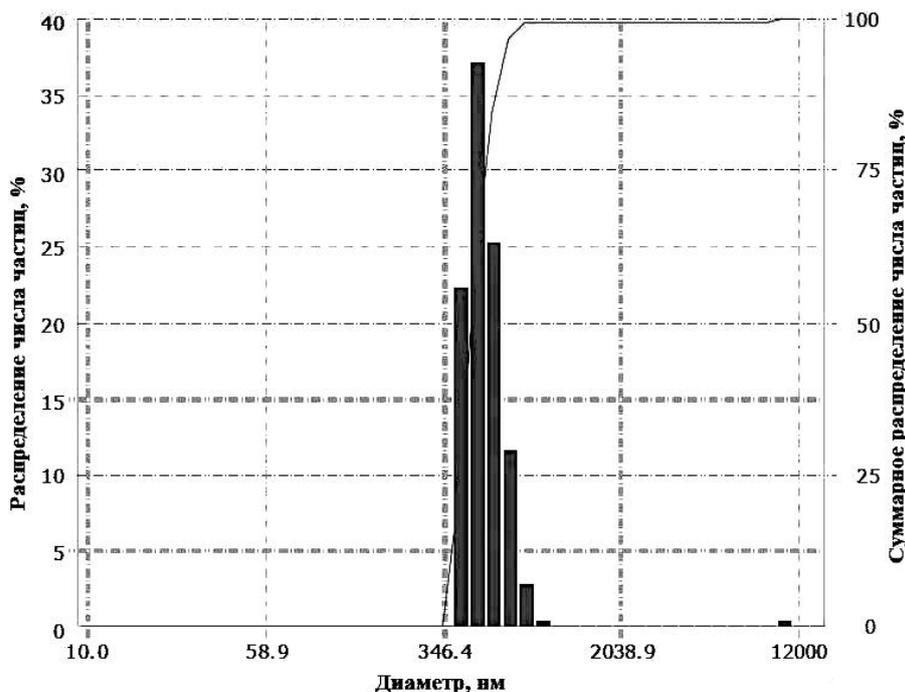


Рис. 3. Распределение по размеру частиц диацетата(II) палладия, полученных при сливании 1.5 мл  $10^{-2}$  моль/л водного раствора PdCl<sub>2</sub> и 1.5 мл ТГФ с последующим добавлением 3 мл  $10^{-2}$  моль/л водного раствора ацетата натрия.

**ЛИТЕРАТУРА:**

1. Ren, L. Z. Suzuki coupling reactions catalyzed by poly(N-ethyl-4-vinylpyridinium) bromide stabilized palladium nanoparticles in aqueous solution / L. Z. Ren, L. J. Meng // *Express Polymer Letters*. – 2008. – Vol. 2, № 4 – P. 251–255.
2. Facile Aqueous-phase Synthesis of uniform Palladium Nanoparticles of various shapes and sizes / Y. Piano [et al.] // *Jour. Small* – 2009. – Vol. 3, № 2 – P. 255–260.
3. Pd/SiO<sub>2</sub> catalysts^synthesis of Pd nanoparticles with the controlled size in mesoporous silicas / I. Yuranov [et al.] // *J. Of molecular catalysis A: Chemical*. – 2003. – № 192. – P. 239–251.
4. Radiolytic synthesis of Pd-M (M=Ag, Ni and Cu)/C catalyst and their use in Suzuki-type and Heck-type reaction / S. Kim [et al.] // *J. Of industrial and engineering chemistry*. – 2008. – № 14. – P. 449–456.
5. Self-Assembly of Microscale Objects at a Liquid/Liquid Interface through Lateral Capillary Forces / N. Bowden [et al.] // *Langmuir*. – 2001. - №17. – P. 1757–1765.
6. Morphology of barium sulfare synthesized with barium(II)-aminocarboxylate chelating precursors/ A. Uchida [et al.] // *Cryst. Eng. Comm*. – 2001. – № 5 – P. 1– 6
7. On the morphology of SrCO<sub>3</sub> crystals grown at the interface between two immiscible liquids / S. Reddy [et al.] // *Bull. Mater. Sci*. – 2003. – Vol. 26, № 3. – P. 283–288.
8. Brown, W. *Dynamic Light Scattering: the Method and Some Applications* / W. Brown. – Oxford : Clarendon Press, 1993. – 285 p.
9. Pike, E. R. *Light Scattering and Photon Correlation Spectroscopy* / E. R. Pike, J. B. Abbiss. – Kluwer Academic Publishers, 1997. – 147 p.
10. Impact of Marangoni instabilities on the fluid dynamic behavior of organic droplets / M. Wegener [et al.] // *International J. of heat and mass transfer*. – 2009. – № 52. – P. 2543–2551.
11. Wegener, M. Mass transfer enhancement through Marangoni instabilities during single drop formation / M. Wegener, A. Paschedag, M. Kraume // *International J. of heat and mass transfer*. – 2009. – № 52. – P. 2673–2677.
12. Santiago-Rosanno, M. On the spreading of partially miscible liquids / M. Santiago-Rosanno, M. Vignes-Adler, M. Valarde // *J. of colloid and interface science*. – 2001. – № 234. – P. 375–383.

## ВЛИЯНИЕ НЕКОТОРЫХ СТРУКТУРНЫХ СВОЙСТВ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ НА ГОМОГЕННЫЕ И ГЕТЕРОГЕННЫЕ СВОЙСТВА ИХ СМЕСЕЙ С ОРГАНИЧЕСКИМИ ВЕЩЕСТВАМИ

С.А. Решетов, профессор, А.К. Фролова, профессор  
кафедры Химия и технология основного органического синтеза

МИТХТ им. М.В. Ломоносова

e-mail: nsreshet@yandex.ru

**В** работе исследована степень влияния на гомогенные и гетерогенные свойства растворов ионных жидкостей с различными органическими веществами ряда формализованных структурных признаков ионных жидкостей, таких как длина алкильного радикала катиона, степень симметричности катиона, тип катиона, тип аниона и некоторых других.

This article presents a study on degree of influence of formalized structural characteristics of ionic liquids, such as length of alkyl radical of cation, degree of cation's symmetry, type of cation, type of anion and some others, on homogeneous and heterogeneous characteristics of mixtures of ionic liquids with organic substances.

**Ключевые слова:** ионные жидкости, фазовое равновесие жидкость-пар и жидкость-жидкость, гетерогенная область.

**Key words:** ionic liquids, phase equilibrium of liquid – vapor and liquid – liquid, heterogeneous region.

Ранее [1] нами были выявлены закономерности и степень влияния некоторых формализованных структурных признаков веществ на свойства водных и спиртовых растворов ионных жидкостей, в частности, на величину гетерогенной области. Данная информация представляет интерес при решении задачи выбора ионных жидкостей как разделяющих агентов (экстрагентов) в процессах экстрактивной ректификации и экстракции.

В настоящей работе проведен анализ имеющихся экспериментальных данных по фазовым равновесиям жидкость-пар и жидкость-жидкость смесей ионных жидкостей (ИЖ) с различными органическими веществами, такими как: алканы, циклоалканы, ароматические углеводороды, кетоны, эфиры органических кислот, органические кислоты, диолы, карбонаты, простые эфиры, хлорпроизводные алканов, тиофен и тетрагидрофуран. Рассматривалось влияние следующих переменных на величину гетерогенной области (ГО) в органических системах с ионными жидкостями: тип катиона ИЖ –  $KT$ ; структура (симметричность) катиона ИЖ, степень разветвленности и форма радикала (радикалов) –  $iR_n$ ; длина алкильного радикала (радикалов) катиона ИЖ –  $R_n$ ; тип аниона ИЖ –  $AT$ ; наличие функциональных групп в ИЖ –  $C_R$ ; длина алкильной цепи в органическом веществе –  $C_n$ ; влияние внешних факторов –  $\Delta t$ ; класс органического вещества (веществ), входящего в состав смеси –  $K$ . В целом список переменных, оказывающих влияние на наличие и величину гетерогенной области, может быть и расширен.

### Смеси ионных жидкостей с алканами

**Влияние длины алкильного радикала (радикалов) катиона ИЖ –  $R_n$**

Все известные смеси алканов с различными ИЖ гетерогенны. Отмечено, что увеличение

длины алкильного радикала в катионе ИЖ при любых видах анионов ИЖ уменьшает гетерогенную область.

Для *n*-гексана примерами таких смесей являются смеси с  $[R_i\text{mim}][\text{PF}_6]$ , при  $i = 4, 6, 8$  [2–4]; с  $[R_i\text{mim}][\text{NTf}_2]$ , при  $i$  от 1 до 12 [5–8]; с  $[R_i\text{mim}][\text{BF}_4]$ , при  $i = 4, 8$  [3, 9]; смеси с ИЖ  $[\text{C}_6\text{H}_{13}\text{OCH}_2\text{mim}][\text{BF}_4]$  и  $[(\text{C}_6\text{H}_{13}\text{OCH}_2)_2\text{im}][\text{BF}_4]$  [10, 11]; для *n*-октана –  $[R_i\text{mpyrg}][\text{NTf}_2]$ , при  $i$  равно 6 и 8 [12]. Причем, чем большее значение имеет переменная  $R_i$ , тем меньше размер ГО. В случае гетерогенных смесей ИЖ с водой наблюдается противоположная картина: чем большее значение имела переменная  $R_i$ , тем больше была величина ГО. Аналогичная зависимость характерна для смесей ИЖ со спиртами [1].

### Влияние структуры (симметричности) катиона ИЖ – $iR_n$

Данных о влиянии переменной  $iR_n$  на гетерогенность в растворах алкан – ИЖ немного. По экспериментальным данным [10, 11, 17] можно сделать вывод, что в случае ИЖ с катионами  $[\text{C}_6\text{H}_{13}\text{OCH}_2\text{mim}]$ ,  $[(\text{C}_6\text{H}_{13}\text{OCH}_2)_2\text{im}]$  и двумя анионами  $[\text{BF}_4]$  и  $[\text{NTf}_2]$  при переходе  $[\text{C}_6\text{H}_{13}\text{OCH}_2\text{mim}] \rightarrow [(\text{C}_6\text{H}_{13}\text{OCH}_2)_2\text{im}]$  происходит улучшение симметрии и ГО уменьшается.

### Влияние типа аниона ИЖ – $AT$

Влияние типа аниона на гетерогенные свойства смесей ИЖ – алкан можно проследить для *n*-гексана, *n*-гептана, *n*-додекана, *n*-гексадекана и конкретного катиона ИЖ. Ряды размеров ГО для различных анионов будут иметь вид, представленный в табл. 1.

### Влияние длины алкильной цепи в органическом веществе – $C_n$

Для нормальных алканов при увеличении числа углеродных атомов в молекуле алкана ( $C_6, C_7, C_{12}, C_{16}$ ) в смеси последних с ИЖ

[omim][BF<sub>4</sub>] при одинаковой температуре с ростом C<sub>n</sub> величина ГО увеличивается [9, 13, 14]. Аналогичная картина наблюдается и для смесей ИЖ [mbrpyr][BF<sub>4</sub>] с алканами C<sub>6</sub> – C<sub>8</sub> [15, 16], ИЖ [C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>OCH<sub>2</sub>mim][BF<sub>4</sub>] с алканами C<sub>5</sub> – C<sub>8</sub> [10, 17], ИЖ [C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>OCH<sub>2</sub>mim][NTf<sub>2</sub>] [10] и ИЖ с холин-овым катионом [C<sub>2</sub>][NTf<sub>2</sub>] [18] с гексаном и гептаном, ИЖ [emim][EtSO<sub>4</sub>] с алканами C<sub>6</sub>, C<sub>7</sub>, C<sub>8</sub>, C<sub>12</sub> [16, 19, 20], ИЖ [mmim][MeSO<sub>4</sub>] и [bmim][MeSO<sub>4</sub>] с алканами C<sub>5</sub> – C<sub>10</sub> [21], ИЖ [omim][PF<sub>6</sub>] алканами C<sub>6</sub>, C<sub>7</sub> [2, 4], ИЖ [omim][Cl] с алканами C<sub>7</sub>, C<sub>12</sub>, C<sub>16</sub> [22, 23], ИЖ [omim][MeDEGSO<sub>4</sub>] с алка-

нами C<sub>7</sub>, C<sub>16</sub> [24], ИЖ [(iC<sub>4</sub>)<sub>3</sub>C<sub>1</sub>P][TOS] с алканами C<sub>6</sub> – C<sub>10</sub> [25]. Для смесей ИЖ [omim][NTf<sub>2</sub>] с алканами C<sub>6</sub>, C<sub>7</sub>, изо-C<sub>8</sub>, C<sub>12</sub> и C<sub>16</sub> [7–9]. В последнем случае величины гетерогенных областей для смесей с C<sub>7</sub> и изо-C<sub>8</sub> близки.

#### Влияние изменения внешних факторов - Δt

В рамках имеющейся в нашем распоряжении информации все гетерогенные смеси ИЖ с алканами имеют верхнюю критическую температуру растворения. Кроме того, можно отметить, что чем больше C<sub>n</sub>, тем больше верхняя критическая температура растворения [10].

Таблица 1. Соотношения величин гетерогенных областей (ГО) для систем *n*-алкан – ионная жидкость.

Алкан	Катион	Соотношение величин ГО в зависимости от типа аниона	Литературная ссылка
<i>n</i> -гексан	[emim]	[TOS] > [EtSO <sub>4</sub> ] > [NTf <sub>2</sub> ]	3, 5, 6
<i>n</i> -гексан	[bmim]	[PF <sub>6</sub> ] ≈ [BF <sub>4</sub> ] ≈ [MeDEGSO <sub>4</sub> ] > [NTf <sub>2</sub> ]	3, 8
<i>n</i> -гексан	[omim]	[PF <sub>6</sub> ] > [BF <sub>4</sub> ] > [NTf <sub>2</sub> ]	2, 4, 7-9
<i>n</i> -гексан	[C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> OCH <sub>2</sub> mim]	[BF <sub>4</sub> ] > [NTf <sub>2</sub> ]	10
<i>n</i> -гексан	[(C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> OCH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> mim]	[BF <sub>4</sub> ] > [NTf <sub>2</sub> ]	11, 17
<i>n</i> -гептан	[emim]	[I <sub>3</sub> ] ≈ [EtSO <sub>4</sub> ] > [OcSO <sub>4</sub> ]	16, 20, 24, 27
<i>n</i> -гептан	[omim]	[Cl] > [PF <sub>6</sub> ] > [MeDEGSO <sub>4</sub> ] > [BF <sub>4</sub> ] > [NTf <sub>2</sub> ]	2, 7, 22, 14, 24
<i>n</i> -гептан	[C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> OCH <sub>2</sub> mim]	[BF <sub>4</sub> ] > [NTf <sub>2</sub> ]	10
<i>n</i> -додекан	[omim]	[Cl] > [BF <sub>4</sub> ] > [NTf <sub>2</sub> ]	14, 22, 26
<i>n</i> -гексадекан	[emim]	[EtSO <sub>4</sub> ] ≈ [OcSO <sub>4</sub> ]	20, 24
<i>n</i> -гексадекан	[omim]	[Cl] ≈ [BF <sub>4</sub> ] > [NTf <sub>2</sub> ] > [MeDEGSO <sub>4</sub> ]	7, 14, 22, 24

#### Влияние класса органического вещества – К

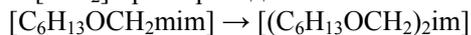
В случае смесей ИЖ с алканами характер влияния различных переменных на гетерогенные свойства аналогичен наблюдаемому в смесях ИЖ со спиртами [1].

#### Смеси ионных жидкостей с циклоалканами

Гетерогенные свойства смесей ИЖ с циклоалканами исследовались на примере двух представителей этого класса соединений – циклогексана и метилциклогексана.

#### Влияние структуры (симметричности) катиона ИЖ – iR<sub>n</sub>

Данных о влиянии переменной iR<sub>n</sub> на гетерогенность в растворах циклоалкан – ИЖ немного. По экспериментальным данным [10, 17] можно сделать вывод, что в случае ИЖ с катионами [C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>OCH<sub>2</sub>mim], [(C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>OCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>mim] и анионом [NTf<sub>2</sub>] при переходе



происходит улучшение симметрии и уменьшается ГО.

#### Влияние длины алкильного радикала (радикалов) катиона ИЖ – R<sub>n</sub>

Влияние переменной R<sub>n</sub> на гетерогенные свойства рассматриваемых смесей удается проследить только на примере смеси циклогексана

с ИЖ [R<sub>i</sub>mim][NTf<sub>2</sub>] при числе атомов углерода в алкильном радикале R<sub>i</sub> от 1 до 8 [5, 6, 26]. Для этих смесей при увеличении длины алкильного радикала в катионе ИЖ величина ГО уменьшается.

#### Влияние типа аниона ИЖ - AT

Влияние типа аниона на гетерогенные свойства смесей ИЖ – циклоалкан можно проследить для циклогексана и метилциклогексана и конкретного катиона ИЖ. Ряды размеров ГО для различных анионов представлены в табл. 2.

#### Влияние длины алкильной цепи в органическом веществе – C<sub>n</sub>

При увеличении числа углеродных атомов в молекуле циклоалкана (C<sub>6</sub>, C<sub>7</sub>) в смеси последнего с ИЖ [omim][BF<sub>4</sub>] при одинаковой температуре величина ГО незначительно увеличивается [9, 28].

#### Влияние изменения внешних факторов - Δt

Влияние переменной Δt для смесей циклоалкан – ИЖ можно проследить на примере смесей циклогексана с [mmim][DMP] и [emim][DEP] при температурах 25 и 40°C [29]. Существенного влияния изменения температуры на гетерогенные свойства обнаружить не удалось. Отметим, что для смесей циклоалкан – ИЖ характерна верхняя критическая температура растворения [10, 17].

Таблица 2. Соотношения величин гетерогенных областей (ГО) для систем циклоалкан – ионная жидкость.

Циклоалкан	Катион	Соотношение величин ГО в зависимости от типа аниона	Литературная ссылка
Циклогексан	[mmim]	[DMP] > [NTf <sub>2</sub> ]	6, 29
Циклогексан	[emim]	[EtSO <sub>4</sub> ] > [NTf <sub>2</sub> ] ≈ [DEP]	5, 6
Циклогексан	[omim]	[BF <sub>4</sub> ] > [NTf <sub>2</sub> ]	9, 26
метилциклогексан	[omim]	[BF <sub>4</sub> ] > [NTf <sub>2</sub> ]	10

В целом, в случае смесей ИЖ с циклоалканами характер влияния различных переменных на гетерогенные свойства смесей аналогичен наблюдаемому в смесях ИЖ с алканами

#### Влияние класса органического вещества – К

Представляет некоторый интерес, как изменяется величина ГО при замене в смеси с ИЖ алкана на циклоалкан. Мы располагаем для этого информацией о смесях гексана и циклогексана с рядом ИЖ. Это [C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>OCH<sub>2</sub>mim][BF<sub>4</sub>] [10, 17], [(C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>OCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>im][NTf<sub>2</sub>] [10, 17] и [omim][BF<sub>4</sub>] [9], [mbrpyr][BF<sub>4</sub>] [15, 30], [emim][EtSO<sub>4</sub>] [6, 19, 20], [mmim][NTf<sub>2</sub>] [5, 6], [emim][NTf<sub>2</sub>] [5, 6], [bmim][NTf<sub>2</sub>] [5, 6, 8], [hmim][NTf<sub>2</sub>] [5], [omim][NTf<sub>2</sub>] [7, 8, 26]. Практически во всех случаях ГО для смесей ИЖ с циклогексаном меньше, чем для смесей тех же ИЖ с гексаном. Исключение составляют смеси с ИЖ [mmim][NTf<sub>2</sub>] и [emim][NTf<sub>2</sub>], в которых размеры ГО практически равны.

Аналогичное сравнение можно сделать для циклоалканов и циклоалкенов на примере циклогексана и циклогексена в смеси с ИЖ [emim][NTf<sub>2</sub>] и [hmim][Ntf<sub>2</sub>] [5, 6]. В обоих случаях ГО для смесей с циклогексаном больше, чем для смесей с циклогексеном.

#### Смеси ионных жидкостей с ароматическими углеводородами

Известны данные о гетерогенных свойствах смесей ряда ароматических углеводородов с ИЖ. К таким углеводородам относятся бензол, толуол, этилбензол, *o*-, *m*-, *p*-ксилолы и некоторые другие. Обобщенные структурные формулы у этилбензола и ксилолов одинаковы. Для идентификации этих углеводородов нам будет удобно представить их следующим образом: C<sub>8</sub>(C<sub>2</sub>) – этилбензол и C<sub>8</sub>(C<sub>1</sub>C<sub>1</sub>) ксилолы.

#### Влияние структуры (симметричности) катиона ИЖ – iR<sub>n</sub>

Данных о влиянии переменной *iR<sub>n</sub>* на гетерогенность растворов ароматических углеводородов с ИЖ немного. По экспериментальным данным [10, 11, 17] можно сделать вывод, что в случае ИЖ с катионами [C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>OCH<sub>2</sub>mim], [(C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>OCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>im] и двумя анионами [BF<sub>4</sub>], [NTf<sub>2</sub>] при переходе

[C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>OCH<sub>2</sub>mim] → [(C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>OCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>im] происходит улучшение симметрии и уменьшается ГО.

#### Влияние длины алкильного радикала (радикалов) катиона ИЖ – R<sub>n</sub>

Мы располагаем информацией всего о двух рядах смесей ИЖ с ароматическими углеводородами для оценки влияния переменной *R<sub>n</sub>*. Первый ряд образуют смеси бензола и ИЖ, состоящих из аниона [NTf<sub>2</sub>] и имидазольных катионов [R<sub>i</sub>mim]. Число атомов углерода в алкильном радикале R<sub>i</sub> меняется от 1 до 12 [6, 8]. При этом, если число атомов углерода меняется от 1 до 10, то смеси гетерогенны, если это число 12, то смесь гомогенна. В целом можно отметить, что для смесей ароматического углеводорода бензола и имидазольной ИЖ при увеличении длины алкильного радикала в катионе ИЖ величина ГО уменьшается. Аналогичная картина наблюдается для смеси толуола с ИЖ [R<sub>i</sub>mim][MeSO<sub>4</sub>] при *i* = 1–4 [16] и с ИЖ [R<sub>i</sub>mim][I<sub>3</sub>] при *i* = 2, 4 [27]. Все смеси гетерогенны и при увеличении длины алкильного радикала в катионе ИЖ величина ГО уменьшается вплоть до исчезновения.

#### Влияние типа аниона ИЖ – AT

Влияние типа аниона на гетерогенные свойства смесей ИЖ с ароматическими углеводородами можно проследить для бензола, толуола, этилбензола, ксилолов и конкретного катиона ИЖ при различных анионах. Ряды размеров ГО для различных анионов даны в табл. 3.

#### Влияние длины алкильной цепи в органическом веществе – C<sub>n</sub>

При увеличении числа углеродных атомов в молекуле ароматических углеводородов (C<sub>6</sub>, C<sub>7</sub>, C<sub>8</sub>(C<sub>2</sub>)) в смеси последних с ИЖ [emim][EtSO<sub>4</sub>] при одинаковой температуре величина ГО увеличивается [6, 16, 19]. Аналогичная картина наблюдается и для смесей ароматических углеводородов бензола и толуола с ИЖ [Hpyr][EtOEtSO<sub>4</sub>] [6] и с ИЖ [omim][NTf<sub>2</sub>] [8, 31]; толуола, этилбензола, *n*-пропилбензола, *n*-бутилбензола с ИЖ [(iC<sub>4</sub>)<sub>3</sub>C<sub>1</sub>P][TOS] [25]. При увеличении числа углеродных атомов в молекуле ароматических углеводородов (C<sub>6</sub>, C<sub>7</sub>, C<sub>8</sub>(C<sub>2</sub>), C<sub>8</sub>(C<sub>1</sub>C<sub>1</sub>)) в смеси с ИЖ [bpyr][BF<sub>4</sub>] [15, 30], [C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>OCH<sub>2</sub>mim][BF<sub>4</sub>] [10], [C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>OCH<sub>2</sub>mim][NTf<sub>2</sub>] [10] при одинаковой температуре гетерогенная область увеличивается. В случае C<sub>8</sub>(C<sub>2</sub>) и C<sub>8</sub>(C<sub>1</sub>C<sub>1</sub>) ГО практически одинаково.

Таблица 3. Соотношения величин гетерогенных областей (ГО) для систем ароматический углеводород – ионная жидкость.

Ароматический углеводород	Катион	Соотношение величин ГО в зависимости от типа аниона	Литературная ссылка
бензол	[emim]	[EtSO <sub>4</sub> ] > [NTf <sub>2</sub> ] > [OсSO <sub>4</sub> ]	6, 19, 24
бензол	[C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> OCH <sub>2</sub> mim]	[BF <sub>4</sub> ] > [NTf <sub>2</sub> ]	10
бензол	[omim]	[Cl] > [MeDEGSO <sub>4</sub> ] > [NTf <sub>2</sub> ]	8, 23, 24
толуол	[C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> OCH <sub>2</sub> mim]	[BF <sub>4</sub> ] > [NTf <sub>2</sub> ]	10
толуол	[emim]	[EtSO <sub>4</sub> ] > [I <sub>3</sub> ]	16, 20, 27
толуол	[bmim]	[MeSO <sub>4</sub> ] > [I <sub>3</sub> ]	16, 27
этилбензол	[C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> OCH <sub>2</sub> mim]	[BF <sub>4</sub> ] > [NTf <sub>2</sub> ]	10
о-ксилол	[C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> OCH <sub>2</sub> mim]	[BF <sub>4</sub> ] > [NTf <sub>2</sub> ]	10
м-ксилол	[C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> OCH <sub>2</sub> mim]	[BF <sub>4</sub> ] > [NTf <sub>2</sub> ]	10
п-ксилол	[C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> OCH <sub>2</sub> mim]	[BF <sub>4</sub> ] > [NTf <sub>2</sub> ]	10

**Влияние изменения внешних факторов -  $\Delta t$** 

В рамках имеющейся в нашем распоряжении информации все гетерогенные смеси ИЖ с ароматическими углеводородами имеют верхнюю критическую температуру растворения. Кроме того, можно отметить, что, чем больше  $C_n$ , тем выше критическая температура растворения [10, 19]. Влияние изменения температуры на фазовое равновесие жидкость-жидкость можно проследить на примере следующих смесей: бензол – [bmprug][BF<sub>4</sub>] при температурах 40 и 60°C [15, 30]; бензол – [bmim][NTf<sub>2</sub>] при температурах 25 и 80°C [6, 8]; толуол – [mmim][MeSO<sub>4</sub>] и [bmim][MeSO<sub>4</sub>] при температурах 40 и 75°C [16]; толуол – [emim][EtSO<sub>4</sub>] при температурах 40 и 75°C [16, 19]; толуол – [bmprug][BF<sub>4</sub>] при температурах 40 и 75°C [16, 30]; этилбензол и м-ксилол с [bmprug][BF<sub>4</sub>] при температурах 40 и 75°C [15]. Однако выявить однозначное влияние изменения температуры в указанных интервалах не удалось.

**Влияние класса органического вещества –  $K$** 

В случае смесей ИЖ с ароматическими углеводородами характер влияния различных переменных на гетерогенные свойства аналогичен наблюдаемому в смесях ИЖ с алканами.

**Смеси ионных жидкостей с кетонами**

До анализа гетерогенных свойств смесей ИЖ с кетонами следует рассмотреть важные для нас впоследствии некоторые структурные особенности кетонов. Структурную формулу кетонов нам будет удобно представить как R<sub>1</sub>-CO-R<sub>2</sub>. Соответственно, для диметилкетона (ацетон, 2-пропанон) R<sub>1</sub>=R<sub>2</sub>=CH<sub>3</sub>, для метилэтилкетона (2-бутанон) R<sub>1</sub>=CH<sub>3</sub> и R<sub>2</sub>=C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, для метилпропилкетона (2-пентанон) R<sub>1</sub>=CH<sub>3</sub> и R<sub>2</sub>=C<sub>3</sub>H<sub>7</sub> и так далее.

Отметим, что данных для анализа влияния различных переменных на гетерогенные свойства смесей кетонов с ИЖ явно недостаточно. Но

все же отдельные выводы сделать можно.

**Влияние длины алкильного радикала (радикалов) катиона ИЖ –  $R_n$** 

По косвенным данным о степени гетерогенности в трехкомпонентных смесях, в состав которых входят метилэтилкетон и ИЖ с анионом [PF<sub>6</sub>] [32, 33], можно сделать вывод о том, что с ростом R<sub>1</sub> в имидазольном катионе размер ГО уменьшается.

**Влияние длины алкильной цепи в органическом веществе –  $C_n$** 

При увеличении длины алкильной цепи в молекуле кетона C<sub>n</sub> (R<sub>1</sub> или R<sub>2</sub>) в смеси последнего с ИЖ [mmim][MeSO<sub>4</sub>] при одинаковой температуре гетерогенная область увеличивается [34]. Аналогичный вывод следует из данных о равновесии жидкость-жидкость в смеси кетонов с ИЖ [emim][EtSO<sub>4</sub>] [34]. При этом ГО в системах ИЖ с кетонами, имеющими R<sub>1</sub>=R<sub>2</sub>, немного больше, чем в системах с кетонами, имеющими R<sub>1</sub>≠R<sub>2</sub>, но при C<sub>n</sub> = Σ R<sub>i</sub>.

**Влияние изменения внешних факторов -  $\Delta t$** 

В рамках имеющейся в нашем распоряжении информации [34], в диапазоне 275 – 350К гетерогенные свойства рассматриваемых смесей мало зависят от изменения температуры.

**Влияние класса органического вещества –  $K$** 

Характер влияния различных переменных на гетерогенные свойства смесей ИЖ с кетонами аналогичен наблюдаемому в смесях ИЖ с алканами и другими углеводородами.

**Смеси ионных жидкостей с тиофеном**

Известны данные [7, 9, 14, 26, 28, 31] о гетерогенных свойствах смесей тиофена с тремя ИЖ: [omim][BF<sub>4</sub>], [omim][NTf<sub>2</sub>] и [emim][EtSO<sub>4</sub>]. По ним можно сделать вывод только о влиянии типа аниона ИЖ на гетерогенные свойства смеси тиофена и ИЖ с катионом [omim]: ГО [BF<sub>4</sub>] > ГО [NTf<sub>2</sub>].

**Смеси ионных жидкостей с эфирами органических кислот**

**Влияние структуры (симметричности) катиона ИЖ –  $iR_n$**

Данных о влиянии переменной  $iR_n$  на гетерогенность смесей эфиров органических кислот с ИЖ немного. Воспользовавшись экспериментальными данными [38] о смесях этилацетата и имидазольных ИЖ с анионом  $[BF_4]$ , можно проследить влияние изменения структуры катиона ИЖ на гетерогенность в системах ИЖ – этилацетат. В цепочке переходов стрелка  $\rightarrow$  указывает на менее симметричный катион:



Как нами отмечалось ранее, большая асимметричность (симметричность) катиона приводит к увеличению (уменьшению) величины ГО.

**Влияние длины алкильного радикала (радикалов) катиона ИЖ –  $R_n$**

Влияние переменной  $R_n$  можно проследить только на примере смесей этилацетата с ИЖ  $[R_i\text{mim}][HSO_4]$  при числе атомов углерода в

Таблица 4. Соотношения величин гетерогенных областей (ГО) для систем эфир органической кислоты – ионная жидкость.

Углеводород	Катион	Соотношение величин ГО в зависимости от типа аниона	Литературная ссылка
этилацетат	[emim]	$[HSO_4] > [BF_4]$	35, 38
этилацетат	[bmim]	$[HSO_4] > [PF_6] = 0$	35, 36
винилпропионат	[bmim]	$[PF_6] \approx [BF_4] \approx [TOS]$	3

**Влияние класса органического вещества –  $K$**

Характер влияния различных переменных на гетерогенные свойства смесей ИЖ с эфирами органических кислот аналогичен наблюдаемому в смесях ИЖ с алканами и другими углеводородами.

