

СОДЕРЖАНИЕ

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

- П.Е. Назаров, Г.И. Мяжкова, Н.В. Гроза.* Полиненасыщенные жирные кислоты как универсальные эндогенные биорегуляторы 3
- М.А. Ажигирова, Т.Л. Дереза, О.Г. Кутюрова, Т.А. Ципилева.* Изучение сорбции комплекса факторов свертывания крови VIII и фон Виллебранда на ионообменных сорбентах 20
- В.П. Гудов, В.Г. Лукин, В.И. Швеи.* Создание модифицированных сорбентов для твердофазного синтеза зондов для ПЦР в реальном масштабе времени 25
- А.Ю. Жульков, И.С. Витол, Г.П. Карпиленко.* Исследование процесса сбраживания ржаного сула, полученного с использованием зерновой и микробной фитаз 31
- М.Н. Корчажникова, И.В. Назимов, Ю.М. Глубоков, В.В. Безуглов.* Хроматографический и масс-спектрометрический анализ гликозилированного генно-инженерного инсулина человека 37
- Е.В. Ожимкова.* Кинетика ферментативного гидролиза полисахаридов льна ксиланазой *trichoderma viride* 40

ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

- Г.А. Григорьев, Е.В. Еськова, А.А. Андреянцев, В.Б. Ильиничева.* Анализ термодинамических условий образования эмульсий при самодиспергировании 42
- Э.П. Дяченко, И.Ю. Алексанян, Л.М. Титова.* Исследование сорбционных и термодинамических характеристик поверхностно-активного вещества сульфанола 48
- Иса Юсуф (Макарфи), В.Ф. Третьяков, Н.А. Французова, Л.М. Коваль, В.И. Ерофеев, А.А. Трушин.* Конверсия этанола и водноэтанольных смесей на промышленном катализаторе HZSM-5 52
- Н.И. Филиппова, Г.Г. Матафонова, В.Б. Батоев.* Обесцвечивание растворов азокрасителя ультрафиолетовым излучением ХеВг эксилампы 56

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

- Б.Б. Долматов, А.В. Тимошенко, А.Г. Волков, Е.А. Анохина.* Области энергетической оптимальности схем экстрактивной ректификации смеси метанол – *n*-пропилацетат – толуол с анилином 60
- А.К. Фролова, Г.И. Тацеевская, Л.А. Хахин.* Правило фаз и вариантность фазовых процессов в системах с неподвижными компонентами 69

СИНТЕЗ И ПЕРЕРАБОТКА ПОЛИМЕРОВ И КОМПОЗИТОВ НА ИХ ОСНОВЕ

- А.В. Артеменко, Ю.А. Наумова, Л.Р. Люсова, В.А. Глаголев.* Резинотканевые эластомерные материалы на основе гидрированного бутадиен-нитрильного каучука 76
- А.И. Гуляев, Ю.Н. Филатов, Т. Х. Тенчури.* Исследование электроформования ультратонких волокон из полидифениленфталида 80
- О.А. Дулина, Е.И. Свиридова, А.М. Буканов.* Некоторые особенности смачивания резин водой 85
- П.В. Суриков, А.Н. Трофимов, Е.И. Кохан, Л.К. Щеулова, И.Д. Симонов-Емельянов.* Влияние молекулярной массы и молекулярно-массового распределения на реологические свойства эпоксидных олигомеров 87

ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

- А.С. Глухов, С.А. Григорьев.* Разработка наноструктурных катализаторов для электрохимических систем с твердым полимерным электролитом и их исследование 91
- О.В. Петракова, Д.В. Дробот, П.А. Щеглов.* Синтез и свойства комплекса рения с *n*-бутанолом и *i*-бутанолом 97
- Abstracts 103

Review MITHT

5/2009

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
19.10.2009 г. Формат 60х90/8.
Бумага офсетная.
Гарнитура Times.
Печать офсетная.
Уч. изд. листов 4,4.
Заказ № 342.
Тираж 500 экз.

Отпечатано с оригинал-макета в
«ГЕЛИОПРИНТ»

119602, Москва, Ак. Анохина, 38, к. 1

CONTENTS

CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF MEDICAL PRODUCTS AND BIOLOGICALLY ACTIVE SUBSTANCES

- P.E. Nazarov, G.I. Miagkova, N.V. Groza.* Polyunsaturated fatty acids as universal endogenous bioregulators 3
- M.A. Azighirova, T.L. Dereza, O.G. Kuturova, T.A. Zipileva.* Study of adsorption of factor vVIII-VFW complex on ion-exchange supports 20
- V.P. Goudov, V.G. Lunin, V.I. Shvets.* Preparation modified resins for solid-phase synthesis of RT-PCR fluorescent probes 25
- A.U. Zhulkov, I.S. Vitol, G.P. Karpilenko.* Research of process of rye wort fermentation produced with using of grain and microbial phytase 31
- M.N. Korchaznikova, I.V. Nazimov, Yu.M. Glubokov, V.V. Bezuglov.* Chromatographic and mass-spectrometric analysis of glycosylated recombinant human insulin 37
- E.V. Ozhimkova.* Kinetics of flax polysaccharides enzymatic hydrolysis by *Trichoderma viride* xylanase 40

CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF ORGANIC SUBSTANCES

- G.A. Grigoriev, E.V. Eskova, A.A. Andreyantseva, V.B. Ilinicheva.* Thermodynamic conditions of emulsion formation during autodispersion 42
- E.P. Dyachenko, I.Y. Aleksanyan, L.M. Titova.* Research sorption and thermodynamic characteristics of surface-active substance of sulfonol 48
- Isa Yusuf (Y.I. Makarfi), V.F. Tretyakov, N.A. Frantsuzova, L.M. Koval, V.I. Erofeev, A.A. Trushin.* Conversion of ethanol-water mixture over industrial HZSM-5 catalyst 52
- N.I. Philippova, G.G. Matafonova, V.B. Batoev.* Decolorization of azo dye in aqueous solutions by ultraviolet irradiation of XeBr excilamp 56

THEORETICAL BASED OF CHEMICAL TECHNOLOGY

- B.B. Dolmatov, A.V. Timoshenko, A.G. Volkov, E.A. Anokhina.* Different flowsheets isoenergetic manifolds being generated in methanol – propylacetate – toluene extractive distillation with aniline 60
- A.K. Frolkova, G.I. Tatsievskaya, L.A. Khakhin.* Rule of phases and variance of phase processes in systems with fixed components 69

SYNTHESIS AND PROCESSING OF POLYMERIC COMPOSITES

- A.V. Artemenko, Y.A. Naumova, L.R. Lusova, V.A. Glagolev.* Rubberized fabrics based on hydrogenated nitril-butadiene rubber 76
- A.I. Gulajev, Yu.N. Filatov, T.H. Tenchurin.* Investigation of polydiphenylenephthalide nanofibers electrospinning 80
- O.A. Dulina, E.I. Sviridov, A.M. Bukanov.* Some especially moisten rubbers of water 85
- P.V. Surikov, A.I. Trofimov, E.I. Kohan, L.K. Sheulova, I.D. Simonov-Emelianov.* Influence of MM and MMD on rheological properties of epoxy resins 87

CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF INORGANIC MATERIALS

- A.S. Glukhov, S.A. Grigoriev.* Development and research of nano-structured catalysts for electrochemical systems with solid polymer electrolyte 91
- O.V. Petrakova, D.V. Drobot, P.A. Scheglov.* Synthesis and properties rhenium complex with *n*-butanol and *i*-butanol 97
- Abstracts 103

ПОЛИНЕНАСЫЩЕННЫЕ ЖИРНЫЕ КИСЛОТЫ КАК УНИВЕРСАЛЬНЫЕ ЭНДОГЕННЫЕ БИОРЕГУЛЯТОРЫ

П.Е. Назаров, студент, Г.И. Мяжкова, профессор,

Н.В. Гроза, научный сотрудник

кафедра Химии и технологии биологически активных соединений

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

e-mail: grozanv@gmail.com

Изучение физиологической роли природных полиненасыщенных жирных кислот (ПНЖК) на новой ступени развития научно-технического прогресса является весьма актуальным. Настоящий обзор посвящен вопросам биосинтеза ПНЖК, их регуляторных функций, распределения в липидах тканей животного организма. В обзоре также рассмотрены новые эффективные методы выделения и идентификации ненасыщенных жирных кислот и их метаболитов из биообъектов, такие как экстракция под давлением, капиллярный ЯМР, жидкостная хроматография в сочетании с масс-спектрометрией.

Ключевые слова: полиненасыщенные жирные кислоты, фосфолипиды, эйкозаноиды, экстракция под давлением, капиллярный ЯМР, ВЭЖХ/МС

1. ВВЕДЕНИЕ

Полиненасыщенным кислотам алифатического ряда принадлежит одно из важных мест среди природных биологически активных соединений. Особое значение среди них имеют полиеновые кислоты состава C20 – *цис*-8,11,14-эйкозатриеновая (дигомо-γ-линоленовая), *цис*-5,8,11,14-эйкозатетраеновая (арахидоновая), *цис*-5,8,11,14,17-эйкозопентаеновая. Они являются не только структурными компонентами липидов клеточных мембран, липопротеидных комплексов головного и спинного мозга, сердца, печени и других органов, но и предшественниками целого ряда их биологически важных метаболитов – простагландинов, циклопентенонов, простациклинов, тромбоксанов, лейкотриенов, липоксинов, гепоксилинов [1].

В основе процесса образования этих метаболитов в живой клетке лежит ферментативное окисление полиеновых кислот с последующим биопревращением в конечные соединения. О тромбоксанах известны факты их взаимосвязи с процессами тромбообразования и кроветворения, о лейкотриенах – участие в аллергических (анафилактических) реакциях организма. Простагландины достаточно хорошо изучены и известны как внутриклеточные биорегуляторы многих физиологически важных процессов, в связи с чем простагландины, их биопредшественники – полиеновые кислоты, а также меченые аналоги этих соединений вызывают повышенный интерес со стороны специалистов различных областей знаний. Также актуальными являются исследования по изучению механизмов терапевтической активности ненасыщенных жирных кислот и их метаболитов, растительных и грибных липидов с целью поиска новых малотоксичных противовоспалительных, антимикробных и противоопухолевых лекарственных средств [2, 3].

Следует отметить, что фосфолипиды составляют значительную долю от общего количества веществ животных клеток. Например, фосфолипиды составляют 20–25% сухой массы мозга взрослого животного, а вместе с холестерином и гликолипидами этот показатель составляет 50–60% [4]. Различные группы фосфолипидов распределены неравномерно на внешнем и внутреннем слоях мембраны. Фосфатидилэтаноламин и фосфатидилсерин в основном сосредоточены на внутренней поверхности, а фосфатидилхолин и сфинголипиды – на внешней поверхности мембраны [4, 5]. Это распределение стабильно и регулируется специальными белками-переносчиками: флиппазами (flippases), флоппазами (floppases), скрамблазами (scramblases). В нормальной мембране существует постоянное динамическое равновесие между синтезом и распадом фосфолипидов, которое меняется при активации клеток или при возникновении каких-либо патологических условий, например, апоптоза [5].

В отдельную группу выделяют фосфолипиды с алкенильноэфирной и простой эфирной связью – плазмалогены. Они обнаружены во всех тканях животных, но особенно важна их роль в мембранах клеток мышечной ткани и нервной системы. В этих соединениях цепь одной жирной кислоты связана с глицерином сложноэфирной связью, а другой – винилэфирной или простой эфирной.

2. ЛОКАЛИЗАЦИЯ И ВЫСВОБОЖДЕНИЕ АРАХИДОНОВОЙ КИСЛОТЫ В ЛИПИДАХ ЖИВОТНОЙ КЛЕТКИ

Арахидоновая кислота содержится в простых и сложных липидах в значительных

количествах. В клетках она главным образом включена в фосфолипиды, которые составляют 40–90% от всех липидов клеточных мембран. Клетки, принимающие участие в воспалительных процессах, могут содержать до 20 различных фосфолипидов, в состав которых входит арахидоновая кислота. Тем не менее, основная ее доля находится в 1-(алк-1-енил)-2-арахиноил-*sn*-глицеро-3-фосфоэтаноламине [6]. Так, в макрофагах и нейтрофилах арахидоновая кислота занимает положение *sn*-2 в 40% фосфатидилэтаноламинов. В нейтрофилах человека ~75% арахидоновой кислоты найдено в плазменилэтаноламине. В сердце примерно каждый третий фосфолипид – плазмалоген, при этом 75% плазменилэтаноламина содержит арахидоновую кислоту. Фосфатидилхолины печени содержат до 40–50% арахидоновой кислоты и 25–30% линолевой.

На сегодняшний день не существует точного описания механизмов включения арахидоновой кислоты в каждый из фосфолипидных пулов. Ранее исследования показали, что начальное включение арахидоновой кислоты в фосфолипиды клеток млекопитающих регулируется активностью КоА-зависимой ацилтрансферазы (КоА – коэнзим А). В конце 1960-х гг. было показано, что арахидоновая кислота не включается при синтезе фосфолипидов *de novo* (ацилирование глицеро-3-фосфата), а включается позже – на стадии ацилирования 1-ацил-2-лизо-*sn*-глицеро-3-фосфолипидов. Однако модель включения арахидоновой кислоты в различные глицеролипиды по единому механизму не может объяснить асимметричного распределения арахидоновой кислоты по фосфолипидам клеток [6]. Например, известно, что в клетках, участвующих в воспалении, арахидоновая кислота изначально включается только в определенные классы фосфолипидов и затем медленно перераспределяется в другие.

Для решения вопроса о метаболизме арахидоновой кислоты в клетках чаще всего используют методику предварительного включения в клетки меченой ^{14}C - или ^3H -кислоты. Обычно клетки инкубируют с радиоактивно-мечеными жирными кислотами в течение различных промежутков времени, а затем отмывают от избытка не включившейся меченой кислоты. В меченых клетках анализируют распределение арахидоновой кислоты по различным классам липидов и оценивают ее долю в каждом классе. Изотопное равновесие в таких экспериментах достигается к 5–120 мин в зависимости от типа клеток [6, 7].

Существенным моментом исследований является изучение кинетики передвижения арахидоновой кислоты по внутриклеточным

фосфолипидным пулам до момента достижения равновесия. К настоящему времени по этому вопросу накоплено большое количество данных. Так, в нейтрофилах экзогенная ^3H -арахионовая кислота в первый момент времени включается в фосфатидилхолин и фосфатидилинозит [6]. Уже через 2 ч происходит заметное уменьшение содержания радиоактивной метки в 1-ацил-фосфолипидах и соответствующее увеличение ее содержания в 1-алкил-2-арахиноил-*sn*-глицеро-3-фосфатидилхолине и 1-алк-1-енил-2-арахиноил-*sn*-глицеро-3-фосфатидилэтаноламине [6]. Похожее перемещение ^3H -арахионовой кислоты в 1-алкил(алкенил)-фосфолипиде наблюдается в альвеолярных макрофагах [7], перитонеальных макрофагах [8], фибробластах, тучных клетках [9]. Перераспределение между различными фосфолипидами наблюдается не только при добавлении к клеткам свободной арахидоновой кислоты, но и содержащих ее фосфолипидов. Например, после инкубации альвеолярных макрофагов и нейтрофилов с 1-ацил-2- ^{14}C -арахиноил-*sn*-глицеро-3-фосфатидилхолином радиоактивную метку находили в фосфатидилхолине и фосфатидилэтаноламине. Более того, было показано, что меченая арахидоновая кислота включается в индивидуальные фосфолипиды с различными скоростями, которые не зависят от количества эндогенной арахидоновой кислоты [9]. На основе этих наблюдений была предложена модель, которая с некоторыми модификациями представлена на рис. 1. Последовательное перемещение арахидоновой кислоты по различным фосфолипидным пулам обеспечивается такими ферментами, как арахидоил-КоА-синтетаза (КФ 6.2.1.15), КоА-зависимая ацилтрансфераза (КФ 2.3.1.148), КоА-независимая ацилтрансфераза (КФ 2.3.1.147). Арахидоил-КоА-синтетаза катализирует синтез арахидоил-КоА из арахидоновой кислоты и КоА [10], поэтому ее рекомендуется называть арахидоил-КоА-лигаза. КоА-зависимая ацилтрансфераза переносит остаток жирной кислоты из ацил-КоА на акцептор – лизофосфолипид [3]. КоА-независимая ацилтрансфераза переносит остаток жирной кислоты от донора-фосфолипида к акцептору-лизофосфолипиду, не используя КоА и не образуя промежуточного продукта – свободной жирной кислоты. Цикл ацилирования–деацилирования различных фосфолипидных пулов поддерживает баланс между свободной и этерифицированной арахидоновой кислотой, помогая сохранять низкий уровень лизофосфолипидов и свободной арахидоновой кислоты в клетках.

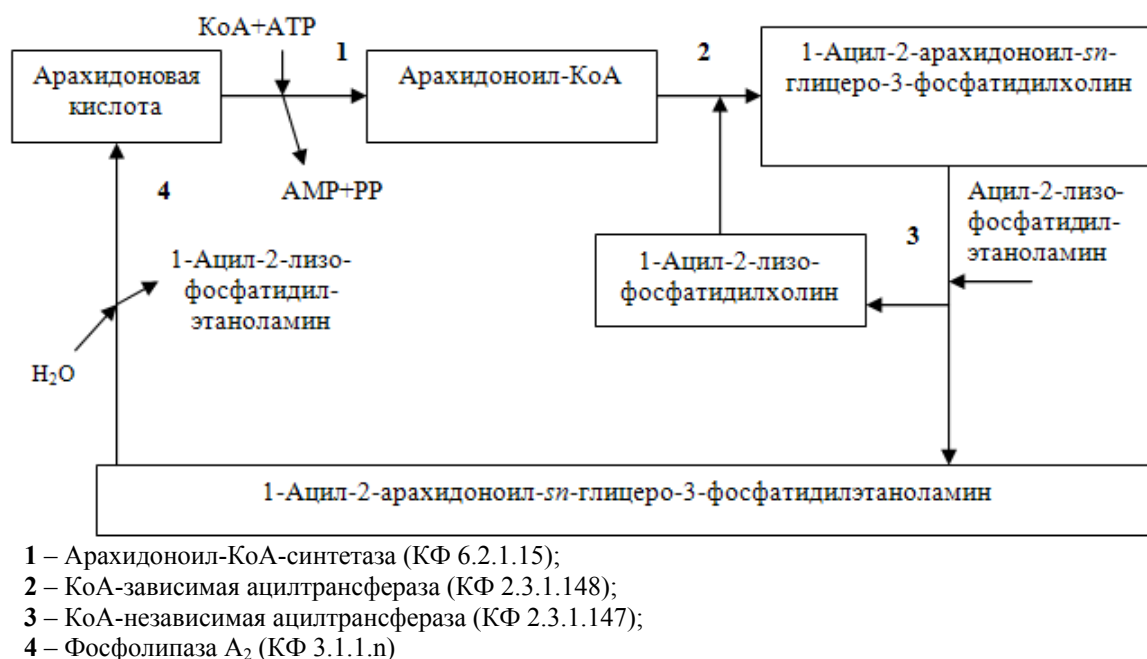


Рис. 1. Схема перераспределения арахидоновой кислоты между фосфолипидами клетки [9].

Установлено, что при активации клеток арахидоновая кислота быстро высвобождается и перераспределяется между пулами специфических фосфолипидов. Например, была определена активность ферментов, регулирующих концентрацию свободной арахидоновой кислоты в клетках макрофагальной линии P388D1. Показано, что активность арахидоноил-КоА-синтетазы составляет 10000, ацилтрансферазы – 3300, КоА-независимой трансацилазы – 115, а кальций-независимой фосфолипазы A_2 – 233 пмоль/ (мин $\times$ мг) [11]. Сопоставление этих данных показывает, как высока активность ферментативной системы обратной этерификации арахидоновой кислоты в мембранные фосфолипиды. Такой механизм позволяет поддерживать концентрацию свободной арахидоновой кислоты на низком уровне.

При стимуляции клеток возрастает их способность высвобождать арахидоновую кислоту из фосфолипидов, в то же время увеличивается способность многих клеток включать арахидоновую кислоту в фосфолипиды [9]. Эта повышенная скорость реацилирования может повлиять на регуляцию последующего выброса арахидоновой кислоты, так как происходит активное передвижение арахидоновой кислоты в фосфолипиды, доступные для фосфолипазы A_2 . Действительно, вещества, которые ингибируют КоА-независимую трансацилазу, также являются ингибиторами выброса арахидоновой кислоты и синтеза лейкотриенов на уровне клеток [12]. Более того, при этом многие клетки перестают участвовать в клеточном цикле, и развивается апоптоз [13]. Следует отметить, что изомеры ингибиторов КоА-независимой трансацилазы,

которые не вызывали ингибирования фермента в опытах *in vitro*, были также не активны в опытах *in vivo* и не вызывали апоптоза. На основании этих данных логично предположить, что при блокировании КоА-независимой трансацилазы основной вклад в развитие апоптоза вносит арахидоновая кислота. В пользу этого предположения свидетельствуют данные, полученные для клеток линии HL-60, содержание арахидоновой кислоты в фосфолипидах которых снижено. Такие клетки менее чувствительны к развитию апоптоза при ингибировании КоА-независимой трансацилазы, при этом в клетках наблюдается значительное накопление свободной арахидоновой кислоты [13, 14]. В настоящее время активно обсуждается роль КоА-независимой трансацилазы в создании новых терапевтических методов лечения различных заболеваний, связанных с нарушениями пролиферативных процессов.

Специфичность включения внеклеточной, так называемой экзогенной арахидоновой кислоты в тот или иной липидный пул во многом определяется концентрацией самой арахидоновой кислоты. Существуют пути, по которым арахидоновая кислота, добавленная к клеткам в высоких концентрациях, может включаться в триацилглицерины [15]. По крайней мере, в опытах *in vitro* для нейтрофилов показано, что существует прямая зависимость между концентрацией экзогенной арахидоновой кислоты и ее количеством, появляющимся в триацилглицеринах. До сих пор точно не установлено, используется ли *in vivo* обнаруженный *in vitro* путь включения арахидоновой кислоты в триацилглицерины.

Известно лишь, что некоторые типы клеток содержат в триглицеридах заметное количество арахидоновой кислоты, например, это клетки, относящиеся к легочной системе, такие, как тучные клетки, альвеолярные макрофаги, нейтрофилы легких [16]. Повышенное содержание арахидоновой кислоты в триацилглицеринах считается маркером хронического воспаления. В таком случае триацилглицеринам отводится роль накопительного пула для арахидоновой кислоты, которая высвобождается при хроническом воспалении из активированных клеток. Связывание избыточной арахидоновой кислоты в триглицеридах позволяет поддерживать низкий уровень свободной внутриклеточной кислоты. Параллельно включению в триглицериды емкость клеток по арахидоновой кислоте может увеличиваться также за счет ее вхождения в уникальный фосфолипидный пул, представленный 1,2-диарахиноил-*sn*-глицеро-3-фосфатом [15]. Каким путем этот пул участвует в контроле содержания арахидоновой кислоты, пока неясно.

Таким образом, арахидоновая кислота включается в фосфолипиды не при синтезе их *de novo*, а только на стадии ацилирования 1-ацил-2-лизо-*sn*-глицеро-3-фосфолипидов. Необходимо отметить, что арахидоноил-КоА, который выступает в качестве ацилирующего агента, синтезируется при помощи селективных арахидоноил-КоА-синтетаз. В распределении арахидоновой кислоты по липидам принимает участие большое число различных ферментов. Можно предположить, что перераспределение жирных кислот по биохимическим маршрутам, представленным на рис. 1, существует только для полиненасыщенных жирных кислот. Так, показано, что фосфолипиды, содержащие в положении *sn*-2 насыщенные, мононенасыщенные и даже диненасыщенные кислоты (например, линолевую кислоту) не участвуют в этих процессах, так как не являются субстратами для КоА-независимой трансацилазы [17] и перемещаются между фосфолипидными пулами по другим маршрутам. Специфичность различных ферментов перераспределения арахидоновой кислоты относительно других полиненасыщенных жирных кислот до сих пор не исследована. В связи с этим остается открытым вопрос о влиянии полиненасыщенных жирных кислот на включение и метаболизм арахидоновой кислоты в клетках различных типов.

3. ПОЛИНЕНАСЫЩЕННЫЕ ЖИРНЫЕ КИСЛОТЫ В ОРГАНИЗМЕ МЛЕКОПИТАЮЩИХ

3.1. Основные свойства ПНЖК

Поскольку физиологические свойства

ПНЖК определяются положением первой двойной связи относительно метильной группы алкильного конца цепи, часто используют обозначение вида M:N (n-L), где M – число атомов углерода, N – число двойных связей, L – положение первой двойной связи при нумерации атомов углерода от алкильного конца молекулы.

Иногда местоположение двойной связи обозначают символом Δ , который ставят перед порядковым номером первого углеродного атома при двойной связи; нумерацию атомов углерода в таком случае начинают от наиболее окисленной группы (карбоксигруппы = C-1) [18].

Жирные кислоты семейства n-3. Наиболее важными представителями семейства α -линоленовой кислоты являются эйкозапентаеновая 20:5 (n-3) и докозагексаеновая 22:6 (n-3) кислоты, наибольшие количества которых находятся в коре головного мозга, сетчатке глаз, везикулярных железах и мышцах. Состав ПНЖК в липидах в значительной степени определяется рационом питания [19]. Существенное влияние на этот состав оказывают особенности обмена и метаболизма жирных кислот отдельных индивидуумов [20]. Потребление с пищей различных n-3 жирных кислот приводит к изменению пропорций жирных кислот в составе фосфолипидов мембран клеток. Это связано с тем, что остатки ПНЖК в основном занимают одно и то же *sn*-2-положение в фосфолипидах клеточных мембран, поэтому увеличение содержания n-3-кислот происходит за счет уменьшения количества n-6-кислот. Группы людей, получающих питание, обогащенное n-3-кислотами, менее подвержены ишемической болезни сердца и имеют меньшую свертываемость крови, что связывают с ослабленной агрегацией тромбоцитов, понижением кровяного давления, ослаблением циркуляции триацилглицеринов и холестерина. Обнаружены также положительные эффекты при артритах, нарушении функции почек [21] и других заболеваниях. В настоящее время различают эффекты различных n-3-кислот, в первую очередь линоленовой, эйкозапентаеновой и докозагексаеновой кислот. Из эйкозапентаеновой кислоты образуются продукты, которые оказывают ингибиторное действие на провоспалительные вещества арахидонового каскада. Докозагексаеновая кислота имеет очень важное значение для центральной нервной системы, где содержание ее в позиции *sn*-2 фосфолипидов достигает 50% от общего количества ПНЖК. Содержание этой кислоты уменьшается при таких

заболеваниях, как болезнь Альцгеймера и ряде других нейродегенеративных болезней [4].

Жирные кислоты семейства n-6. Арахидоновая кислота 20:4 (n-6) – главный представитель n-6-семейства. Как в свободном виде, так и в составе различных фосфолипидов она встречается во всех органах и тканях млекопитающих. Наиболее богата арахидоновой кислотой печень. В нормальном состоянии из n-6-семейства только арахидоновая 20:4 (n-6) и линолевая 18:2 (n-6) кислоты присутствуют в организме в заметных количествах. В некоторых тканях, например, в везикулярных железах, количественно значимы также кислоты C-22 (22:4 (n-6) и 22:5 (n-6)) [21].

В ряду жирных кислот арахидоновая кислота является уникальным соединением. Она служит предшественником большого ряда физиологически активных веществ – эйкозаноидов. Эти вещества образуются при окислении арахидоновой кислоты с участием большого числа ферментов по циклооксигеназному (простагландины и тромбоксаны), липоксигеназному (гидроксикислоты и лейкотриены), эпоксигеназному (эпоксиэйкозатриеновые кислоты и гидроксикислоты) (рис. 2). Считается, что некоторые производные, например изопростаны, могут образовываться нефермен-

тативно.