Для некоторых классов органических соединений удалось собрать только небольшое количество отрывочных сведений о влиянии структурных факторов на гетерогенные свойства их смесей с ИЖ. Так, большинство известных смесей ИЖ с органическими кислотами (уксусной и пропановой) гомогенны [3, 37, 35].

Для смесей диолов (1,2-гександиол и 1,3-пропандиол) с ИЖ [39, 40] установлено, что они гетерогенны и имеют верхнюю критическую температуру растворения. На примере ИЖ  $[R_i\text{mim}][BF_4]$  при  $i = 2$  и 4 установлено, что с ростом длины алкильной цепи в катионе  $R_i$  уменьшается величина ГО. Для смесей 1,3-пропандиола и ИЖ с катионом [bmim] определено, что ГО для аниона  $[PF_6]$  больше, чем для аниона  $[BF_4]$ .

Для смесей карбонатов (диметилкарбонат и диэтилкарбонат) с ИЖ  $[mmim][MeSO_4]$  [34] выяснено, что с ростом длины алкильной цепи в карбонате  $C_n$  растет величина ГО.

Для смесей ряда эфиров (метил-*трет*-

алкильном радикале  $R_i$  от 0 до 4 [35]. Для этих смесей при увеличении длины алкильного радикала в катионе ИЖ величина ГО уменьшается.

**Влияние типа аниона ИЖ -  $AT$**

Влияние типа аниона на гетерогенные свойства смесей ИЖ с эфирами органических кислот можно проследить для этилацетата или винилпропионата и конкретного катиона ИЖ. Ряды ГО для различных анионов в соответствии с их величиной будут иметь следующий вид (табл. 4):

**Влияние длины алкильной цепи в органическом веществе –  $C_n$**

Влияние переменной  $C_n$  можно проследить на примере смесей некоторых эфиров уксусной кислоты. В смесях ИЖ  $[mmim][MeSO_4]$  с метилацетатом и этилацетатом [34, 36] при увеличении длины алкильной цепи в органическом веществе ГО увеличивается. Аналогичная картина наблюдается и для смесей ИЖ  $[emim][HSO_4]$  с этилацетатом, пропилацетатом, бутилацетатом [35, 37].

бутиловый, этил-*трет*-бутиловый, этил-*трет*-амиловый, дибутиловый) с ИЖ  $[emim][EtSO_4]$  [19, 41] определено, что, чем больше число углеродных атомов в молекуле эфира  $C_n$ , тем больше размер ГО. К тому же выводу можно прийти на примере смесей ИЖ [bmim][triflate] с этил-*трет*-бутиловым и этил-*трет*-амиловым эфирами [42, 43]. Кроме того, установлено, что смеси эфиров и ИЖ имеют верхнюю критическую температуру растворения.

Для смесей хлорпроизводных алканов (дихлорметан и 1,2-дихлорэтан) с ИЖ  $[C_2OHmim][triflate]$  и  $[C_2OHmim][NTf_2]$  [44] отмечено, что с ростом числа углеродных атомов в молекуле эфира  $C_n$  величина ГО практически не меняется. Для дихлорметана и ИЖ с катионом  $[C_2OHmim]$  можно выявить следующий характер изменения величин гетерогенной области в зависимости от вида аниона:  $[BF_4] > [triflate] > [PF_6] > [NTf_2]$ .

Для смесей тетрагидрофурана с имидазольными ИЖ  $[R_i\text{mim}][BF_4]$  в [45] отмечено уменьшение размера ГО с ростом  $R_i$  в катионе ИЖ, а при  $i = 8$  смесь становится гомогенной.

**Выводы**

Нами рассмотрено, как влияют переменные  $iR_n$ ,  $R_n$ ,  $AT$ ,  $C_n$ ,  $\Delta t$ ,  $K$  на гетерогенные свойства смесей ИЖ с рядом углеводородов, принадлежащих к различным классам и группам органи-

ческих веществ.

Все гетерогенные смеси ИЖ с углеводородами имеют верхнюю критическую температуру растворения и чем больше  $C_n$ , тем выше критическая температура растворения.

При одинаковой температуре: чем больше число углеродных атомов в молекуле углеводородов  $C_n$ , тем больше размер ГО в смеси с одной и той же ИЖ.

Чем больше длина алкильной цепи  $R_i$  в катионе ИЖ, тем меньше размер ГО в смеси с тем или иным углеводородом.

Если, при прочих равных условиях, при «появлениях» или «заменах» радикалов в

катионе ИЖ изменения структуры приводят к асимметрии катиона, то размер ГО увеличивается, если катион становится более симметричным – ГО уменьшается.

Величины ГО в смесях ИЖ с алканом, циклоалканом и циклоалкеном при одинаковом количестве атомов углерода в каждом из них можно выстроить в следующем порядке: ГО алкана > ГО циклоалкана > ГО циклоалкена.

Общий характер влияния различных переменных на гетерогенные свойства смесей ИЖ с различными углеводородами аналогичен и не совпадает с характером влияния на гетерогенные свойства смесей с водой.

### Список сокращений

#### Типы катионов ионных жидкостей

$[R_1R_2R_3R_4N]$  – аммонийный;  $[R_1R_2im]$  – имидазольный;  $[R_1R_2R_3 im]$  – имидазольный;  $[R_1pip]$  – пиперидиновый;  $[R_1R_2pyr]$  – пиридиновый;  $[R_1R_2R_3pyr]$  – пиридиновый;  $[R_1R_2pyrgo]$  – пирролидиновый;  $[R_1R_2R_3R_4P]$  – фосфорный;  $[R_iChin]$  – хинолиновый;  $[C_n]$  – холиновый.

#### Функциональные группы $R_i$ в катионах ионных жидкостей

$C_nH_{2n+1}$ , при  $n \geq 0$  – алкильные:  $H - H^+$ ,  $m - CH_3^+$ ,  $e - C_2H_5^+$ ,  $b - C_4H_9^+$ ,  $h - C_6H_{13}^+$ ,  $o - C_8H_{17}^+$ ;  $C_2OH$  – 2-гидроксиэтильный;  $C_6H_{13}OCH_2$  – гексилосиметильный;  $C_6H_5$  – фенильный;  $ME, DE, TE$  – моноэтанольный, диэтанольный, триэтанольный;  $DMA$  – диметиламинный.

#### Анионы ионных жидкостей

$[Ac]$  – ацетат;  $[B(CN)_4]$  – тетрацианборат;  $[BF_4]$  – тетрафторборат;  $[Br]$  – бромид;  $[CH_3(CH_2)_8CO_2]$  – деканоат;  $[Cl]$  – хлорид;  $[DEP]$  – диэтилфосфат;  $[DMP]$  – диметилфосфат;  $[EtOEtSO_4]$  – этоксиэтилсульфат;  $[EtSO_4]$  – этилсульфат;  $[HSO_4]$  – гидросульфат;  $[I_3]$  – триодид;  $[MeSO_4]$  – метилсульфат;  $[MeDEGSO_4]$  – диэтиленгликоля монометилового эфира сульфат;  $[N(CN)_2]$  – дицианамид;  $[NTf_2]$  – бис(трифторметилсульфонил)имид;  $[OscSO_4]$  – октилсульфат;  $[PF_6]$  – гексафторфосфат;  $[PO_2(C_2H_5)(CH_3)CH_2C(CH_3)_3]$  – бис(2,4,4-триметилпентил)фосфинат;  $[Tf_3C]$  – трис(трифторметилсульфонил)месид;  $[TOS]$  – тосилат;  $[triflate]$  – трифторметилсульфонат.

### ЛИТЕРАТУРА:

1. Решетов, С. А. Влияние некоторых структурных свойств ионных жидкостей на гомогенные и гетерогенные свойства их смесей с водой и спиртами / С. А. Решетов, А. К. Фролова, А. А. Музыка // Вестник МИТХТ. – 2009. – Т. 4, № 6. – С. 33–39.
2. Pereiro, A. B. A study on the liquid-liquid equilibria 1-alkyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate with ethanol and alkanes / A. B. Pereiro, A. Rodriguez // Fluid Phase Equilibria. – 2008. – Vol. 270. – P. 23–29.
3. Ternary liquid-liquid equilibria for mixtures of an ionic liquid + n-hexane+anorganic compound involved in the kinetic resolution of rac-1-phenyl ethanol (rac-1-phenyl ethanol, vinyl propionate, rac-1-phenylethyl propionate or propionic acid) at 298.2 K and atmospheric pressure / F. J. Hernandez-Fernandez [et al.] // Fluid Phase Equilibria. – 2008. – Vol. 263. – P. 190–198.
4. Pereiro, A. B. Phase Equilibria of the Azeotropic Mixture Hexane + Ethyl Acetate with Ionic Liquids at 298.15 K / A. B. Pereiro, A. Rodriguez // J. Chem. Eng. Data. – 2008. – Vol. 53, № 6. – P. 1360–1366.
5. Kato, R. Systems with ionic liquids: Measurements of VLE and  $\gamma^\infty$  data and prediction of their thermodynamic behavior using original UNIFAC, mod. UNIFAC(Do) and COSMO-RS(OI) / R. Kato, J. Gmehling // J. Chem. Thermodyn. – 2005. – Vol. 37. – P. 603–619.
6. Kato, R. Measurement and correlation of vapor-liquid equilibria and excess enthalpies of binary systems containing ionic liquids and hydrocarbons / R. Kato, M. Krummen, J. Gmehling // Fluid Phase Equilibria. – 2004. – Vol. 224. – P. 47–54.
7. Phase behavior of 1-Methyl-3-octylimidazolium bis[trifluoromethyl-sulfonyl]imide with thiophene and aliphatic hydrocarbons: The influence of n-alkane chain length / L. Alonso [et al.] // Fluid Phase Equilibria. – 2008. – Vol. 263. – P. 176–181.
8. Separation of Benzene and Hexane by Solvent Extraction with 1-Alkyl-3-methylimidazolium Bis{(trifluoromethyl)sulfonyl}amide Ionic Liquids: Effect of the Alkyl-Substituent Length / A. Arce [et al.] // J. Phys. Chem. B. – 2007. – Vol. 111, № 18. – P. 4732–4736.

9. Liquid-Liquid Equilibria for Systems Composed by 1-Methyl-3-octylimidazolium Tetrafluoroborate Ionic Liquid, Thiophene, and n-Hexane or Cyclohexane / L. Alonso [et al.] // *J. Chem. Eng. Data.* – 2007. – Vol. 52, № 5. – P. 1729–1732.
10. Domanska, U. Liquid phase behavior of 1-hexyloxymethyl-3-methyl-imidazolium-based ionic liquids with hydrocarbons: The influence of anion / U. Domanska, A. Marciniak // *J. Chem. Thermodyn.* – 2005. – Vol. 37. – P. 577–585.
11. Domanska, U. Effect of an Ionic Liquid (IL) Cation on the Ternary System (IL + p-Xylene + Hexane) at T = 298,15 K / U. Domanska, A. Pobudkowska, Z. Zolek-Tryznowska // *J. Chem. Eng. Data.* – 2007. – Vol. 52, № 6. – P. 2345–2349.
12. Nebig, S. Measurement and prediction of activity coefficient at infinity dilution ( $\gamma^\infty$ ), vapor-liquid equilibria (VLE) and excess enthalpies ( $H^E$ ) of binary systems with 1,1-dialkyl-pyrrolidinium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide using mod. UNIFAC (Dortmund) / S. Nebig, V. Liebert, J. Gmehling // *Fluid Phase Equilibria.* – 2009. – Vol. 277. – P. 61–67.
13. Lei, Z. Selection of entrainers in the 1-hexene/n-hexane system with a limited solubility / Z. Lei, W. Arlt, P. Wasserscheid // *Fluid Phase Equilibria.* – 2007. – Vol. 260. – P. 29–35.
14. Solvent extraction of thiophene from n-alkanes ( $C_7$ ,  $C_{12}$ , and  $C_{16}$ ) using the ionic liquid  $[C_8mim][BF_4]$  / L. Alonso [et al.] // *J. Chem. Thermodyn.* – 2008. – Vol. 40. – P. 966–972.
15. Meindersma, G. W. Ternary Liquid-Liquid Equilibria for Mixtures of an Aromatic + an Aliphatic Hydrocarbon + 4-Methyl-N-butylpyridinium Tetrafluoroborate / G. W. Meindersma, A. Podt, A. B. de Haan // *J. Chem. Eng. Data.* – 2006. – Vol. 51, № 5. – P. 1814–1819.
16. Meindersma, G. W. Ternary liquid-liquid equilibria for mixtures of toluene + n-heptane + an ionic liquid / G. W. Meindersma, A. Podt, A. B. de Haan // *Fluid Phase Equilibria.* – 2006. – Vol. 247. – P. 158–168.
17. Domanska, U. Phase behavior of 1-hexyloxymethyl-3-methyl-imidazolium and 1,3-dihexyloxymethyl-imidazolium based ionic liquids with alcohols, water, ketones and hydrocarbons: The effect of cation and anion on solubility / U. Domanska, A. Marciniak // *Fluid Phase Equilibria.* – 2007. – Vol. 260. – P. 9–18.
18. Domanska, U. Separation of aromatic hydrocarbons from alkanes using ammonium ionic liquid  $C_2NTf_2$  at T = 298.15 K / U. Domanska, A. Pobudkowska, M. Krolikowski // *Fluid Phase Equilibria.* – 2007. – Vol. 259. – P. 173–179.
19. Domanska, U. Phase Equilibria of (1-Ethyl-3-methylimidazolium Ethylsulfate + Hydrocarbon + Ketone, and + Ether) Binary System / U. Domanska, M. Laskowska, A. Marciniak // *J. Chem. Eng. Data.* – 2008. – Vol. 53, № 2. – P. 498–502.
20. Thiophene separation from aliphatic hydrocarbons using the 1-ethyl-3-methylimidazolium ethylsulfate ionic liquid / L. Alonso [et al.] // *Fluid Phase Equilibria.* – 2008. – Vol. 270. – P. 97–102.
21. Domanska, U. Liquid-liquid equilibria in the binary systems (1,3-dimethylimidazolium, or 1-butyl-3-methylimidazolium methylsulfate + hydrocarbons) / U. Domanska, A. Pobudkowska, F. Eckert // *Green Chem.* – 2006. – Vol. 8. – P. 268–276.
22. Ternary Liquid-Liquid Equilibria for mixtures of 1-Methyl-3-octylimidazolium Chloride + an Alcohol + an Alkane at 298.2 K and 1 bar / T. M. Letcher [et al.] // *J. Chem. Eng. Data.* – 2003. – Vol. 48, № 4. – P. 904–907.
23. Letcher, T. M. Ternary liquid-liquid equilibria for mixtures of 1-methyl-3-octylimidazolium chloride + benzene + an alkane at T = 298.2 K and 1 atm / T. M. Letcher, N. Deenadayalu // *J. Chem. Thermodyn.* – 2003. – Vol. 35. – P. 67–76.
24. Liquid-Liquid Equilibria for Ternary Mixtures (an Ionic Liquid + Benzene + Heptane or Hexadecane) at T = 298.2 K and Atmospheric Pressure / N. Deenadayalu [et al.] // *J. Chem. Eng. Data.* – 2006. – Vol. 51, № 3. – P. 988–991.
25. Domanska, U. (Solid + liquid) and (liquid + liquid) phase equilibria measurements and correlation of the binary systems {tri-iso-butyl(methyl)phosphonium tosylate + alcohol + hydrocarbon} / U. Domanska, K. Padaszynski // *Fluid Phase Equilibria.* – 2009. – Vol. 278. – P. 90–96.
26. (Liquid+liquid) equilibria of  $[C_8mim][NTf_2]$  ionic liquid with a sulfur-component and hydrocarbons / L. Alonso [et al.] // *J. Chem. Thermodyn.* – 2008. – Vol. 40. – P. 265–270.
27. Liquid-Liquid Equilibria for Toluene + Heptane + 1-Ethyl-3-methylimidazolium Triiodide and Toluene + Heptane + 1-Butyl-3-methylimidazolium Triiodide / M. S. Selvan [et al.] // *J. Chem. Eng. Data.* – 2000. – Vol. 45, № 5. – P. 841–845.
28. Measurement and Correlation of Liquid-Liquid Equilibria of Two Imidazolium Ionic Liquids with Thiophene and Methylcyclohexane / L. Alonso [et al.] // *J. Chem. Eng. Data.* – 2007. – Vol. 52, № 6. – P. 2409–2412.

29. Liquid-Liquid Equilibria for Benzene + Cyclohexane + 1-Methyl-3-methylimidazolium Dimethylphosphate or + 1-Ethyl-3-methylimidazolium Diethylphosphate / R. Wang [et al.] // *J. Chem. Eng. Data.* – 2008. – Vol. 53, № 5. – P. 1159–1162.
30. Abu-Eishah, S. I. Liquid-Liquid Equilibrium of Ternary Systems of Cyclohexane + (Benzene, + Toluene, + Ethylbenzene, or + o-Xylene) + 4-Methyl-N-butyl Pyridinium Tetrafluoroborate Ionic Liquid at 303.15 K / S. I. Abu-Eishah, A. M. Dowaidar // *J. Chem. Eng. Data.* – 2008. – Vol. 53, № 8. – P. 1708–1712.
31. Liquid-Liquid Equilibria for [C<sub>8</sub>mim][NTf<sub>2</sub>] + Thiophene + 2,2,4-Trimethylpentane or + Toluene / L. Alonso [et al.] // *J. Chem. Eng. Data.* – 2008. – Vol. 53, № 8. – P. 1750–1755.
32. Pereiro, A. B. Ternary Liquid-Liquid Equilibria Ethanol + 2-Butanone + 1-Butyl-3-methylimidazolium Hexafluorophosphate, 2-Propanol + 2-Butanone + 1-Butyl-3-methylimidazolium Hexafluorophosphate, and 2-Butanone + 2-Propanol + 1,3-Dimethylimidazolium Methyl Sulfate at 298.15 K. / A. B. Pereiro, A. Rodriguez // *J. Chem. Eng. Data.* – 2007. – Vol. 52, № 6. – P. 2138–2142.
33. Pereiro, A. B. Measurement and correlation of (liquid-liquid) equilibria of the azeotrope (cyclohexane + 2-butanone) with different ionic liquids at T = 298.15 K / A. B. Pereiro, A. Rodriguez // *J. Chem. Thermodyn.* – 2008. – Vol. 40. – P. 1282–1289.
34. Pereiro, A. B. Liquid-liquid equilibria 1,3-dimethylimidazolium methyl sulfate with ketones, dialkyl carbonates and acetates / A. B. Pereiro, J. Canosa, A. Rodriguez // *Fluid Phase Equilibria.* – 2007. – Vol. 254. – P. 150–157.
35. Naydenov, D. Ternary Liquid-Liquid Equilibria for Six Systems Containing Ethylacetate + Ethanol or Acetic Acid + an Imidazolium-Based Ionic Liquid with a Hydrogen Sulfate Anion / D. Naydenov, H.-J. Bart // *J. Chem. Eng. Data.* – 2007. – Vol. 52, № 6. – P. 2375–2381.
36. Pereiro, A. B. Ternary (liquid-liquid) equilibria of the azeotrope (ethyl acetate + 2-propanol) with different ionic liquids at T = 298.15 K / A. B. Pereiro, A. Rodriguez // *J. Chem. Thermodyn.* – 2007. – Vol. 39. – P. 1608–1613.
37. Naydenov, D. Ternary Liquid-Liquid Equilibria for Systems Containing Alcohol or Acetic Acid + Ester + 1-Ethyl-3-methylimidazolium Hydrogen Sulfate at 313.2 K Using Headspace Gas Chromatography / D. Naydenov, H.-J. Bart // *J. Chem. Eng. Data.* – 2009. – Vol. 54, № 1. – P. 43–47.
38. Separation of Ethyl Acetate and Ethanol by Room Temperature Ionic Liquids with the Tetrafluoroborate Anion / X. Hu [et al.] // *J. Chem. Eng. Data.* – 2008. – Vol. 53, № 2. – P. 427–433.
39. Shiflett, M. B. Liquid-Liquid Equilibria in Binary Mixtures of 1,3-Propanediol + Ionic Liquids [bmim][PF<sub>6</sub>], [bmim][BF<sub>4</sub>], and [emim][BF<sub>4</sub>] / M. B. Shiflett, A. Yokozeki // *J. Chem. Eng. Data.* – 2007. – Vol. 52, № 4. – P. 1302–1306.
40. Thermodynamic Properties of Mixtures Containing Ionic Liquids. 4. LLE of Binary Mixtures of [C<sub>2</sub>MIM][NTf<sub>2</sub>] with Propan-1-ol, butan-1-ol, and pentan-1ol and [C<sub>4</sub>MIM][NTf<sub>2</sub>] with Cyclohexanol, and 1,2-Hexanediol Including Studies of the Influence of Small Amounts of Water / A. Heintz [et al.] // *J. Chem. Eng. Data.* – 2005. – Vol. 50, № 3. – P. 956–960.
41. Arce, A. Experimental Determination of Liquid-Liquid Equilibrium Using Ionic Liquids: tert-Amyl Ethyl Ether + Ethanol + 1-octyl-3-Methylimidazolium Chloride System at 298.15 K / A. Arce, O. Rodriguez, A. Soto // *J. Chem. Eng. Data.* – 2004. – Vol. 49, № 3. – P. 514–517.
42. Arce, A. Tert-Amyl Ethyl Ether Separation from Its Mixtures with Ethanol Using the 1-Butyl-3-methylimidazolium Trifluoromethanesulfonate Ionic Liquid: Liquid-Liquid Equilibrium / A. Arce, O. Rodriguez, A. Soto // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2004. – Vol. 43, № 26. – P. 8323–8327.
43. Arce, A. Purification of ethyl tert-butyl ether from its mixtures with ethanol by using an ionic liquid / A. Arce, O. Rodriguez, A. Soto // *Chem. Eng. J.* – 2006. – Vol. 115. – P. 219–223.
44. Co-solvent effects in LLE of 1-hydroxyethyl-3-imidazolium based ionic liquids + 2-propanol + dichloromethane or 1,2-dichloroethane / V. Najdanovic-Visak [et al.] // *Fluid Phase Equilibria.* – 2007. – Vol. 254. – P. 35–41.
45. Influence of Ionic Liquids on the Phase Behavior of Aqueous Azeotropic Systems / C. Jork [et al.] // *J. Chem. Eng. Data.* – 2004. – Vol. 49, № 4. – P. 852–857.

## ЭФФЕКТИВНОСТЬ МАССОПЕРЕНОСА В ПРОЦЕССЕ РЕКТИФИКАЦИИ БИНАРНЫХ И МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СМЕСЕЙ

К.Ю. Тархов, аспирант, Л.А. Серафимов, профессор,  
кафедра Химии и технологии основного органического синтеза

МИТХТ им. М.В. Ломоносова

e-mail: kirill-tarkhov@yandex.ru

**П**редставлен краткий литературный обзор, в котором описаны различные величины, характеризующие как эффективность работы ректификационной колонны, так и эффективность процесса массопереноса. Также показана ограниченность применения к многокомпонентным смесям подхода для расчета характеристик эффективности массопереноса, используемого для бинарных смесей.

*Different values describing both the efficiency of rectification column and the efficiency of mass-transfer are represented in the brief literature review. It is also showed that the approach used for the calculation of mass-transfer efficiency characteristics in binary mixtures is not very acceptable for multi-component mixtures.*

**Ключевые слова:** массоперенос, локальная и общая эффективность, Мерффри, диагональная матрица.

**Key words:** mass-transfer, point efficiency, tray (stage) efficiency, Murphree, diagonal matrix.

В производствах основного органического и нефтехимического синтеза на разных этапах получения целевого продукта значительную роль играют массообменные процессы, которые находят наибольшее применение на последнем этапе – при разделении смесей продуктов, получающихся в результате синтеза в реакционном устройстве. В производствах основного органического и нефтехимического синтеза в реакционных узлах получают, как правило, сложные многокомпонентные смеси, содержащие различное число компонентов и состоящие из соединений разнообразных классов, которые обладают различными свойствами. Как известно, соединения, принадлежащие к разным гомологическим рядам, склонны к образованию азеотропов различного типа, содержащих разное количество компонентов. Все вышеперечисленные факторы оказывают влияние на выбор метода и, соответственно, аппаратуры, которые в зависимости от числа и состояния фаз будут использоваться для разделения. Чаще всего применяют не один метод, а комбинацию нескольких методов разделения, осуществляемых и проводимых в комплексе аппаратов.

Сегодня в производствах основного органического синтеза одним из широко используемых массообменных процессов является ректификация, который, как и все методы разделения, основывается на определенных термодинамических свойствах компонентов и их смесей. Важную роль в данном случае играют законы о фазовом равновесии различного типа. Ректификация базируется на законах о фазовом равновесии системы жидкость–пар, поэтому движущей силой данного процесса является различие равновесных составов паровой и жидкой фаз.

Физическая сущность процесса ректификации заключается в двухстороннем массо- и теплопереносе между неравновесными потоками флегмы, стекающей вниз, и пара, поднимающегося вверх. В результате массопереноса пар обогащается компонентами, понижающими его температуру конденсации, а жидкость – компонентами, повышающими ее температуру кипения.

Во многих справочниках, учебниках, монографиях и руководствах по курсу «Процессы и аппараты химической технологии» в теории ректификации, а также при моделировании и количественных расчетах ректификационных колонн для разделения многокомпонентных и бинарных смесей используется понятие «теоретическая тарелка» (или «равновесная ступень»). В общем случае, теоретической тарелкой называется контактное устройство, на котором достигается идеальный контакт фаз, т.е. из контактного устройства потоки взаимодействующих фаз уходят с равновесными концентрациями [1]. Другими словами, на теоретической тарелке происходит однократный контакт взаимодействующих потоков, завершающийся достижением фазового равновесия [2].

Таким образом, любую ректификационную колонну можно представить как совокупность определенного числа теоретических тарелок. Это будет соответствовать предельному, идеальному случаю, когда на каждой тарелке паровая и жидкая фаза будут полностью перемешаны, и будет отсутствовать сопротивление массопереносу со стороны обеих фаз. В результате на каждой такой теоретической тарелке устанавливается фазовое равновесие между покидающими ее потоками жидкости и пара, т.е. концентрации компонентов этих потоков связаны между собой коэффициентом

равновесного распределения  $K = \frac{y}{x}$ .

В реальных ректификационных аппаратах вследствие влияния разнообразных факторов (например, таких как кратковременный контакт взаимодействующих фаз или ограниченная площадь межфазной поверхности) на каждой тарелке равновесие между паровой и жидкой фазами не достигается. Поэтому число действительных тарелок будет больше числа теоретических тарелок.

В отечественной научной периодике и литературе отношение числа теоретических тарелок  $n_T$  к числу действительных тарелок  $n_D$

$$\eta_{CP} = \frac{n_T}{n_D} \quad (1)$$

называется средним коэффициентом полезного действия (КПД) ректификационной колонны, который характеризует эффективность работы тарельчатых ректификационных колонн по достижению заданной степени разделения смеси [3–5].

В зарубежных научных журналах, учебниках, монографиях отношение (1) имеет множество наименований: общий (суммарный) КПД колонны, предельная эффективность колонны. Наиболее часто для соотношения (1) используется название «полная эффективность», которая обозначается:

$$E_{OC} = \frac{n_{ic}}{n_{rc}} \quad (1a)$$

Термин «полная эффективность» может относиться как к ректификационной колонне в целом, так и к отдельным ее частям. Дело в том, что обычно эффективность разделения меняется от одной секции колонны к другой. Это может быть связано с наличием нескольких потоков питания или продуктовых потоков, использованием различного типа тарелок и т.п. Поэтому, может быть, более рациональным является расчет эффективности для каждой секции колонны. Тогда отношение числа теоретических тарелок к числу действительных тарелок для данной секции колонны

$$E_{OS} = \frac{n_{is}}{n_{rs}} \quad (1б)$$

будет называться секционной эффективностью ректификационной колонны [6].

Несмотря на различие названий, средний КПД, полная и секционная эффективность характеризуют достигаемую в ректификационной колонне в целом или в ее отдельных частях (например, секции или тарелке) степень приближения к фазовому равновесию.

Помимо полной и секционной эффективности в теории и практике расчетов ректификационных аппаратов наиболее известны и широко используются еще две величины, характеризующие уже эффективность массопереноса. Первая величина называется локальной эффективностью контакта, которую иногда называют локальным КПД или точечной эффективностью. В свою очередь, вторая величина носит название общей эффективности массопереноса по Мерффри. Впервые эти две величины были введены в хорошо известной многим исследователям, занимающимися проблемами массопереноса, работе [7], в связи с тем, что, по мнению автора этой работы, концепция теоретической тарелки не является удовлетворительной для расчета ректификационных колонн, когда подвергаемая разделению смесь содержит более двух компонентов.

Известно, что эффективность массопереноса характеризуется дифференциальной и интегральной характеристиками, определяющими массоперенос в элементарном (локальном) объеме системы пар-жидкость и в пределах всего контактного устройства (например, тарелки или слоя насадки заданной высоты, соответственно) [8].

Имеются различные способы выражения дифференциальной (локальной) и интегральной характеристик эффективности массопереноса. Наиболее часто в качестве дифференциальной характеристики массопереноса используется локальная эффективность контакта, а в качестве интегральной характеристики – общая эффективность массопереноса по Мерффри. Далее нами будет рассмотрено применение этих величин для характеристики эффективности массопереноса в бинарных и многокомпонентных смесях.

Имеются различные способы выражения дифференциальной (локальной) и интегральной характеристик эффективности массопереноса.

Наиболее часто в качестве дифференциальной характеристики массопереноса используется локальная эффективность контакта, а в качестве интегральной характеристики – общая эффективность массопереноса по Мерффри. Далее нами будет рассмотрено применение этих величин для характеристики эффективности массопереноса в бинарных и многокомпонентных смесях.

### ЭФФЕКТИВНОСТЬ МАССОПЕРЕНОСА В БИНАРНЫХ СМЕСЯХ

Наиболее простую форму выражения для локальной и общей эффективности принимают для случая бинарной смеси.

В работе [7] было введено допущение о полном перемешивании жидкости, что означает отсутствие градиента концентрации компонента в потоке жидкости, движущемся по тарелке. Если применить это допущение к небольшому участку тарелки, то выражение для локальной эффективности  $E_V$  через концентрации компонента в паровой фазе будет иметь следующий вид:

$$E_V = \frac{y_n - y_{n+1}}{y_n^* - y_{n+1}}, \quad (2)$$

где  $y_{n+1}$  и  $y_n$  – концентрация компонента в паре, поступающем и уходящим из дифференциального объема;  $y_n^*$  – концентрация компонента в паре, находящимся в равновесии с жидкостью состава  $x_n$  в рассматриваемой точке тарелки.

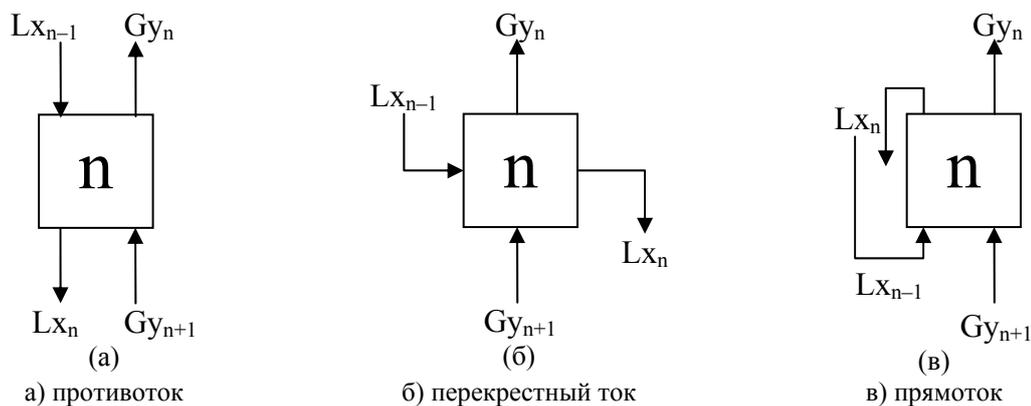


Рис. 1. Схема потоков на контактном устройстве.