Концентрацию арахидоновой кислоты в нестимулированных клетках обычно характеризуют как низкую. Данных о концентрации свободной арахидоновой кислоты внутри клеток крайне мало. Общую концентрацию арахидоновой кислоты в тромбоцитах оценивают как 5 мМ. Высвобождение 1% этого количества может создавать локальную концентрацию арахидоновой кислоты (до ее выброса во внеклеточную среду) 50 мкМ. В действительности выброс может достигать 10%. В псориазных бляшках концентрация свободной арахидоновой кислоты составляет 30 мкг/г (100 мкМ), при этом в нормальной коже этот показатель составляет около 4 мкг/г (13 мкМ). Нестимулированные лейкоциты содержат около 3×10^{-12} моль арахидоновой кислоты на 1 млн. клеток, что составляет около 0.5–1 мкМ. В изолированных островках Лангерганса концентрация арахидоновой кислоты равна примерно 15 мкМ [22]. Физиологической можно считать концентрацию свободной арахидоновой кислоты 1–10 мкМ, так как в этом диапазоне она оказывает специфическое влияние на клетки. В более высоких концентрациях арахидоновая кислота может оказывать неспецифическое повреждающее действие.

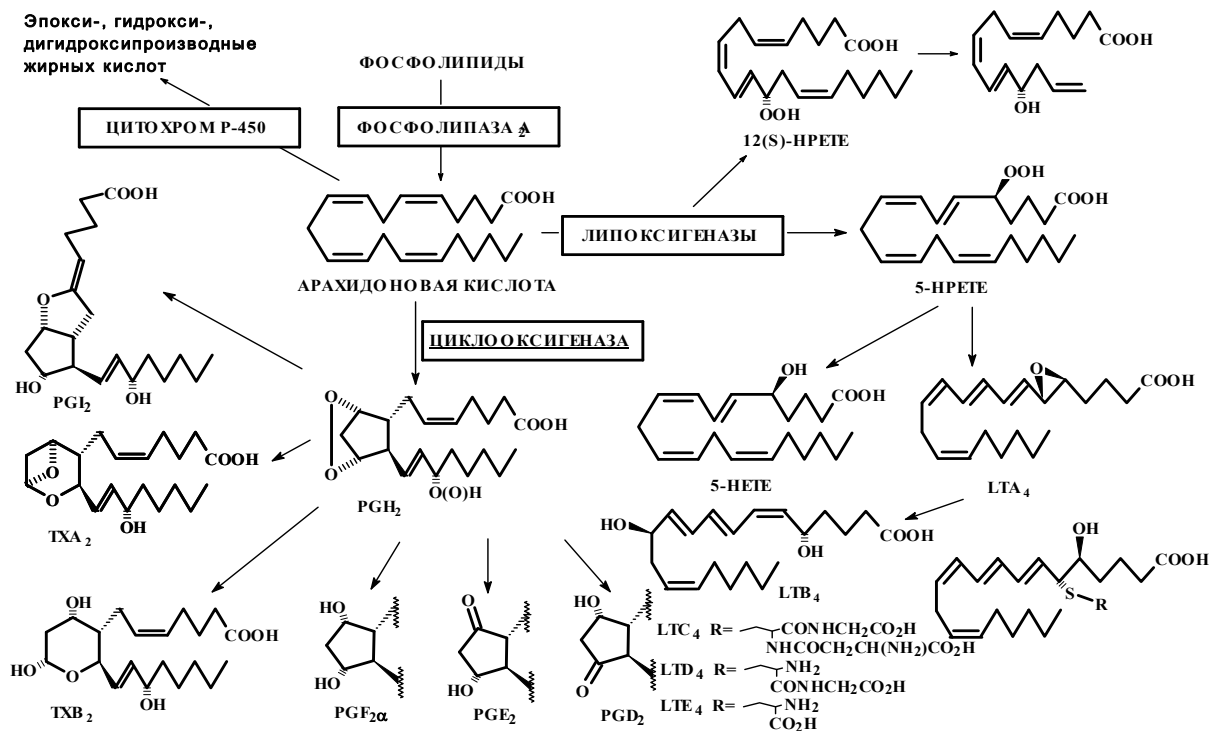


Рис. 2. Каскад окисления арахидоновой кислоты [20].

НЕТЕ – гидроксиейкозатетраеновая кислота; НРЕТЕ – гидропероксиейкозатетраеновая кислота; LT – лейкотриен; PG – простагландин; TX – тромбоксан.

Жирные кислоты семейства n-7. Из всех кислот n-7 в обычных условиях только пальми-

тоеновая кислота 16:1 (n-7) содержится в организме в заметных количествах. Однако в мозге

зародыша животных доля петроселеновой кислоты 18:1 (n-7) может доходить до 2.5–3% от общего количества ПНЖК. 4,7,10,13-Эйкозатетраеновая кислота 20:4 (n-7), имеющая сдвиг в положении двойных связей всего на один атом углерода по сравнению с арахидоновой кислотой 20:4 (n-6), образуется только при недостатке в организме кислот n-6 и n-3, и быстро замещается на них в фосфолипидах, когда эти кислоты становятся доступными [21].

Жирные кислоты семейства n-9. Самая распространенная кислота семейства n-9 – олеиновая 18:1 (n-9); кислоты, производные из нее – 18:2 (n-9), 20:2 (n-9) и 20:3 (n-9) – синтезируются в заметных количествах только при недостатке кислот n-6 и n-3 в организме и могут частично замещать их в мембранах, но не могут служить субстратами в синтезе эйкозаноидов. Повышенное содержание кислот 20:3 (n-9) может служить индикатором недостатка кислот n-6 и n-3 в организме [21, 23].

Таким образом, физиологические эффекты и метаболизм ПНЖК взаимосвязаны. Особую роль в организме играет соотношение кислот n-3 и n-6. Взаимодействие кислот этих двух классов на уровне клеток остается мало изученным.

3.2. Синтез ПНЖК в организме животных

Синтез длинноцепочечных жирных кислот n-6 и n-3 в организме требует наличия нескольких ферментов элонгации и десатурации (рис. 3). $\Delta 6$ -Десатураза превращает линолевую 18:2 (n-6) и α -линоленовую 18:3 (n-3) кислоты в γ -линоленовую 18:3 (n-6) и стеарионовую 18:4 (n-3) кислоты, соответственно. Система ферментов элонгации (включает четыре фермента) «добавляет» два углеродных атома к карбонильному концу молекулы и образуется дигомо- γ -линоленовая кислота 20:3 (n-6) из кислоты 18:3 (n-6) и эйкозатетраеновая кислота 20:4 (n-3) из кислоты 18:4 (n-3). Затем $\Delta 5$ -десатураза превращает жирные кислоты 20:3 (n-6) и 20:4 (n-3) в арахидоновую и эйкозапентаеновую кислоту, соответственно [24].

Ранее считали, что докозапентаеновая 22:5 (n-6) и докозагексаеновая 22:6 (n-3) кислоты образуются из кислот 22:4 (n-6) и 22:5 (n-3) под действием $\Delta 4$ -десатуразы, однако недавние исследования показали, что такой десатуразы в тканях животных нет. В ряде работ показано, что докозагексаеновая кислота в клетках животных образуется последовательными стадиями удлинения, десатурации и затем укорачивания цепи [26].

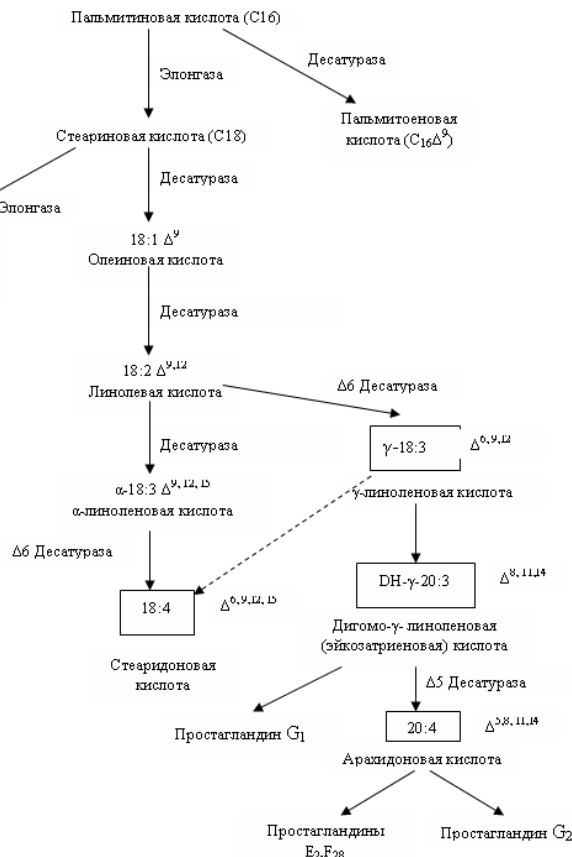


Рис. 3. Схема синтеза полиненасыщенных жирных кислот в организме животных [25].

Таким образом, работает трехступенчатая схема: (1) элонгация 20:4 (n-6) → 22:4 (n-6) →

24:4 (n-6) – для превращения кислот n-6 и 20:5 (n-3) → 22:5 (n-3) → 24:5 (n-3) для метаболизма

кислот n-3; (2) десатурация 24:4 (n-6) → 24:5 (n-6) для кислот n-6 и 24:5 (n-3) → 24:6 (n-3) для кислот n-3; затем (3) ретро-конверсия (от 24:5 (n-6) к 22:5 (n-6) и от 24:6 (n-3) к 22:6 (n-3) путем β-окисления в пероксисомах (рис. 4). Специфические к ПНЖК

ферменты элонгации находятся в микросомах [25].

Возможно, все три этапа элонгации катализируются различными ферментами. В настоящее время известно пять элонгаз.

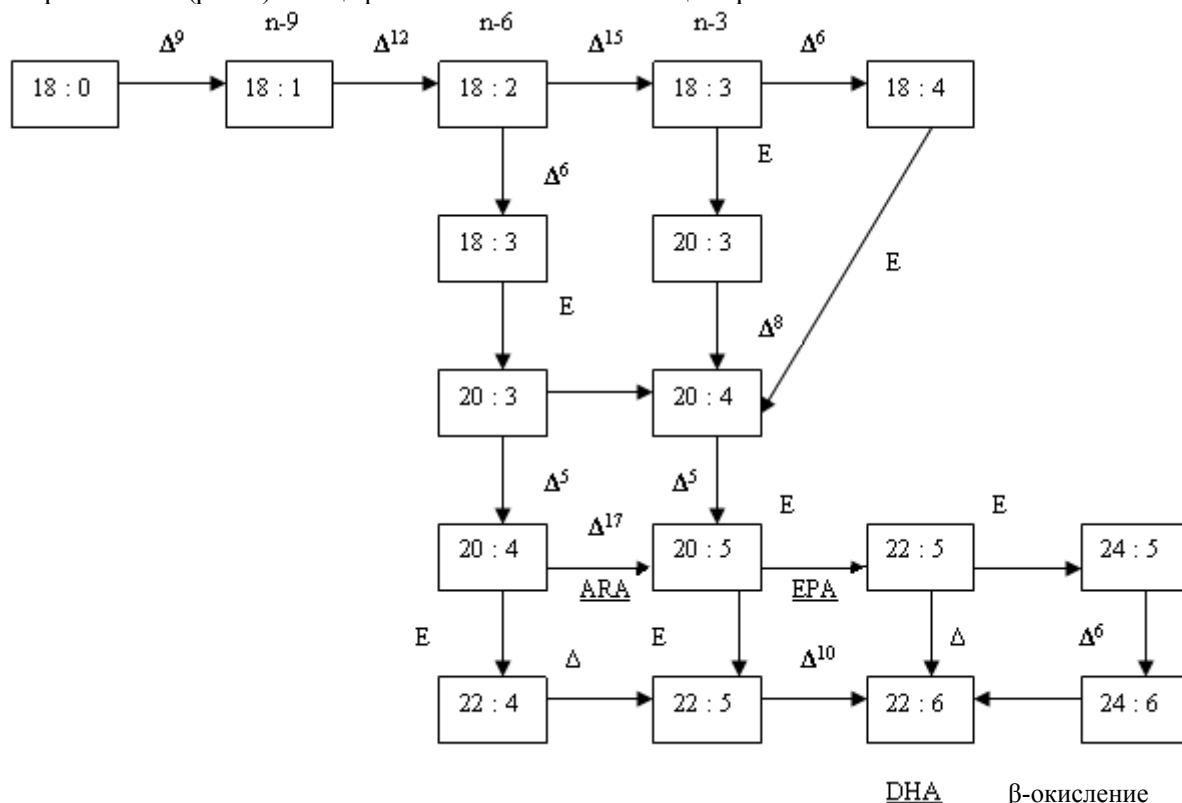


Рис. 4. Биосинтез длинноцепных ненасыщенных жирных кислот [26].

ARA – арахидоновая кислота; DHA – докозагексаеновая кислота; EPA – эйкозапентаеновая кислота; E – элонгаза; Δ – десатураза.

Длительное время было сложно изучать особенности синтеза ПНЖК *in vivo* из-за отсутствия специфических ингибиторов десатураз. Когда они были созданы (например, соединение SC-26196) и введены в состав пищи животных, выяснилось, что ингибирование десатураз приводит к понижению содержания арахидоновой и докозагексаеновой кислот в фосфатидилхолинах и эфирах холестерина, но в фосфатидилсеринах, фосфатидилинозитах, триацилглицеринах их количество не изменялось.

Показано, что активность Δ6- и Δ5-десатураз уменьшается при диабете, снижается и содержание арахидоновой кислоты в клетках. Экспрессия Δ5-десатуразы в значительных количествах обнаружена в печени, мозге, сердце, встречается она также во многих других тканях, включая легкие, почки, скелетные мышцы, плаценту. Высказано предположение, что аномалии в экспрессии Δ6- и Δ5-десатураз играют важную роль в развитии ожирения [27]. До недавнего времени транспорт длинноцепочечных жирных кислот в организме после их синтеза в определенных органах и тканях не

рассматривался. В настоящее время этому вопросу уделяется большое внимание. Пересмотрено первоначальное мнение, что длинноцепочечные жирные кислоты синтезируются преимущественно в печени. Обсуждаются вопросы перемещения синтезируемых кислот не только между различными участками клеток, но и между разными типами клеток. Нейроны не имеют возможности синтезировать арахидоновую кислоту и поэтому получают ее в результате транспорта из кровотока в свободной форме или в форме фосфолипидов через липопротеиновые рецепторы эндотелиальных клеток. Кроме того, важным источником арахидоновой кислоты для нейронов являются астроциты, которые способны синтезировать арахидоновую кислоту из линолевой [27].