Очевидно, что величина, характеризующая локальную эффективность массопереноса, может изменяться в пределах от нуля до единицы, в зависимости от конструкции и режима работы контактного устройства (рис. 1). В случае, когда  $E_V=1$ , получим теоретическую тарелку. Следует отметить, что, как и в случае полной и секционной эффективности, локальная эффективность характеризует степень приближения к фазовому равновесию в какой-либо точке на тарелке.

На практике в реальных ректификационных аппаратах на тарелке отсутствует полное перемешивание жидкости. Поток жидкости в различных точках тарелки имеет состав, изменяющийся от  $x_{n-1}$  на входе до  $x_n$  на выходе  $n$ -ой, т.е. вдоль пути движения жидкости по тарелке имеется градиент концентраций, который в зависимости от конструкции тарелки можно наблюдать даже в колоннах небольшого диаметра при сильном перемешивании жидкости на тарелке.

Поэтому применительно к тарелкам, на которых отсутствует полное перемешивание жидкости, была введена величина общей эффективности массопереноса по Мерффри  $E_{MV}$ , выражение для которой через концентрации компонента в паровой фазе имеет следующий вид:

$$E_{MV} = \frac{\bar{y}_n - \bar{y}_{n+1}}{y_n^* - \bar{y}_{n+1}}, \quad (3)$$

где  $\bar{y}_{n+1}$  и  $\bar{y}_n$  – средняя концентрация компонента в потоках пара, поступающего и уходящего из дифференциального объема;  $y_n^*$  – концентрация компонента в паре, находящемся в равновесии с жидкостью состава  $x_n$ .

Из уравнения (3) следует, что заданное значение общей эффективности массопереноса  $E_{MV}$  определяет состав уходящего пара  $y_{n+1}$  при начальных составах поступающего пара  $y_n$  и уходящей жидкости  $x_n$ .

В отличие от величины дифференциальной характеристики, в качестве которой используется локальная эффективность массопереноса, принимающая значения от нуля до единицы, величина интегральной характеристики, описывающая общую эффективность массопереноса

по Мерффри, изменяется в значительно более широких пределах.

Из-за наличия градиента концентраций в жидкости величина локальной эффективности не является постоянной и принимает различные значения (в пределах от 0 до 1) в разных точках на тарелке. Следовательно, дифференциальная характеристика эффективности массопереноса изменяется в горизонтальном направлении, вдоль тарелки от точки к точке. В то же время интегральная характеристика эффективности массопереноса изменяется в вертикальном направлении, от тарелки к тарелке. В связи с этим использование уравнения (2), определяющего локальную эффективность массопереноса не является очень удобным, поэтому в практических расчетах обычно применяют общую эффективность массопереноса по Мерффри, определяемую выражением (3).

Таким образом, локальные характеристики эффективности массопереноса зависят главным образом от кинетических параметров процесса, а интегральные характеристики – от относительного направления движения фаз и гидродинамики процесса или от изменения движущей силы массопереноса. Следовательно, существующий на тарелке в потоке жидкости градиент концентраций не будет влиять на локальную эффективность массопереноса, но будет оказывать сильное воздействие на общую эффективность массопереноса по Мерффри.

Для бинарных смесей с учетом равенства единице суммы мольных долей компонентов в паровой фазе  $y_1+y_2=1$  можно записать:

$$E_1^{MV} = E_2^{MV} \quad (4)$$

Выражение (4) означает равенство общих эффективностей массопереноса по Мерффри на любой тарелке для первого и второго компонентов в рассматриваемой бинарной смеси. При этом, как было сказано выше, эти величины могут изменяться от тарелки к тарелке.

Если принять гипотезу о полном перемешивании жидкости на тарелке, что означает отсутствие градиента концентраций компонента в жидкости, то локальная эффективность массопереноса этого компонента будет равна

его общей эффективности по Мерффри, т.е.

$$E_1^V = E_1^{MV} \quad (5)$$

$$E_2^V = E_2^{MV} \quad (5a)$$

Следует отметить, что для бинарных смесей величины локальной и общей эффективности массопереноса могут принимать только положительные значения в пределах от нуля до единицы.

Таким образом, учитывая выражения (4), (5) и (5a) можно сказать, что для бинарных смесей существует только одно значение, характеризующее эффективность массопереноса.

В заключение рассмотрим дифференциальные и интегральные характеристики эффективности массопереноса в бинарных смесях, запишем выражения для локальной эффективности  $E_L$  и общей эффективности  $E_{ML}$  по Мерффри через концентрации компонента в жидкости:

$$E_L = \frac{x_{n-1} - x_n}{x_{n-1} - x_n^*} \quad (6)$$

$$E_{ML} = \frac{\bar{x}_{n-1} - \bar{x}_n}{\bar{x}_{n-1} - x_n^*} \quad (7)$$

### ЭФФЕКТИВНОСТЬ МАССОПЕРЕНОСА В МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СМЕСЯХ

Для бинарных смесей теория массопереноса давно известна и является хорошо разработанной. На сегодняшний день существует несколько физических моделей, описывающих механизм массопереноса между двумя фазами в ламинарных и турбулентных потоках. Массоперенос при ламинарном движении фаз в гетерогенных системах осуществляется путем молекулярной и конвективной диффузии. Имеющиеся на данный момент гипотезы или модели, характеризующие механизм массопереноса в турбулентных потоках, можно разделить на стационарные и нестационарные. К первым можно отнести модель пограничного диффузионного слоя, а ко вторым – модель обновления поверхности контакта фаз, которую также называют пенетрационной (моделью проникновения). Многие исследователи такие, как Хигби, Данквертс, Кишиневский, Рукенштейн рассматривали и уточняли основные положения модели обновления поверхности контакта фаз. Наибольшее распространение получила пленочная (или двухпленочная) модель, впервые предложенная Льюисом и Уитменом. Несмотря на то, что эта модель является простейшей из всех моделей массопереноса, вместе с тем она в целом отражает закономерности процесса массопереноса. В работе [9] было высказано предположение, что пленочная модель и модель обновления являются крайними случаями более общего механизма массопереноса, который авторы назвали пленочно-пенетрационной моделью. На основе вышеупомянутых теоретически обоснованных моделей получены и выведены различные уравнения массопереноса, спра-

ведливость которых была подтверждена многочисленными экспериментальными результатами. Несмотря на все вышесказанное, на данный момент ни одну из известных моделей массопереноса нельзя считать достаточно полной.

Для многокомпонентных смесей ситуация обстоит несколько иначе. Теория многокомпонентного массопереноса начала бурно развиваться в 1950-1970-х гг. Тогда были изложены ее основные положения, некоторые из которых были опровергнуты или подтверждены экспериментально [10]. Также были предложены способы линеаризации дифференциальных уравнений Максвелла – Стефана для многокомпонентного массопереноса и рассмотрены алгебраические и матричные методы решения этих уравнений [11]. Кроме того, следует отметить посвященные вопросам многокомпонентного массопереноса монографии [8, 12, 13]. Несмотря на многочисленные работы в области теории массопереноса в многокомпонентных смесях, данная область развита не в такой степени, как для бинарных смесей. Таким образом, процесс массопереноса в многокомпонентных смесях, в отличие от двухкомпонентных систем, остается все еще не до конца изученным и до сих пор продолжает привлекать внимание многих исследователей и специалистов, занимающихся этой проблемой, которая, тем не менее, находит широкое применение. Например, в работе [14] с позиций теории необратимых процессов было получено уравнение многокомпонентного массопереноса для ректификации многокомпонентных смесей, анализ которого был выполнен в работе [15].

В теории многокомпонентного массопереноса одним из основных является вопрос о том, могут ли подходы и концепции, применяемые для описания массопереноса и его характеристик в бинарных смесях, быть аналогичным образом использованы для многокомпонентных смесей. В зависимости от ответа на вышепоставленный вопрос, закономерно может возникнуть следующий вопрос: насколько верными будут соотношения, используемые для бинарных систем, в случае применения к многокомпонентным системам? Не появятся ли в этом случае серьезные трудности и значительные различия в расчетах? Далее нами будут показаны ограниченность и в некоторых случаях даже невозможность применения к многокомпонентным смесям подхода, используемого для расчета характеристик эффективности массопереноса в бинарных смесях.

В работе [16] для упрощения теоретических и математических выкладок при рассмотрении характеристик эффективности массопереноса в многокомпонентных смесях были сделаны следующие допущения:

- в межтарельчатом пространстве имеет место полное перемешивание пара;
- о линейности кривой фазового равновесия;

- матрица локальных эффективностей компонентов является диагональной;
- локальные эффективности всех компонентов равны между собой;
- матрица локальной эффективности компонентов может быть заменена на матрицу общей эффективности по Мерффи.

При разделении многокомпонентных смесей перенос того или иного компонента из одной фазы в другую зависит не только от физико-химических свойств данного компонента, но и от соответствующих характеристик других компонентов смеси. Например, в многокомпонентной смеси скорость диффузии какого-либо компонента зависит не только от его собственной концентрации, но также от концентраций других компонентов. В работе [17] было показано, что взаимодействие между различными компонентами в многокомпонентной смеси приводит к ряду явлений, не имеющих места в бинарных смесях. Примерами таких явлений являются:

- 1) *обратная диффузия* – диффузия в направлении, противоположном направлению градиента концентраций компонента, т.е. из зон с низкой концентрацией в области высокой концентрации;
- 2) *осмотическая диффузия* – диффузия компонента при отсутствии градиента концентраций;
- 3) *диффузионный барьер* – отсутствие диффузии даже при наличии градиента концентраций

$$\begin{pmatrix} y_{1,n} - y_{1,n+1} \\ y_{2,n} - y_{2,n+1} \\ y_{3,n} - y_{3,n+1} \\ \dots \\ \dots \\ y_{m-1,n} - y_{m-1,n+1} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} E_{11}^V & E_{12}^V & E_{13}^V & \dots & E_{1,n-1}^V \\ E_{21}^V & E_{22}^V & E_{23}^V & \dots & E_{2,n-1}^V \\ E_{31}^V & E_{32}^V & E_{33}^V & \dots & E_{3,n-1}^V \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ E_{m-1,1}^V & E_{m-1,2}^V & E_{m-1,3}^V & \dots & E_{m-1,n-1}^V \end{pmatrix} \begin{pmatrix} y_{1,n}^* - y_{1,n+1} \\ y_{2,n}^* - y_{2,n+1} \\ y_{3,n}^* - y_{3,n+1} \\ \dots \\ \dots \\ y_{m-1,n}^* - y_{m-1,n+1} \end{pmatrix} \quad (8)$$

$$\begin{pmatrix} \bar{y}_{1,n} - \bar{y}_{1,n+1} \\ \bar{y}_{2,n} - \bar{y}_{2,n+1} \\ \bar{y}_{3,n} - \bar{y}_{3,n+1} \\ \dots \\ \dots \\ \bar{y}_{m-1,n} - \bar{y}_{m-1,n+1} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} E_{11}^{MV} & E_{12}^{MV} & E_{13}^{MV} & \dots & E_{1,n-1}^{MV} \\ E_{21}^{MV} & E_{22}^{MV} & E_{23}^{MV} & \dots & E_{2,n-1}^{MV} \\ E_{31}^{MV} & E_{32}^{MV} & E_{33}^{MV} & \dots & E_{3,n-1}^{MV} \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ E_{m-1,1}^{MV} & E_{m-1,2}^{MV} & E_{m-1,3}^{MV} & \dots & E_{m-1,n-1}^{MV} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} y_{1,n}^* - \bar{y}_{1,n+1} \\ y_{2,n}^* - \bar{y}_{2,n+1} \\ y_{3,n}^* - \bar{y}_{3,n+1} \\ \dots \\ \dots \\ y_{m-1,n}^* - \bar{y}_{m-1,n+1} \end{pmatrix} \quad (9)$$

Из уравнений (8) и (9) следует, что содержание каждого компонента в уходящем потоке зависит от состава всех компонентов смеси в паровой и жидкой фазах. В отличие от бинарных смесей, где существует только одно значение, характеризующее эффективность массопереноса, в многокомпонентных смесях эффективность массопереноса характеризуется одновременно несколькими числами или элементами матриц. Матрицы локальной и общей

компонента.

Как было сказано выше, в работе [16] предлагается не учитывать указанные явления при рассмотрении многокомпонентных смесей. Это допущение, по мнению авторов данной статьи, является ошибочным. Вышеупомянутые явления необходимо принимать во внимание, и они являются крайне важными, особенно для неидеальных смесей, состоящих из компонентов, частицы которых сильно отличаются по своим размерам и природе, т.е. компонентов, принадлежащих к разным классам соединений и склонных к образованию азеотропов различного типа.

Допущение о линейности кривой фазового равновесия, которая описывается уравнением прямой  $y=\lambda x+b$  также является не очень корректным. В работе [18] было показано, что линейность кривых фазового равновесия наблюдается в виде предельного свойства кривой фазового равновесия в двух случаях:

- а) при  $x_1 \rightarrow 0$ , что соответствует предельному закону Генри;
- б) при  $x_1 \rightarrow 1$ , что соответствует предельному закону Рауля.

В остальных случаях наблюдается существенная нелинейность кривой фазового равновесия.

Для  $m$ -компонентной смеси только  $m-1$  компонентов будут иметь линейно независимые концентрации. Тогда выражения для локальной и общей эффективности массопереноса в многокомпонентной смеси будут определяться следующими матричными уравнениями:

эффективности массопереноса имеют порядок  $m-1$  (на единицу меньше числа компонентов системы), поэтому для бинарных смесей эти матрицы вырождаются в числа, и уравнения (8) и (9) переходят в соответствующие выражения (2) и (3) для локальных и общих характеристик эффективности массопереноса в бинарных смесях. Следовательно, уравнения (8) и (9) можно рассматривать как обобщенную форму записи дифференциальных и интегральных характеристик эф-

фактивности массопереноса в бинарных и многокомпонентных смесях.

При рассмотрении массопереноса в многокомпонентных смесях очень важно определить так называемые эффекты наложения или степень взаимного влияния компонентов друг на друга. Для этого запишем выражение для общей эффективности массопереноса по каждому компоненту через его движущую силу:

$$E_i^{MV} = \frac{\bar{y}_{n,i} - \bar{y}_{n+1,i}}{y_{n,i}^* - \bar{y}_{n+1,i}} \quad (10)$$

Решая совместно уравнения (9) и (10), получим выражение, которое позволяет определить степень влияния эффектов наложения:

$$E_i^{MV} = E_{ii}^{MV} + E_{ij}^{MV} \quad (i=1,2,\dots,n-1; i \neq j) \quad (11)$$

где

$$E_{ij}^{MV} = \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^{n-1} E_{ij}^{MV} \left( \frac{y_{n,j}^* - \bar{y}_{n+1,j}}{y_{n,i}^* - \bar{y}_{n+1,i}} \right) \quad (12)$$

Из уравнения (12) следует, что степень влияния компонентов друг на друга при массопереносе в многокомпонентных смесях определяется не только величиной недиагональных коэффициентов  $E_{ij}^{MV}$ , но и соотношением движущих сил компонентов  $j$  и  $i$ , которое оказывает решающее влияние на формирование эффектов наложения и определяется следующим выражением:

$$\Psi = \frac{\Delta y_j}{\Delta y_i} = \frac{y_{n,j}^* - \bar{y}_{n+1,j}}{y_{n,i}^* - \bar{y}_{n+1,i}} \quad (13)$$

$$\begin{pmatrix} y_{1,n} - y_{1,n+1} \\ y_{2,n} - y_{2,n+1} \\ y_{3,n} - y_{3,n+1} \\ \dots \\ \dots \\ y_{m-1,n} - y_{m-1,n+1} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} E_{11}^V & 0 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & E_{22}^V & 0 & \dots & 0 \\ 0 & 0 & E_{33}^V & \dots & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & 0 & 0 & \dots & E_{m-1,n-1}^V \end{pmatrix} \begin{pmatrix} y_{1,n}^* - y_{1,n+1} \\ y_{2,n}^* - y_{2,n+1} \\ y_{3,n}^* - y_{3,n+1} \\ \dots \\ \dots \\ y_{m-1,n}^* - y_{m-1,n+1} \end{pmatrix} \quad (14)$$

Это допущение справедливо лишь в тех случаях, когда подвергаемая разделению смесь является идеальной или состоит из компонентов, частицы которых имеют одинаковые размеры или близки по природе. Тогда можно ожидать, что значения недиагональных элементов матрицы локальной эффективности будут стремиться к нулю. В этом случае для практических расчетов можно принять, что значения локальных эффективностей компонентов на главной диагонали приблизительно будут равны между собой. Это положение нашло свое экспериментальное подтверждение. Например, для таких тройных смесей как кислород-азот-аргон и бензол-толуол-ксилол было найдено, что локальные эффективности компонентов примерно равны друг другу [21].

Даже в случае одинаковой локальной эффективности для всех компонентов многокомпонентной смеси общая эффективность массопереноса по Мерффри будет различной для раз-

личия величина  $\Psi$ , определяемая выражением (13) является очень важной и играет ключевую роль при расчете относительных значений общей эффективности массопереноса того или иного компонента. Очевидно, что в многокомпонентной смеси данная величина может принимать значения в диапазоне от  $-\infty$  до  $+\infty$ . Следовательно, коэффициенты матрицы общей эффективности массопереноса изменяются в очень широких пределах и могут принимать как положительные, так и отрицательные значения (например, для одного или сразу нескольких компонентов), а в некоторых случаях даже являться неопределенными, т.е. равняться  $\pm\infty$ . Более подробный анализ того, какие значения могут принимать коэффициенты матрицы общей эффективности в зависимости от соотношения движущих сил компонентов, а также, какие факторы влияют на эти значения, представлен в работах [20–21].

Формулы, аналогичные выражениям (10)–(13), можно записать и для локальной эффективности массопереноса, для которой также будут справедливы выводы, сделанные выше для общей эффективности массопереноса.

Проанализируем приведенное в работе [16] допущение о том, что матрица локальной эффективности массопереноса является диагональной. Тогда выражение (8) примет следующий вид:

Этот вывод был подтвержден расчетами, выполненными в монографии [12]. Поэтому сделанный в работе [16] вывод о том, что в многокомпонентной смеси матрицу локальной эффективности можно заменить на матрицу общей эффективности по Мерффри, является ошибочным.

Для сильно неидеальных смесей и смесей, состоящих из компонентов, частицы которых сильно различаются по своим размерам и природе, недиагональные коэффициенты матрицы локальной эффективности будут принимать и положительные, и отрицательные значения, существенно отличные от нуля, в диапазоне от  $-\infty$  до  $+\infty$ . Это в свою очередь приведет к тому, что значения локальных эффективностей, стоящих на главной диагонали, будут значительно отличаться друг от друга и не равны между собой. Данный тезис также был подтвержден экспериментально. Было установлено, что в трехкомпонентных смесях метанол-ацетон-вода, ацетон-

метанол-этанол, ацетон-бензол-хлорбензол, метанол-изопропанол-вода, четырехкомпонентной смеси *n*-гексан-метилциклопентан-этанол-бензол, а также в пятикомпонентной смеси метанол-этанол-пропанол-бутанол-вода локальные эффективности компонентов значительно отличаются друг от друга [21].

Таким образом, нами были рассмотрены различные характеристики эффективности массопереноса в бинарных и многокомпонентных смесях, приведены основные выра-

жения, позволяющие рассчитать данные величины. Также показано, что методика, используемая для описания характеристик эффективности массопереноса в бинарных смесях, становится особо противоречивой при переходе к многокомпонентным смесям. Авторы данной статьи рекомендуют работы [20, 21] в качестве работ, где наиболее обоснованно, четко и ясно изложены методы и способы определения и расчета характеристик эффективности массопереноса в многокомпонентных смесях.

#### Список обозначений

$E_{ij}$  – коэффициенты эффективности массопереноса;  $E_{Ml}$  – общая эффективность;  $E_{OS}$  – полная эффективность;  $E_{OS}$  – секционная эффективность;  $E_V$  – локальная эффективность;  $b$  – постоянная в уравнении прямой;  $m$  – число компонентов;  $n$  – число тарелок;  $x$  – концентрация компонента в жидкости;  $y$  – концентрация компонента в паре;  $\Psi$  – отношение движущих сил компонентов  $\eta$  – коэффициент полезного действия  $\lambda$  – коэффициент пропорциональности в уравнении прямой.

#### Список индексов

$i, j$  – номер компонента;  $c$  (column) – колонна;  $o$  (overall) – полная;  $r$  (real) – действительный;  $s$  (section) – секция;  $t$  (theoretical) – теоретический;  $V$  (vapor) – пар;  $d$  – действительный;  $t$  – теоретический.

#### ЛИТЕРАТУРА:

1. Касаткин, А. Г. Основные процессы и аппараты химической технологии / А. Г. Касаткин. – М.: Госхимиздат, 1961. – 830 с.
2. Плановский, А. Н. Процессы и аппараты химической технологии. / А. Н. Плановский, В. И. Рамм, С. З. Каган. – М.: Госхимиздат, 1962. – 846 с.
3. Рамм, В. М. Абсорбция газов / В. М. Рамм. – М.: Химия, 1976. – 656 с.
4. Процессы и аппараты нефте- газопереработки и нефтехимии / А. И. Скобло [и др.]. – М.: Недра, 2000. – 677 с.
5. Общий курс процессов и аппаратов химической технологии / В. Г. Айнштейн [и др.] – М.: Логос; Высшая школа, 2002. – 1760 с.
6. Klemola, K. T. Efficiencies in distillation and reactive distillation: diss. ... doctor of technology. – Espoo: Helsinki University of Technology, 1998. – 36 p.
7. Murphree, E. V. Rectifying column calculations with particular reference to *n*-component mixtures / E. V. Murphree // Ind. Eng. Chem. – 1925. – Vol. 17. – P. 747–750.
8. Александров, И. А. Массопередача при ректификации и абсорбции многокомпонентных смесей / И. А. Александров. – М.: Химия, 1975. – 320 с.
9. Toor, H. L. Film-penetration model for mass and heat transfer / H. L. Toor, J. M. Marchello // AIChE J. – 1958. – Vol. 4, № 1. – P. 97–101.
10. Toor, H. L. Multicomponent mass transfer / H. L. Toor, R. T. Sebulsky // AIChE J. – 1961. – Vol. 7, № 4. – P. 558–573.
11. Toor, H. L. Solution of the linearized equations of multicomponent mass transfer / H. L. Toor // AIChE J. – 1964. – Vol. 10, № 4. – P. 448–455.
12. Holland, C. D. Fundamentals of multicomponent distillation / C. D. Holland. – New York: McGraw-Hill Book Company, 1981. – 633 p.
13. Taylor R. Multicomponent mass transfer / R. Taylor, R. Krishna. – New York: John Wiley & Sons, Inc., 1993. – 608 p.
14. Серафимов, Л. А. Уравнение массопереноса в многокомпонентных смесях / Л. А. Серафимов, А. В. Тимошенко // Теор. основы хим. технологии. – 2005. – Т. 39, № 3. – С. 337–344.
15. Серафимов, Л. А. Анализ процесса ректификации с помощью уравнения массопереноса в многокомпонентных смесях / Л. А. Серафимов, А. В. Тимошенко // Теор. основы хим. технологии. – 2005. – Т. 39, № 4. – С. 407–414.
16. Молоканов, Ю. К. Моделирование и расчеты ректификации на барботажных тарелках при секционировании жидкостного потока: дис. ... док. тех. наук / Молоканов Юрий Константинович. – М., 1967. – 386 с.
17. Toor, H. L. Diffusion in three-component gas mixtures / H. L. Toor // AIChE J. – 1957. – Vol. 3, № 2. – P. 198–207.
18. Серафимов, Л. А. Некоторые вопросы массопереноса в бинарных смесях в терминах диффузионной модели / Л. А. Серафимов, К. Ю. Тархов // Вестник МИТХТ. – 2009. – Т. 4, № 4. – С. 40–48.
19. Toor, H. L. Plate efficiencies in multicomponent distillation / H. L. Toor, J. K. Burchard // AIChE J. – 1960. – Vol. 6, № 2. – P. 202–206.
20. Toor, H. L. Prediction of efficiencies and mass transfer on a stage with multicomponent systems / H. L. Toor // AIChE J. – 1964. – Vol. 10, № 4. – P. 545–548.
21. Krishna, R. Murphree point efficiencies in multicomponent systems / R. Krishna, H. F. Martinez, R. Sreedhar, G. L. Standart // Trans. IChemE. – 1977. – Vol. 55. – P. 178–183.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ЛИНИЙ УСЛОВНЫХ ЭКСТРЕМУМОВ ПОВЕРХНОСТИ ИЗБЫТОЧНОГО ПОТЕНЦИАЛА ГИББСА ДЛЯ РАССЛАИВАЮЩИХСЯ СИСТЕМ

*А.В. Фролкова, младший научный сотрудник, В.В. Илларионов, аспирант,*

*Л.А. Серафимов, профессор*

*кафедра Химии и технологии основного органического синтеза*

*МИТХТ им. М.В. Ломоносова*

*e-mail: illarionovvv@inbox.ru*

**И**сследована возможность применения методики выявления области возможного существования тройного азеотропа, базирующаяся на анализе концентрационных зависимостей комплексов коэффициентов активности жидкой фазы, к расслаивающимся азеотропным смесям, смесям, содержащим тройной гомо- и гетероазеотроп. Определены особенности хода гамма-линий в трехкомпонентных расслаивающихся смесях.

*The possibility of a technique application revealing the probable existence area triple azeotrope, based on analysis of concentration dependences of activity coefficient complexes in liquid phases, in stratified zeotropic mixtures, mixtures containing triple homo- or heteroazeotrope has been investigated. The peculiarity of gamma-lines course in triple stratified mixtures has been estimated.*

**Ключевые слова:** азеотропия, термодинамика гетерофазного равновесия, расслаивание, область существования тройного гетероазеотропа

**Key words:** azeotropy, thermodynamics of heterophase balance, stratifying, area of existence threefold heteroazeotrope

Исследование особенностей поведения и эволюции многокомпонентных азеотропных систем представляет значительный теоретический и практический интерес. В гомогенных системах азеотропия накладывает определенные термодинамические ограничения, препятствующие разделению смеси на чистые компоненты. Для изучения азеотропных свойств системы, в том числе и при изменении внешних условий, используются так называемые «особые» многообразия относительно одного из компонентов, позволяющие локализовать многокомпонентные азеотропы и области их существования в концентрационном симплексе, а именно: единичные  $\alpha$ -линии, единичные  $K$ -линии, температурные складки, линии идеальности. Особым свойством последних является способность предсказывать возможность появления (исчезновения) азеотропии в системе. Ранее в работе [1] была предложена методика построения  $\gamma$ -линий и выделения области возможного существования тройного азеотропа для гомогенных систем, характеризующихся положительными, отрицательными [1], разноименными и смешанными отклонениями фаз от идеального поведения [2, 3].

Согласно указанной методике, если в системе имеется тройной азеотроп и соотношение давлений насыщенных паров компонентов соответствует ряду  $P_1^0 > P_2^0 > P_3^0$ , то он будет располагаться в области, образованной при пересечении  $\gamma$ -линий, которой отвечает условие  $\gamma_1 < \gamma_2 < \gamma_3$ . Наличие области не означает, что в системе тройной азеотроп есть. Но если линии не пересекаются, следовательно, в системе

тройной азеотроп отсутствует. Справедливость методики была подтверждена расчетом конкретных систем с одноименными, разноименными и смешанными отклонениями, в том числе и под разными давлениями. Во всех случаях тройной азеотроп, при его наличии в системе, располагался в области, выделяемой в соответствии с теоретическим анализом.

Исследования по локализации тройных положительных и седловидных гетероазеотропов в трехкомпонентных двухфазных смесях проводились в работе [4]. Однако авторы ограничились исследованием систем с тремя бинарными азеотропами и одним тройным. Как уже ранее отмечалось, методика выявления области возможного существования тройного азеотропа была опробована на двухфазных системах. Целесообразно рассмотреть возможность применения данного подхода к трехфазным системам.

Сразу отметим, что объектами данного исследования будут трехкомпонентные смеси, как первые представители многокомпонентных.

Рассмотрим порядок образования  $\gamma$ -линий в концентрационном симплексе трехкомпонентной смеси. Известно, что концами линии являются так называемые реперные точки, одна из которых является псевдоидеальной. Сама линия является условным экстремумом на поверхности избыточного потенциала Гиббса.

На рис. 1 представлены зависимости избыточного потенциала Гиббса от состава бинарных гомогенных систем с положительным (рис. 1а), отрицательным (рис. 1б) и смешанным отклонением (рис. 1в-г).

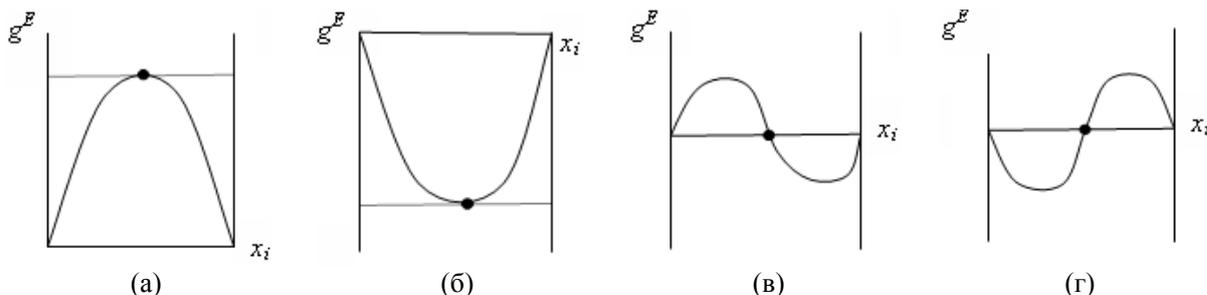


Рис. 1. Концентрационная зависимость избыточного потенциала Гиббса для бинарных двухфазных систем с положительным (а), отрицательным (б) и смешанными (в, г) отклонениями.

Для расслаивающихся бинарных систем эта зависимость примет следующий вид (рис. 2).

Случай б, представленный на рис. 1,

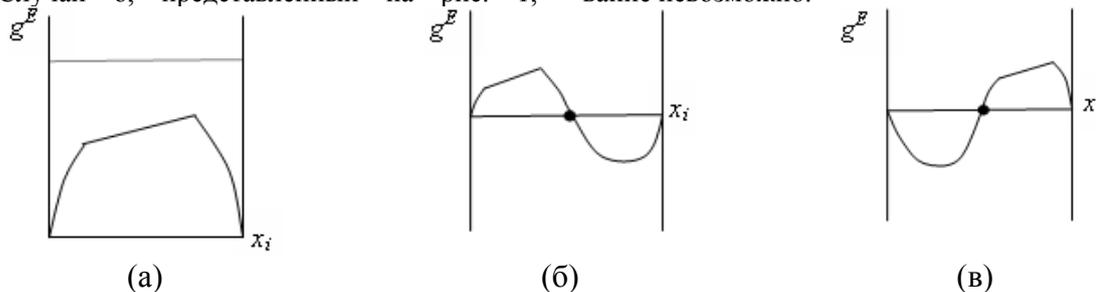


Рис. 2. Концентрационная зависимость избыточного потенциала Гиббса для бинарных расслаивающихся систем с положительным (а) и смешанными (б, в) отклонениями.

Рассмотрим тройную двухфазную систему при условии, что все бинарные составляющие характеризуются положительным отклонением от закона Рауля-Дальтона, и проследим образование  $\gamma$ -линий для смеси (рис. 3а). Линии идеальности пересекаются в концентрационном симплексе.

Теперь, допустим, бинарная составляющая 1-2 характеризуется расслаиванием. В этом

исключен, поскольку в системах с отрицательным отклонением от идеальности расслаивание невозможно.

случае поверхность избыточного потенциала Гиббса, охваченная расслаиванием, станет линейчатой (рис. 3б) [5, с. 379]. Вследствие этого изменится ход  $\gamma$ -линий.

В последнем случае концентрационный симплекс является диаграммой состояния, в которой представлены одновременно двухфазная и трехфазная области.

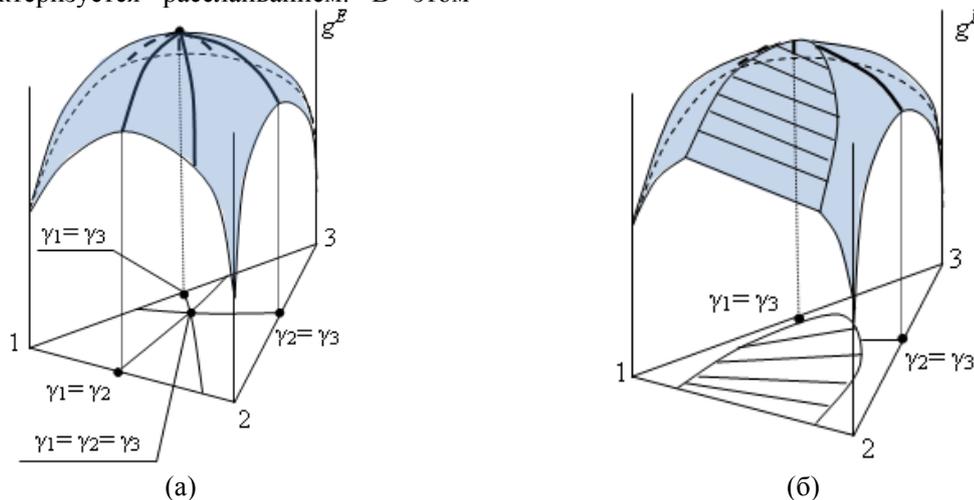


Рис. 3. Поверхности избыточного потенциала Гиббса и  $\gamma$ -линии тройной смеси, бинарные составляющие которых характеризуются положительными отклонениями от идеальности. а – двухфазная смесь, б – трехфазная смесь с гетероазетропом.

Для исследования хода  $\gamma$ -линий в области расслаивания необходимо провести построение линий идеальности на примере конкретных трехкомпонентных систем, позволяющих рассмотреть вышеуказанные случаи. Для этого выбраны две системы: хлороформ–гексан–этанол и диизопропиловый

эфир–изопропанол–вода, относящиеся к классу 3.3.1-2 (рис. 4). Следует отметить, что в обеих системах закреплено следующее соотношение давлений насыщенных паров компонентов:  $P_1^0 > P_2^0 > P_3^0$ .



Рис. 4. Диаграмма фазового равновесия системы хлороформ–гексан–этанол (а) и диаграмма состояния системы диизопропиловый эфир–изопропанол–вода (б).

На рис. 5 представлен качественный ход  $\gamma$ -линий в исследуемых системах. В обоих случаях, представленных на рис. 5, тройной азеотроп располагается в области  $\gamma_1 < \gamma_2 < \gamma_3$ , причем в системе хлороформ–гексан–этанол данная область образована пересечением  $\gamma$ -линий (границами области

являются линии  $\gamma_1 = \gamma_2$ ,  $\gamma_2 = \gamma_3$  и границы концентрического симплекса). В системе диизопропиловый эфир–изопропанол–вода пересечения  $\gamma$ -линий не наблюдается, область ограничена одной линией  $\gamma_1 = \gamma_2$  и границами концентрического симплекса.

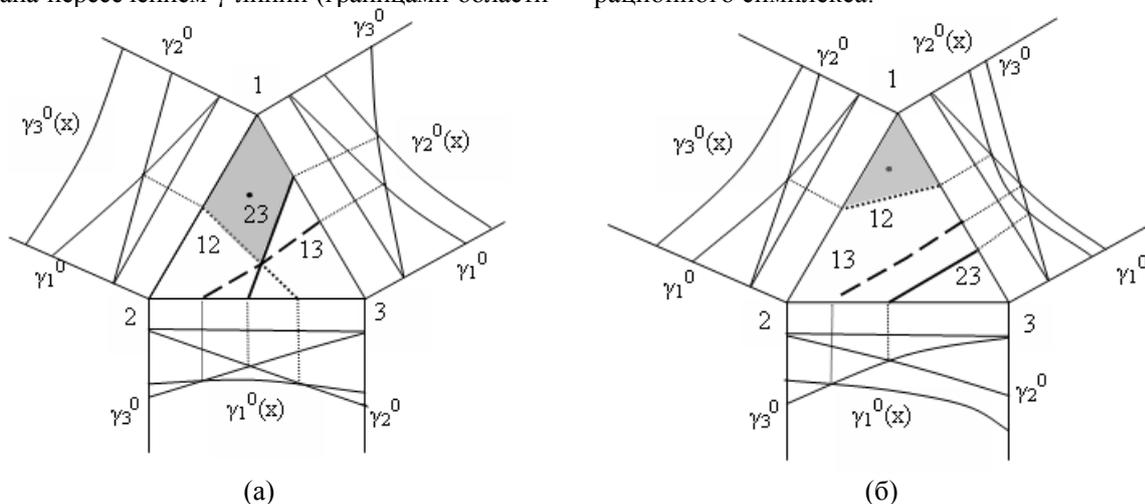


Рис. 5. Качественный ход  $\gamma$ -линий в системах хлороформ–гексан–этанол (а) и диизопропиловый эфир–изопропанол–вода (б).

12 – линия  $\gamma_1 = \gamma_2$ , 13 – линия  $\gamma_1 = \gamma_3$ , 23 – линия  $\gamma_2 = \gamma_3$ , ■ – область  $\gamma_1 < \gamma_2 < \gamma_3$ .

Рассмотрим еще один пример, а именно системы, относящиеся к классу 3.2.1-3а (рис. 6), без расслаивания – ацетон–хлороформ–метанол и с тройным гетероазеотропом – ацетон–хлороформ–вода.

Следует отметить, что первая система будет рассмотрена нами при пониженном давлении (150 мм рт. ст.), поскольку в этих условиях отсутствует бинарный азеотроп ацетон–хлороформ.

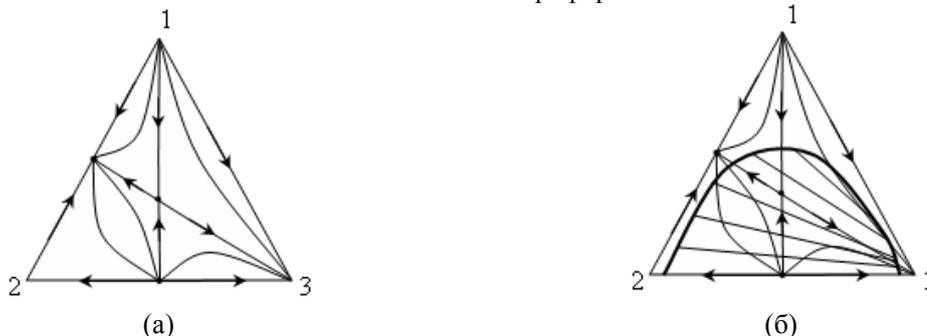


Рис. 6. Диаграмма фазового равновесия системы ацетон–хлороформ–метанол (а) и диаграмма состояния системы ацетон–хлороформ–вода (б).

Анализ диаграммы  $\gamma$ -линии показывает, что в гомогенной системе ацетон–хлороформ–метанол тройной азеотроп располагается в области, образованной при пересечении  $\gamma$ -линии,

которой отвечает условие  $\gamma_1 < \gamma_2 < \gamma_3$ . В системе ацетон–хлороформ–вода, тройной гетероазеотроп также располагается в указанной области, однако в этом случае,  $\gamma$ -линии не пересекаются (рис. 7).

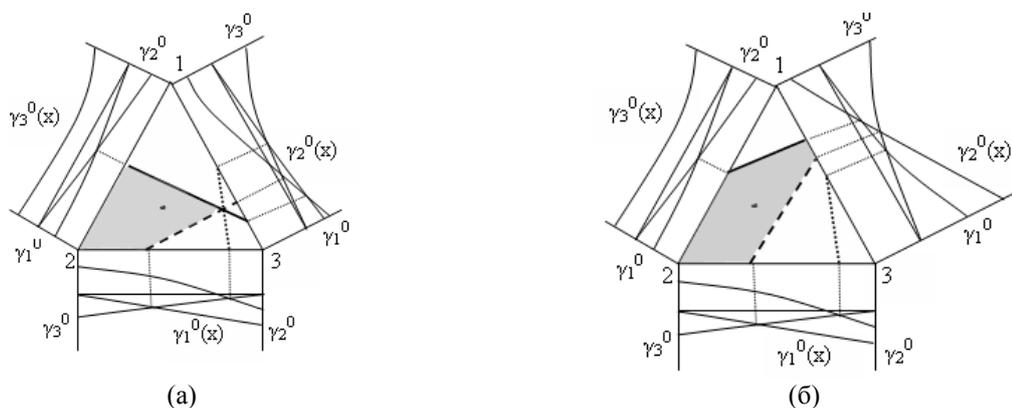


Рис. 7. Качественный ход  $\gamma$ -линий в системах ацетон–хлороформ–метанол (а) и ацетон–хлороформ–вода (б)  
 12 – линия  $\gamma_1=\gamma_2$ , 13 – линия  $\gamma_1=\gamma_3$ , 23 – линия  $\gamma_2=\gamma_3$ , ■ – область  $\gamma_1<\gamma_2<\gamma_3$ .



Рис. 8. Качественный ход  $\gamma$ -линий (а) и изолиний поверхности избыточного потенциала Гиббса (б) в системе диизопропиловый эфир (1) – изопропанол (2) – вода (3).  
 12 – линия  $\gamma_1=\gamma_2$ , 13 – линия  $\gamma_1=\gamma_3$ , 23 – линия  $\gamma_2=\gamma_3$ , ■ – область  $\gamma_1<\gamma_2<\gamma_3$

Рассматривая представленные выше примеры, можно отметить, что в расслаивающихся смесях при наличии тройного гетероазеотропа, последний располагается в области  $\gamma_1<\gamma_2<\gamma_3$ , однако при этом нет пересечения  $\gamma$ -линий.

Для системы диизопропиловый эфир–изопропанол–вода был проведен дополнительный расчет по поиску точки пересечения линий идеальности. Для этого в концентрационном симплексе смеси построены изолинии поверхности избыточного потенциала Гиббса.

Видно, что точка пересечения  $\gamma$ -линий и соответствующий ей максимум на поверхности избыточного потенциала Гиббса расположены в области отрицательных концентраций (рис. 8). Для исследования влияния расслаивания на расположение  $\gamma$ -линий в концентрационном симплексе исследуемой системы были оценены параметры уравнения NRTL, при условии, что данная система является двухфазной. Оценка параметров расслаивающейся пары осуществлялась на основании экспериментальных азеотропных данных и свойствах чистых компонентов.

Следует отметить, что полученная модель адекватно воспроизводит бинарную азеотропию. Тройной азеотроп при этом незначительно смещен, однако остается в пределах области  $\gamma_1<\gamma_2<\gamma_3$ . С использованием полученных параметров воспроизведена диаграмма  $\gamma$ -линий (рис. 9).

Из рисунка видно, что  $\gamma$ -линии пересекаются внутри концентрационного симплекса модельной системы, образуя область существования тройного азеотропа.

Методика выявления тройных азеотропов,

предложенная в [1], хорошо зарекомендовала себя в случае тройных двухфазных смесей.

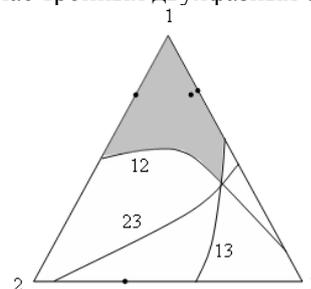


Рис. 9. Качественный ход  $\gamma$ -линий в модельной системе диизопропиловый эфир (1) – изопропанол (2) – вода (3)  
 12 – линия  $\gamma_1=\gamma_2$ , 13 – линия  $\gamma_1=\gamma_3$ , 23 – линия  $\gamma_2=\gamma_3$ , ■ – область  $\gamma_1<\gamma_2<\gamma_3$ .

Несомненным преимуществом метода является его предсказательная способность, основанная на анализе диаграмм  $\gamma$ -линий. В случае двухфазных смесей может наблюдаться эволюция указанной диаграммы, а именно при варьировании внешних условий  $\gamma$ -линии могут пересекаться в концентрационном треугольнике, образуя область возможного существования тройного азеотропа, сходиться в одной точке на одной из бинарных составляющих (промежуточная структура), или не пересекаться (в системе наверняка отсутствует тройной азеотроп). Таким образом, в двухфазных смесях пересечение линий идеальности является необходимым условием для появления тройного азеотропа, несмотря на то, что область  $\gamma_1<\gamma_2<\gamma_3$  можно выделить и в случае, когда линии не пересекаются.

В трехфазных смесях эволюции  $\gamma$ -линий не наблюдается, поскольку из трех возможных структур реализуется только одна, на которой линии идеальности не пересекаются в пределах концентрационного симплекса. Тройная псевдо-идеальная точка расположена в области отрицательных концентраций. Однако, независимо от этого, мы можем выделить область возможного существования тройного гомогенного и гетерогенного азеотропа в расслаивающихся смесях. Этой области также отвечает условие  $\gamma_1 < \gamma_2 < \gamma_3$ , при соответствующем соотношении давлений насыщенных паров компонентов  $P_1 > P_2 > P_3$ . Таким образом, метод выявления

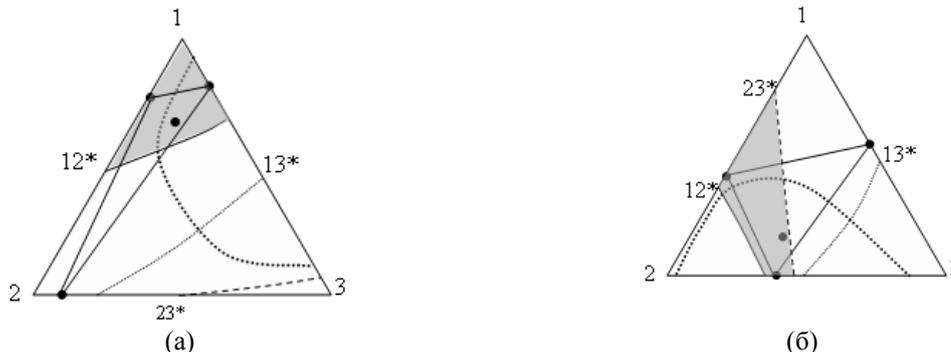


Рис. 10. Сопоставление методик определения областей расположения тройных азеотропов на примере систем: а) хлороформ (1) - этанол (2) - вода (3) и б) *n*-пропанол (1) - вода (2) - диэтилкетон (3)  
12 – линия  $\gamma_1 = \gamma_2$ , 13 – линия  $\gamma_1 = \gamma_3$ , 23 – линия  $\gamma_2 = \gamma_3$ , ■ – область  $\gamma_1 < \gamma_2 < \gamma_3$ .

Результаты определения области существования тройного азеотропа обоих подходов, как и в случае двухфазных систем [1–3], не противоречат друг другу. Использование обеих методик позволяет значительно сократить границы расположения тройного азеотропа, но только для систем, содержащих один тройной и три бинарных азеотропа. В этом смысле исследуемый нами метод определения области возможного существования тройного азеотропа более универсален, поскольку может быть применен к системам любого класса.

Таким образом, говоря о методике выявления области возможного существования тройного азеотропа, базирующейся на анализе концентрационных зависимостей коэффициентов активности компонентов, следует отметить, что

#### ОБОЗНАЧЕНИЯ

$g^E$  – мольный изотермо-изобарный потенциал Гиббса;  $K$  – коэффициент распределения вещества между паровой и жидкой фазами;  $P^0$  – давление насыщенных паров чистого компонента;  $a$  – коэффициент относительной летучести;  $\gamma$  – коэффициент активности компонента, 1, 2, 3 – индексы компонентов.

#### ЛИТЕРАТУРА:

1. Раева, В. М. Выявление концентрационных областей существования тройных азеотропов. I. Системы с одноименными отклонениями от идеального поведения // В. М. Раева, Л. А. Серафимов // Теор. основы. хим. технологии. – 2004. – Т. 38, № 6. – С. 683–692.
2. Раева, В. М. Концентрационные области существования тройных азеотропов в системах с разноименными отклонениями от идеального поведения // В. М. Раева, Л. А. Серафимов, А. В. Фролова // Теор. основы хим. технологии. – 2006. – Т. 40, № 1. – С. 42–50.
3. Фролова, А. В. Выделение концентрационных областей существования тройных азеотропов // А. В. Фролова, В. М. Раева, Л. А. Серафимов // Ученые записки МИТХТ. – 2005. – Т. 1. – С. 9–10.
4. Сусарев, М. П. Тройные азеотропные системы // М. П. Сусарев, Л. С. Кудрявцева, О. Г. Эйзен. – Таллин : «Валгус», 1973. – 144 с.
5. Математическая энциклопедия. Т. 3. – М. : Советская энциклопедия, 1982. – 1183 с.

области возможного существования тройного азеотропа теряет свою предсказательную силу. Однако при наличии тройного азеотропа можно однозначно определить границы его существования.

Как описывалось ранее, в работе [4] также представлена методика определения области существования тройного гетероазеотропа. Проведем сопоставление результатов обеих методик на примере ряда систем. Для сравнения выбраны две тройные системы, содержащие три бинарных и один тройной гетероазеотроп. На рисунке 10 представлены системы хлороформ-этанол-вода и *n*-пропанол-вода-диэтилкетон.

последняя вполне успешно может быть применима к расслаивающимся системам. Она позволяет локализовать область существования тройного азеотропа при его наличии в системе. В случае отсутствия азеотропа также можно выделить область возможного его существования. Можно также выделить необходимое условие появления тройного азеотропа: *чтобы тройной азеотроп появился в системе через стадию образования граничного однократного тангенциального азеотропа необходимо, чтобы соответствующий бинарный азеотроп попадал на границу выделенной области. Появление тройного азеотропа через стадию двукратного тангенциального азеотропа возможно в случае, если выделенная область прилегает к соответствующей вершине.*

## ИССЛЕДОВАНИЕ И ОПТИМИЗАЦИЯ ПРОЦЕССА ИНКАПСУЛИРОВАНИЯ ЛЕКАРСТВЕННОГО ВЕЩЕСТВА В ПОЛИМЕРНУЮ ОБОЛОЧКУ В АППАРАТЕ ПСЕВДООЖИЖЕННОГО СЛОЯ

М.Г. Гордиенко, старший преподаватель, Ю.В. Маковская, аспирант,

А.О. Касимова, аспирант, Н.В. Меньшутина, профессор

кафедра Кибернетики химико-технологических процессов

Российского химико-технологического университета им. Д.И. Менделеева

e-mail: chemcom@muctr.ru

**И**сследован процесс инкапсулирования модельного лекарственного вещества в кишечнорастворимую полимерную оболочку в аппарате с псевдооживленным слоем. Выявлен вклад каждого из параметров процесса в качество получаемого продукта, определены оптимальные условия для нанесения пленки, исследована кинетика высвобождения инкапсулированного препарата.

The drug encapsulation by enteric film fluid-bed coating has been investigated. Influence of each operation parameter on product quality has been estimated and optimal conditions included film thickness have been determined. The model drug release kinetics of encapsulation product has been studied.

**Ключевые слова:** инкапсуляция лекарственных веществ, псевдооживленный слой, кишечнорастворимое покрытие, методы планирования эксперимента, оптимизация.

**Key words:** drug encapsulation, fluid-bed, enteric film coating, experimental design methods, optimization.

### ВВЕДЕНИЕ

Современные фармацевтические технологии направлены на повышение биодоступности лекарственного вещества и уменьшение риска возникновения нежелательных реакций. Для достижения заданных целей применяют технологии управляемого высвобождения, в том числе одним из наиболее перспективных методов регулирования свойств лекарственных веществ является инкапсулирование в оболочку, придающую заданные свойства [1].

Одним из физических методов инкапсулирования является нанесение пленочного покрытия в псевдооживленном слое. При этом скорость и условия растворения оболочки подбираются таким образом, чтобы лекарственное вещество распалось в заданное время и в заданном участке желудочно-кишечного тракта. Механизм инкапсулирования схематично отображен на рис. 1.



Рис. 1. Механизм инкапсулирования методом нанесения покрытий в псевдооживленном слое.

Формирование пленки на поверхности микросфер в аппарате псевдооживленного слоя происходит в результате сложного взаимодействия процессов, протекающих параллельно на микроуровне. И, как следствие, качество получаемого покрытия зависит от множества параметров: физико-химических свойств раствора полимера, условий распыла, расхода и температуры сушильного агента, размера и струк-

туры частиц покрываемого вещества [2, 3].

Математическое описание всех явлений и процессов, возникающих на микроуровне при формировании пленочного покрытия, в зависимости от параметров ведения процесса представляет собой сложную многомерную задачу, решение которой затруднительно. Поэтому в данной работе решение задачи оптимизации проводилось с использованием методов планирования эксперимента и статистического анализа полученных данных [4].

### ФАКТОРНОЕ ПЛАНИРОВАНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО ИССЛЕДОВАНИЯ И СТАТИСТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ДАННЫХ

В экспериментальной работе в качестве исследуемого пленкообразующего вещества использовался кишечнорастворимый полимер Acryl-EZE на основе Эудрагита L 100-55 компании Колоркон (Cologon). Нанесение пленочного покрытия на микросферы-плацебо из микрокристаллической целлюлозы проводилось в установке псевдооживленного слоя для покрытия и грануляции MicroLab, фирмы Хётлин. Из всего множества параметров, влияющих на качество покрытия, были выявлены наиболее значимые контролируемые параметры: расход и температура входящего воздуха, концентрация пленкообразующего полимера и скорость его подачи в аппарат, давление на форсунке, размер покрываемых частиц. Для повышения эффективности эксперимента и получения достоверных результатов был построен сложный план, совмещенный с двумя латинскими квадратами: четыре фактора варьировались на двух уровнях, а два фактора (температура входящего воздуха и расход полимера) – на четырех. Факторы и уровни их варьирования представлены в табл. 1;

Таблица 1. Факторы и уровни их варьирования.

Исследуемый фактор	Условное обозначение	Уровни варьирования			
		+1	-1		
Расход воздуха, м <sup>3</sup> /ч	X <sub>1</sub>	40	35		
Размер частиц, мкм	X <sub>2</sub>	1000	500		
Давление на форсунке, бар	X <sub>3</sub>	0.8	0.5		
Концентрация полимера, %	X <sub>4</sub>	20	15		
Температура входящего воздуха, °С	X <sub>5</sub>	A	B	C	D
		30	40	45	50
Расход полимера, мл/мин	X <sub>6</sub>	0	1	2	3
		1	1.5	2	2.5

матрица планирования эксперимента приведена в табл. 2.

Таблица 2. Матрица планирования эксперимента.

Номер опыта	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>4</sub>	X <sub>5</sub>	X <sub>6</sub>
1	-	-	-	-	A	0
2	+	-	-	-	B	1
3	-	+	-	-	C	2
4	+	+	-	-	D	3
5	-	-	+	-	B	3
6	+	-	+	-	A	2
7	-	+	+	-	D	1
8	+	+	+	-	C	0
9	-	-	-	+	C	1
10	+	-	-	+	D	0
11	-	+	-	+	A	3
12	+	+	-	+	B	2
13	-	-	+	+	D	2
14	+	-	+	+	C	3
15	-	+	+	+	B	0
16	+	+	+	+	A	1

При проведении экспериментальных исследований масса загружаемых микросфер не менялась и составляла 250 г.

Для всех полученных образцов определялись следующие характеристики: насыпная плотность, сыпучесть, эффективность процесса (как массовая доля нанесенного полимера), остаточное влагосодержание, доля агломератов, качество поверхности частиц.

Гранулометрический состав и качество поверхности определялись микроскопическим способом, доля агломератов – при помощи ситового метода анализа. Для определения гранулометрического состава предварительно производилась съемка образцов: фотографии высокодисперсных образцов получали на микроскопе Биолам-Р13 с бинокулярной насадкой АУ-12У4.2, оснащенном фотокамерой, а крупных образцов – цифровым фотоаппаратом в режиме макросъемки. Калибровку микроскопа проводили при помощи стандартной камеры Горяева. Калибровку для определения размеров частиц по фотоснимкам проводили по шкале штангенциркуля, присутствующей в качестве стандарта на каждом снимке. Объем выборки составлял 100 частиц. Определение размеров частиц проводили при помощи UTHSCSA ImageTool v. 3.00, статистическую обработку осуществляли в программном пакете Origin 7.0. Поверх-

ность оценивалась по 4-х бальной шкале: 1 – плохо, 2 – средне, 3 – хорошо, 4 – отлично. На рис. 2 приведен ряд полученных результатов, наилучшим образцом из приведенных можно считать образец № 2, поскольку частицы обладают ровной поверхностью и узким распределением по размеру.

Для определения интенсивности влияния исследуемых факторов на критерии качества микросфер был проведен факторный анализ результатов. В ходе анализа были рассчитаны эффекты всех факторов, а также произведена оценка значимости факторов. В результате факторного анализа было выявлено, что на насыпную плотность и остаточное влагосодержание не влияет в исследуемом диапазоне ни один из факторов. Для остальных критериев анализ показал противоречивый характер влияния факторов. Например, если рассматривать в качестве основного критерия оптимизации эффективность процесса, то для наилучшего качества покрытия следует установить температуру входящего воздуха 40°С и размер частиц должен быть 500 мкм; для оптимизации по доле агломератов оптимальный размер частиц – 1000 мкм, температура входящего воздуха – 45°С. Поэтому для решения задачи оптимизации был применен один из методов свертки многокритериальной задачи в однокритериальную – метод утопической точки [4].

Для этого была проведена нормализация критериев в соответствии с соотношением (1):

$$f_j^{норм} = \frac{f_j}{optf_j}, j=1,..16 \quad (1)$$

где  $f_j^{норм}$  – нормированное значение критерия;  $optf_j$  – оптимальное значение критерия.

Положение утопической точки в пространстве векторных оценок определялось по уравнениям (2, 3):

$$F^* = (f_1^*, f_2^*, \dots, f_m^*), m=1,..6 \quad (2)$$

$$f_j^* = optf_j^{норм} \quad (3)$$

где  $F^*$  – координаты идеальной точки в пространстве критериев  $f_m$ , так как ни по одному критерию нельзя получить большее значение;  $optf_j^{норм}$  – оптимальное значение нормированного критерия.

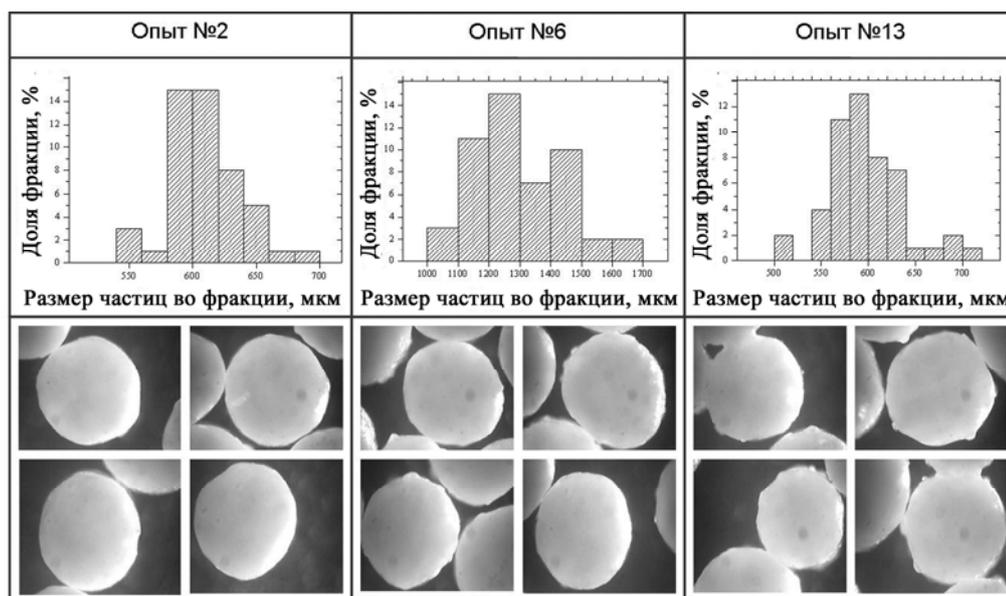


Рис. 2. Результаты исследований гранулометрического состава и качества поверхности инкапсулированных частиц микроскопическим методом (при 200-т кратном увеличении).

Для каждого опыта рассчитывали расстояние до утопической точки в пространстве по формуле (4):

$$d_j = \sqrt{(f_1^* - f_1^{норм})^2 + (f_2^* - f_2^{норм})^2 + \dots + (f_m^* - f_m^{норм})^2}, m=1, \dots, 6 \quad (4)$$

где  $d_j$  – расстояние до утопической точки.

На основании результатов факторного анализа и при условии, что расстояние до утопической точки должно быть минимальным, были определены оптимальные условия для проведения процесса инкапсулирования методом нанесения пленочного покрытия в псевдооживленном слое: расход воздуха  $X_1$  – 40 м<sup>3</sup>/ч (+1); размер частиц  $X_2$  – 1000 мкм (+1); давление распыла  $X_3$  – 0.5 бар (-1); концентрация полимера  $X_4$  – 20% (+1); температура воздуха  $X_5$  – 45°С (С); расход полимера  $X_6$  – 1.5 мл/мин (1).

При найденных условиях был проведен эксперимент по инкапсулированию. Аналитические исследования показали, что полученный продукт обладает хорошим качеством покрытия по всем критериям, а именно: насыпная плотность – 0.88 г/см<sup>3</sup>; сыпучесть – 5.32 с; эффективность процесса – 86%; остаточное влагосодержание – 2.7%; содержание агломератов – 1%; поверхность частиц – 4 балла. На рис. 3 представлены фотографии разреза микросферы (а) и ее поверхности (б), полученные методом просвечивающей электронной микроскопии.

При решении поставленной многокритериальной и многофакторной задачи поиск оптимальных условий проведения процесса заключается в нахождении условного оптимума, не гарантирующего лучшего результата по всем параметрам.

Оптimumом является результат, дающий продукт, суммарно по всем критериям имеющий максимально хорошую оценку, что и было подтверждено результатами аналитического исследования.

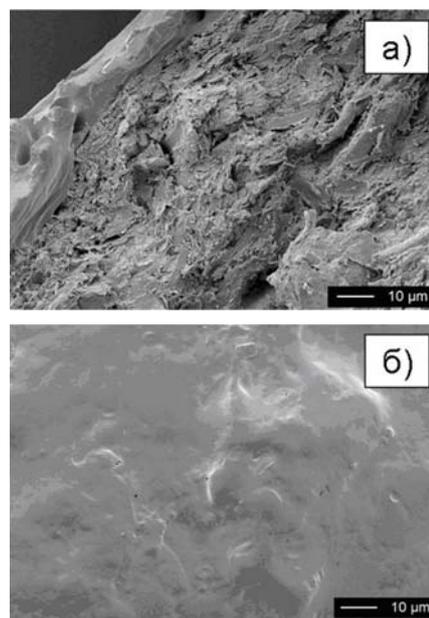


Рис. 3. Фотографии разреза микросферы (а) и ее поверхности (б), полученные методом просвечивающей электронной микроскопии.

Особую важность для кишечнорастворимых лекарственных форм имеют структура слоя покрытия, наличие мельчайших разрывов и трещин в покрытии, а также стойкость к воздействию желудочного сока. Все это влияет на биодоступность препарата, поэтому в рамках данной работы были проведены дополнительные

исследования кинетики высвобождения модельного вещества из микросфер, покрытых защитной полимерной оболочкой.

#### ИССЛЕДОВАНИЕ БИОДОСТУПНОСТИ МОДЕЛЬНОГО ЛЕКАРСТВЕННОГО ПРЕПАРАТА, ПОЛУЧЕННОГО ИНКАПСУЛИРОВАНИЕМ

Исследование биодоступности проводилось при помощи анализа растворимости инкапсулированного продукта, полученного при оптимальных условиях. Необходимое условие для кишечнорастворимых препаратов: в среде желудка (рН 1÷1.5) в течение 2 ч должно высвободиться из микрокапсул не более 10% лекарственного вещества, в среде кишечника (рН 5.5÷7) высвобождение должно быть как можно более быстрым – не менее 70% за 10 мин.