4. ПНЖК КАК ЭНДОГЕННЫЕ ТЕРАПЕВТИЧЕСКИЕ АГЕНТЫ

4.1 Развитие понятия «незаменимые жирные кислоты»

Интерес к эффектам полиненасыщенных кислот как терапевтическому потенциалу основан на

результатах более чем 70-летних исследований и исключительно интересных данных, полученных за последние 20 лет. В какой-то степени сама идея использования каких-либо веществ, обычно потребляемых с пищей, в качестве терапевтических средств, отражает новые тенденции в фармакологии, заключающиеся в постепенном переключении от поисков химических соединений, которые являются точечными ингибиторами каких-либо конкретных биохимических процессов, к поискам «физиологических» регуляторов и модуляторов сложных биохимических систем.

Незаменимыми называют питательные вещества, которые необходимы для нормального развития и функционирования организма в течение всего жизненного цикла. Первоначально в это понятие включали только те вещества, синтез которых организмом невозможен и они должны быть получены с пищей. В настоящее время стало понятно, что ко-

личество необходимых организму незаменимых питательных веществ зависит от вида животных, пола, возраста, имеющих физиологических и патологических изменений (беременность, кормление грудным молоком, детство, старость, инфекционные болезни и т. д.).

Какие именно ПНЖК следует относить к незаменимым, до сих пор – предмет дискуссии (рис. 5) [24]. Это связано с тем, что к настоящему времени накопилось много данных для того, чтобы рассматривать биохимические процессы в организме как единую взаимосвязанную систему. В свете этого следует отметить опасную тенденцию упрощать «полезность» и «вредность» тех или иных веществ, которая характерна для «медицинских» текстов, обращенных к потребителю. Настораживает вольное использование ПНЖК как биологически активных добавок (БАД), что в действительности приводит к неконтролируемому употреблению населением физиологически активных веществ.

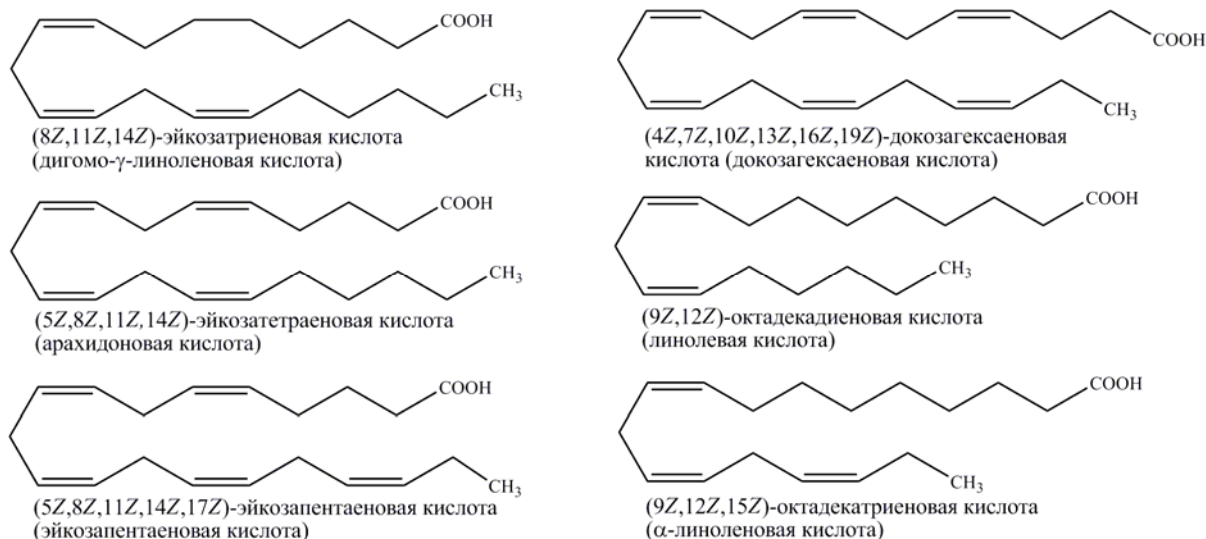


Рис. 5. Незаменимые жирные кислоты [24].

Первые сведения о том, что жиры пищи могут быть особенно важны для здоровья и роста животных, были получены Ароном в 1918 г. В 1929 г. было показано, что полное исключение жиров из рациона приводит к заболеваниям, и была выдвинута гипотеза о невозможности синтезировать необходимые количества определенных жирных кислот теплокровными животными [3]. Позже было показано, что введение в обезжиренную диету линолевой кислоты 18:2 (n-6) устраняет симптомы дефицита. Линолевая и α-линоленовая кислоты долгое время носили объединенное название «витамина F» [3]. Эти кислоты не могут быть синтезированы организмом человека *de novo*. Их дефицит приводит к изменениям кожных покровов, уменьшению скорости роста, карликовым размерам взрослых

животных и т.д. До начала 1950-х гг. исследования проводили по следующим направлениям: 1) изучение комбинаций кислот в диетах; 2) проведение «биопроб», т.е. моделирования на животных, по результатам которого можно отслеживать влияние питания на физиологические параметры; 3) развитие и совершенствование методов определения жирных кислот на основе газовой хроматографии [3].

Было предложено анализировать следующие биологические характеристики: изменение кожных покровов, скорость роста, размеры взрослых животных, стерильность животных, смертность эмбрионов и т.д. Интересным является тот факт, что хотя такие химически и биохимически различные вещества, как линолевая и α-линоленовая кислоты, известные еще в 1920-е гг., только спустя

30 лет стали обращать на себя внимание диетологов, а еще через 30 лет начались многочисленные исследования действия кислот $n-3$ и $n-6$, потребляемых с пищей, на организм животных и человека.

С начала 1950-х гг. газовая хроматография стала доступным методом исследования. Произошла также некоторая стандартизация методов экстракции и измерения содержания жирных кислот в тканях. Было введено так называемое отношение «триен»:«тетраен», которое являлось отношением концентрации медовой 20:3 ($n-9$) и арахидоновой 20:4 ($n-6$) кислот. Это соотношение связано с содержанием линолевой кислоты в пище. Исследования роли жирных кислот перешли от «биопроб» к количественным характеристикам. Основное внимание уделялось кислотам $n-6$. Такая ситуация сохранялась до начала 1980-х гг. [28].

В середине 1970-х - начале 1980-х гг. эпидемиологические исследования показали, что для Японии и Гренландии характерна пониженная смертность населения от сердечно-сосудистых заболеваний, и это коррелирует со значительным содержанием рыбы в пищевом рационе жителей данных регионов. Рыба обогащена жирными кислотами $n-3$. Было определено содержание арахидоновой и эйкозатетраеновой кислот в фосфолипидах тромбоцитов жителей Европы и США (I группа), Японии (II группа) и эскимосов Гренландии (III группа). Оказалось, что отношение концентрации арахидоновой кислоты к концентрации эйкозатетраеновой кислоты составляет 50, 12, 1 для первой, второй и третьей группы, соответственно. Смертность от сердечно-сосудистых заболеваний по отношению к общей смертности составляет 45, 12, 1 для первой, второй и третьей группы, соответственно, т.е. существует прямая зависимость между соотношением концентраций кислот $n-6$ и $n-3$ и смертностью от сердечно-сосудистых заболеваний. Это стимулировало развитие исследований роли жирных кислот $n-3$ в регуляции различных функций организма [28-30].

Теперь известно, что кислоты $n-3$ необходимы для роста и развития организма и играют важную роль в предотвращении и лечении ишемической болезни сердца, гипертонии, диабета [28], ревматоидного артрита, других воспалительных и иммунных заболеваний, а также рака [30]. Исследования проводились на культурах тканей, животных и человеке. Произошел значительный прогресс в знаниях о физиологических и молекулярных механизмах действия различных жирных кислот в норме и при развитии патологий.

Такое бурное развитие научных знаний происходит на фоне обратных тенденций в питании населения. Действительно, по оценкам ученых, пища древнего человека содержала гораздо меньше насыщенных жирных кислот, чем пища нашего современника. Более того, древняя пища содержала почти равные количества кислот $n-6$ и $n-3$ (в соотношении около 1.5 : 1) и меньше жирных кислот с *транс*-конфигурацией системы двойных связей, чем современная пища. В ходе эволюции общее содержание жиров в пище составляло чуть более 20%. Ситуация начала меняться с середины XIX в. в сторону увеличения этого показателя, и в настоящее время содержание жиров достигает почти 40%. Содержание *транс*-кислот было около 1% и выросло до 10% с середины XX в., соотношение кислот $n-6$ и $n-3$ стало (20-30) : 1 (питание жителей развитых стран). Такое резкое изменение вызвано рекомендацией заменять ненасыщенными жирными кислотами насыщенные жиры, для снижения концентрации холестерина в крови. По стечению обстоятельств этими ненасыщенными кислотами оказались преимущественно кислоты $n-6$, так как они более распространены в маслах, используемых в питании европейцев (табл. 1). Потребление кислот $n-3$ снизилось, кроме того, из-за уменьшения потребления рыбы и увеличения потребления мяса животных, выращенных на искусственных кормах, которые обогащены зерном, содержащим кислоты $n-6$. Такое питание животных привело к производству мяса, обогащенного кислотами $n-6$, с пониженным содержанием кислот $n-3$. То же верно для промышленно выращиваемых рыб и производства яиц. Даже культивируемые овощи содержат меньше кислот $n-3$, чем их дикие предки [28, 30].

В табл. 2 приведено содержание кислот $n-3$ в разных видах рыб – основном источнике кислот этого класса.

Линолевая 18:2 ($n-6$) и α -линоленовая 18:3 ($n-3$) кислоты и их длинноцепочечные производные – важные компоненты клеточных мембран растений и животных. Когда человек потребляет рыбу или рыбий жир, эйкозапентаеновая и пентаеновая и докозагексаеновая кислоты из пищи заменяют арахидоновую кислоту в клеточных мембранах, особенно в тромбоцитах, эритроцитах, нейтрофилах, моноцитах и клетках печени [31–34]. Это приводит к следующему:

1) уменьшается синтез простагландина E_2 и тромбоксана A_2 – веществ, стимулирующих агрегацию тромбоцитов и сужение сосудов;

Таблица 1. Содержание линолевой 18:2 (n-6) и α -линоленовой 18:3 (n-3) кислот в растительных маслах и орехах [24].

Продукт	Содержание кислоты, мол. %		Соотношение кислот n-6 и n-3
	18:2 (n-6)	18:3 (n-3)	
Касторовое масло	4.0	Следы	>4.0
Кокосовое масло	1.4		
Кукурузное масло	52.0	1.0	52.0
Хлопковое масло	50.5	Следы	>50.0
Конопляное масло	55.0	25.0	2.2
Льняное масло	14.2	59.8	0.24
Горчичное масло	8.9	10.4	0.85
Оливковое масло	7.3	0.6	12.2
Пальмовое масло	10.6	0.2	53.0
Рапсовое масло	23.5	14.0	1.7
Кунжутное масло	45.0	0.6	75.0
Соевое масло	53.0	7.5	7.1
Подсолнечное масло	68.5	0.1	685
Масло энотеры	74.9	-	-
Масло из виноградных косточек	67.0	0.9	74.4
Масло из зародышей пшеницы	57.9	5.1	11.4
Каштан	24.9	2.7	9.2
Грецкий орех	57.4	13.1	4.4

Таблица 2. Содержание α -линоленовой 18:3 (n-3), эйкозапентаеновой 20:5 (n-3) и докозагексаеновой 22:6 (n-3) кислот в различных морепродуктах [30].

Название продукта	Содержание кислоты, мол. %			Соотношение кислот 20:5 (n-3)/22:6 (n-3)
	18:3 (n-3)	20:5 (n-3)	22:6 (n-3)	
Мойва	нет свед.	8.6	4.8	1.8
Треска	0.1	17.7	37.5	0.5
атлантическая ¹				
Пикша	0.3	14.3	24.3	0.6
Палтус	нет свед.	12.6	19.2	0.7
Сельдь океаническая	0.6	8.6	7.6	1.1
Скумбрия (макрель)	1.3	7.1	10.8	0.7
Кефаль	1.4	7.5	13.4	0.6
Чавыча	0.9	8.2	5.9	1.4
Кета	1.0	6.7	16.1	0.4
Розовый лосось	1.1	13.5	18.9	0.7
Сардина	1.3	9.6	8.5	1.1
Морской окунь	нет свед.	3.7	33.8	0.1
Камбала	2.0	11.9	7.0	1.7
Форель радужная	5.2	5.0	19.0	0.3
Тунец	следы	6.4	17.1	0.4
Краб	1.2	13.4	11.0	1.2
Мидия	нет свед.	14.0	27.7	0.5
Устрица	1.6	21.5	20.2	1.1

¹ Треска является основным источником промышленного получения рыбьего жира и к потребителю может поставляться в частично обезжиренном виде.

2) уменьшается образование лейкотриена В₄ (ЛТВ₄), вызывающего воспаление, хемотаксис лейкоцитов и их адгезию;

3) увеличивается синтез тромбоксана А₃, который является по сравнению с тромбоксаном А₂ слабым эффектором агрегации

тромбоцитов и сужения сосудов;

4) растет концентрация простаглицина группы 3, без увеличения содержания простаглицина группы 2 (оба соединения являются активными сосудорасширяющими препаратами и ингибиторами агрегации тромбоцитов);

5) увеличивается концентрация LTB_5 – слабого провоспалительного агента.

Увеличение содержания арахидоновой кислоты в пище обуславливает повышение концентрации ее метаболитов, что в свою очередь приводит к росту риска тромбообразования, формированию атеросклеротических бляшек, развитию аллергических и воспалительных заболеваний, ускорению клеточной пролиферации, замедлению кровотока [3]. На протяжении ряда лет проф. А. Т. Мевх совместно с кафедрой клинической фармакологии Московского стоматологического университета им. Н.А. Семашко проводили исследования по определению концентрации ПНЖК $n-3$ и $n-6$ в плазме крови здоровых людей и больных ишемической болезнью сердца до и после применения пищевой добавки, обогащенной кислотами $n-3$. Месячное применение лечебной пищевой добавки «Эйконол» (с повышенным содержанием жирных кислот $n-3$) оказывало положительное клиническое действие. Концентрация докозагексаеновой и эйкозапентаеновой кислот значительно (в 2-3 раза) понижалась у больных по сравнению с группой здоровых людей. «Эйконол» достоверно снижал у больных концентрацию арахидоновой кислоты (примерно в 2 раза) и практически не влиял на содержание других жирных кислот, изменяя лишь долю каждой из них по отношению к общей сумме всех предшественников и ингибиторов синтеза тромбосана и простагличина, приближая эти значения к определяемым у контрольной группы практически здоровых людей [31].

Рекомендации для потребления жирных кислот сделать непросто, так как оптимальные потребности зависят не только от вида патологии, но и от возраста и пола индивидуума. В целом на 3-6% общего потребления жиров рекомендуется около 1% линолевой и 1% α -линоленовой кислоты и около 0.4% эйкозапентаеновой и докозагексаеновой кислот. Следует отметить, что важно даже не общее количество потребляемых кислот $n-6$ и $n-3$, а их соотношение [24].

4.2 Роль ПНЖК в питании и поддержании баланса клеток кожи

Ведущую роль в поддержании водного баланса кожи отводят линолевой кислоте [29]. Действительно, основные симптомы дефицита линолевой кислоты в пище – появление чешуйчатости кожи и увеличение потери воды через кожу. Это свидетельствует об эпидермальной гиперпролиферации и изменении проницаемости кожи для воды. Введение линолевой кислоты в питание устраняет эти

дефекты, хотя механизм этого действия на клеточном уровне пока не установлен. Показано, что инкубация линолевой кислоты с 15-липоксигеназой, полученной из эпидермиса кожи, приводит к образованию преимущественно 13-HODE и 9-HODE (HODE – гидроксидекадекадиеновая кислота) в качестве минорных метаболитов [29]. Эпидермис кожи уникален в том смысле, что линолевая кислота преимущественно окисляется, а не превращается в дигомо- γ -линоленовую кислоту, как в других тканях. Введение в питание масел злаков приводит к увеличению содержания 13-HODE в коже, который преимущественно включен в положение $sn-2$ фосфатидилинозит-4,5-бисфосфата. При действии фосфолипазы C происходит образование специфического 1-ацил-2-13-HODE-глицерина, который ингибирует активность протеинкиназы C, что приводит к гиперпролиферации эпидермальных клеток.

Арахидоновая кислота – вторая по распространенности полиненасыщенная жирная кислота кожи. Она составляет 6–10% всех жирных кислот в фосфолипидах эпидермальных клеток [29]. После высвобождения из фосфолипидов арахидоновая кислота превращается в простагличины PGE_2 , $\text{PGF}_{2\alpha}$, PGD_2 и 15-гидроксиэйкозатетраеновую кислоту (15-HETE). В эпидермисе обнаружена также LTA_4 -гидролаза. Предполагают, что ее функция заключается в трансформации LTA_4 , синтезируемого нейтрофилами, в LTB_4 . Фермент 5-липоксигеназа в эпидермисе кожи практически отсутствует.

Дигомо- γ -линолевая кислота 20:3 ($n-6$) образуется как продукт элонгации γ -линолевой кислоты 18:3 ($n-6$) и может метаболизироваться как по циклооксигеназному, так и по 15-липоксигеназному пути. Показано, что эпидермальные клетки содержат активный фермент элонгации. Рацион питания, включающий растительные масла, в которых повышена концентрация дигомо- γ -линоленовой кислоты (масла из энотеры *Oenothera genevensis* и бурачника *Borago officinalis*), увеличивает содержание PGE_1 и 15-HETrE (15-гидроксиэйкозатриеновой кислоты) в эпидермисе. Так как $\Delta 5$ -десатуразная активность в коже незначительна, образование арахидоновой кислоты затруднено. Возможно, этим объясняется успешное применение масла энотеры при лечении воспалительных гиперпролиферативных заболеваний кожи [32].

Эйкозапентаеновая и докозагексаеновая кислоты в нормальном эпидермисе не присутствуют. Однако при питании, обогащен-

ном рыбой, их метаболиты обнаруживают в коже [33]. Этими метаболитами являются 15-гидрокси-эйкозапентаеновая и 17-гидроксидокозагексаеновая кислоты, которые образуются под действием 15-липоксигеназы. Возможно, противовоспалительным эффектом этих соединений и объясняется положительное действие рыбных диет при воспалительных заболеваниях кожи, включая псориаз [34]. В эпидемиологических исследованиях показано, что эскимосы, основной рацион которых составляют рыбы холодных вод (жир этих рыб обогащен эйкозапентаеновой кислотой), практически не болеют псориазом.

5. МЕТОДЫ ВЫДЕЛЕНИЯ И АНАЛИЗА ОКИСЛЕННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ПНЖК В БИООБЪЕКТАХ

5.1. Методы анализа оксилипинов из морской микроводоросли *Thalassiosira rotula*

Было установлено, что некоторые морские диатомовые водоросли, в частности *Thalassiosira rotula*, способны продуцировать путем ферментативного окисления (в основном связанного с липоксигеназной активностью) жирных кислот хлоропластов (гексадекатриеновой и эйкозапентаеновой) физиологически важные альдегиды – октадиенали и декатриенали, обладающие антипролиферативной активностью по отношению к опухолям [35–37]. Актуальной задачей была разработка методов обнаружения и анализа кето- и гидроксипроизводных жирных кислот (оксилипинов), которые являются биосинтетическими предшественниками данных биологически активных альдегидов [35].

Кето- и гидроксипроизводные жирных кислот были выделены д'Ипполито с соавт. в виде метиловых эфиров **1–8** (рис. 6) после метилирования экстракта диатомовой водоросли газообразным диазометаном [35]. Структуры двух основных производных **1** и **2** были определены как метиловый эфир (7*E*)-9-кетогексадец-7-еновой кислоты и метиловый эфир (7*E*)-9-гидроксигексадец-7-еновой кислоты с помощью ESI-MS-спектрометрии и ЯМР-спектроскопии [35]. *транс*-Конфигурация двойной связи была установлена на основе H7–H8-констант. Структурное подобие между двумя оксилипинами было доказано восстановлением соединения **1** с помощью DIBAL, с получением рацемического соединения **2** [36].

Химическое преобразование метилового эфира **2** с получением силильного производного и получение двух диастереомеров с

применением (*R*)- или (*S*)- α -(трифторметил)-бензилового спирта (PhTFE) позволило охарактеризовать производные при помощи ЯМР. Различия химических сдвигов ($\delta_R - \delta_S$) диастереомерных [α -(трифторметил)-бензилокси]-диметилсилилокси- (*R*- и *S*-PhTFE) производных **2a** и **2b** позволили установить *S*-конфигурацию вторичного спирта и идентифицировать соединение **2** как метиловый эфир (9*S*)-9-гидроксигексадец-7-еновой кислоты [35].

Для соединения **3** было характерно УФ-поглощение при $\lambda_{\max}$ 235 нм и образование псевдомолекулярного иона (ESI⁺-MS, m/z 303.5 для [C₁₇H₂₈O₃ + Na]⁺), что отвечает структуре гидроксипроизводного метилового эфира гексадекатриеновой кислоты (ННТРЕ). ¹H-ЯМР-спектр этого вещества после очистки подтвердил это предположение, показав типичные сигналы гидроксильной метиленовой группы (H-9, δ 4.05 м.д.), сопряженной с (*транс*-, *цис*)-диеновым звеном, и диастереотопные аллильные протоны. Другие ЯМР-сигналы также соответствовали структуре, отвечающей соединению **3** (9-ННТРЕ). Для подтверждения ферментативного происхождения данного соединения было решено определить его абсолютную конфигурацию. Восстановление 9*S*-спирта **2** на 5% палладии на угле давало *S*-энантиомер, а восстановление кетона **1** при помощи NaBH₄ приводило к рацемической смеси метилового эфира 9(*R/S*)-гидроксигексадекановой кислоты. Анализ этих продуктов при помощи хирально-фазовой APCI⁺-ВЭЖХ позволил получить индивидуальные пики двух энантиомеров [35]. Катализируемое же палладием восстановление соединения **3** приводило только к одному производному, которое было идентифицировано с помощью хирально-фазовой ВЭЖХ как *R*-изомер (вследствие обращения конфигурации) метилового эфира 9-гидроксигексадекановой кислоты. Таким образом, структура соединения **3** отвечает метилому эфиру (6*Z*,9*S*,10*E*,12*Z*)-9-гидроксигексадекатриеновой кислоты. Происхождение соединения **3** было подтверждено выращиванием гомогената *Thalassiosira* с *d*₆-НТРА. После экстракции и метилирования LC-анализ полученного масла показал наличие пика при 19.5 мин, что соответствовало гексадейтерированному аналогу метилового эфира 9*S*-ННТРЕ. Данный продукт не был получен инкубацией дейтерированного субстрата с кипяченым препаратом водоросли, что подтверждало энзиматическое происхождение соединения **3** [35].

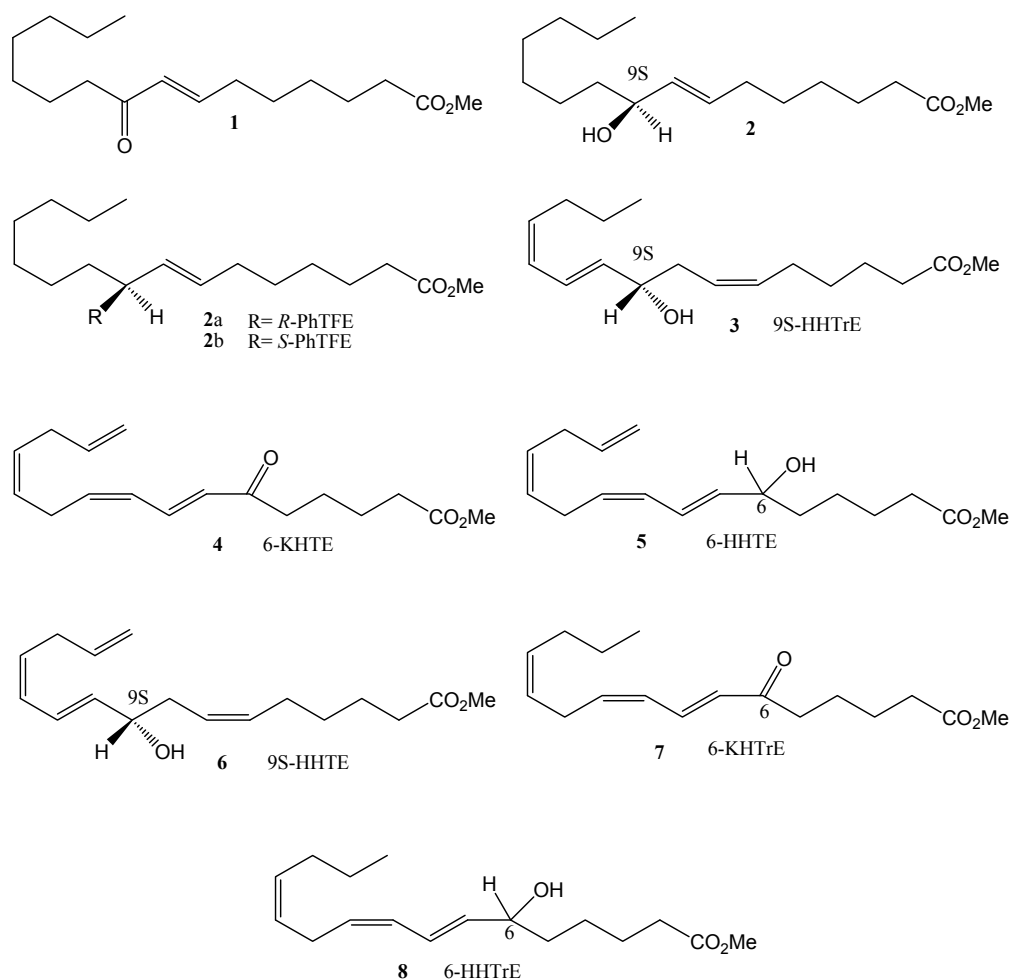


Рис. 6. Структура метиловых эфиров оксипинов, выделенных из диатомовой водоросли *Thalassiosira rotula* [35] (сокращения см. в тексте).

Соединение **4** давало ESI-MS псевдомолекулярный ион m/z 299 ($[M + Na]^+$), соответствующий формуле $C_{17}H_{24}O_3$. Максимум УФ-поглощения 282 нм говорил о наличии сопряжения, соответствующего $\alpha,\beta,\gamma,\delta$ -ненасыщенным кетонам. По 1H -ЯМР-данным было видно наличие одной кетогруппы при δ 198.2 м.д. (C6), разделенной двумя независимыми спин-системами. Одна из них содержит наиболее отделенные сигналы, включая диеновый остаток H-7/H-10, одну отдельную двойную связь H-12/H-13 (δ 5.27 и 5.38 м.д.) и терминальный метилен H-15/H₂-16 (δ 5.70, 4.97 и 5.02 м.д.). Второй фрагмент находится между двумя метиленовыми группами δ 2.04 (H₂-2) и 2.13 (H₂-5), следовательно, два отдельных сигнала принадлежат H₂-3 (δ 1.48) и H₂-4 (δ 1.53). Stereoхимия связей была определена как 7*E*,9*Z*,12*Z* на основании констант виниловых протонов (15.3, 11.5 и 7.5 Гц соответственно). Таким образом, структура соединения **4** соответствует метиловому эфиру (7*E*,9*Z*,12*Z*,15*Z*)-6-кетогексатетраеновой кислоты (6-KHTE) [35].