##### *Методика проведения анализа растворимости инкапсулированного продукта в кислой среде*

В качестве модельного лекарственного вещества использовался краситель Индиго Кармин (производитель Roha), этот краситель является

водорастворимым и разрешен к применению в пищевой и фармацевтической промышленности. При растворении дает сине-голубое окрашивание. На микросферы из микрокристаллической целлюлозы в аппарате с псевдооживленным слоем предварительно была нанесена полимерная грунтовка, затем слой красителя. Микросферы с красителем инкапсулировались при ранее установленных оптимальных условиях. Эксперимент по инкапсулированию красителя был проведен для трех различных толщин покрытия: 10, 20 и 30% от массы исходных микросфер.

Далее продукт инкапсуляции в навеске 50 г погружался в 0.1 н. раствор HCl объемом 1 л. В течение 2 ч при тщательном перемешивании производился отбор проб, содержание красителя в которых определялось на спектрофотометре Unico1200.

Полученные кривые высвобождения модельного лекарственного вещества для инкапсулированного продукта с различной толщиной покрытия представлены на рис. 4.

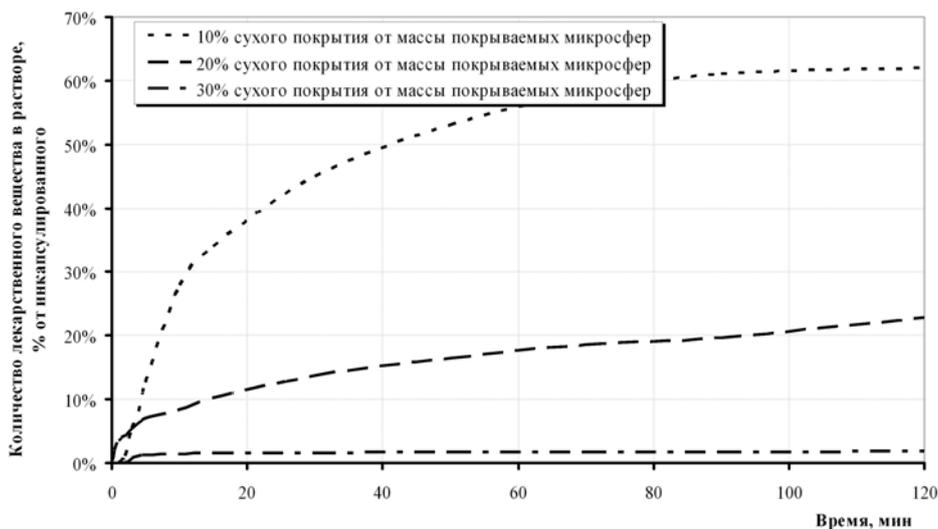


Рис. 4. Кривые высвобождения модельного лекарственного вещества из инкапсулированных в Acyl-EZE микросфер.

На основании полученных результатов можно сделать вывод о том, что для получения кишечнорастворимого покрытия, удовлетворяющего требованиям фармакопеи, желателно наносить 30% полимерного покрытия Acyl-EZE от массы покрываемых частиц при установленных в данной работе оптимальных условиях.

##### *Методика проведения анализа растворимости инкапсулированного продукта в слабощелочной среде*

Для исследования растворимости в слабощелочной среде, имитирующей желудочный сок, были использованы микросферы с модельным лекарственным веществом (Индиго Кармин), полученные по описанной ранее методике

и инкапсулированные при установленных оптимальных условиях. Эксперимент по инкапсулированию красителя был проведен для трех различных толщин покрытия: 10, 20 и 30% от массы исходных микросфер.

Далее продукт инкапсуляции в навеске 50 г погружался в Na-фосатный буфер объемом 1 л. Отбор проб производился каждые 15 секунд в течение 10 минут при тщательном перемешивании, содержание красителя в которых определялось на спектрофотометре Unico1200.

Результаты анализа полученных результатов показали, что высвобождение лекарственного вещества из инкапсулированного продукта в растворе, имитирующем кишечную среду, происходит полностью в течение одной

минуты при интенсивном перемешивании.

#### **ВЫВОДЫ**

- Исследован процесс инкапсулирования модельного лекарственного вещества в кишечнорастворимую полимерную оболочку в псевдооживленном слое как способ создания лекарственных форм с модифицированным высвобождением. Выявлены основные факторы проведения процесса, влияющие на качество покрытия.

- Методами математической статистики определен относительный вклад каждого из

факторов и даны рекомендации по оптимальным условиям ведения процесса инкапсулирования.

- Исследована кинетика высвобождения модельного лекарственного вещества из инкапсулированного препарата в средах, имитирующих желудочно-кишечный тракт. Даны рекомендации по необходимой толщине покрытия, обеспечивающей защиту лекарственного вещества от действия желудочного сока и при этом мгновенное высвобождение в среде кишечника.

#### **ЛИТЕРАТУРА:**

1. Солодовник, В. Д. Микроинкапсулирование / В. Д. Солодовник. – М. : Химия, 1980. – 216 с.
2. Air-suspension particle coating in the food industry: Part I – state of the art / R.L. Stephen [et al.] // Powder Technology. – 2007. – № 171. – P. 25–33.
3. Air-suspension particle coating in the food industry: Part I – micro-level process approach / R. L. Stephen [et al.] // Powder Technology. – 2007. – № 171. – P. 34–45.
4. Ахназарова, С. Л. Методы оптимизации эксперимента в химической технологии : Учеб. пособие для хим.-технол. спец. вузов. – 2-е изд., перераб. и доп. / С. Л. Ахназарова, В. В. Кафаров. – М. : Высшая школа, 1985. – 327 с.

## ДИЗАЙН И СИНТЕЗ ГИДРОФОБНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ RGD-ПЕПТИДОВ

А.В. Добрынина, магистр, М.А. Цыкунова, студент,

Ю.Л. Себякин, профессор

кафедра Химии и технологии биологически активных соединений

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

e-mail: c-221@yandex.ru

Осуществлен синтез гидрофобных производных RGD- и RGDS-пептидов и исследована способность катионных липосом с их включением образовывать комплексы с ДНК.  
Hydrophobic peptide derivatives containing RGD-amino acids sequence have been synthesized and ability of cationic liposomes to form complexes with DNA has been investigated.

**Ключевые слова:** RGD-последовательность, липосомы, направленная доставка.

**Key words:** RGD-amino acid sequence, liposomes, targeted delivery system.

Одной из важных и трудноразрешимых проблем, с которой обычно сталкиваются в процессе доставки биологически активных веществ (БАВ) *in vivo*, является неспособность систем переносчиков селективно узнавать клетки-мишени.

Многообещающим методом создания липосом направленного транспорта является модификация их поверхности лигандами, специфичными к рецепторам определенного типа клеток (рис. 1). Особый интерес, с этой точки зрения, представляет использование RGD-пептидов (последовательность аргинил-глицил-аспарагиновая кислота), обладающих сродством к некоторым типам интегринов [1], что создает возможность значительно повысить избирательность действия транспортных систем по отношению к клеткам-мишеням, например, к эпителию растущих сосудов, и расширить область их применения [2]. Кроме того, показано, что наиболее эффективное связывание с интегрин-ами проявляют RGDS-пептиды [3].

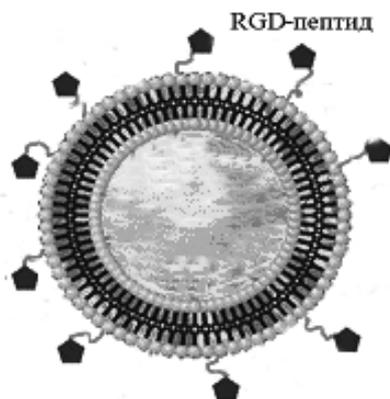


Рис. 1. RGD-модифицированная липосома.

Уникальная структура гуанидиновой группировки аргинина, входящего в состав агентов трансфекции, обеспечивает большую эффективность переноса репортерных генов по сравнению с коммерчески доступными препара-

татами за счет повышенного сродства гуанидиновой группировки аргинина к фосфатным группам нуклеотидов [4].

В данной работе осуществлен синтез алифатических производных RGD- и RGDS-пептидов (соединения 1, 2) (рис. 2) и исследовано их комплексообразование с ДНК.

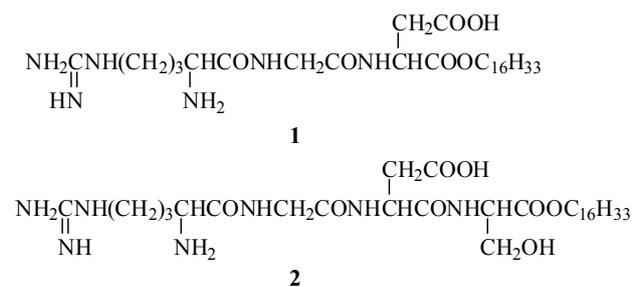


Рис. 2. Алифатические производные RGD-пептидов.

Предложенная модификация RGD-пептида обусловлена необходимостью введения в его структуру гидрофобного фрагмента, выполняющего роль якоря при встраивании соединений в состав липосом [5].

Для каждого соединения была предложена и отработана индивидуальная схема синтеза (схемы 1, 2), обусловленная особенностями их структур.

Синтез гидрофобных фрагментов 5, 9, 14, в основном, осуществлялся путем сплавления аминокислот с высшими насыщенными спиртами (гексадециловый и тетрадециловый) в присутствии *n*-толуолсульфокислоты с последующим удалением *n*-толуолсульфоновой соли [6]. Очистка соединений от избытка спирта осуществлялась перекристаллизацией из ацетона.

Введение в структуру соединения гидрофобного фрагмента также понижает его полярность в целом, увеличивает хроматографическую подвижность и тем самым облегчает синтез и выделение целевого соединения на следующей стадии.

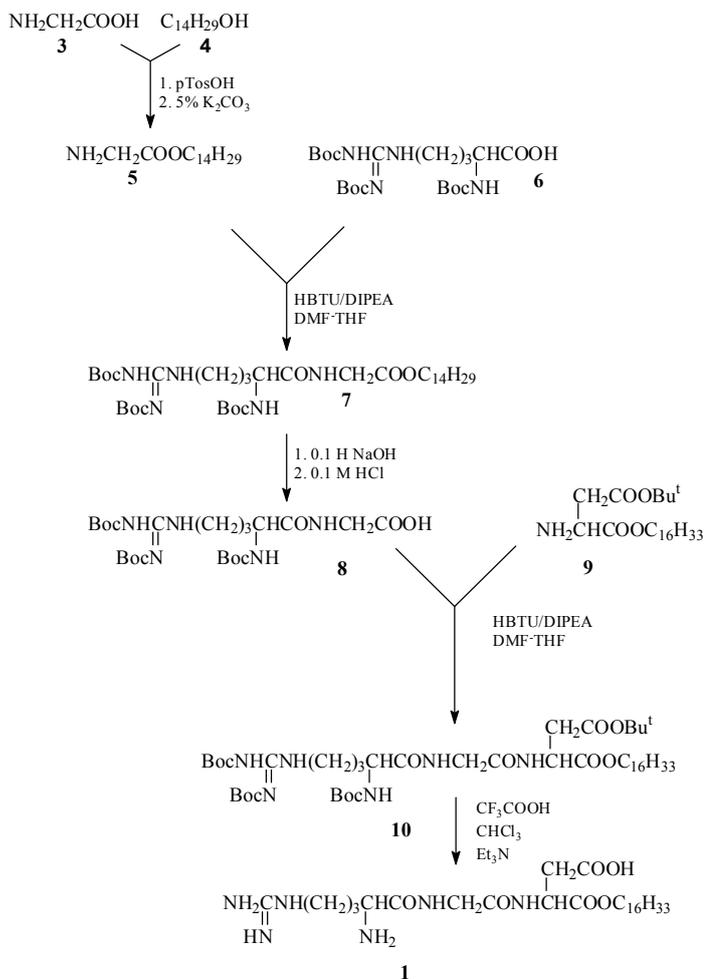


Схема 1.

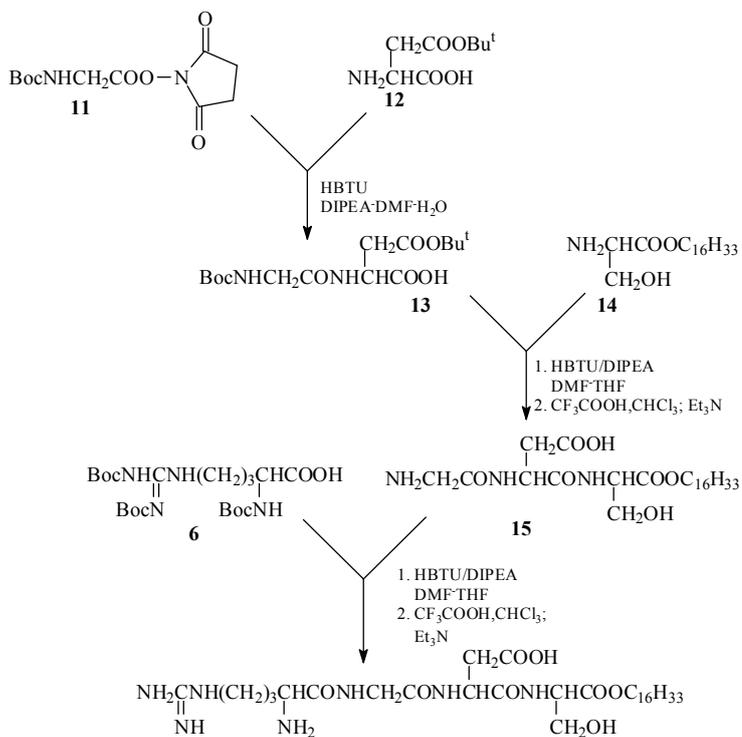


Схема 2.

Центральным звеном в предложенных схемах синтеза является образование пептидных связей между соответствующими компонентами. Основным ранее используемым для этой цели методом был стандартный метод активированных *N*-оксисукцинимидных эфиров в среде тетрагидрофурана (THF) в присутствии *N*-гидроксисукцинимиды (HONSu) и дициклогексилкарбодиимиды (DCC) [7]. Он является эффективным при синтезе дипептидов, но тем не менее имеет ряд существенных недостатков, а именно: необходимость выделения активного интермедиата, освобождения от дициклогексилмочевины, продолжительное время реакции (до 24 ч), невысокий выход. Более того, в ходе отработки методики было обнаружено, что *N*-оксисукцинимидный эфир *L*-аргинина крайне нестабилен и разлагается с образованием как более полярных, так и менее полярных соединений, структура которых не идентифицировалась, но наличие этих соединений однозначно фиксировалось с помощью ТСХ. Этот факт, безусловно, влиял на выходы пептидного синтеза с участием *L*-аргинина.

Использование в качестве конденсирующего агента соединения урониевого типа *O*-(бензотриазол)-1-ил-*N,N,N',N'*-тетраметилуруний гексафторфосфата (HBTU) в среде диметилформамида (DMF) в присутствии основания диизопропилэтиламина (DIPEA) [8] позволило сократить время протекания реакции до 2 ч и значительно облегчить синтез и выделение из реакционной массы пептидов, имеющих в своей структуре *L*-аргинин.

Синтез соединения **13** проводили с использованием другого сочетания активирующего и конденсирующего агентов. В качестве активирующего агента был выбран HONSu, а в качестве конденсирующего – HBTU, реакцию проводили в присутствии DIPEA в системе растворителей DMF–H<sub>2</sub>O, 1 : 1 [9]. Такой выбор обусловлен необходимостью проведения реакции в водной среде из-за низкой растворимости 4-*трет*-бутилового эфира *L*-аспарагиновой кислоты (**12**) в органических растворителях.

Удаление *трет*-бутилоксикарбонильной защиты проводили действием безводной трифторуксусной кислоты (TFA) с последующей обработкой органическим основанием с целью получения свободной аминогруппы. Удаление алкильной защиты осуществляли щелочным гидролизом с последующим подкислением.

После удаления защит соединения **7**, содержащее тетрадециловый эфир глицина, благодаря гидрофобному фрагменту может использоваться самостоятельно в качестве компонента транспортных систем. Однако в предложенной схеме этот эфир использовался как защита карбоксильной группы глицина, поскольку это позволило использовать более мягкие условия

удаления защитной группы по сравнению со стандартно применяемыми этиловым и бензиловым эфирами.

Структура полученных промежуточных и целевых соединений подтверждалась данными ИК- и <sup>1</sup>H-ЯМР-спектроскопии и масс-спектрометрии.

#### Комплексообразование с ДНК

Для изучения взаимодействия липопептидов **1** и **2** с ДНК было предпринято исследование с использованием различных соотношений компонентов комплекса. Чтобы оценить степень связывания ДНК и липопептида в составе липосом, сформированных из дигексадецил-*N*-(орнитил)глутамат бистрифторацетата, при электростатическом взаимодействии, использовался эксперимент с этидий бромидом. Этидий бромид в индивидуальном виде флуоресцирует очень слабо, но в комплексе с ДНК интенсивность флуоресценции сильно возрастает. При добавлении катионного амфифила происходит вытеснение красителя из комплекса, вследствие чего флуоресценция уменьшается. Точки перегиба на графике зависимости интенсивности флуоресценции комплекса от соотношения липопептид/ДНК, после которых наблюдаются слабые изменения флуоресценции, свидетельствуют об оптимальном комплексообразовании между липосомами и нуклеиновой кислотой.

На графике (рис. 3) видно, что интенсивность флуоресценции резко уменьшается до 83.5% при мольном зарядовом соотношении 1 : 1 (+/-) в случае использования липосом без включения RGD-производных и до 75-78% при соотношениях 1.2 : 1÷1.6 : 1 (+/-) в случае их включения. После этой точки наблюдаются слабые изменения флуоресценции, на основании чего мы предполагаем, что при таких соотношениях компонентов происходит максимальное комплексообразование между амфифилом и ДНК. Найденные значения соотношений планируется использовать при проведении экспериментов *in vitro*.

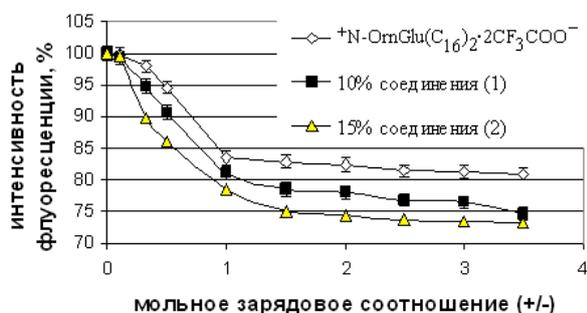


Рис. 3. Зависимость интенсивности флуоресценции комплексов с различным мольным зарядовым соотношением липопептид/ДНК (+/-) по сравнению с комплексом этидий бромида с ДНК в отсутствие липопептидов.

Нами показано, что липосомы со встроенным RGD-мотивом эффективно вытесняют этидий бромид из комплекса с ДНК, что свидетельствует о более прочном связывании ДНК с модифицированными липосомами по сравнению с исходными.

Таким образом, в результате проделанной работы осуществлен синтез гидрофобных производных пептидов, содержащих RGD-последовательность, и исследовано их комплексообразование с ДНК в составе катионных липосом.

#### Экспериментальная часть

В работе использовали глицин (Chemapol), *L*-аргинин (Диаэм), 4-*трет*-бутиловый эфир *L*-аспарагиновой кислоты (Fluka), HBTU (Fluka), тетрадециловый спирт, DIPEA (Sigma-Aldrich), TFA (Лабтех).  $N^{\alpha},N^{\beta},N^{\gamma}$ -Три-*трет*-бутилоксикарбонил-*L*-аргинин (**6**) получали по описанной методике [10], 1-гексадецил-4-*трет*-бутил-*L*-аспарагинат (**9**) – по методике [11], *N*-оксисукцинимидный эфир *трет*-бутилоксикарбонилглицина (**11**) – по методике [7], тетрадециловый эфир *L*-серина (**14**) – по методике [6]. Растворители очищались по стандартным методикам [12].

Препаративную тонкослойную хроматографию проводили на силикагеле TLC standart grade (Sigma-Aldrich), колоночную хроматографию – на силикагеле 0.060-0.200 нм, 60 Å (Acros Organics).

Спектры  $^1\text{H}$ -ЯМР регистрировали в дейтерохлороформе на импульсном ЯМР-спектрометре Bruker WM-400 с рабочей частотой 400 МГц, внутренний стандарт – гексаметилдисулфоксан. ИК-спектры регистрировали на спектрометре Bruker EQUINOX-55. Масс-спектры получены на времяпролетном масс-спектрометре VISION 2000 методом MALDI с использованием в качестве матрицы 2,4-дигидроксибензойной кислоты (ДНВ). Интенсивность флуоресценции определяли на спектрофлуориметре JASCO 777. Температуры плавления определяли на приборе Voetus и не корректировали.

**Тетрадециловый эфир глицина (5).** Смесь 1 г (13.3 ммоль) тетрадецилового спирта (**4**) и 4.0 г (18.7 ммоль) глицина (**3**) нагревали при 125°C в течение 15 мин. После расплавления тетрадеканола добавляли 3.55 г (18.7 ммоль) *n*-толуолсульфокислоты и продолжали нагревание в течение 2 ч. Реакционную массу охлаждали до комнатной температуры, дважды обрабатывали ацетоном (2 x 50 мл). Полученную соль тетрадецилового эфира глицина (5.25 г) растворяли в хлороформе, промывали 5% раствором карбоната калия, водой до pH 7. Сушили сульфатом натрия. Растворитель отгоняли в вакууме. Продукт перекристаллизовывали из эфира. Выход 1.8 г

(72.5%), т.пл. 64-66°C, по лит. данным т.пл. 65-66°C [13].

**Тетрадециловый эфир  $N^{\alpha},N^{\beta},N^{\gamma}$ -три-*трет*-бутилоксикарбонил-*L*-аргинил-глицина (7).** К раствору 0.178 г (0.38 ммоль)  $N^{\alpha},N^{\beta},N^{\gamma}$ -три-*трет*-бутилоксикарбонил-*L*-аргинина (**6**) в 3 мл THF добавили раствор 0.142 г (0.38 ммоль) HBTU в 2 мл DMF и 2 мл DIPEA. Через 30 мин добавили раствор 0.098 г (0.38 ммоль) соединения **5** в DMF. Выдерживали без доступа света при интенсивном перемешивании в течение 2 ч при комнатной температуре. Растворитель отгоняли в вакууме. Продукт реакции выделяли колоночной хроматографией на силикагеле, элюируя системой растворителей петролейный эфир–эфир, 2 : 1. Выход 0.14 г (56%). ИК-спектр (вазелиновое масло,  $\nu_{\text{max}}$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3500 (NH); 2910 (CH); 2902 (CH); 1740 (C=O); 1700 (C=O); 1630 (C=O, I амидная полоса); 1560 (NH, II амидная полоса); 1450 (CH); 1400 (CH); 1364 (CH); 1210; 1100 (C–O).  $^1\text{H}$ -ЯМР-спектр ( $\delta$ , м.д.): 0.92 (т, 3H,  $\text{CH}_3$ ); 1.27 (с, 22H,  $\text{CH}_2$ ); 1.41 (с, 9H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ); 1.45 (с, 18H,  $2\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ); 1.53-1.62 (м, 2H,  $\beta\text{CH}_2$ ); 1.76-1.85 (м, 2H,  $\alpha\text{CH}_2$ ); 3.55-3.67 (м, 4H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2$  Arg); 3.75-3.82 (м, 1H, CH Arg); 3.92-4.13 (м, 2H,  $\text{NCH}_2$  Arg); 5.8 (д, 1H, CONH), 6.5 (с, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 8.0 (с, 3H, NH).

**$N^{\alpha},N^{\beta},N^{\gamma}$ -Три-*трет*-бутоксикарбонил-*L*-аргинил-глицин (8).** К раствору 0.110 г (0.167 ммоль) соединения **7** в 5 мл THF добавляли эквимолярное количество 0.1 н. раствора гидроксида натрия, выдерживали 2 ч при 40°C при воздействии ультразвука. Растворитель отгоняли в вакууме, остаток растворяли в 25 мл воды, добавляли 15 мл эфира, осторожно подкисляли 0.1 М соляной кислотой до pH 2.55, экстрагировали эфиром, эфир отгоняли в вакууме. Продукт выделяли с помощью препаративной хроматографии в системе толуол–хлороформ–метилэтилкетон–изопропанол, 10 : 6 : 3 : 1. Выход 0.018 г (20%). ИК-спектр (пленка,  $\nu_{\text{max}}$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3500 (NH); 2890 (CH); 1740 (COOH); 1650 (NH); 1640 (C=O, I амидная полоса); 1515 (NH, II амидная полоса).  $^1\text{H}$ -ЯМР-спектр ( $\delta$ , м.д.): 1.40 (с, 9H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ); 1.45 (с, 18H,  $2\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ); 3.61-3.74 (м, 4H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2$  Arg); 3.8-3.82 (м, 1H, CH Arg); 3.9-3.98 (м, 2H, конц.  $\text{CH}_2$  Arg); 5.8 (д, 1H, CONH); 6.5 (с, 2H,  $\text{CH}_2$ ); 8.0 (с, 3H, NH).

**1-Гексадецил-4-*трет*-бутил- $N^{\alpha},N^{\beta},N^{\gamma}$ -три-*трет*-бутилоксикарбонил-*L*-аргинил-глицил)-*L*-аспарагинат (10)** получали аналогично соединению **7** исходя из 0.406 г (0.765 ммоль) соединения **8** и 0.632 г (1.53 ммоль) 1-гексадецил-4-*трет*-бутил-*L*-аспарагината (**9**). Продукт выделяли с помощью колоночной хроматографии на силикагеле, последовательно элюируя системами растворителей гексан–эфир: 2 : 1, 1.5 : 1, 1 : 1. Выход 0.453 г (64%).

ИК-спектр (пленка,  $\nu_{\max}$ ,  $\text{см}^{-1}$ ): 3690 (NH); 2930 ( $\text{CH}_2$ ); 2857 (CH); 1734 (C=O); 1668 (C=O, I амидная полоса); 1575 (NH, II амидная полоса); 1453 ( $\text{CH}_3$ ); 1360 ( $\text{CH}_3$ ); 1088 (CO). Масс-спектр,  $m/z$ : 926.63 ( $M^+$ ).

**1-Гексадецил-N-(L-аргинил-глицил)-L-аспарагинат (10).** Раствор 0.087 г (0.1 ммоль) соединения (10) в 5 мл хлороформа выдерживали с 3.85 мл (5.0 ммоль) трифторуксусной кислоты в атмосфере аргона при комнатной температуре. Через 1 ч растворитель и кислоту отгоняли в вакууме, остаток растворяли в 5 мл хлороформа, прибавляли по каплям триэтиламин до pH 7-8, промывали водой, сушили, растворитель отгоняли в вакууме. Выход 0.051 г (89%). ИК-спектр (пленка,  $\nu_{\max}$ ,  $\text{см}^{-1}$ ): 3335 ( $\text{NH}_2$ ); 2890 (CH); 1737 (C=O); 1667 (C=O, I амидная полоса); 1548 (NH, II амидная полоса); 1450 ( $\text{CH}_3$ ); 1360 ( $\text{CH}_3$ ); 1282 (CO); 1183 (CO); 1038 (C-C). Масс-спектр,  $m/z$ : 570.41 ( $M^+$ ).

**4-трет-Бутил-N-(N-трет-бутилоксикарбонил-глицил)-L-аспарагинат (13).** К раствору 0.231 г (0.85 ммоль) N-оксисукцинимидного эфира трет-бутилоксикарбонилглицина (11) в 2 мл DMF добавили раствор 0.492 г (1.3 ммоль) HBTU в 2 мл DMF и 0.321 г (1.7 ммоль) 4-трет-бутилового эфира L-аспарагиновой кислоты (12) в 2 мл воды и 0.28 мл DIPEA. Выдерживали без доступа света при интенсивном перемешивании в течение 2 ч при комнатной температуре. Растворитель отгоняли в вакууме. Продукт выделяли с помощью колоночной хроматографии, последовательно элюируя системами растворителей гексан-эфир, 1 : 1, гексан-хлороформ, 2 : 1, 1 : 1 и гексан-хлороформ-метанол, 1 : 2 : 0.5. Выход 0.294 г (58%). ИК-спектр (пленка,  $\nu_{\max}$ ,  $\text{см}^{-1}$ ): 3300 (NH); 2926 ( $\text{CH}_2$ ); 2849 (CH); 1700 (COOH); 1665 (C=O, I амидная полоса); 1577 (NH, II амидная полоса); 1450 ( $\text{CH}_3$ ); 1360 ( $\text{CH}_3$ ); 1084 (CO).  $^1\text{H}$ -ЯМР-спектр ( $\delta$ , м.д.): 1.43 (с, 9H, C( $\text{CH}_3$ )<sub>3</sub>); 1.45 (с, 9H, C( $\text{CH}_3$ )<sub>3</sub>); 2.5-2.9 (м, 2H,  $\text{CH}_2$  Asp); 3.9 (с, 2H,  $\text{CH}_2$  Gly); 4.9 (т, 1H, CH Asp); 5.0 (с, 3H, NH и OH).

**Гексадециловый эфир глицил-L-аспартил-L-серина (15)** получен из 0.084 г соединения 13 в две стадии: 1) образование пептидной связи аналогично соединению 7; 2) обработка TFA аналогично соединению 1. Выход 0.04 г (42%). ИК-спектр (пленка,  $\nu_{\max}$ ,  $\text{см}^{-1}$ ): 3680 (NH); 2927 ( $\text{CH}_2$ ); 2852 (CH); 1735 (C=O); 1667 (C=O, I амидная полоса); 1575 (NH, II

амидная полоса); 1450 ( $\text{CH}_3$ ); 1360 ( $\text{CH}_3$ ); 1085 (CO).  $^1\text{H}$ -ЯМР-спектр ( $\delta$ , м.д.): 0.9 (т, 3H,  $\text{CH}_3$ ); 1.28 (с, 26H,  $\text{CH}_2$ ); 1.45-1.59 (м, 2H,  $\beta\text{CH}_2$ ); 2.6-2.9 (м, 2H,  $\text{CH}_2$  Asp); 3.7 (т, 2H,  $\text{CH}_2$  Ser); 3.9 (с, 2H,  $\text{CH}_2$  Gly); 4.0 (т, 4H,  $\alpha\text{CH}_2$  сп.); 4.3 (т, 1H, CH Ser); 5.0 (т, 1H, CH Asp).

**Гексадециловый эфир L-аргинил-глицил-L-аспартил-L-серина (2)** получен из 0.04 г соединения 15 в две стадии: 1) образование пептидной связи аналогично соединению 7; 2) обработка TFA аналогично соединению 1. Выход 0.069 г (38%).  $^1\text{H}$ -ЯМР-спектр ( $\delta$ , м.д.): 0.9 (т, 3H,  $\text{CH}_3$ ); 1.3 (с, 26H,  $\text{CH}_2$ ); 1.56-1.69 (м, 2H,  $\beta\text{CH}_2$ ); 1.7-1.73 (м, 2H,  $\text{CH}_2$  Arg); 2.5-2.9 (м, 2H,  $\text{CH}_2$  Asp); 3.0 (т, 2H,  $\text{NHCH}_2$  Arg); 3.8 (т, 2H,  $\text{CH}_2$  Ser); 3.9 (с, 2H,  $\text{CH}_2$  Gly); 4.0 (т, 4H,  $\alpha\text{CH}_2$  сп.); 4.3 (т, 1H, CH Ser); 5.0 (т, 1H, CH Asp); 5.1 (с, 8H, NH и OH). Масс-спектр,  $m/z$ : 657.44 ( $M^+$ ).