1H -ЯМР-данные для соединения **5** обна-

руживали сильное сходство с соединением **4**, что доказывает наличие (*цис*-, *транс*-)-диеновой системы, одного изомера по двойной связи и одного терминального олефина. Отличительные черты спектра соединения **5** обусловлены наличием аллильной гидроксильной группы (H-6, δ 3.88 м.д.). С учетом молекулярной формулы $C_{17}H_{26}O_3$ и гипсохромного сдвига УФ-поглощения (λ_{max} 236 нм), эти данные позволили идентифицировать структуру соединения **5** как метиловый эфир (7*E*,9*Z*,12*Z*,15*Z*)-6-гидрокси-гексатетраеновой кислоты (6-HHTE). Выделенное из *T. rotula* соединение **5** элюировали в виде одного энантиомера, используя хирально-фазовую ВЭЖХ, но недостаток упоминаний об этих соединениях и маленькое количество соединения не позволило определить его абсолютную конфигурацию [35].

В дополнение к соединениям **1–5**, лизис клеток *T. rotula* приводит к выделению комплекса групп минорных оксипинов. Хотя эти соединения встречаются в недостаточных для выделения количествах, комбинация LC-MS/MS и ЯМР-методик обеспечивает опре-

деление как минимум трех главных классов метаболитов, получающихся при окислении гексатриеновой (НТгА) и гексадекатетраеновой кислот (НТА). Химическое исследование сырого метилированного экстракта данной микроводоросли показало наличие метиловых эфиров (6Z,10E,12Z,15Z)-9-гидроксигексадекатетраеновой кислоты **6** (9-ННТЕ), (7E,9Z,12Z)-6-кетогексадекатриеновой кислоты **7** (6-КНТгЕ) и (7E,9Z,12Z)-6-гидроксигексадекатриеновой кислоты **8** (6-ННТгЕ) (рис. 6). Замечено, что синтез этих соединений ингибировался, когда диатомовые водоросли кипятили перед лизисом. НТгА-метаболизм был проанализирован и задокументирован как синтез в *T. rotula*. Ферментативный характер окисления был обнаружен получением дейтерированных соединений **3**, **7** и **8** после инкубации сырого гомогената и субклеточных фракций водоросли с *d*₆-НТгА [35].

Согласно гипотезе о том, что оксилипиновый профиль отражает LOX-запас (LOX – липоксигеназа), микросомальная фракция *T. rotula* была инкубирована с НТгА, и липоксигеназная активность была напрямую измерена специфическим спектрометрическим методом, описанным в литературе [37]. Одним из основных путей биосинтеза биологически активных жирнокислотных производных, как было установлено, является липоксигеназа-индуцированная конверсия С16-ПНЖК (16:3 или 16:4) в гидропероксиды и короткоцепные альдегиды [37]. Наличие в экстракте диатомовой водоросли других ферментных активностей делает выделение и характеристику липоксигеназы из *Thalassiosira* очень сложной.

В заключение можно сказать, что клетки *T. rotula* обладают окислительной активностью, способной превращать полиненасыщенные жирные кислоты в различные, ранее не описанные, оксилипины. Хотя некоторые минорные компоненты могут быть получены неферментативно *in vitro*, высокая стереоспецифичность соединений **2** и **3** (соединение **5** обычно встречается как отдельный энантиомер, но его полная стереохимия не была установлена) подразумевает, что в этих синтезах участвуют ферменты.

5.2. Методы выделения и анализа оксилипинов из высших растений

Были описаны методы идентификации новых производных ненасыщенных жирных кислот, выделенных из растения *Arabidopsis thaliana* с применением жидкостной экстракции под давлением при комнатной температуре [38]. В листьях растения механическим повреждением были индуцированы раны, т.к. известно, что раневые метаболиты (жасмо-

наты, траматин) обладают мощной биологической активностью на животных моделях [37]. Для исследования активности было необходимо выделение препаративных количеств данных соединений [38].

Чтобы получить информацию о слабо полярных и неполярных липидных компонентах сырого экстракта, были протестированы различные методики. Классическую экстракцию сравнили с жидкостной экстракцией под давлением (PLE) свежих или механически поврежденных образцов листьев в различных растворителях – дихлорэтано, метаноле и изопропанол. В качестве наилучшего экстрагента был выбран изопропанол. Предварительные ВЭЖХ-MS-эксперименты показали, что в данных условиях, кроме оксилипинов, экстрагировались и описанные ранее вторичные метаболиты *Arabidopsis thaliana* (флавоноиды, пигменты) [38].

Было показано, что для малых количеств образцов растительного материала и малой концентрации производных жирных кислот (как вторичных мессенджеров) предпочтительным методом экстракции является PLE, что было подтверждено воспроизводимостью результатов, полученных с использованием ВЭЖХ-УФ- и ВЭЖХ-MS-профилей выделяемых веществ [38].

Целевые соединения, индуцированные в ране листьев *Arabidopsis thaliana* (рис. 7), собирали и анализировали с помощью ВЭЖХ-ESI/MS-синхронизированного микрофракционирования [39].

Чтобы выделить все различия в интенсивности ионов между контрольными и механически поврежденными образцами, необходимо сравнение «лицом к лицу» ВЭЖХ-MS-данных, представленных двумя алгоритмами. Сравнение «лицом к лицу» MS-данных поврежденных и неповрежденных образцов было проведено с помощью программы ACD/Labs версии 6.0 [40]. Чтобы подтвердить точную структуру соединения **11**, фракция, соответствующая пику этого вещества на ВЭЖХ-хроматограмме, была выделена в микрограммовом количестве с помощью ВЭЖХ-MS-микрофракционирования для последующей ЯМР-характеристики в капиллярной ЯМР-пробе (CapNMR). Большое количество экстракта поврежденной листовой (150 мг) отделили на 10 мм фенильной полупрепаративной колонке с тем же градиентом, который использовался для ВЭЖХ-APCI/MS в 2 стадии. Разделение контролировали отрицательной ионной ESI/MS. Поскольку многие пики при элюировании сливаются с пиками

компонента, имеющего m/z 327, было необходимо вторичное ВЭЖХ-MS-разделение на спаренных аналитических фенильных колонках 4.6 мм [39].

Метод ВЭЖХ-APCI/MS был использован для определения двух основных веществ, индуцируемых растением при раневом повреждении. Два соединения (**10** и **11**) давали депротонированные ионы $[M-H]^-$ (m/z 322, время удерживания (RT) 30.7 мин и m/z 327, RT 29.4 мин), на ВЭЖХ-MS-хроматограмме эти соединения элюировались близко к жасмоновой кислоте (JA) **9** (m/z 209, RT 27.3 мин) (рис. 7). Эти ионы найдены во всех

механически поврежденных образцах, тогда как в контрольных образцах растений они не обнаружены [39].

Ион $[M-H]^-$ соединения **10** (m/z 322) характерен для молекулы, содержащей добавочное количество атомов азота. Его молекулярный ион (m/z 322.2014) был определен после аналитического микрофракционирования целевого вещества и прямого закола в TOF-MS. Депротонированная молекулярная формула согласуется со структурой ($C_{18}H_{28}NO_4$, точная масса: 322.2018), которая интерпретирована как конъюгат JA с изолейцином – JA-Ile (**10**) [39].

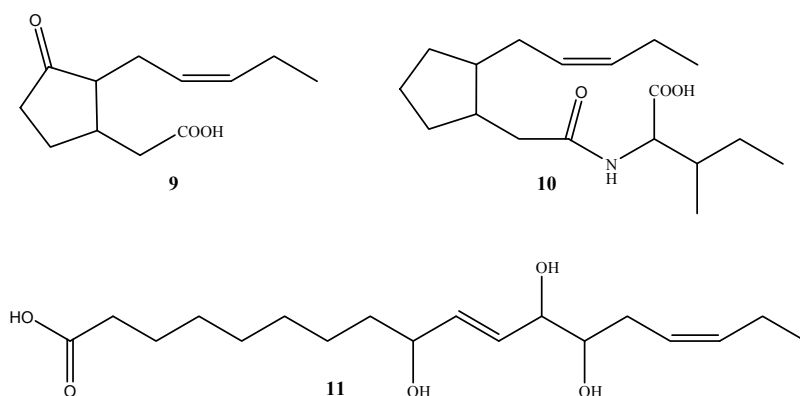


Рис. 7. Структура оксипинов, индуцируемых в ране высших растений [39].

Для подтверждения структуры этого соединения аналогичный конъюгат был получен из жасмоновой кислоты и изолейцина с использованием известного метода создания амидной связи [41]. Синтетическое соединение и соединение **10** элюировали вместе в условиях ВЭЖХ-APCI/MS, и результаты эксперимента подтвердили, что индуцируемый растением в ране оксипин **10** был действительно JA-Ile. Получение метилированных производных синтетического JA-Ile при помощи диазометана позволило детектировать его с помощью GC-EI/MS, который давал молекулярный ион m/z 337 ($323 + 14$).

Известно, что конъюгат Ile с жасмонатом встречается в природе в листьях ячменя и также накапливается в течение осмотического стресса или последующего взаимодействия с микроорганизмами [42]. Этот конъюгат жасмоната играет роль биорегулятора в цветах томата. Он ингибировал рост корней,

и этот эффект уменьшался в JA-нечувствительных мутантах, что подтвердило гипотезу об активации растительных гормонов при помощи их конъюгирования с аминокислотами. Это соединение не описано, как индуцируемое растением в ране в *Arabidopsis thaliana*, но было обнаружено в листьях риса после повреждения. JA-Ile – главная биологически активная форма JA и может действовать как раневый сигнал. Возможность обнаружения данного конъюгата новым методом (ВЭЖХ-MS) показала его преимущество по сравнению с быстрым методом определения оксипинового профиля с помощью GC-MS, т.к. первый позволяет определить свободные и связанные оксипины в растительных источниках [39].

Работа выполнена при поддержке гранта № 2.1.1/2889 целевой ведомственной программы «Развитие научного потенциала высшей школы».

ЛИТЕРАТУРА:

1. Calder, P. C. Polyunsaturated fatty acids and inflammatory processes: New twists in an old tale / P. C. Calder // Biochimie. – 2009. – Vol. 91, № 6. – P. 791–795.
2. Степанов, А. Е. Физиологически активные липиды / А. Е. Степанов, Ю. М. Краснопольский, В. И. Швец. – М. : Наука, 1991. – 136 с.

3. Сергеева, М. Г. Каскад арахидоновой кислоты / М. Г. Сергеева, А. Т. Варфоломеева // М. : Народное образование, 2006. – 256 с.
4. Farooqui, A. A. Glycerophospholipids in brain: their metabolism, incorporation into membranes, functions, and involvements in neurological disorders / A. A. Farooqui, L. A. Horrocks, T. Farooqui // *Chem. Phys. Lipids*. – 2000. – Vol. 106, № 1. – P. 1–29.
5. Daleke, D. L. Regulation of transbilayer plasma membrane phospholipids asymmetry / D. L. Daleke // *J. Lipid Res*. – 2003. – Vol. 44, № 2. – P. 233–242.
6. Chilton, F. H. Remodeling of arachidonate-containing phosphoglycerides within the human neutrophil / F. H. Chilton, R. C. Murphy // *J. Biol. Chem*. – 1986. – Vol. 261, № 17. – P. 7771–7777.
7. Triggiani, M. Differential roles for triglyceride and phospholipids pools of arachidonic acid in human lung macrophages / M. Triggiani, A. Oriente, G. Marone // *J. Immunol*. – 1994. – Vol. 152, № 3. – P. 1394–1403.
8. Balsinde, J. Increased incorporation of arachidonic acid into phospholipids in zymosan-stimulated mouse peritoneal macrophages / J. Balsinde, B. Fernandez, J.A. Solis-Herruso // *Eur. J. Biochem*. – 1994. – Vol. 221, № 3. – P. 1013–1018.
9. Fonteh, A. N. Rapid remodeling of arachidonate from phosphatidylcholine to phosphatidylethanolamine pools during mast cell activation / A. N. Fonteh, F. H. Chilton // *J. Immunol*. – 1992. – Vol. 148, № 6. – P. 1784–1791.
10. Wilson, D. B. Discovery of an arachidonoyl coenzyme A synthetase in human platelets / D. B. Wilson, S. M. Prescott, P. W. Majerus // *J. Biol. Chem*. – 1982. – Vol. 257, № 7. – P. 3510–3515.
11. Inhibition of calcium-independent phospholipase A₂ prevents arachidonic acid incorporation and phospholipid remodeling in P388D1 macrophages / J. Balsinde [et al.] // *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*. – 1995. – Vol. 92, № 18. – P. 8527–8531.
12. Effects of CoA-independent transacylase inhibitors on the production of lipid inflammatory mediators / J.D. Winkler [et al.] // *J. Pharmacol. Exp. Ther*. – 1995. – Vol. 274, № 3. – P. 1338–1347.
13. Influence of coenzyme A-independent transacylase and cyclooxygenase inhibitors on the proliferation of breast cancer cells / A. J. Trimboli [et al.] // *Cancer Res*. – 1999. – Vol. 59, № 24. – P. 6171–6177.
14. Perturbations in the control of cellular arachidonic acid levels block cell growth and induce apoptosis in HL-60 cells / M.E. Surette [et al.] // *Carcinogenesis*. – 1999. – Vol. 20, № 5. – P. 757–763.
15. Arthur, G. Acylation of 1-alkenyl-glycerophosphocholine and 1-acyl-glycerophosphocholine in guinea pig heart / G. Arthur, P.C. Choy // *Biochem. J*. – 1986. – Vol. 236, № 2. – P. 481–487.
16. Migration of human inflammatory cells into the lung results in the remodeling of arachidonic acid into a triglyceride pool / M. Triggiani [et al.] // *J. Exp. Med*. – 1995. – Vol. 182, № 5. – P. 1181–1190.
17. Robinson, M. Acylation of lysophospholipids by rabbit alveolar macrophages. Specificities of CoA-dependent and CoA-independent reactions / M. Robinson, Ml. Blank, F. Snyder // *J. Biol. Chem*. – 1985. – Vol. 260, № 13. – P. 7889–7895.
18. Poulos, A. Very long chain fatty acids in higher animals – a review / A. Poulos // *Lipids*. – 1995. – Vol. 30, № 1. – P. 1–14.
19. Eicosapentaenoic acid and prevention of thrombosis and atherosclerosis / J. Dyerberg [et al.] // *Lancet*. – 1978. – Vol. 2, № 8081. – P. 117–119.
20. Евстигнеева, Р. П. Лейкотриены – природные биологически активные метаболиты полиненасыщенных кислот / Р. П. Евстигнеева, Г. И. Мягкова // *Успехи химии*. – 1986. – Т. LV, Вып. 5. – С. 843–878.
21. Bernardi, G. New comprehensive biochemistry. Biochemistry of lipids, lipoproteins and membranes / G. Bernardi. // Amsterdam : Elsevier, 1996. – Vol. 31. – P. 141–152.
22. Brash, A. R. Arachidonic acid as a bioactive molecule / A. R. Brash // *J. Clin. Invest*. – 2001. – Vol. 107, № 11. – P. 1339–1345.
23. Innis, S. M. Essential fatty acids in growth and development / S. M. Innis // *Prog. Lipid Res*. – 1991. – Vol. 30, № 1. – P. 39–103.
24. Cunnane, S. C. Problems with essential fatty acids: time for a new paradigm? / S. C. Cunnane // *Prog. Lipid Res*. – 2003. – Vol. 42, № 6. – P. 544–568.
25. Reevaluation of the pathways for the biosynthesis of polyunsaturated fatty acids / H. Sprecher, [et al.] // *J. Lipid Res*. – 1995. – Vol. 36, № 12. – P. 2471–2477.