**Получение липосом.** Катионные липосомы на основе дигексадецил-N-(орнитил)глутамат бистрифторацетата ( $^+\text{N-OrnGlu}(\text{C}_{16})_2\text{2CF}_3\text{COO}^-$ ), содержащие 10 и 15% по массе алифатических производных RGD-трипептидов 1 и 2, соответственно, формировали следующим образом: раствор 0.5 мг соединения 1 и 5 мг  $^+\text{N-OrnGlu}(\text{C}_{16})_2\text{2CF}_3\text{COO}^-$  в 2 мл хлороформа медленно упаривали на ротаторном испарителе в круглодонной колбе. Остаток высушивали в вакууме в течение 1 ч при 20°C. Затем прибавляли 2 мл дистиллированной воды и при нагревании до 60°C встряхивали в течение 15 мин. Аналогично получали дисперсии из 0.8 мг вещества 2 и 5 мг  $^+\text{N-OrnGlu}(\text{C}_{16})_2\text{2CF}_3\text{COO}^-$ . Дисперсии разбавляли дистиллированной водой до концентрации амфифилов 0.15 мкг/мкл.

**Комплексообразование с ДНК.** Вытеснение катионными амфифилами этидий бромида из комплексов с ДНК наблюдали при добавлении аликвот (3 мкл) липосомной дисперсии с концентрацией амфифилов 0.15 мкг/мкл (0.0001 мкм  $^+\text{N-OrnGlu}(\text{C}_{16})_2\text{2CF}_3\text{COO}^-$ ) к раствору 86.7 мкг (0.0013 мкмоль) этидий бромида и 1 мкг ДНК (0.006 мкмоль фосфатных остатков) (high molecular weight from *Escherichia coli*, host train, Sigma) в 3 мл воды и фиксировали уменьшение интенсивности флуоресценции ( $\lambda_{\text{exc}}$  546 нм,  $\lambda_{\text{em}}$  600 нм, ширина кюветы 1 см, размер щелей 3 нм).

*Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 08-04-01150) и АВЦП «Развитие научного потенциала высшей школы» 2.1.1/2889.*

#### ЛИТЕРАТУРА:

- Schaffner, P. Structure and function of RGD peptides involved in bone biology / P. Schaffner, M. M. Dard // Cell. Mol. Life Sci. – 2003. – Vol. 60. – P. 119–132.
- Zakutskii, A. N. Functional arginine-containing amino acid sequences in peptides and proteins A. N. Zakutskii, N. I. Chalisova, T. F. Subbotina // Russian J. Bioorg. Chem. – 2008. – Vol. 34, № 2. – P. 135–

144.

3. Pozzetto, U. RGDS peptide inhibits activation of lymphocytes and adhesion of activated lymphocytes to human umbilical vein endothelial cells *in vitro* / U. Pozzetto // Immunology and Cell Biol. – 2005. – Vol. 83. – P. 25–32.

4. Polyarginine enters cells more efficiently than other polycationic homopolymers / D. J. Mitchell [et al.] // J. Pept. Res. – 2000. – Vol. 56. – P. 318–325.

5. Optimized conventional synthesis of «RGD» and «RGDS» peptides and their sarcosine mimics as integrin GP IIb/IIIa antagonists / M. Abo-Ghaila [et al.] // Amino Acids. – 2003. – Vol. 24. – P. 405–411.

6. Себякин, Ю. Л. Синтез амфифильных производных *L*-серина / Ю. Л. Себякин, Н. Л. Федякова, Е. А. Рунова // Биоорг. химия. – 1994. – Т. 20. – С. 1101–1106.

7. Гринштейн, Д. Химия аминокислот и пептидов / Д. Гринштейн, М. Винниц. – М. : Мир, 1965. – 821 с.

8. Han, S.-Y. Recent development of peptide coupling reagents in organic synthesis / S.-Y. Han, Y.-A. Kim // Tetrahedron. – 2004. – Vol. 60. – P. 2447–2467.

9. Synthesis of RGD amphiphilic cyclic peptide as fibrinogen or fibronectin antagonist / M. A. Sow [et al.] // Lett. in Peptide Science. – 1997. – Vol. 4. – P. 455–461.

10. Позднев, В. Ф.  $N^{\alpha},N^{\beta},N^{\gamma}$ -Три-*трет*-бутилокси-пирокарбониларгинин – новое производное аргинина для пептидного синтеза / В. Ф. Позднев // Биоорг. химия. – 1986. – Т. 12, № 8. – С. 1013–1022.

11. Себякин, Ю. Л. pH-Чувствительные катионные липопептиды для создания транспортных систем медицинского назначения / Ю. Л. Себякин, У. А. Буданова // Биоорг. химия. – 2006. – Т. 32, № 5. – С. 453–458.

12. Органикум / Г. Беккер [и др.] – Т. 2. – М. : Мир, 1979. – 442 с.

13. Себякин, Ю. Л. Синтез модифицированного аналога природного липопептида из бактериальной стенки *E. coli* / Ю. Л. Себякин, М. П. Усанова // Биоорг. химия. – 1999. – Т. 25, № 5. – С. 329–333.

## СИНТЕЗ ДВУХ ТИМИНСОДЕРЖАЩИХ МОНОМЕРОВ ПНК НА ОСНОВЕ L-АЛАНИНА И ГЛИЦИНА

М.А. Льянов, аспирант, Ю.Г. Кириллова, доцент, Д.И. Прохоров, научный сотрудник, А.И. Люттик, старший научный сотрудник, О.В. Есипова, доцент,

В.И. Швец, заведующий кафедрой

кафедра Биотехнологии и бионанотехнологии МИТХТ М.В. Ломоносова

e-mail: pna-mitht@yandex.ru

Представлен эффективный препаративный синтез двух тиминсодержащих мономеров полиамидных ДНК-миметиков на основе производных L-аланина и глицина. В результате исследования оптимизированы стадии введения аллильной защиты и конденсации тимин-1-илуксусной кислоты с псевдопептидным интермедиатом.

Effective preparative synthesis of two thymine containing monomers of polyamide DNA-mimics based on L-alanine and glycine is presented. The results of investigation are more effective steps for allyl ester protective group incorporation and coupling of thymine-1-yl acetic acid with pseudopeptide intermediate.

**Ключевые слова:** пептидно-нуклеиновые кислоты (ПНК), хиральные мономеры ПНК, псевдопептиды, реакция Мицунобу

**Key words:** peptide nucleic acids (PNA), chiral monomers of PNA, pseudopeptides, Mitsunobu reaction

В последнее время большой интерес представляет изучение аналогов и миметиков нуклеиновых кислот как потенциальных антиген- и антисенс-агентов [1]. Отдельное место в этих исследованиях занимают пептидно-нуклеиновые кислоты (ПНК, рис. 1Б), которые впервые были описаны группой ученых во главе с Нильсеном в 1991 г. [2]. По своей функции они являются миметиками ДНК (рис. 1А) с радикально отличной структурой, в которой сахарофосфатный остов заменен на полиамидную цепь, состоящую из повторяющихся единиц N-2-аминоэтилглицина (аег), ковалентно связанных с нуклеиновыми основаниями через карбоксиметильный линкер («классические» аег-ПНК). Остов «классических» ПНК является нейтральным, что позволяет им связываться с комплементарными полианионными ДНК без электростатических взаимодействий, которые всегда присутствуют в ДНК:ДНК-дуплексе. Проведенные исследования показали, что ПНК проявляют устойчивость к внутриклеточным

ферментам и обладают уникальными гибридационными характеристиками [2]. Благодаря способности ПНК образовывать высокопрочные дуплексы, триплексы и квадруплексы с комплементарными последовательностями нуклеиновых кислот они нашли свое применение в технологии биосенсоров и микрочипов, систем для селективного расщепления нуклеиновых кислот, определения генетических мутаций [3].

Однако «классические» ПНК имеют ряд недостатков и не всегда удовлетворяют всем требованиям, которые предъявляются к современным ДНК-миметикам. Так, например, ПНК обладают ограниченной проникающей способностью и плохой растворимостью в воде, они не подвергаются действию ферментов, что препятствует их использованию *in vivo*.

Таким образом, остается востребованным поиск новых ДНК-миметиков, обладающих не только биологической и химической стабильностью, но и адекватным фармакокинетическим действием [4].

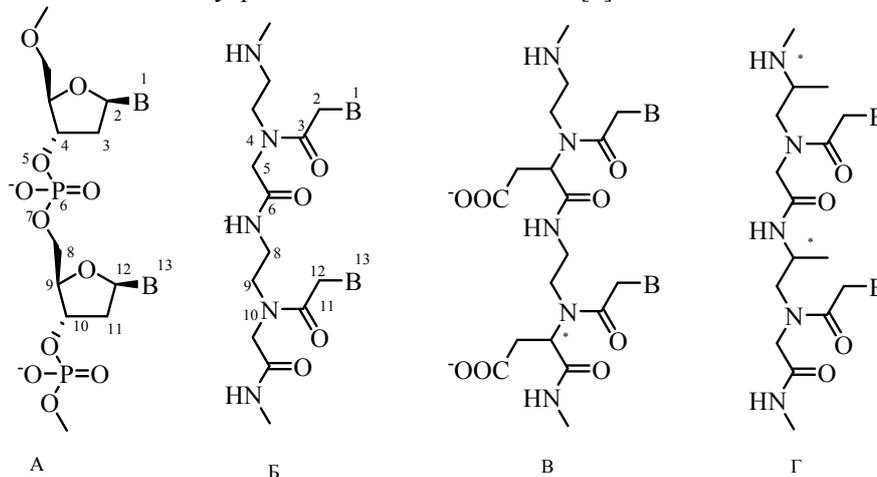


Рис. 1. Структура ДНК (А), «классических» (аег) (Б), отрицательно заряженных хиральных (В) и незаряженных хиральных (Г) ПНК.

В последние 10 лет на кафедре биотехнологии и бионанотехнологии МИТХТ им. М.В. Ломоносова проводится изучение различных модификаций ПНК, а именно отрицательно заряженных ПНК (ОЗПНК) (рис. 1В). К настоящему времени проведены исследования по разработке и оптимизации схемы синтеза, а также изучению их гибридизационных свойств. В частности, были синтезированы в препаративных количествах и полностью охарактеризованы четыре тиминсодержащих мономера отрицательно заряженных ПНК, а также два новых тиминсодержащих декамера отрицательно заряженных ПНК на основе *L*-глутаминовой кислоты и глицина [5–7]. При этом была продемонстрирована высокая аффинность ОЗПНК к природным комплементарным олигомерам ДНК, а также зависимость устойчивости полученных дуплексов ОЗПНК:ДНК от ионной силы раствора [8].

В настоящее время актуальным представляется исследование влияния количества и плотности заряда в псевдопептидном скелете на гибридизационные свойства олигомеров смешанного типа (рис. 1Г) при сохранении их регулярности, обусловленной наличием асимметрических центров с одинаковой конфигурацией в каждом мономере. Предполагается, что подобные олигомеры смешанного типа могут быть построены из хиральных заряженных (на основе глутаминовой кислоты) и хиральных незаряженных (на основе гидрофобных аминокислот) мономеров.

Таким образом, цель работы заключалась в оптимизации методов получения хиральных мономеров ПНК на основе *L*-аланина и разработке их в препаративных количествах, достаточных для проведения дальнейшей олигомеризации на твердой фазе.

За основу способа получения данных незаряженных хиральных мономеров была взята методика, разработанная ранее в нашей лаборатории для получения отрицательно заряженных мономеров на основе дикарбоновых аминокислот [5, 6, 9].

Ключевыми интермедиатами являются *орто*-нитробензолсульфонил-(*o*NBS-)защищенные псевдопептиды **8-9**, которые были получены конденсацией по Мицунобу аминокислот **2-3** и соответствующих *o*NBS-производных аминокислот **6-7** с выходами 72 и 93% (схема 1). Реакцию Мицунобу проводили в стандартных условиях с использованием диэтилазодикарбоксилата (DEAD) и трифенилфосфина (PPh<sub>3</sub>) в абсолютном тетрагидрофуране (THF) при 0°C в атмосфере инертного газа. С помощью тонкослойной хроматографии было установлено, что практически полная конверсия производных аминокислот происходит за 4-5 ч. Трифенилфосфиноксид, образующийся в ходе

реакции, кристаллизовали после удаления THF в безводном диэтиловом эфире выдерживанием в течение 12 ч при 4°C и отфильтровывали. *o*NBS-Замещенные псевдопептиды **8** и **9** выделяли с помощью колоночной хроматографии.

Спиртовая компонента **2** была синтезирована в три стадии из *L*-аланина (**1**). Для восстановления метилового эфира *N*-(трет-бутилоксикарбонил)-*L*-аланина использовали боргидрид натрия в присутствии безводного хлорида лития в атмосфере инертного газа [10]. Спиртовая компонента **3** была получена из этаноламина стандартным способом [11]. Производные аминокислот **6-7** были синтезированы в четыре стадии с выходами 89 и 62% соответственно [6].

Свободные псевдопептиды **10-11**, полученные после удаления *o*NBS-группы производных **8-9** мягким тиолизом с выходами 52 и 75% соответственно, вводили в реакцию ацилирования с тимин-1-ил-уксусной кислотой (**12**).

Конденсацию тимин-1-ил-уксусной кислоты с производными **10-11** проводили, используя два метода: смешанных ангидридов и карбодиимидный. В результате исследований, в качестве наиболее оптимального подхода к созданию амидной связи между псевдопептидными фрагментами и производным тимина нами был выбран карбодиимидный метод конденсации с использованием 1-[3-(диметиламино)пропил]-3-этилкарбодиимида гидрохлорида (EDC·HCl) как конденсирующего агента с нуклеофильной добавкой 3-гидроксо-4-оксо-3,4-дигидро-1,2,3-бензотриазином (DhbtOH). Активация карбоксильной группы проходила в течение 30 мин, после чего вводили вторичный амин. Реакция протекала в течение 5 ч при 40°C с полной конверсией. Производные **13** и **14** выделяли, используя колоночную хроматографию. Выходы на данной стадии были намного выше по сравнению с методом конденсации на основе смешанных ангидридов для соединения **14** (96 и 56% соответственно).

Удаление аллильной защиты с карбоксильной группы в соединениях **13** и **14** проводили в мягких нейтральных условиях с помощью палладиевого катализатора – тетраакис-(трифенилфосфин)палладия [Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>], применяемого в химии гликопептидов [12]. Реакцию проводили в тетрагидрофуране в атмосфере инертного газа при комнатной температуре. В присутствии 10 мол.% [Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>] аллильный остаток с эфира переносился на морфолин в течение 30 мин, о чем свидетельствовали данные ТСХ. После водной обработки мономеры **15** и **16** были выделены с помощью колоночной хроматографии. Протекание реакций контролировали методом ТСХ, структуру полученных соединений доказывали с помощью <sup>1</sup>H-ЯМР-спектров.

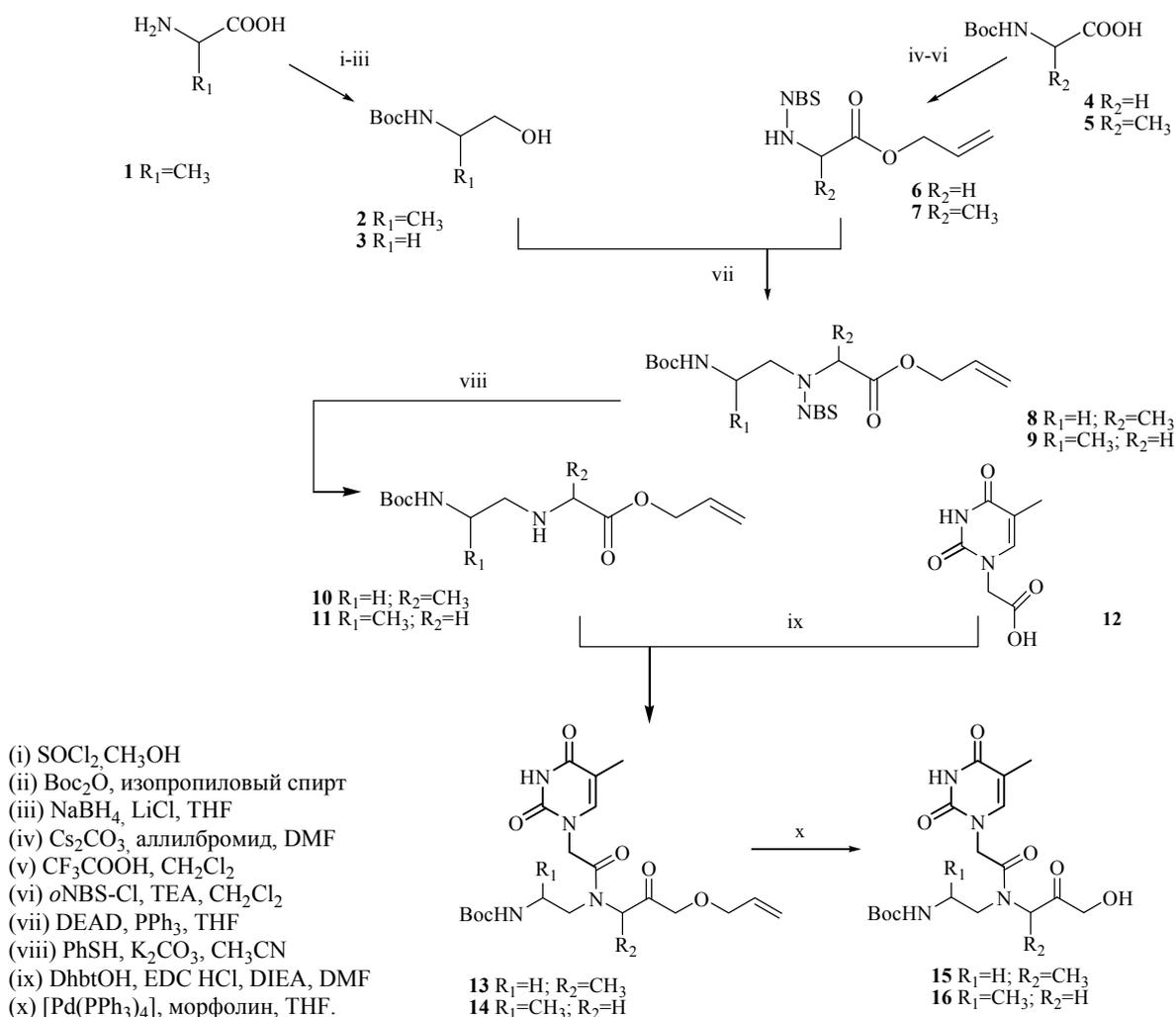


Схема 1.

Таким образом, в ходе работы разработана и оптимизирована стратегия синтеза хиральных незаряженных мономеров ПНК, синтезированы два тиминсодержащих незаряженных хиральных мономера на основе *L*-аланина и глицина.

#### Экспериментальная часть

В работе использовались следующие реактивы: диэтилазодикарбоксилат (40% раствор в толуоле) (TCI, США), аллилбромид, тионилхлорид, диизопропилэтиламин (DIEA) тетрацис-(трифенилфосфин)палладий (ЗАО Мосреактив), *L*-аланин, трифенилфосфин (Merck, Германия), *орто*-нитробензолсульфонилхлорид (Fluka, Швейцария), 3-гидрокси-4-оксо-3,4-дигидро-1,2,3-бензотриазин (Aldrich, Германия), морфолин, 1-[3-(диметиламино)-пропил]-3-этилкарбодимид гидрохлорид (Acros, Бельгия). Остальные реактивы и растворители отечественного производства.

Следующие растворители были очищены перед использованием: метанол (абсолютизировали кипячением с магниевой стружкой и последующей перегонкой), диметилформамид (DMF) (перегоняли над фталиевым ангидридом в вакууме), этилацетат (перегоняли над  $\text{CaCl}_2$ ), тетрагидрофуран и диэтиловый эфир (дважды перегоняли над KOH и непосредственно перед

реакциями над  $\text{LiAlH}_4$ ), триэтиламин (перегоняли над KOH).

Спектры  $^1\text{H}$ -ЯМР полученных соединений регистрировали при  $25^\circ\text{C}$  на импульсном Фурье-спектрометре Bruker MSL-200 (Германия) с рабочей частотой 200 МГц и Bruker MSL-400 (Германия) с рабочей частотой 400 МГц в  $\text{CDCl}_3$  и  $\text{DMSO}-d_6$ .

Протекание реакций контролировали с помощью ТСХ на пластинках Silica gel 60 F<sub>254</sub> (Merck, Германия). Вещества на пластинках обнаруживали в УФ-свете (254 нм), опрыскиванием 0.5% раствором нингидрина в этаноле с последующим нагреванием, насыщенным раствором перманганата калия с последующим отмыванием в воде.

Растворители удаляли на ротационном вакуумном испарителе (20 мм рт. ст.) Вещества сушили в высоком вакууме масляного насоса (0.5 мм рт. ст.).

**$\alpha$ -Аллиловый эфир *N*-[3-(трет-бутилоксикарбонил)-аминоэтил]-*N*-(*орто*-нитробензолсульфонил)-*L*-аланина (8).** К охлажденному до  $0^\circ\text{C}$  раствору 4.0 г (12.62 ммоль)  $\alpha$ -аллилового эфира *N*-(*орто*-нитробензолсульфонил)-*L*-аланина (7), 1.35 г (8.40 ммоль) *N*-(трет-бутил-

оксикарбонил)-этанолamina (3) и 3.3 г (12.28 ммоль) трифенилфосфина в 70 мл THF в атмосфере инертного газа по каплям в течение 30 мин добавляли 2.2 г (12.60 ммоль, 5.75 мл) DEAD (40% раствор в толуоле). Через 1 ч реакционную массу перемешивали при комнатной температуре в отсутствие инертного газа в течение 12 ч. Растворитель удаляли, полученное масло сушили в вакууме масляного насоса, затем растворяли в 25 мл безводного диэтилового эфира и выдерживали 12 ч при 4°C. Выпавший трифенилфосфиноксид отфильтровывали, растворитель удаляли, остаток хроматографировали на колонке (20\*500 мм) в системе растворителей гексан – этилацетат, 1 : 1. Растворитель удаляли, продукт в виде масла сушили в вакууме масляного насоса. Выход: 5.38 г (93%).  $R_f$  0.43 (гексан–этилацетат 1 : 1).  $^1\text{H}$ -ЯМР-спектр ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 8.1 (1H, m, аром.), 7.71 (2H, m, аром.), 7.6 (1H, m, аром.), 5.79 (1H, m,  $\text{CH}_2\text{-CH}=\text{CH}_2$ ), 5.3 (1H, t,  $\text{HN-SO}_2$ ), 5.21 (2H, m,  $\text{CH}_2\text{-CH}=\text{CH}_2$ ), 4.51 (2H, q,  $\text{CH}_2\text{-CH}=\text{CH}_2$ ), 4.17 (2H, q,  $\text{NH-CH}_2$ -), 1.41 (9H, s,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 1.3 (3H, d,  $\text{CH}_3$ ).

**$\alpha$ -Аллиловый эфир *N*-[(трет-бутилоксикарбонил)-аминоизопропил]-*N*-(орто-нитробензолсульфонил)глицина (9)** получали аналогично соединению 8 исходя из 1.28 г (4.28 ммоль)  $\alpha$ -аллилового эфира *N*-(орто-нитробензолсульфонил)глицина (6), 0.50 г (2.85 ммоль) *N*-(трет-бутилоксикарбонил)изопропаноламина (2), 1.12 г (4.28 ммоль) трифенилфосфина в 70 мл THF и 0.75 г (4.28 ммоль, 1.20 мл) DEAD (40% раствор в толуоле). Выход: 1.35 г (69%).  $R_f$  0.42 (гексан–этилацетат, 1 : 1).  $^1\text{H}$ -ЯМР-спектр ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 8.10 (1H, m, аром.), 7.9 (1H, m, аром.), 7.71 (2H, m, аром.), 6.10 (1H, t,  $\text{HN-SO}_2$ ), 5.8 (1H, m,  $\text{CH}_2\text{-CH}=\text{CH}_2$ ), 5.21 (2H, m,  $\text{CH}_2\text{-CH}=\text{CH}_2$ ), 4.5 (2H, q,  $\text{CH}_2\text{-CH}=\text{CH}_2$ ), 4.11 (2H, q,  $\text{NH-CH}_2$ -), 1.41 (9H, s,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 1.19 (3H, d,  $\text{CH}_3$ ).

**$\alpha$ -Аллиловый эфир *N*-[(трет-бутилоксикарбонил)аминоэтил]-*L*-аланина (10).** К раствору 2 г (4.37 ммоль) соединения 8 в 40 мл ацетонитрила при интенсивном перемешивании и охлаждении до 0°C добавляли 0.91 г (6.55 ммоль) карбоната калия и 1.79 г (16.27 ммоль, 1.66 мл) тиофенола. Через 15 мин охлаждение убирали и перемешивали 5 ч при комнатной температуре. Растворитель удаляли, остаток растворяли в 30 мл диэтилового эфира и промывали 20% раствором лимонной кислоты (5\*10 мл). Водный слой промывали диэтиловым эфиром (1\*15 мл), доводили до pH 7.0 добавлением твердого карбоната калия и экстрагировали хлористым метиленом (4\*20 мл). Органическую фазу сушили  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , растворитель удаляли. Полученное масло хроматографировали на колонке (25\*350 мм) в системе гексан–этилацетат, 4 : 6. Растворитель удаляли, масло сушили в высоком вакууме. Выход: 0.90 г (75%).  $R_f$  0.69 (гексан–этилацетат, 4 : 6).  $^1\text{H}$ -ЯМР-спектр ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 5.79 (1H, m,  $\text{CH}_2$ -

$\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 5.21 (2H, m,  $\text{CH}_2\text{-CH}=\text{CH}_2$ ), 4.52 (2H, q,  $\text{CH}_2\text{-CH}=\text{CH}_2$ ), 3.8 (2H, q,  $\text{NH-CH}_2$ -), 1.45 (9H, s,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 1.29 (3H, d,  $\text{CH}_3$ ).

**$\alpha$ -Аллиловый эфир *N*-[(трет-бутилоксикарбонил)аминоизопропил]глицина (11)** получали аналогично соединению 10 исходя из 500 мг (1.09 ммоль) соединения 9, 226.46 мг (1.641 ммоль) карбоната калия и 447.5 мг (4.06 ммоль, 416 мкл) тиофенола. Выход: 164 мг (55%).  $R_f$  0.69 (гексан–этилацетат, 4 : 6).  $^1\text{H}$ -ЯМР-спектр ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 5.91 (1H, m,  $\text{CH}_2\text{-CH}=\text{CH}_2$ ), 5.31 (2H, m,  $\text{CH}_2\text{-CH}=\text{CH}_2$ ), 4.62 (2H, q,  $\text{CH}_2\text{-CH}=\text{CH}_2$ ), 3.47 (2H, q,  $\text{NH-CH}_2$ -), 2.61 (2H, d,  $\text{CH}_2\text{-NH}$ ), 1.47 (9H, s,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 1.12 (3H, d,  $\text{CH}_3$ ).

**$\alpha$ -Аллиловый эфир *N*-(трет-бутилоксикарбонил)аминоэтил-*N*-(тимин-1-илацетил)-*L*-аланина (13).** К раствору 855 мг (4.62 ммоль) тимин-1-илуксусной кислоты (12) и 812 мг (4.97 ммоль) DhbtOH в 50 мл DMF при интенсивном перемешивании добавляли небольшими порциями 955 мг (4.97 ммоль) EDCNCl. Через 30 мин к смеси добавляли 900 мг (3.031 ммоль) соединения 10 и 1.044 мл (779 мг, 6.05 ммоль) DIEA. Реакцию оставляли перемешиваться при 40°C в течение 5 ч. Растворитель удаляли при пониженном давлении, а остаток растворяли в этилацетате (20 мл) и добавляли 10 мл воды. Водную фракцию экстрагировали этилацетатом (2\*5 мл). Органические слои объединяли и промывали 0.1 М  $\text{KHSO}_4$  (1\*20 мл), водой (2\*10 мл), насыщенным раствором NaCl (1\*20 мл), сушили  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Растворитель удаляли, полученное масло хроматографировали на колонке с силикагелем, элюируя системой растворителей этилацетат–метанол, 9.5 : 0.5. Растворитель удаляли, полученное вещество сушили в вакууме масляного насоса. Выход: 1.254 г (94%).  $R_f$  0.52 (этилацетат–метанол, 9.5 : 0.5).  $^1\text{H}$ -ЯМР-спектр ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 8.79 (1H, s,  $\text{HN-Thy}$ ), 6.9 (1H, s,  $\text{H-Thy}$ ), 5.92 (1H, m,  $\text{CH}_2\text{-CH}=\text{CH}_2$ ), 5.34 (2H, m,  $\text{CH}_2\text{-CH}=\text{CH}_2$ ), 4.64 (2H, q,  $\text{CH}_2\text{-CH}=\text{CH}_2$ ), 4.54 (2H, d,  $\text{-NH-CH}_2$ -), 4.32 (1H, d,  $\text{CH-Ala}$ ), 3.57 (2H, d,  $\text{CH}_2\text{-NH}$ ), 1.91 (3H, s,  $\text{CH}_3\text{-Thy}$ ), 1.51 (3H, d,  $\text{CH}_3\text{-Ala}$ ), 1.47 (9H, s,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ).

**$\alpha$ -Аллиловый эфир *N*-[(трет-бутилоксикарбонил)аминоизопропил]-*N*-(тимин-1-илацетил)глицина (14)** получали аналогично соединению 13 исходя из 95.1 мг (0.51 ммоль) тимин-1-илуксусной кислоты (12), 90.27 мг (0.55 ммоль) DhbtOH, 106.2 мг (0.55 ммоль) EDCNCl, 100 мг (0.36 ммоль) соединения 11 и 0.12 мл (86.6 мг, 0.67 ммоль) DIEA. Выход: 155 мг (96%).  $R_f$  0.47 (этилацетат–метанол, 9.5 : 0.5).  $^1\text{H}$ -ЯМР-спектр ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 8.92 (1H, s,  $\text{HN-Thy}$ ), 7.10 (1H, s,  $\text{H-Thy}$ ), 5.91 (1H, m,  $\text{CH}_2\text{-CH}=\text{CH}_2$ ), 5.38 (2H, m,  $\text{CH}_2\text{-CH}=\text{CH}_2$ ), 4.61 (2H, q,  $\text{CH}_2\text{-CH}=\text{CH}_2$ ), 4.47 (2H, d,  $\text{-NH-CH}_2$ -), 4.31 (1H, d,  $\text{CH-Ala}$ ), 3.51 (2H, d,  $\text{CH}_2\text{-NH}$ ), 1.92 (3H, s,  $\text{CH}_3\text{-Thy}$ ), 1.47 (9H, s,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 1.25 (3H, d,  $\text{CH}_3\text{-Ala}$ ).

**$\alpha$ -Аллиловый эфир *N*-[(трет-бутилоксикарбонил)аминоизопропил]-*N*-(тимин-1-ил-**

ацетил)глицина (14) (метод смешанных ангидридов). К охлажденному до  $-20^{\circ}\text{C}$  раствору 131.5 мг (0.71 ммоль) тимин-1-илуксусной кислоты (12) и 72.23 мг (78 мкл, 0.71 ммоль) *N*-метилморфолина в 5 мл свежеперегнанного DMF в атмосфере инертного газа добавляли в один прием 97.5 мг (93 мкл, 0.71 ммоль) изобутилхлорформиата. Через 5 мин добавляли 27.94 мг (38 мкл, 0.27 ммоль) триэтиламина с последующим добавлением охлажденного до  $-20^{\circ}\text{C}$  раствора 100 мг (0.367 ммоль) соединения 10 в 1 мл DMF. Реакционную массу перемешивали 30 мин в атмосфере инертного газа при  $-20^{\circ}\text{C}$  и 1 ч при комнатной температуре. Растворитель удаляли. Остаток растворяли в 15 мл этилацетата и последовательно промывали насыщенным раствором NaCl (1\*10 мл), 20% раствором лимонной кислоты (2\*10 мл), насыщенным раствором NaCl (1\*10 мл), насыщенным раствором  $\text{NaHCO}_3$  (2\*10 мл) и насыщенным раствором NaCl (1\*10 мл). Органический слой сушили  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Растворитель удаляли. Продукт выделяли на колонке (15\*250 мм), элюируя системой растворителей гексан–этилацетат, 2 : 8). Растворитель удаляли, вещество в виде масла сушили в вакууме масляного насоса. Выход: 102 мг (56%).  $R_f$  0.58 (гексан–диэтиловый эфир, 2 : 8).  $^1\text{H}$ -ЯМР-спектр идентичен спектру соединения 14, полученного карбодиимидным методом.