26. European patent application, EP 1 598 422 A2. Methods and compositions for synthesis of long chain polyunsaturated fatty acids in plants / Knutzon [et al.]. – 2005.
27. Skeletal muscle membrane lipid composition is related to adiposity and insulin action / D. A. Pan [et al.] // J. Clin. Invest. – 1995. – Vol. 96, № 6. – P. 2802–2808.
28. The hypotriglyceridemic effect of fish oil in adult-onset diabetes without adverse glucose control / W.E. Connor [et al.] // Ann. N.Y. Acad. Sci. – 1993. – Vol. 683. – P. 337–340.
29. Ziboh, V. A. Metabolism of polyunsaturated fatty acids by skin epidermal enzymes: generation of antiinflammatory and antiproliferative metabolites / V. A. Ziboh, C. C. Miller, Y. Cho // Am. J. Clin. Nutr. – 2000. – Vol. 71, № 1 Suppl. – P. 361S–366S.
30. Simopoulos, A. P. The traditional diet of Greece and cancer / A. P. Simopoulos // Eur. J. Cancer Prev. – 2004. – Vol. 13, № 3. – P. 219–230.
31. Изменение уровней полиненасыщенных жирных кислот-субстратов и ингибиторов синтеза тромбоксана и простациклина в плазме крови человека при сердечно-сосудистых заболеваниях / А. Т. Мевх [и др.] // Кардиология. – 1990. – Т. 3. – С. 54–57.
32. Wright, S. Oral evening-primrose-seed oil improves atopic eczema / S. Wright, J. L. Burton // Lancet. – 1982. – Vol. 2, № 8308. – P. 1120–1122.
33. Dietary supplementation with ethyl ester concentrates of fish oil (n-3) and borage oil (n-6) polyunsaturated fatty acids induces epidermal generation of local putative anti-inflammatory metabolites / C.C. Miller [et al.] // J. Invest. Dermatol. – 1991. – Vol. 96, № 1. – P. 98–103.
34. Effects of dietary supplementation of fish oil on neutrophil and epidermal fatty acids. Modulation of clinical course of psoriatic subjects / V.A. Ziboh [et al.] // Arch. Dermatol. – 1986. – Vol. 122, № 11. – P. 1277–1282.
35. New C16 fatty-acid-based oxylipin pathway in the marine diatom *Thalassiosira rotula* / G. D'Ippolito [et al.] // Org. Biomol. Chem. – 2005. – Vol. 3. – P. 4065–4070.
36. New silyl ether reagents for the absolute stereochemical determination of secondary alcohols / R.T. Williamson [et al.] // Org. Lett. – 2003. – № 5. – P. 1745–1748.
37. Andreou, A. Biosynthesis of oxylipins in non-mammals / A. Andreou, F. Brodhun, I. Feussner // Prog. Lipid Res. – 2009. – DOI: 10.1016.
38. Moreau, R. A. Pressurized liquid extraction of polar and nonpolar lipids in corn and oats with hexane, methylene chloride, isopropanol, and ethanol / R. A. Moreau, M. J. Powell, V. Singh // J. Am. Oil Chem. – 2003. – Vol. 80. – P. 1063–1067.
39. Thiocone, A. Screening for wound-induced oxylipins in *Arabidopsis thaliana* by differential HPLC-APCI/MS profiling of crude leaf extracts and subsequent characterization by capillary-scale NMR / A. Thiocone, E.E. Farmer, J.-L. Wolfender // Phytochem. Anal. – 2008. – Vol. 19, № 3. – P. 198–205.
40. Windig, W. A noise and background reduction method for component detection in liquid chromatography/mass spectrometry / W. Windig, J. M. Phalp A. W. Paine // Anal. Chem. – 1996. – № 8. – P.3602–3606.
41. Liquid chromatography of jasmonic acid amine conjugates / R. Kramell [et al.] // Chromatographia. – 1999. – № 49. – P. 42–46.
42. Induction of jasmonate biosynthesis in arbuscular mycorrhizal barley roots / B. Hauze [et al.] // Plant Physiol. – 2002. – Vol. 130. – P. 1213–1220.

ИЗУЧЕНИЕ СОРБЦИИ КОМПЛЕКСА ФАКТОРОВ СВЕРТЫВАНИЯ КРОВИ VIII И ФОН ВИЛЛЕБРАНДА НА ИОНООБМЕННЫХ СОРБЕНТАХ

М.А. Ажигирова, заведующий отделом экспериментальных технологий,

Т.Л. Дереза, старший научный сотрудник, О.Г. Кутюрова, аспирант,

Т.А. Ципилева, аспирант

Учреждение Российской академии медицинских наук

Гематологический научный центр РАМН

plasma@blood.ru

Проведено сравнительное изучение сорбционных свойств ионообменных сорбентов, а именно, DEAE-Toyopearl 650M, Toyopearl Super-Q 650M, Fractogel EMD TMAE (M), DEAE-Sepharose FF, Fractogel EMD TMAE Hicap (M), по отношению к факторам свертывания крови VIII (FVIII) и фон Виллебранда (vWF) и установлено, что наибольшей емкостью обладают сорбенты, функциональные группы которых размещаются на концах привитых к матрице полимерных «щупалец». Сорбция проводилась batch-методом при комнатной температуре и перемешивании и контролировалась по остаточному содержанию белков в растворе, измеренному в единицах специфической активности. Установлены значения емкостей сорбентов по отношению к факторам свертывания FVIII и vWF, составившие для Fractogel EMD TMAE (M) 188 и 2309 ME/г, соответственно, а для Fractogel EMD TMAE Hicap (M) – 130 и 1935 ME/г. Полученные результаты могут быть использованы для разработки метода хроматографической очистки комплекса белков FVIII/vWF.

Ключевые слова: факторы свертывания крови, хроматографические сорбенты, криопреципитат

Свежезамороженная плазма донорской крови (СЗП) является уникальным природным источником белков, пригодных для приготовления лекарственных препаратов, имеющих более 20 коммерческих наименований.

К числу наиболее востребованных в клинической практике препаратов плазмы относятся факторы свертывания крови VIII (FVIII), IX и фактор фон Виллебранда (vWF). Их клиническое применение направлено на профилактику и оказание медицинской помощи пациентам с врожденными нарушениями свертывающей системы. Особое значение имеют препараты, содержащие концентраты фактора VIII, так как они являются жизненно важными для пациентов, страдающих гемофилией А.

Результаты изучения составов антигемофильных препаратов в эксперименте *in vitro* [1, 2] и клинические данные [3, 4] свидетельствуют о защитной роли vWF по отношению к FVIII в тех препаратах, в которых выше содержание vWF, а также о снижении риска развития осложнений после их применения, в частности, возникновения ингибиторных форм гемофилии А.

На основе этих данных можно сделать заключение о предпочтительности выделения комплекса FVIII/vWF для получения более эффективного и безопасного антигемофильного препарата.

Технологический процесс выделения комплекса антигемофильных белков включает два основных этапа – осаждение криопреципитата (КП) и хроматографическую очистку.

Процесс получения КП состоит в размораживании СЗП при температуре $0 \div +3^{\circ}\text{C}$, в результате чего образуются две фракции: осадок, КП, и жидкая часть, криосупернатант. В состав КП, помимо факторов свертывания FVIII и vWF, входят фибриноген, фибронектин, незначительное количество альбумина и других белков [5].

Модификации способа криофракционирования, в том числе путем использования добавок различных карбоновых кислот и их солей, в частности, цитрата натрия, в пластиковые контейнеры [6], используемые для заготовки СЗП, а также непосредственно в процессе криофракционирования [7] позволили увеличить содержание комплекса белков FVIII/vWF в КП более чем в 2 раза.

Целью данной работы явилось сравнительное изучение сорбционных свойств полимерных анионообменных носителей, пригодных для завершающей стадии выделения комплекса FVIII/vWF.

Обсуждение результатов

Для выделения факторов FVIII и vWF в качестве сырья использовали осадок КП, полученный из СЗП в присутствии низкомолекулярных агентов. Использование низкомолеку-

лярных добавок на стадии криофракционирования позволило практически полностью осадить vWF, выход которого составил $100.0 \pm 3.6\%$, а также FVIII с выходом $70.7 \pm 10.8\%$. Наряду с указанными белками осадок КП содержал $55.5 \pm 12.6\%$ фибриногена (Fib) и не более 2% альбумина и иммуноглобулина от их исходного содержания в СЗП. Очевидно, что при проведении сорбции комплекса FVIII/vWF фибриноген, представляющий собой балластный белок, может препятствовать сорбции в силу близости своих физико-химических характеристик выделяемым белкам, конкурируя при взаимодействии с поверхностью сорбента.

В связи с этим проводилось предварительное удаление Fиб из растворов КП методом гель-фильтрации на Sepharose 4 FF.

Объем наносимого образца раствора КП составлял 20-25% от объема сорбента. Отбор высокомолекулярной фракции (ВМФ), содержащей комплекс FVIII/vWF, заканчивали с возрастанием показания проводимости элюата. Типичный профиль элюции при проведении гель-фильтрации представлен на рис. 1. Отбираемый объем ВМФ колебался в интервале 350-360 мл и содержал FVIII и vWF в количестве 2.60 ± 0.25 МЕ/мл ($n=5$) и 10.00 ± 3.96 МЕ/мл ($n=3$), соответственно.

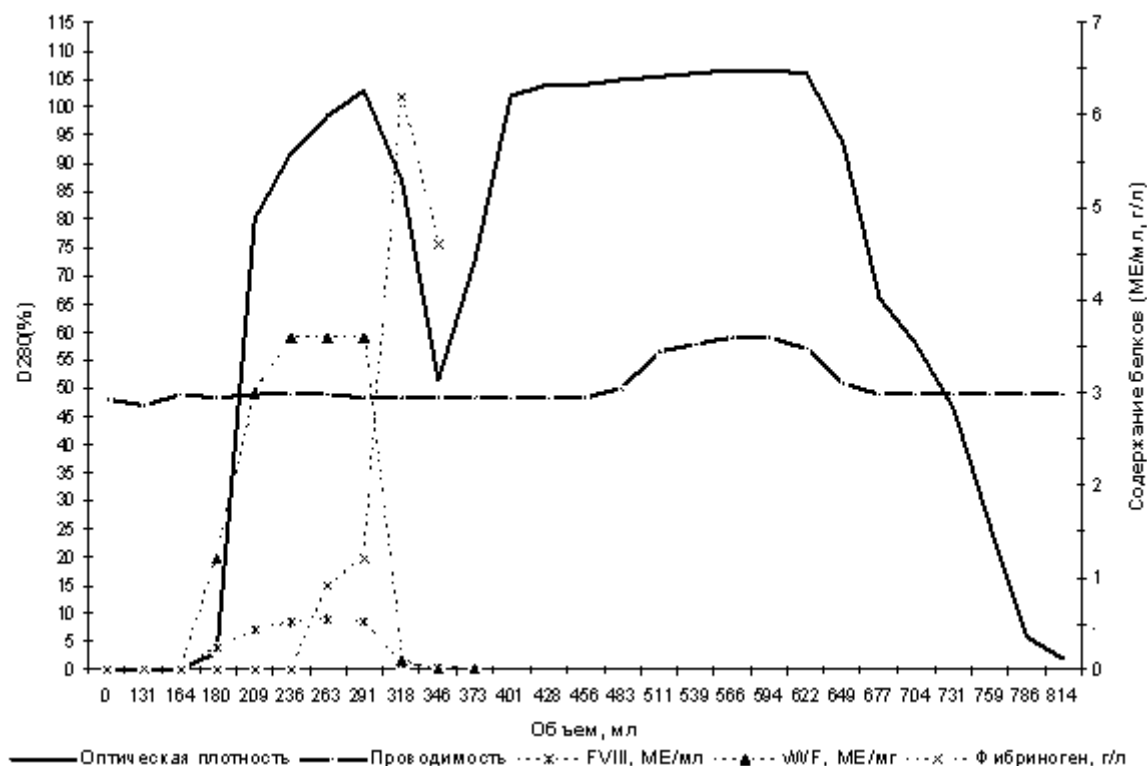


Рис. 1. Профиль элюции при проведении гель-фильтрации растворов КП на Sepharose 4 FF.

Результаты сравнительного изучения белкового состава исходных КП и ВМФ, полученных из них, представлены в табл. 1.