*N*-[(*трет*-Бутилоксикарбонил)амино-этил]-*N*-(тимин-1-илацетил)-*L*-аланин (15). К раствору 0.90 г (2.05 ммоль) соединения 13 в 10 мл свежеперегнанного THF добавляли 1.85 г

(21.3 ммоль, 1.85 мл) морфолина и 0.24 г (0.21 ммоль)  $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$ . Через 1 ч растворитель удаляли, остаток растворяли в хлористом метиле (20 мл) и промывали последовательно раствором NaCl (доведенным до pH 3.0 0.1 M раствором  $\text{KHSO}_4$ ) (3\*10 мл) и насыщенным раствором NaCl (3\*10 мл). Органический слой сушили  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , растворитель удаляли. Полученное масло растворяли в 20 мл хлористого метилена и продукт переосаждали из гексана. Выпавший продукт в виде кристаллов собирали фильтрованием и сушили. Выход: 0.36 г (54%).  $R_f$  0.76 (хлороформ–метанол–уксусная кислота, 9 : 1 : 0.1).  $^1\text{H}$ -ЯМР-спектр (DMSO- $d_6$ ,  $\delta$ , м.д.): 11.2 (1H, s, HN-Thy), 7.32 (1H, s, H-Thy), 4.62 (2H, s, -N-CH<sub>2</sub>-CO-N-), 4.3 (1H, d, -CH-CH<sub>3</sub>-COOH), 3.31 (2H, m, NH-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-), 3.29 (2H, m, NH-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N-), 1.81 (3H, s, CH<sub>3</sub>-Thy), 1.47 (9H, s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.41 (3H, d, CH<sub>3</sub>-Ala).

*N*-[(*трет*-Бутилоксикарбонил)амино-изопропил]-*N*-(тимин-1-илацетил)глицин (16) получали аналогично соединению 15 исходя из 1.08 г (2.46 ммоль) соединения 14, 2.22 г (2.22 ммоль) морфолина и 0.28 г (0.248 ммоль)  $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$ . Выход: 0.42 г (43%).  $R_f$  0.47 (хлороформ–метанол–уксусная кислота, 9 : 1 : 0.1).  $^1\text{H}$ -ЯМР-спектр (DMSO- $d_6$ ,  $\delta$ , м.д.): 11.30 (1H, s, HN-Thy), 7.24 (1H, s, H-Thy), 4.72 (2H, q, -CH<sub>2</sub>-COOH), 4.07 (2H, s, -N-CH<sub>2</sub>-N-), 3.81 (2H, d, -CH<sub>2</sub>-NH), 3.42 (1H, d, CH-Ala), 1.92 (3H, s, CH<sub>3</sub>-Thy), 1.47 (9H, s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.19 (3H, d, CH<sub>3</sub>-Ala).

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 09-04-01026-а

#### ЛИТЕРАТУРА:

- James, W. Towards gene-inhibition therapy: a review of progress and prospects in the field of antiviral antisense nucleic acids and ribozymes / W. James // *Antiviral Chem. and Chemotherapy*. – 1991. – Vol. 2, №. 4. – P. 2796–2823.
- Sequence-selective recognition of DNA by strand displacement with a thymine-substituted polyamide / P. E. Nielsen, M. Egholm, R. H. Berg, O. Buchardt // *Science*. – 1991. – Vol. 254. – P. 1497–1500.
- Nielsen, P. E. Peptide nucleic acids methods and protocols / P. E. Nielsen // *Methods in Mol. Biol.* – Vol. 208. – Humana Press, 2002. – 269 p.
- Peptide nucleic acids with a structurally biased backbone: effects of conformational constraints and stereochemistry / R. Corradini [et al.] // *Curr. Topics in Med. Chem.* – 2007. – Vol. 7. – P. 681–694.
- Синтез тиминсодержащего мономера отрицательно заряженных ПНК / Д. И. Прохоров, Ю. Г. Кириллова, Н. П. Боярская, А. Н. Тевяшова, О. В. Есипова, Е. Н. Звонкова, В. И. Швеиц // *Хим.-фарм. журн.* – 2005. – Т. 39, №. 6. – С. 39–43.
- Синтез двух новых тиминсодержащих мономеров отрицательно заряженных ПНК / Н. П. Боярская, Ю. Г. Кириллова, Е. А. Стотланд, Д. И. Прохоров, Е. Н. Звонкова, В. И. Швеиц // *Доклады Академии наук.* – 2006. – Т. 408, №. 1. – С. 55–58.
- Твердофазный синтез декамера отрицательно заряженных ПНК с псевдопептидной связью *Gly-ψ-L-Gly* / Н. П. Боярская, Ю. Г. Кириллова, Д. С. Есипов, В. И. Швеиц // *Вестник МИТХТ.* – 2007. – Т. 2, № 5. – С. 33–36.
- Боярская, Н. П. Синтез тиминсодержащих отрицательно заряженных пептидно-нуклеиновых кислот различного строения и исследование их гибридационных характеристик: дис.... канд. хим. наук : 02.00.10 : защищена 12.11.07. – М., 2007. – 127 с.
- Synthesis of protected pseudopeptides from dicarboxylic amino acids by Mitsunobu condensation / N. P. Boyarskaya, D. I. Prokhorov, Yu. G. Kirillova, E. N. Zvonkova, V. I. Shvets // *Tetrahedron Lett.* – 2005. – Vol. 46, № 43. – P. 7359–7362.
- McKennon, M. A convenient reduction of amino acids and their derivatives / M. McKennon, A. Meyers // *J. Org. Chem.* – 1993. – Vol. 58, № 13. – P. 3568–3571.
- Гершкович, А. А. Химический синтез пептидов / А. А. Гершкович, В. К. Кибирев. – Киев : Наукова Думка, 1992. – 360 с.
- Friedrich-Bochnitschek, S. Allyl esters as carboxy protecting groups in the synthesis of *O*-glycopeptides / S. Friedrich-Bochnitschek, H. Waldmann, H. Kunz // *J. Org. Chem.* – 1989. – Vol. 54. – P. 751–756.

## ОПЫТ И ПРОБЛЕМЫ ВНЕДРЕНИЯ СИСТЕМЫ МЕНЕДЖМЕНТА КАЧЕСТВА В МИТХТ ИМ. М.В. ЛОМОНОСОВА

*Н.И. Прокопов, профессор, Е.Г. Хомутова, доцент, П.В. Иванов, профессор,*

*А.А. Смыков, инженер, О.И. Останина, специалист*

*Служба качества МИТХТ им. М.В. Ломоносова*

*e-mail: khomutova@mail.ru*

**В** статье рассматриваются проблемы формирования системы менеджмента качества в Московской государственной академии тонкой химической технологии имени М.В. Ломоносова. In the article are considered formation problems of quality management system in Moscow state academy of fine chemical technology named after M.V. Lomonosov.

**Ключевые слова:** качество, система менеджмента качества, принципы менеджмента качества, политика, миссия, документация, стандарты ИСО

**Key words:** quality, quality management system, quality management principles, policy, mission, documentation, standards of ISO

«Качество достигается путем предотвращения ошибок, а не их обнаружением или исправлением»

Ф. Кросби

В настоящее время развитие образования требует внедрения систем менеджмента качества в учреждениях образовательной сферы, и в первую очередь в ВУЗах. Причин этому несколько.

Во-первых, большинство выпускников школ, колледжей и техникумов стремится продолжить свое обучение в ВУЗе, что позволит им в будущем претендовать на высокооплачиваемую работу. Чтобы удовлетворить эти стремления, ВУЗы открывают свои филиалы в регионах и увеличивают набор студентов, желающих обучаться на коммерческой основе. Массовый охват молодежи высшим образованием, с одной стороны, повышает общий культурный уровень поколения, но, с другой стороны, отражается на качестве обучения.

Во-вторых, из-за того, что за последние десятилетия высшее образование приобрело широкомасштабный характер, увеличилось количество ВУЗов. [1] Это, в свою очередь, привело к возросшей конкуренции между образовательными учреждениями за потенциальных студентов. Итогом этой конкуренции является то, что выпускники не всегда могут найти себе работу по специальности, что, в свою очередь, отражается на имидже ВУЗа и является одним из основных критериев, дающим право учебному заведению на подготовку специалистов.

Таким образом, ВУЗу, чтобы выжить сегодня и успешно работать завтра, необходимо не просто поддерживать качество образовательного процесса, ВУЗ должен постоянно совершенствоваться, используя для этого новые подходы к управлению на основе качества образования, включая педагогические инновации.

В-третьих, Россия участвует в формировании Европейского пространства высшего образования, что требует системных усилий ВУЗов по всем направлениям развития сотрудничества в Болонском процессе. Для этого необходима гармонизация российского образования с другими европейскими системами образования, в том числе приближение к европейским стандартам оценки результатов обучения. [2]

И наконец, необходимо отметить, что при комплексной оценке деятельности ВУЗов, осуществляемой Министерством образования и науки РФ на базе утвержденного с 2006 г. перечня показателей, оценивается показатель 1.2.3 «Эффективность внутривузовской системы обеспечения качества образования». Подтверждение органом по сертификации наличия данной системы является объективным и вызывает доверие у Рособнадзора. [3]

Сегодня во многих российских ВУЗах ведутся работы по созданию системы менеджмента качества.

Менеджмент качества – скоординированная деятельность по руководству и управлению организацией применительно к качеству. Осуществление менеджмента качества в организации происходит с помощью таких средств, как планирование качества, управление качеством, обеспечение качества и улучшение качества.

Требования к системам менеджмента качества изложены в международном стандарте ISO 9001. Они носят общий характер и применимы для организаций в любой сфере деятельности. [4]

В основе международных стандартов ISO лежат восемь основных принципов менеджмента качества (рис. 1).

На сегодняшний день любой ВУЗ, ставящий целью построение системы менеджмента качества, сталкивается с рядом проблем.

Наиболее типичные из них:



Рис. 1. Принципы менеджмента качества.

- сотрудникам ВУЗа сложно осознать необходимость системы менеджмента качества в образовательном учреждении;
- руководству трудно решиться на конкретные действия;
- сложное восприятие профессорско-преподавательским составом новых принципов управления;
- отсутствие необходимых методических пособий и рекомендаций по внедрению принципов менеджмента качества в образовательных учреждениях.

Для преодоления названных проблем в МИТХТ им. М.В. Ломоносова на первое место была выдвинута подготовка кадров, знакомых с менеджментом качества, с опытом других ВУЗов и готовых взять на себя начало работ.

Началом систематических исследований по созданию СМК и улучшению качества образовательного процесса в МИТХТ им. М.В. Ломоносова стала в 1989 г. разработка новой концепции и системы подготовки кадров в области наукоемких технологий. В основу концепции были положены 10 основных принципов, главным из которых можно считать введение в образовательный процесс нескольких взаимосвязанных уровней подготовки. Таким образом, был достигнут стратегический прорыв в изменении структуры, последовательности и взаимодействия образовательных процессов.

В 2003 г. в МИТХТ им. М.В. Ломоносова создается группа качества, работа которой посвящена изучению методов повышения качества образовательных процессов, в том числе и изучению системы менеджмента качества по МС ИСО серии 9000.

В 2005 г. двое сотрудников академии прошли обучение в Учебном центре Ростехрегулирования (Госстандарта) «МЕТАЛЛ-СЕРТИФИКАТ» и получили сертификат менеджеров по качеству. Ректор академии, А.К.Фролкина, прошла обучение в ФГОУ АДПО «Учебный центр подготовки руководителей» по теме «Актуальные проблемы управления ВУЗом».

Решением Ученого совета от 25.09.2005 и

приказом Ректора № 175 от 29.11.2005 начата работа по созданию системы качества МИТХТ им. М.В. Ломоносова.

Задача создания системы менеджмента качества была объявлена в академии стратегической.

СМК в МИТХТ им. М.В. Ломоносова формировалась, опираясь на реализацию восьми общеизвестных принципов системного управления качеством.

**Принцип 1 – Ориентация на потребителя.** Организации зависят от своих потребителей и поэтому должны понимать их текущие и будущие потребности, выполнять их требования и стремиться превзойти их ожидания.

С точки зрения системы образования, в качестве потребителей выступают государство, учреждения и предприятия социально-регионального комплекса разных форм собственности, обучающиеся, их родители, родственники и общество в целом. Государство и общество как заказчики ожидают развитие экономики страны, рост благосостояния своих граждан, повышение уровня культуры населения, образованности, политической и социальной грамотности. Учреждения и предприятия ожидают компетентных, коммуникативных специалистов, способных быстро адаптироваться в постоянно меняющихся экономических условиях и непрерывно повышать свой профессиональный уровень. Обучающиеся стремятся повысить свой интеллектуальный и культурный уровень, с тем, чтобы быть конкурентоспособными и востребованными на рынке труда, обеспечить себе карьерный рост. Однако перечисленный широкий спектр потребителей образовательных услуг указывает на дискуссионный характер понятия «потребитель» для высшего образования и сложность его определения. Можно лишь еще раз уточнить, что руководством МИТХТ им. М.В. Ломоносова были установлены следующие потребители образовательной деятельности академии:

- внешние потребители – обучающиеся в академии (студенты, аспиранты, слушатели), их родители и работодатели (институты РАН, отраслевые институты и предприятия, производственные предприятия, учебные заведения);
- внутренние потребители – подразделения академии, преподаватели и сотрудники. (рис. 2).

Кроме того, руководство МИТХТ им. М.В. Ломоносова

- изучает и понимает потребности и ожидания потребителей;
- обеспечивает соответствие целей и задач СМК потребностям и ожиданиям потребителей;

- распространяет информацию о потребностях и ожиданиях потребителей по подразделениям академии;



Рис. 2. Заинтересованные стороны деятельности ВУЗа.

- измеряет удовлетворенность потребителей;
- взаимодействует с потребителями с учетом обеспечения приоритетности их требований.

**Принцип 2 – Лидерство руководителя.** Руководители обеспечивают единство цели и направления деятельности организации. Им следует создавать и поддерживать внутреннюю среду, в которой работники могут быть полностью вовлечены в решение задач организации.

Руководство ВУЗов должно занимать активную позицию в вопросах обеспечения качества предоставляемых образовательных услуг, проведения научных исследований, способствовать поддержанию академической вузовской среды, корпоративной культуры.

В МИТХТ им. М.В. Ломоносова была создана система лидеров и не всегда это только руководители. Каждая учебная дисциплина имеет своего лидера – преподавателя, который держит в поле зрения весь учебно-методический комплекс дисциплины и организует его совершенствование.

Обязательными лидерами в МИТХТ им. М.В. Ломоносова являются заведующие кафедрами. Именно они определяют «лицо» академии.

А тон всему задает главный лидер МИТХТ им. М.В. Ломоносова – ректор!

Лидерство и ответственность руководства МИТХТ им. М.В. Ломоносова проявляются на всех этапах развития академии:

- В 2001-2003 годах принят ряд стратегических Решений Ученого совета по разработке концептуальной модели качества в образовании, которые вошли в Программу перспективного развития на 2005 – 2009 г.г.
- Высшее руководство (ректор, проректоры, представитель руководства по качеству) обеспечивает разработку и внедрение СМК.
- В рамках развития стратегии в области качества высшим руководством сформулированы и доведены до сотрудников миссия, цели и политика.

**Принцип 3 – Вовлечение работников.** Работники всех уровней составляют основу организации, и их полное вовлечение дает возможность организации с выгодой использовать их способности.

Системы качества и механизмы их реализации должны побуждать все категории сотрудников проявлять инициативу для постоянного улучшения деятельности ВУЗа, брать на себя ответственность в решении проблем качества, представлять свой ВУЗ всем потребителям и заинтересованным сторонам в лучшем виде. Традиции, корпоративная культура ВУЗов, активное обсуждение всех вопросов, касающихся научных и образовательных вопросов, предопределены статусом и спецификой управления ВУЗом на принципах сочетания единоначалия и коллегиальности. В тоже время для ВУЗов более, чем для производственных предприятий, характерны творческая и академическая среда, коллегиальное обсуждение всех вопросов и проблем, связанных с развитием ВУЗа.

**Принцип 4 – Процессный подход.** Желаемый результат достигается эффективнее, когда деятельностью и соответствующими ресурсами управляют как процессом.

Стандарты ISO предполагают алгоритмический подход проектирования системы качества как совокупности взаимосвязанных процессов. Для каждого процесса должны быть обеспечены следующие основные характеристики: четкое определение целей процесса, ответственности и полномочий за реализацию процесса, входа и выхода процесса, необходимых ресурсов для его реализации, измерение результативности процесса, а также установление взаимодействия между процессами.

Для выполнения этого принципа в ВУЗе необходимо осуществить инвентаризацию всех его процессов и определить группы процессов – основные (процессы жизненного цикла), поддерживающие (вспомогательные), процессы руководства, процессы измерения, анализа и улучшения. Так, например, к основным процессам в ВУЗе обычно относят процесс предоставления образовательных услуг и процесс научно-исследовательской деятельности.

Соответственно для каждого процесса необходимо определить все перечисленные компоненты процесса и документировать их.

**Принцип 5 – Системный подход к менеджменту.** Выявление, понимание и менеджмент взаимосвязанных процессов как системы содействуют результативности и эффективности организации при достижении ее целей.

Управление деятельностью ВУЗа с позиции процессного подхода предполагает управление сложной системой взаимосвязанных процессов. Например, к процессам руководства можно отнести процессы, связанные со стратегическим

планированием деятельности ВУЗа, определением политики в области качества, распределение ответственности и полномочий, принятие решений на основе анализа информации и данных. (рис. 3).



Рис. 3. Модель системы менеджмента качества.

В МИТХТ им. М.В. Ломоносова была определена последовательность и взаимосвязь процессов, необходимых для обеспечения жизненного цикла образовательной деятельности:

- Процесс стратегического планирования и анализа со стороны руководства,
- Процесс управления персоналом,
- Процесс управления образовательной средой,
- Процесс проектирования и разработки образовательных программ,
- Процесс реализации основных образовательных программ,
- Процесс приема студентов.

Все процессы были описаны и задокументированы в соответствующих стандартах организации.

**Принцип 6 – Постоянное улучшение.** *Постоянное улучшение деятельности организации в целом следует рассматривать как ее неизменную цель.*

Этот принцип декларирует постоянное развитие и совершенствование системы менеджмента качества. Реализация его необходима для полноценного функционирования ВУЗа с использованием современных технологий. Оптимизация процессов является инструментом обеспечения развития ВУЗа.

Руководством МИТХТ им. М.В. Ломоносова посредством мониторинга реализации политики и целей в области качества, мониторинга существующей сети процессов, использования результатов внутренних и внешних аудитов, корректирующих и предупреждающих действий осуществляется непрерывное улучшение деятельности академии.

**Принцип 7 – Принятие решений, основанное на фактах.** *Эффективные решения основываются на анализе данных и информации.*

Этот принцип является в определенном смысле альтернативой часто применяемому на

практике способу принятия решений на основе интуиции и накопленного опыта. Реализация этого принципа требует измерения и сбора достоверных и точных данных, относящихся к каждому процессу. Наличие внутривузовской системы мониторинга процессов и их результатов, самоконтроля и сбора информации позволяет формировать стратегические и тактические планы развития каждого подразделения и ВУЗа в целом и принимать меры по улучшению качества всех подразделений.

При внедрении СМК была разработана система ее сбалансированных показателей, на основании которых определяется, как она работает, насколько она результативна и (в перспективе) эффективна. Для каждого процесса в академии были определены критерии оценки результативности деятельности МИТХТ им. М.В. Ломоносова. В качестве критериев оценки деятельности ВУЗа были взяты за основу критерии, определенные Правительством и Министерством образования РФ, которые характеризуют возможности и результаты деятельности ВУЗа в части обеспечения качества подготовки специалистов. При этом учитывали в первую очередь показатели государственной аккредитации.

Для определения пригодности и эффективности СМК в МИТХТ им. М.В. Ломоносова руководство провело анализ результатов внедрения СМК в управление образовательной деятельностью. Анализ СМК со стороны руководства охватил основные виды деятельности академии. Были рассмотрены материалы внутреннего аудита структурных подразделений, результаты опроса студентов, сотрудников и работодателей. Таким образом, были выявлены сильные и слабые стороны в деятельности академии. По результатам анализа предложены мероприятия, которые обеспечивают требуемые улучшения.

**Принцип 8 – Взаимовыгодные отношения с поставщиками.** *Организация и ее поставщики взаимозависимы, и отношения взаимной выгоды повышают способность обеих сторон создавать ценности.*

Этот принцип требует четких и открытых связей и отношений, обмена информацией и планов на будущее, доступных как сотрудникам ВУЗов, так и потребителям, позволяет ВУЗу добиться открытости и доступности высшего образования, осуществляет обмен опытом между ВУЗами, позволяет изучать лучший опыт работы высших учебных заведений в России и за рубежом.

Поставщиками МИТХТ им. М.В. Ломоносова являются средние общеобразовательные и средние профессиональные учебные заведения. За последние двадцать лет сложилась достаточно успешная система довузовской подготовки, объединяющая школы, лицеи, гимназии

и академию. Академия несет ответственность за качество процессов преподавания, которое непосредственно зависит от качества покупаемых лабораторного и другого оборудования, компьютеров, программного обеспечения, других средств общего назначения, а так же, в ряде случаев, материалов для курсов обучения, услуг электронных средств массовой информации и прочее.

Опыт ВУЗов, внедривших систему менеджмента качества и продемонстрировавших ее соответствие требованиям международного стандарта ISO 9001:2000, говорит о реальности и возможности применения соответствующих технологий управления в деятельности высших образовательных учреждений.

Для эффективной деятельности ВУЗа необходим системный подход к его управлению, основанный на взаимодействии всех вузовских процессов: процессы управленческой деятельности руководства, процессы управления ресурсами, процессы измерения, процессы жизненного цикла продукции, услуги. Основными процессами (или процессами жизненного цикла) в ВУЗе являются образовательный (на всех уровнях получения образования) и научно-исследовательский процессы, у которых разные заказчики и разные потребители.

Образовательный процесс, также как и научно-исследовательский процесс, в свою очередь, также представляет собой систему взаимосвязанных процессов (подпроцессов), обеспечивающую условия получения образования соответствующего уровня. Образовательный процесс (независимо от уровня образования) декомпозируется на подпроцессы – анализ требований потребителей, проектирование образовательного процесса, отбор абитуриентов, реализация образовательного процесса.

Для эффективного управления образовательным процессом используют систему мониторинга и контроля, которая позволяет оценивать состояние системы как на уровне каждого процесса, так и на уровне результатов процесса, включая оценку уровня обученности. Аналогично декомпозируется научно-исследовательский процесс, включая его планирование, проектирование, реализацию.

На этих восьми принципах и основан менеджмент качества в МИТХТ им. М.В. Ломоносова.

Создание и внедрение системы качества в МИТХТ им. М.В. Ломоносова происходило в нескольких направлениях.

**Направление 1.** Первоначально были проведены анализ и самооценка деятельности академии. Общая самооценка позволила руководству МИТХТ им. М.В. Ломоносова получить всестороннюю картину деятельности академии, оценить, насколько деятельностью ВУЗа удовлетворены потребители, персонал, общество,

осознать, для чего МИТХТ им. М.В. Ломоносова существует, какую общественную пользу он приносит и на этой основе определить приоритетные направления совершенствования. Таким образом, была разработана Программа перспективного развития МИТХТ им. М.В. Ломоносова на 2005-2009 г.г.

**Направление 2.** Следующим шагом было создание структуры системы менеджмента качества. Из состава высшего руководства академии был назначен Ответственный представитель руководства в области качества – проректор по учебной работе. Также был назначен Координатор по качеству, организована Служба качества и назначен ее Руководитель. Кроме того, от каждого подразделения был назначен уполномоченный.

**Направление 3.** Таким образом, весь персонал МИТХТ им. М.В. Ломоносова – от высшего руководства до рядовых сотрудников – был вовлечен в деятельность по управлению качеством. Достичь этого было непросто вследствие первоначального непонимания сотрудниками важности системы менеджмента качества в МИТХТ им. М.В. Ломоносова.

Так как сотрудники, вовлекаемые в процесс реализации целей академии в области качества, должны иметь хотя бы общее представление о системе менеджмента качества и своей роли в ней, в академии постоянно проходит обучение персонала менеджменту качества.

К настоящему времени в МИТХТ им. М.В. Ломоносова имеются:

- два сертифицированных менеджера по качеству;
- группа внутренних аудиторов, которые имеют соответствующее свидетельство.

Помимо этого, был разработан и реализуется план каскадного, на нескольких уровнях, повышения квалификации персонала академии силами сотрудников, прошедших подготовку в различных центрах:

- на уровне проректоров, деканов факультетов и руководителей обеспечивающих подразделений,
- на уровне заведующих кафедрами,
- на уровне уполномоченных по качеству кафедр и других подразделений.

Для своевременного информирования сотрудников о планах и целях руководства в области управления качеством на внутреннем WEB-сайте академии был создан раздел «Система менеджмента качества».

**Направление 4.** Важным шагом руководства академии стало формулирование Миссии МИТХТ им. М.В. Ломоносова, которая в свою очередь определила Политику и цели в области качества.

Политика в области качества включает в себя основные намерения и направления

деятельности академии.

Цели в области качества – это то, к чему стремится академия или то, что должно быть достигнуто в будущем в области качества. Согласно требованиям международного стандарта ISO 9001 разработанные в МИТХТ им. М.В. Ломоносова цели в области качества являются достижимыми, измеримыми и связанными с политикой в области качества. Формулировка целей изложена настолько конкретно, что их можно легко понять и воплотить на практике.

Для доведения Миссии, Политики и Целей в области качества до каждого сотрудника в МИТХТ им. М.В. Ломоносова плакаты с их формулировками размещены практически на каждой кафедре, плакаты большего размера – на стенде, который расположен в холле академии.

На основе приоритетов, установленных в политике качества, было разработано Руководство по качеству – основной документ, в котором описывается система менеджмента качества МИТХТ им. М.В. Ломоносова.

Руководство по качеству МИТХТ им. М.В. Ломоносова построено в соответствии со структурой ГОСТ Р ИСО 9001-2001 [5] (русский аналог международного стандарта ISO 9001:2000). Чтобы избежать повторов в документации, а, следовательно, и ее большого объема, Руководство по качеству в МИТХТ им. М.В. Ломоносова – документ, содержащий ссылки на соответствующие стандарты, разработанные в академии для выделенных процессов и видов деятельности.

Система менеджмента качества МИТХТ им. М.В. Ломоносова распространяется на сферу проектирования и осуществления образовательной деятельности (по программам довузовской, вузовской и послевузовской подготовки) в соответствии с областью лицензирования и государственной аккредитацией. Научная деятельность академии пока не вошла в систему менеджмента качества. Ее планируется включить в SMK в дальнейшем. [6]

**Направление 5.** Один из фундаментальных принципов менеджмента качества – *Процессный подход* – говорит о том, что желаемый результат достигается эффективнее, когда деятельностью и соответствующими ресурсами управляют как процессом. Другими словами, организация должна представить свою деятельность как цепь взаимосвязанных процессов, что позволит постоянно осуществлять ее улучшение.

Первоначально в МИТХТ им. М.В. Ломоносова было выявлено 17 процессов в соответствии с методическими рекомендациями по внедрению типовой модели системы качества образовательного учреждения, подготовленными в рамках Федеральной целевой программы развития образования в Санкт-Петербургском государственном электротехническом универ-

ситете «ЛЭТИ» [7].

Описание каждого процесса требует знания этого процесса «изнутри» и понимания, каким образом можно достичь результата процесса и измерить его, что в области образования не имеет однозначного решения. К описанию процессов были привлечены их руководители и консультанты из числа преподавателей кафедры Стандартизации и сертификации, владеющие методикой описания процессов в SMK. Исполнителями проекта были студенты старших курсов специальности «Стандартизация и сертификация».

На этапе подготовки SMK МИТХТ им. М.В. Ломоносова к сертификации число процессов было сокращено до 6. Это повысило их управляемость. По рекомендации экспертов Ассоциации по сертификации «Русский Регистр» остальные процессы переведены в статус «деятельности», что в дальнейшем упростило прохождение сертификации SMK, т.к. в отличие от процессов, «деятельность», например «Управление информационной средой» или «Обеспечение безопасности жизнедеятельности» и др. (табл. 1) не требует постоянной оценки по критериям сертификации SMK. Однако, не исключается постоянное совершенствование различных видов «деятельности».

Была разработана схема взаимодействия процессов, необходимая для включения в Руководство по качеству (рис. 4). Схема является основой системного подхода к менеджменту качества в конкретной описываемой организации.

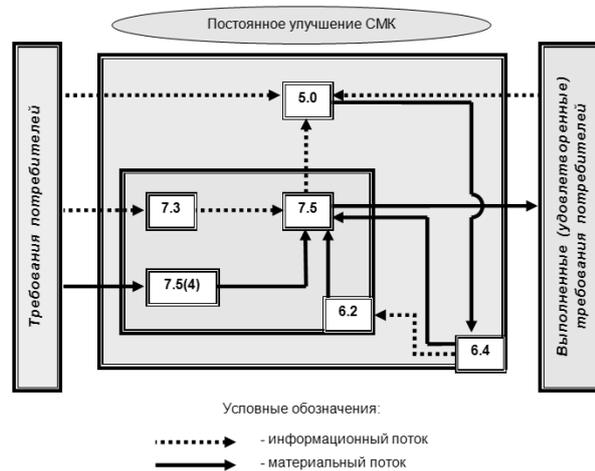


Рис. 4. Схема взаимодействия процессов SMK МИТХТ им. М.В. Ломоносова:

- 5.0 – Процесс стратегического планирования и анализа со стороны руководства
- 6.2 – Процесс управления персоналом
- 6.4 – Процесс управления образовательной средой
- 7.3 – Процесс проектирования и разработки образовательных программ
- 7.5 – Процесс реализации основных образовательных программ
- 7.5(4) – Процесс приема студентов.

**Направление 6.** Все виды деятельности и процессы были описаны и задокументированы в соответствующих стандартах организации. На основании схемы взаимодействия процессов был определен перечень основных документов,

регламентирующих их деятельность. Таким образом, был разработан полный комплект документации по системе менеджмента качества (табл. 1).

Таблица 1. Перечень стандартов организации (МИТХТ им. М.В. Ломоносова).

№ п/п	Название стандарта	Идентификация стандарта
<b>Процессы в Системе менеджмента качества МИТХТ им. М.В. Ломоносова</b>		
1	Процесс стратегического планирования и анализа со стороны руководства	СТО 5.0-2007
2	Процесс управления персоналом	СТО 6.2-2007
3	Процесс управления образовательной средой	СТО 6.3/6.4-2007
4	Процесс проектирования и разработки образовательных программ	СТО 7.3-2007
5	Процесс реализации основных образовательных программ	СТО 7.5-2007
6	Процесс приема студентов	СТО 7.5(4)-2007
<b>Деятельность в Системе менеджмента качества МИТХТ им. М.В. Ломоносова</b>		
7	Управление документацией	СТО 4.2.3-2007
8	Управление записями (отчетными документами)	СТО 4.2.4-2007
9	Распределение ответственности и полномочий	СТО 5.5-2007
10	Управление ресурсами	СТО 6.0-2007
11	Управление информационной средой	СТО 6.3(2)-2007
12	Обеспечение безопасности жизнедеятельности	СТО 6.4(1)-2007
13	Маркетинг (взаимодействие с потребителями выпускников МИТХТ)	СТО 7.2(1)-2007
14	Социальная поддержка студентов и сотрудников МИТХТ	СТО 7.2(2)-2007
15	Управление закупками	СТО 7.4(1)-2007
16	Довузовская подготовка	СТО 7.5(1)-2007
17	Воспитательная и внеучебная работа с обучаемыми	СТО 7.5(2)-2007
18	Подготовка кадров высшей квалификации	СТО 7.5(3)-2007
19	Внутренние аудиты	СТО 8.2.2-2007
20	Управление несоответствующей продукцией	СТО 8.3-2007
21	Корректирующие и предупреждающие действия	СТО 8.5-2007

Документация СМК позволяет на всех уровнях управления МИТХТ им. М.В. Ломоносова:

- распределять полномочия и ответственность;
- устанавливать порядок и взаимодействие должностных лиц и подразделений;
- осуществлять управление материальными и информационными потоками при выполнении процессов;
- обеспечивать условия для оценивания результативности и эффективности деятельности академии и соответствия её деятельности требованиям международных стандартов и действующему законодательству РФ.

Следует отметить, что документация для управления обеспечением качества имеется в каждом ВУЗе. Это, прежде всего, методическая (например, образовательные программы) и регламентирующая документация (положения о структурных подразделениях и о деятельности), а также планы и программы качества, планы внутренних проверок, планы работы и т.д. Казалось бы, ничего нового в эти документы вносить не нужно. Однако, проведенный анализ наличия имеющейся вузовской документации и

соответствие ее содержания современным требованиям выявил, что многие регламентирующие образовательный процесс документы периодически не обновлялись. В академии отсутствовала система разработки нормативной документации и ее актуализация. По результатам данного анализа был составлен план разработки новой и актуализации имеющейся документации.

Документация СМК МИТХТ им. М.В. Ломоносова представлена на двух носителях: бумажном и электронном. Электронная форма, выложенная на внутреннем сайте, облегчает ознакомление сотрудников МИТХТ им. М.В. Ломоносова с документами, исключает необходимость рассылки, учета каждой копии и т.д.

На рис. 5 показана иерархическая структура документации СМК МИТХТ им. М.В. Ломоносова.

Как видно из приведенного на рис. 5 описания возможных видов документации МИТХТ им. М.В. Ломоносова, используемой в его СМК, она может быть представлена как иерархия. Такое представление облегчает распространение, поддержание и понимание структуры документации СМК академии.



Рис. 5. Иерархическая структура документации СМК МИТХТ.

**Направление 7.** Очередным шагом в построении системы менеджмента качества в МИТХТ им. М.В. Ломоносова было внедрение системы в работу академии в соответствии с разработанными, утвержденными и введенными в действие документами системы менеджмента качества. На рабочих местах были определены обязанности, полномочия и ответственность каждого сотрудника в рамках системы менеджмента качества. Также были разработаны и введены в действие должностные инструкции.

**Направление 8.** Чтобы проверить выполнение и соблюдение установленных положений, оценить результаты деятельности подразделений и, другими словами, выявить «слабые места», был проведен внутренний аудит системы качества.

В ходе проведения внутреннего аудита в МИТХТ им. М.В. Ломоносова, внутренние аудиторы столкнулись с рядом проблем, основными из которых можно назвать:

- большое количество проверяемых подразделений, причем разнородных, таких как кафедры, библиотека, хозяйственные подразделения и другие;
- негативное отношение некоторых сотрудников и руководителей подразделений к внедрению системы менеджмента качества в академии;
- консервативные взгляды на реализацию образовательных процессов, что осложняет разработку и проведение корректирующих и предупреждающих действий;
- дополнительная нагрузка сотрудников, которые выполняют работу уполномоченного по качеству, совмещая ее с основной

деятельностью в ВУЗе.

Для решения этих проблем было предложено в дальнейшем составлять более корректный план внутреннего аудита. Целесообразнее будет заниматься внутренним аудитом в течение всего года, распределив все подразделения академии, участвующие в аудите, равномерно.

Проблему негативного отношения некоторых сотрудников к аудиту системы менеджмента качества можно решить только постоянным разъяснением целей и задач каждого аудита, обучением и привлечением уполномоченных по качеству одних подразделений к участию в проведении аудита в других подразделениях. Также этим будет решаться проблема обмена опытом по поддержанию системы менеджмента качества в каждом подразделении академии.

**Направление 9.** Сертификация системы менеджмента качества – это процедура подтверждения ее соответствия требованиям международного стандарта ISO 9001.

Система менеджмента качества МИТХТ им. М.В. Ломоносова успешно прошла сертификацию в конце 2007 года. Подтверждение соответствия системы качества требованиям международного стандарта ISO 9001 проводилось Ассоциацией по сертификации «Русский регистр». Сертификаты были получены академией в марте 2008 г.

В результате проведенного сертификационного аудита были выявлены несоответствия. Основная часть несоответствий касалась ведения документации в МИТХТ им. М.В. Ломоносова. Невнимательное отношение к

документам в подразделениях, на кафедрах происходит часто по разным причинам. Каковы бы ни были причины, но приводят они к недопустимому хаосу в документах, который необходимо устранять. В этом требуются усилия всего коллектива, усилий сотрудников Службы качества совершенно недостаточно.

Все выявленные в ходе сертификационного аудита несоответствия были устранены. Но их ликвидация проводилась только «в точечных местах», в отдельных подразделениях. В других подразделениях несоответствия остались и их необходимо устранять. Для этого в академии периодически проводятся и будут проводиться внутренние аудиты.

Через год после сертификационного аудита, в 2008 г. академия прошла инспекционный контроль. Инспекционный контроль, проведенный Ассоциацией по сертификации «Русский Регистр», показал, несмотря на успешное окончание, что проблемы с ведением документации остались. Некоторые сотрудники не видят смысла в мероприятиях по качеству, поскольку смотрят со своей точки зрения, не видя проблемы в целом, воспринимают ее в приложении

лично к себе, а не к академии в целом. Возможные перемены ими воспринимаются как угрозы дополнительных проверок и угрозы своему авторитету. В результате проявляют неявное, в некоторых случаях явное сопротивление происходящим изменениям. Сопротивление во всех формах может привести к конфликтной ситуации вокруг СМК, интригам, нарушить эмоциональный климат в коллективе.

В заключение хотелось бы отметить, что формирование системы менеджмента качества в ВУЗе – это не простое дело, за которое рано или поздно придется взяться всем учебным заведениям. При этом не стоит относиться к разработке СМК формально, это может привести только к негативным изменениям и новым сложностям в работе ВУЗа.

Сертифицировав СМК, руководство и коллектив МИТХТ им. М.В. Ломоносова не останавливается на достигнутом. В академии продолжается работа над тем, чтобы система качества постоянно способствовала улучшению образовательной деятельности, для обеспечения востребованности и конкурентоспособности МИТХТ им. М.В. Ломоносова.

#### **ЛИТЕРАТУРА:**

1. Образование в Российской Федерации: 2007. Статистический ежегодник. – М., 2007.
2. Сазонов, Б. А. Болонский процесс: актуальные вопросы модернизации российского высшего образования / Б. А. Сазонов. – М. : МГТУ им. Н.Э.Баумана, 2007. – 158 с.
3. Капелюк, З. Опыт и проблемы формирования системы менеджмента качества подготовки специалистов в ВУЗе / З. Капелюк, Л. Струминская, С. Донецкая // Ректор ВУЗа. – 2008. – № 3. – С. 36–44.
4. Коровкин, М. В. Система менеджмента качества в ВУЗе / М. В. Коровкин, С. Б. Могильницкий, А. И. Чучалин // Инженерное образование. – 2005. – № 3. – С. 62–73.
5. ГОСТ Р ИСО 9001-2001 Системы менеджмента качества. Требования. – Введ. 2001-15-08. – М. : Изд-во стандартов, 2001. – 21 с.
6. Система менеджмента качества МИТХТ им. М.В. Ломоносова. Руководство по качеству. РК-2007. – М. : МИТХТ им. М.В. Ломоносова, 2007. – 61 с.
7. Методические рекомендации по внедрению типовой модели системы качества образовательного учреждения / В. В. Азарьева [и др.]. – СПб.: СПбГЭТУ «ЛЭТИ», 2006. – 408 с.

## ПРОБЛЕМЫ ВЫСШЕЙ ШКОЛЫ

УДК 658.562(075.8)+389(075.8)

## ПОДГОТОВКА СПЕЦИАЛИСТОВ И МАГИСТРОВ ПО МЕТРОЛОГИИ, СТАНДАРТИЗАЦИИ И СЕРТИФИКАЦИИ

\*Е.Г. Хомутова, заведующий кафедрой, \*\*Е.П. Ткачевская, доцент,

\*\*\*В.А. Соломонов, доцент, \*\*\*\*А.Л. Таран, декан

\*кафедра Стандартизации и сертификации,

\*\*кафедра Химии и технологии биологически активных соединений,

\*\*\*Методическое управление, \*\*\*\*Инженерный факультет, МИТХТ им. М.В. Ломоносова

e-mail: khomutova@mail.ru

**В** работе раскрыты преимущества подготовки магистров и специалистов высшей инженерной школы по метрологии, стандартизации и сертификации в условиях многоуровневой структуры основных образовательных программ в Московской академии тонкой химической технологии имени М.В. Ломоносова  
*In work advantages of engineers and masters education of the higher engineering school in metrology, standardization and certification in the conditions of multilevel structure of the basic educational programs in the Moscow state academy of fine chemical technology named after M.V. Lomonosov are opened*

**Ключевые слова:** метрология, стандартизация и сертификация, подготовка специалистов и магистров.

**Key words:** metrology, standardization and certification, preparation of engineers and masters.

Вступление в действие закона «О техническом регулировании» ставит новые задачи в подготовке кадров в области метрологии, стандартизации и сертификации. Принимаются новые для России документы – технические регламенты, которые устанавливают обязательные для применения и исполнения требования, а также национальные стандарты и стандарты организаций, в которых сохраняются только требования добровольного применения. Проводимая в России реформа технического регулирования требует большой работы специалистов в области метрологии, стандартизации и сертификации, требования к подготовке которых существенно усложняются.

Подготовка инженеров и магистров по направлению «Метрология, стандартизация и сертификация» в Московской государственной академии тонкой химической технологии имени М.В. Ломоносова осуществляется по специализациям: 072023 «Стандартизация и сертификация продукции химико-фармацевтической и биотехнологической промышленности»; 072022 «Стандартизация и сертификация продукции, содержащей редкие и благородные элементы»; 072020 «Стандартизация и сертификация нефте-газоперерабатывающего производства»; 072016 «Стандартизация и сертификация в химической промышленности» и «Управление на основе качества наукоемких химических технологий» и по магистерским программам: «Испытания и сертификация» и «Всеобщее управление качеством». Распределение студентов по специализациям проходит уже в рамках бакалавриата 552200 «Метрология, стандартизация и сертификация» по окончании 3 курса в пределах дисциплин по выбору, которые предлагают студентам введение в соответствующие специализации.

Основной особенностью обучения в МИТХТ по направлению «Метрология, стандартизация и сертификация» является освоение студентами знаний не только в области стандартизации и сертификации, но, и в не меньшей степени, в области объектов стандартизации – различных видов химической продукции. Это связано с тем, что область стандартизации и качества химической продукции требует от специалистов весьма специфичных знаний и представлений – это знания химических свойств

веществ, материалов и наукоемких химических технологий их получения.

Использование знаний химических и физических свойств веществ или материалов с учётом взаимного влияния составляющих их компонентов, а также знаний технологических процессов получения веществ, напрямую связано с обоснованием требований технических регламентов и нормативных документов к качеству химической, химико-металлургической и химико-фармацевтической продукции и методам контроля качества наукоемкой продукции, включая контроль многочисленных примесных соединений. Взаимодействие веществ на молекулярном уровне при их совместном нахождении в композиции может приводить к эффектам синергизма тех или иных свойств или к нежелательному ингибированию планируемого показателя. Например, актуальными являются вопросы совместимости в одном лекарственном препарате (или в его лекарственных формах) биологически активных веществ различной природы, поскольку от этого зависит такая важная характеристика лекарственного средства, как его биологическая активность. Показатели качества, контролируемые при стандартизации и сертификации лекарств, напрямую связаны с их химическими, физико-химическими и биохимическими характеристиками. Поэтому дисциплины, которые дают знания и навыки в химии, химической технологии и методах контроля состава веществ и материалов, являются важнейшей частью учебного плана подготовки специалистов по стандартизации и сертификации в МИТХТ.

Многоуровневая структура основных образовательных программ в МИТХТ позволяет реализовать различные индивидуальные схемы подготовки специалистов в области стандартизации и сертификации. На младших курсах студенты могут выбрать, а в дальнейшем изменить объект стандартизации. Имеется практика перехода студентов в МИТХТ из других, нехимических вузов, после нескольких лет обучения там по специальности 072000 «Стандартизация и сертификация». В МИТХТ такие студенты получали специализации в области стандартизации и сертификации химической продукции. В рамках бакалавриата принци-

пиально возможен и обратный выбор: нехимической продукции как объекта стандартизации (по сравнению в обозначенной в специализациях МИТХТ). Предоставляется также возможность (в качестве второго образования) получения подготовки в области стандартизации и сертификации студентами, обучающимися по другим направлениям бакалавриата МИТХТ, например, по направлениям «Химическая технология и биотехнология» или «Материаловедение и технология новых материалов».

Многоуровневый подход к построению образовательных программ позволил уделить повышенное внимание преподаванию методов Контроля состава веществ и материалов для специалистов и магистров в области метрологии, стандартизации и сертификации. На втором и третьем курсах студенты получают базовые фундаментальные знания в области аналитической химии при изучении дисциплин «Основы химического анализа» и «Физико-химические методы анализа». Эти дисциплины преподаются студентам всех направлений бакалавриата и специальностей по единой учебной программе. На 4 курсе, после выбора специализации, изучается дисциплина «Методы контроля в химической и фармацевтической промышленности», которая является общей для всех специализаций данной специальности. На 5 курсе преподаются методы контроля, необходимые для каждой из специализаций, что обеспечивает обучение не только специфичным для каждого вида химической продукции методам контроля, но и методам наиболее актуальным для промышленных предприятий и аккредитованным в конкретной области продукции испытательных лабораторий.

Результативность такого подхода к преподаванию методов контроля становится очевидной при выполнении квалификационных работ. Многие из них посвящены разработке, аттестации и использованию в процессе сертификации методов контроля конкретных видов продукции в соответствии со специализацией.

Для Московской государственной академии тонкой химической технологии имени М.В. Ломоносова, которая является одним из ведущих вузов России химического профиля, направленность подготовки инженеров по стандартизации и сертификации на повышенное внимание к изучению не только области стандартизации, сертификации и управления качеством, но и объекта стандартизации – химической продукции – явилась естественным развитием и продолжением ее традиционных базовых специальностей.

Выбор определила также явная потребность предприятий химической промышленности, которая была неоднократно высказана представителями предприятий – потребителей выпускников МИТХТ – в специалистах, имеющих подготовку в обеих областях: стандартизации и химии и химической технологии.

В течение многих десятилетий в МИТХТ выполняются научные работы по исследованию свойств веществ и материалов, разработке химико-технологических процессов их производства и разработке методов качества продукции. Тради-

ционно работы по этим направлениям сопровождались и завершались разработкой документов (стандартов, технических условий и технологических регламентов), без которых невозможно производство химической продукции. Разработка этих документов осуществляется исключительно на основании глубоких исследований свойств веществ и материалов, их параметров, методов контроля их качества (в чем сильны научные школы МИТХТ), Результаты исследований закладываются в требования стандартов на химическую продукцию. Неотъемлемой составной частью систем управления качеством химических производств является изучение жизненного цикла продукции, от изучения рынка, поставок качественного сырья, через все стадии наукоемкого производства до получения продукции потребителем.

Основой научно-исследовательских работ в области стандартизации и управления качеством химической продукции являются результаты исследований в области химических свойств веществ и материалов и химической технологии. Научно-исследовательская работа выполняется в сотрудничестве с передовыми научно-исследовательскими организациями и предприятиями Москвы и РФ: НПО «ГИРЕДМЕТ», ФГУП «Всероссийский научный центр стандартизации сырья, веществ и материалов» (ВНИЦСМВ) Ростехрегулирования, ФГУП «Всероссийский научно-исследовательский институт метрологической службы», Московский завод спецсплавов, ФГУ «Научный центр экспертизы средств медицинского применения (НЦ ЭСМП) Росздравнадзора, (всего более 20 предприятий и организаций). Результатом явилась разработка и принятие целого ряда национальных стандартов и стандартов различных организаций.

Темы квалификационных работ инженеров в полной мере отражают основную особенность подготовки специалистов в МИТХТ, примерные формулировки могут быть следующими:

- Разработка проекта стандарта (или раздела проекта или проекта изменений в стандарт) на продукцию с экспериментальным обоснованием устанавливаемых требований к химической продукции.

- Разработка проекта стандарта на метод испытаний (контроля, анализа) продукции химической продукции с обоснованием применимости метода для данного вида продукции.

- Сертификация конкретного вида химической продукции с проведением испытаний); и др.

Таким образом, при подготовке инженеров и магистров по направлению «Метрология, стандартизация и сертификация» в МИТХТ важнейшее значение имеет получение знаний по свойствам веществ и материалов, технологиям их получения и методам контроля состава веществ и материалов. Для МИТХТ такая направленность подготовки по стандартизации и сертификации явилась естественным развитием и продолжением ее традиционных базовых специальностей. Специфику основных образовательных программ определила потребность предприятий химической промышленности в специалистах, имеющих подготовку в обеих областях: как стандартизации, так и химической технологии.

## О МЕЖДУНАРОДНОМ СЕМИНАРЕ «ВОДОРОДНАЯ ЭНЕРГЕТИКА КАК АЛЬТЕРНАТИВНЫЙ ИСТОЧНИК ЭНЕРГИИ»

*В.Д. Юловская, заведующая научно-исследовательским сектором,  
МИТХТ им. М.В. Ломоносова  
e-mail: vicjul@rambler.ru*

**Р**ассмотрены итоги международного научно-технического семинара с элементами школы для молодых ученых «Водородная энергетика как альтернативный источник энергии», проведенного 20 – 23 октября 2009 года в МИТХТ. Отмечен высокий научный уровень представленных докладов, подведены итоги III конкурса молодых ученых.

*Results of the International scientific and technical Seminar with elements of school for young scientists «Hydrogen power as an alternative energy source», spent on October, 20 – 23rd, 2009 in MITHT are considered. High scientific level of the presented reports is noted, are summed up III competition of young scientists.*

**Ключевые слова:** водородная энергетика, материалы для водородной энергетики, каталитические процессы, мембраны.

**Key word:** hydrogen power, chemical technologies, energy-efficient technologies

20 – 23 октября 2009 года в московской государственной академии тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова (МИТХТ), состоялся международный научно-технический семинар «Водородная энергетика как Альтернативный источник энергии» (далее Семинар)

Организаторами Семинара выступили МИТХТ, московский институт радиотехники и автоматики (технический университет, МИРЭА), Посольство Швейцарии в России, Высшая техническая школа (ECOLE), Лозанна, Швейцария.

Спонсоры Семинара: ООО «Группа ОНЭКСИМ», ОАО «Суперметалл».

Председатель оргкомитета – академик РАН И.И. Моисеев.

В работе Семинара приняло участие более 70 ученых из России, Швейцарии, Белоруссии, Украины, Франции, представляющих высшую школу, научные организации, институты РАН, предприятия.

С приветствием к участникам выступили академик РАН И.И. Моисеев, ректор МИТХТ А.К.Фролова, Советник Посольства Швейцарии в России А.А. Мельников, Президент Национальной Ассоциации водородной энергетике П.Б. Шелищ, Исполнительный директор ООО «Группа ОНЭКСИМ» Н.Б. Рогачев, ректор МИТЭА Сигов А.С. и др.

Работу Семинара открыл доклад директора института водородной энергетике и плазменных технологий, РНЦ «Курчатовский институт» В.Н. Фатеева **«Проблемы и перспективы развития водородной энергетике в России»**. В докладе рассмотрены основные факторы, определяющие развитие водородной энергетике в России. Автор отметил успехи в разработке российскими учеными электролизеров, топливных элементов. Разработанные технологии производства водорода из органических соединений и, в первую очередь, из

метана (Институт Катализа СО РАН, РФЯЦ ВНИИТФ, РФЯЦ ВНИИЭФ, РНЦ Курчатовский институт и др.) позволяют обеспечить децентрализованное производство водорода для внедрения твердополимерных и твердооксидных топливных элементов (ТЭ) на практике.

По мнению автора успешное развитие водородной энергетике в России существенно сдерживает как отсутствие необходимой государственной поддержки на начальной стадии коммерциализации, так и отсутствие мотивации регионов и бизнес-структур в развитии водородной энергетике. Принципиально важной нерешенной проблемой является отсутствие в России крупномасштабных демонстрационных проектов в области водородной энергетике, которые могли бы служить не только полигоном для отработки новых технологий, проведения ресурсных испытаний, но и для публичной пропаганды водородных технологий и привлечения инвесторов.

В докладе доктора И.Калета, представляющего институт науки о материалах и прикладной механики Вроцлавского технологического университета, рассмотрены подходы по созданию контейнеров для хранения водорода под высоким давлением. Коллективом авторов, на основании результатов собственных работ, сформулированы методические подходы, определяющие разработку подобных конструкций, выбор материала.

Возможности повышения сорбционной емкости водорода сплавами AZ31 рассмотрены в докладе профессора Н.Е.Скрябиной. Установлено, что на сорбционную емкость водорода в исследованном сплаве, оказывают влияние два фактора: размер кристаллитов и уровень напряжений, который достигается в процессе деформации. В работе исследованы параметры этой зависимости.

В докладе доктора Daniel Fruchart, (Institut

Neel – CNRS, Groupe IICE, Grenoble, France), представленного от большого международного коллектива авторов, освещены вопросы решения проблемы обеспечения чистой, дешевой и возобновляемой энергией. Показано, что в мире остро возникает проблема хранения энергии. Одним из решений является запасание энергии в водороде – экологически чистом энергоносителе, способном способный уменьшить парниковый эффект, возникающий вследствие использования природных энергоносителей.

Авторам наибольших успехов в этом направлении удалось достичь при использовании наноразмерных порошков  $MgH_2$  для мобильного использования или в качестве очень небольших накопителей в интегрированных топливных системах. Использование таких наноразмерных гидридов в виде композита с углеродом позволяет решить проблему быстрой адсорбции-десорбции водорода с использованием выделяющегося тепла, что является реальным преимуществом при конструировании хранилищ адиабатического типа, имеющих энергетическую эффективность более чем 95%.

В докладе профессора Л. Киви-Минскер, представляющей высшую техническую школу (ECOLE) Лозанны, Швейцария, рассмотрены возможности использования микрореакторов для создания экономически выгодных каталитических процессов получения водорода.

Интерес вызвал доклад представителя фирмы EMPA, Швейцария В. Заказной-Герцог, о разработке новых материалов для диафрагм, используемых для получения водорода электролизом спиртов. Предлагается использовать материалы на основе силикатов магния. Магнийсодержащие минералы изучали методами рентгеновской фотоэлектронной микроскопии (XPS). Авторами составлен банк данных, позволяющих оценить изменение поверхности минерала оливин в результате

взаимодействия с различными средами.

В докладе, сделанном от имени ректора МИРЭА член-корреспондента РАН

А.С. Сигова, отмечались проблемы, связанные с отсутствием целостной системы воздействия на общественное сознание с целью подготовки его к переменам, связанным с масштабным развитием водородной энергетики (ВЭ) и нанотехнологий(НТ) и потреблением продукции этих отраслей; недостаточным пониманием междисциплинарного обучения (МД) в области НТ и ВЭ как реального объединения качественной подготовки по математике, физике, химии, биологии, ИТ и т.д. Сегодня в стране отсутствуют реальные возможности выпуска за счет «первичного» обучения и переподготовки квалифицированных специалистов в количестве 5-6 тысяч человек в год, которое необходимо для кадрового обеспечения формирующихся нанотехнологий и водородной энергетики.

Семинар включал в себя элементы школы для молодых ученых и был проведен конкурс НИР, выполненных и доложенных молодежью. По решению международного жюри победителями конкурса стали:

Шипилова А.В. – Институт сильноточной электроники СО РАН,

Киселева Е.А. – Институт новых энергетических проблем ОИВТ РАН

Елизарова Е.А. – Уральский государственный университет им. А.М.Горького

Христич Э.А. – МИТХТ имени М.В. Ломоносова.

Статьи победителей опубликованы в настоящем номере журнала.

*Работа по организации и проведению Семинара поддержана грантом Роснауки – госконтракт №02.741.12.2066*



10 февраля 2010 года исполнилось 75 лет со дня рождения **Владимира Савельевича Тимофеева**, доктора технических наук, профессора, заслуженного деятеля науки и техники Российской Федерации, президента Московской государственной академии тонкой химической технологии имени М.В. Ломоносова.

Вся научная, педагогическая и административная деятельность В.С. Тимофеева связана с Московской государственной академией тонкой химической технологии имени М.В. Ломоносова (МИТХТ). В стенах академии им пройден путь от студента до доктора технических наук, профессора, заведующего кафедрой, ректора и президента академии. В.С. Тимофеев является

действительным членом Российской и Международной инженерных академий, Международной академии наук высшей школы, Международной академии наук «Экология, Безопасность человека и природы».

В. С. Тимофеев является крупным ученым в области химической технологии органических продуктов. Им создана широко известная в нашей стране и за рубежом научная школа в области создания теоретических основ процессов разделения неидеальных смесей, рециркуляционных и совмещенных процессов, а также разработан системный подход к созданию химико-технологических комплексов с учетом ресурсо- и энергосбережения в технологиях основного органического синтеза. Результаты исследований, полученные лично им и его научным коллективом, носят фундаментальный характер, отвечают мировому научному уровню и получили заслуженное признание и развитие среди отечественных и зарубежных ученых.

В.С. Тимофеев автор более 350 научных трудов, 4 монографий, 40 авторских свидетельств и патентов, лауреат премии Международной академической издательской компании «МАИК-наука», член редколлегии журнала «Теоретические основы химической технологии», член ряда ученых и диссертационных советов, председатель диссертационного совета. Под его руководством подготовлено более 40 кандидатов наук, как для нашей страны, так и для зарубежных стран. Многие его бывшие ученики в настоящее время занимают руководящие позиции, как в науке, так и на производстве.

Он является крупным организатором учебной и научной работы высшей школы России, являлся инициатором и организатором перехода высшего образования в нашей стране на многоуровневую систему подготовки кадров. Под его непосредственным руководством внедрена, одной из первых в нашей стране, двухуровневая подготовка специалистов в Московской государственной академии тонкой химической технологии имени М.В. Ломоносова. В.С. Тимофеев активно пропагандирует и занимается внедрением информационных технологий и компьютерных методов в учебный процесс. Он является прекрасным лектором, свободно владеющим как теоретическим материалом, так и практическими знаниями, связанными с внедрением и эксплуатацией современных химико-технологических процессов на действующих производствах основного органического синтеза.

За большой вклад в сферу науки и системы высшего образования, а также в развитие и укрепление позиций академии среди вузов РФ, В.С. Тимофеев был отмечен правительственными наградами: орденом «За заслуги перед Отечеством IV степени» и рядом медалей, а также присвоением ему званий «Заслуженный деятель науки и техники РФ», «Почетный работник высшего профессионального образования», «Почетный химик», «Почетный нефтехимик СССР».

Коллектив академии, друзья, ученики и коллеги желают Владимиру Савельевичу новых успехов на научном и педагогическом поприще, здоровья и творческого долголетия.



8 Марта 2010 года исполняется 80 лет профессору кафедры физической химии, доктору химических наук **Вере Михайловне Казаковой**.

Большая часть жизни Веры Михайловны прошла в стенах МИТХТ. В 1946 г. она студенткой пришла на факультет «Химии и технологии редких и рассеянных элементов», а в 1951 г. с красным дипломом окончила институт. С 1951 по 1954 г. обучалась в очной аспирантуре при кафедре физической химии. В.М. Казакова одной из первых в Советском Союзе и мире осваивала новый физический метод – спектроскопию электронного парамагнитного резонанса. В 1954 г. защитила кандидатскую диссертацию. С 1954 г. В.М. Казакова – ассистент кафедры

физической химии, ближайшая ученица и помощник акад. Я.К. Сыркина.

С 1957 г. – сотрудник вновь созданной проблемной лаборатории МИТХТ. Она руководит научной группой по исследованию ЭПР-спектров свободных радикалов и анион-радикалов органических соединений. В 1973 г. В.М. Казакова защищает диссертацию на соискание ученой степени доктора химических наук. С 1977 г. – она профессор кафедры физической химии.

Научные интересы Веры Михайловны в течение многих лет были связаны с применением ЭПР-спектроскопии для изучения строения высокореляционных частиц. Ее труды широко известны не только в нашей стране, но и далеко за ее пределами. Под ее руководством выполнены и успешно защищены 10 кандидатских диссертаций.

В.М.Казакова – прекрасный педагог и методист. На протяжении более чем 40 лет она на высоком уровне читает лекции по всем разделам курса физической химии, является автором большого количества методических пособий. В разные периоды своей деятельности она была председателем и ученым секретарем диссертационного совета по физической химии, председателем просветительского общества «Знание» и научного студенческого общества в МИТХТ, председателем учебно-методического совета на ЕНФ. В.М. Казакова – продолжатель и хранитель традиций выдающейся научной школы акад. Я.К. Сыркина по строению химических соединений и природе химической связи.

Всегда доброжелательная, оптимистично настроенная и, вместе с тем, требовательная и принципиальная, Вера Михайловна снискала уважение и любовь студентов, сотрудников кафедры и академии.



10 февраля 2010г. исполнилось 80 лет кандидату технических наук, профессору кафедры Общей химической технологии **Александру Юделевичу Закгейму**.

А.Ю. Закгейм работает в МИТХТ с 1966 г., является основоположником дисциплины «Моделирование химико-технологических процессов» в Советском Союзе, автором учебного пособия по указанной дисциплине, выдержавшего 3 издания. Последнее издание существенно переработанного варианта учебного пособия осуществлено в 2009г.

В настоящее время профессор А.Ю. Закгейм читает курсы лекций по дисциплинам «Моделирование химико-технологических процессов», «Теория реакторов», проводит лабораторные работы и семинары по указанным дисциплинам.

Профессор Закгейм А.Ю. является соавтором около 150 научных публикаций, десятков оригинальных методических разработок.

Не менее важен вклад проф. Александра Юделевича в создание гуманитарной составляющей образования и воспитания студентов (и не только студентов) МИТХТ. Он является членом ученого совета Гуманитарного факультета.

Семинары по гуманитаризации высшего образования, организованные Александром Юделевичем несколько лет назад, сыграли свою положительную роль и запомнились многим их участникам.

В последние годы центр тяжести научной работы профессора А.Ю. Закгейма смещен в область истории науки. Он является автором серии статей о Д.И. Менделееве и его связях с художниками.

Коллектив академии желает Александру Юделевичу крепкого здоровья и творческого долголетия.



4 февраля 2010г. исполнилось 80 лет со дня рождения доктора технических наук, профессора кафедры «Процессы и аппараты химической технологии» **Алексеева Петра Григорьевича**.

Свой жизненный путь Петр Григорьевич начинал как инженер-строитель после окончания с отличием Московского технологического института пищевой промышленности. После учебы в аспирантуре и защиты кандидатской диссертации в 1961 г. работает в МИТХТ им. М.В.Ломоносова. Сначала на кафедре «Промышленная теплотехника» (ассистент, доцент, заведующей кафедрой), затем на кафедре «Процессы и аппараты химической технологии».

П.Г. Алексеев развивает научное направление по исследованию теплофизических свойств различных полимерных систем и разработке на их основе энергосберегающих технологий. Он является автором и соавтором более 80 публикаций в научных журналах. С его участием получено 7 авторских свидетельств, 5 из которых внедрены в промышленности. Им опубликованы две монографии-справочника – «Теплофизические свойства кремнийорганических соединений» (переведена на английский язык) и «Свойства кремнийорганических жидкостей».

П.Г. Алексеев читает курсы лекций по дисциплинам «Техническая термодинамика». «Тепловые процессы», «Энерготехнология и вторичные энергоресурсы», руководит курсовым проектированием, им изданы более 50 методических пособий, подготовлены 4 кандидата наук. Алексеев П.Г. награжден Почетной Грамотой Президиума ВС РСФСР, Медалью в Ознаменование «850-летия Москвы», Почетной Грамотой, Министерства образования РФ, нагрудным знаком Почетный работник высшего профессионального образования РФ.

Коллектив академии желает Петру Григорьевичу доброго здоровья и новых успехов на научном и педагогическом поприще.

## 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](http://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.