Как следует из данных табл. 1, проведение гель-фильтрации раствора КП позволяет более чем в 2 раза увеличить его удельную активность по FVIII. Эффективность удаления Fиб в процессе гель-фильтрации оценивали по соотношению ME_{FVIII}/ME_{Fib} , величины которого составили для растворов КП и ВМФ 0.35 ± 0.13

($n=5$) и 0.65 ± 0.22 ($n=5$), соответственно. Таким образом, проведение гель-фильтрации позволило снизить в 1.8 раз нагрузку Fиб в расчете на 1 МЕ FVIII. При этом выходы FVIII и vWF на стадии гель-фильтрации составили $83.6 \pm 5.9\%$ ($n=4$) и $99.7 \pm 0.5\%$ ($n=2$), соответственно. Незначительные потери факторов свертывания позволяют использовать эту стадию в качестве подготовительной для проведения сорбции комплекса FVIII/vWF на ионообменниках.

Таблица 1. Белковый состав КП и ВМФ.

№ п/п	Удельное содержание белков (МЕ/мг общего белка)	КП ($n=10$)	ВМФ ($n=4$)
1	FVIII	0.4 ± 0.2	1.0 ± 0.5
2	vWF	0.9 ± 0.1	0.7 ± 0.2

В сравнительное изучение сорбционных свойств по отношению к комплексу FVIII/vWF

были включены следующие анионообменники: DEAE-Toyopearl 650M, Toyopearl Super-Q 650M, Fractogel EMD TMAE (M), DEAE-Sepharose FF, Fractogel EMD TMAE Hicap (M).

Сорбционные свойства хроматографических носителей по отношению к комплексу FVIII/vWF оценивали по количеству сорби-

рованных белков в расчете на 1 г сорбента, устанавливаемому по разности их содержания (в МЕ) в растворах до и после проведения сорбции batch-методом.

Результаты сравнительного исследования сорбционных характеристик указанных ионообменников представлены в табл. 2.

Таблица 2. Сорбционные характеристики сорбентов по отношению к комплексу белков FVIII/vWF.

№	Сорбент	FVIII (МЕ/г сорбента)			vWF (МЕ/г сорбента)		
		Кол-во нанесен- ного	Кол-во несорби- рованного	Кол-во сорбиро- ванного	Кол-во нанесен- ного	Кол-во несорби- рованного	Кол-во сорбиро- ванного
1	DEAE-Toyopearl 650M	70.3	24.7	45.6	180.0	131.0	49.0
2	Toyopearl Super-Q 650M	71.0	26.6	44.4	180.0	116.0	64.0
3	Fractogel EMD TMAE (M)	70.3	1.0	69.3	187.2	28.0	159.2
4	DEAE-Sepharose FF	73.2	52.8	20.4	180.0	158.5	21.5
5	Fractogel EMD TMAE Hicap (M)	70.3	0.8	69.5	187.2	9.6	177.6

Как следует из данных, представленных в табл. 2, лучшими сорбционными характеристиками по отношению к FVIII и vWF из изученных сорбентов в избранных условиях обладают Fractogel EMD TMAE (M) и Fractogel EMD TMAE Hicap (M). Полученные результаты объяснимы с точки зрения структурных особенностей исследованных сорбентов. Выбранные в качестве предпочтительных сорбенты относятся к группе хроматографических смол, имеющих на поверхности привитые полимерные «щупальца» и отличающихся тем, что ионообменные группы находятся на концах этих полимерных цепей. Стерическая доступность функциональных групп обеспечивает более высокую связывающую способность таких сорбентов [8], что особенно значимо в случае необходимости сорбции белков с высокой молекулярной массой от 285 кДа (FVIII) [9], до мультимеров с массой, превышающей 20 000 кДа (как в случае vWF) [10]. Аналогичные выводы о влиянии структуры хроматографических носителей на сорбцию столь значительных по молекулярной массе белков, как FVIII и vWF, были сделаны итальянскими исследователями [11] при проведении хроматографии колоночным способом.

Для выбранных сорбентов были установлены значения емкостей по факторам свертывания при проведении сорбции в условиях batch-метода.

С этой целью проводилась сорбция batch-методом, при которой образцы сорбентов перемешивались с растворами ВМФ, содержащими возрастающее количество МЕ FVIII и vWF. По разности между исходным и остаточным содержанием этих белков после про-

ведения сорбции и удаления сорбентов центрифугированием рассчитывали сорбированные количества белков в МЕ на 1 г сорбента. Было проведено 5 экспериментов с 4 различными сериями ВМФ. На рис. 2 представлены кривые насыщения FVIII и диаграммы емкостей по vWF, установленные при использовании Fractogel EMD TMAE (M) (рис. 2а) и Fractogel EMD TMAE Hicap (M) (рис. 2б).

Как следует из рис. 2, кривые насыщения FVIII достигали максимума при значениях емкости 188 МЕ/г в случае Fractogel EMD TMAE (M) и 130 МЕ/г для Fractogel EMD TMAE Hicap (M). Указанные величины свидетельствуют о большей, практически на 50%, емкости Fractogel EMD TMAE по сравнению с сорбентом Fractogel EMD TMAE Hicap (M).

В изученном интервале величин нагрузок белков на сорбенты максимальные значения емкостей для vWF, в отличие от FVIII, не были достигнуты. Как видно на рис. 2а, плато на кривой сорбции FVIII при исследовании Fractogel EMD TMAE сопровождается возрастающими значениями сорбции vWF, составляя при этом 1827 и 2309 МЕ/г.

Аналогичное наблюдение было сделано при использовании Fractogel EMD TMAE Hicap (M) (рис. 2б), но с получением меньших значений измеряемых величин, составивших 1935 МЕ/г для vWF при 130 МЕ/г для FVIII.

Проведение дальнейших экспериментов с целью насыщения сорбентов белком vWF мы считали нецелесообразным, как приводящее к неизбежным потерям FVIII.

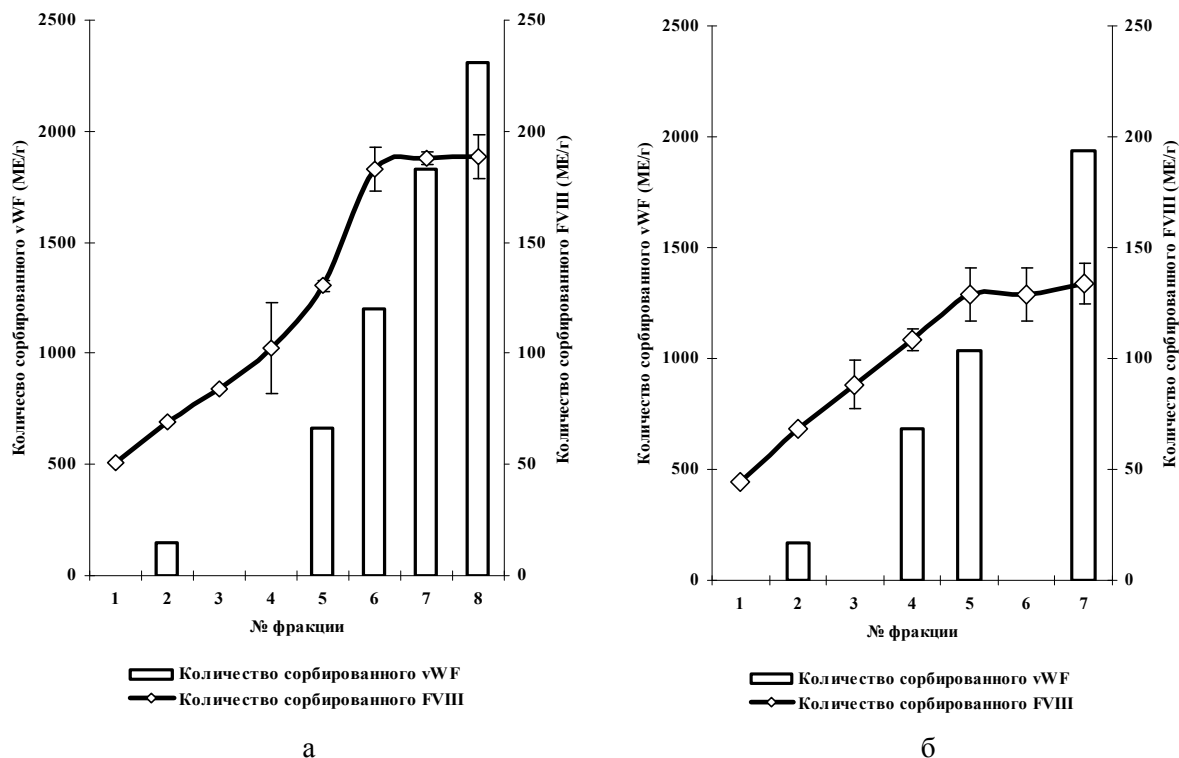


Рис. 2. Кривые насыщения по FVIII и гистограммы емкостей по vWF на сорбентах Fractogel EMD TMAE (M) (а) и Fractogel EMD TMAE Hicap (M) (б).

Полученные данные позволяют предположить, что сорбция происходит за счет взаимодействия функциональных групп сорбентов с поверхностью молекулы FVIII, которая, вероятно, удерживает vWF в виде комплекса белков. На основе сравнения числовых величин емкостей по факторам свертывания на прямых отрезках кривых насыщения можно прогнозировать сорбцию комплексов исследуемых белков в соотношениях ME_{FVIII}/ME_{vWF} как 1:9.7-12.3 для Fractogel EMD TMAE (M) и 1:14.5 в случае Fractogel EMD TMAE Hicap (M).

Полученные в ходе экспериментальной работы данные о предпочтительности использования таких анионообменников, как Fractogel EMD TMAE (M) и Fractogel EMD TMAE Hicap (M) для выделения комплекса FVIII/vWF и установленные значения емкостей могут быть применены для дальнейших работ по созданию технологии получения антигемофильного лекарственного препарата плазмы на основе белкового комплекса факторов свертывания крови.

Экспериментальная часть

Исходным сырьем при проведении работы являлась СЗП, полученная в соответствии с «Инструкцией по заготовке и консервированию донорской крови» от 29.05.95 г. и дополнениями к ней от 02.08.99 г. В работе использовались следующие реактивы: хлорид натрия, хлорид кальция 2-х водный, глицин (Merck, Германия), тринатрий цитрат трех-

замещенный 2-х водный, Трис-HCl (Fluka, Швейцария). Для проведения коагулометрических измерений применяли реактивы фирмы Behring (Германия): контрольная плазма N (кат. № ORKE 41), контрольная плазма P (кат. № OUPZ 17), Pathromtin*SL (кат. № OQGS29), дефицитная плазма по фактору VIII (кат. № OTXW17), стандартная человеческая плазма (кат. № ORKL21), von Willebrand reagent (кат. № OUBD23), а также следующие хроматографические носители: DEAE-Toyopearl 650M, Toyopearl Super-Q 650M (Tosoh, Япония), Fractogel EMD TMAE (M), Fractogel EMD TMAE Hicap (Merck), DEAE-Sepharose FF, Sepharose 4 FF (GE Healthcare).

Проведение криофракционирования СЗП

В качестве низкомолекулярных добавок использовали хлорид кальция и тринатрий-цитрат. Получение КП проводили в условиях, описанных нами ранее [7].

Гель-фильтрация растворов КП

Гель-фильтрацию раствора КП проводили на сорбенте Sepharose 4 FF (GE Healthcare) в 0.02 М Трис-HCl буфере, pH 7.0, содержащем 0.02 М цитрат натрия, 2.5 мМ хлорид кальция и 0.045 М хлорид натрия. Линейная скорость элюции составляла 17 см/ч. Концентрация общего белка в образцах, наносимых на колонку, не превышала значений $0.3 \pm 0.06\%$.

Проведение сорбции batch-методом

Сорбцию комплекса FVIII/vWF из высокомолекулярной фракции раствора КП, полученной гель-фильтрацией, проводили batch-методом

перемешиванием раствора с сорбентами в различных весовых соотношениях при комнатной температуре в течение 1 ч. По завершении сорбции сорбент удаляли центрифугированием при $+3^{\circ}\text{C}$ в течение 10 мин при 1000 об./мин. Количественные определения активности FVIII и vWF проводили до и после проведения сорбции. По разнице активностей оценивали емкость анионо-обменников по FVIII и vWF.

Измерение специфической активности FVIII

Специфическую активность FVIII в международных единицах активности определяли на коагулометре KC-4A фирмы Amelung (США) одностадийным коагулометрическим методом [12] с использованием графопостроения. За величину международной единицы активности FVIII (МЕ FVIII) принимали активность, соответствующую активности 1 мл нормальной плазмы донорской крови.

Измерение специфической активности vWF

Ристоцетин-кофакторную активность vWF (в МЕ) определяли методом агглютинации на стекле фиксированных отмытых тромбоцитов в присутствии ристоцетина [13].

Определение концентрации общего белка

Концентрацию белка в исследуемых образцах измеряли методом Бредфорда [14] с использованием спектрофотометра Ultrospec-450 (LKB, Швеция). В качестве реагента использовали раствор красителя Кумасси бриллиантового синего G-250 фирмы Sigma-Aldrich, США. Концентрацию белка определяли по калибровочному графику, построенному с помощью стандартного образца раствора человеческого альбумина ОСО 42-28-340-07П.

Представление результатов экспериментов

Статистическую обработку результатов проводили с помощью метода наименьших квадратов с использованием компьютерной программы «Анализ данных» по разделу «Описательная статистика» [15].

ЛИТЕРАТУРА:

1. A novel mechanism of factor VIII protection by von Willebrand factor from activated protein C-catalyzed inactivation/ K. Nogami [et al.] // Blood. – 2002. – Vol. 99, № 11. – P. 3993–3998.
2. Factor VIII inhibitors: role of von Willebrand factor on the uptake of factor VIII by dendritic cells / S.V Kaveri [et al.] // Haemophilia. – 2007. – Vol. 13. – P. 61–64.
3. Goudemand, J. Inhibitor development in haemophilia A: the role of von Willebrand factor/factor VIII concentrates / J. Goudemand // Haemophilia. – 2007. – Vol. 13. – P. 47–51.
4. Gringeri, A. vWF/FVII concentrates in high-risk immunotolerance: the RESIST study / A. Gringeri // Haemophilia. – 2007. – Vol. 13. – P. 73–77.
5. Fibronectin in frozen products of human plasma / S. Mitrovic [et al.] // Abstr. of VI Regional European congress of the ISBT. – 1999. – P. 67.
6. Pat. 6,541,518 US, МПК А 61 К 031/19. Enhanced production of safe plasma preparations / E. Shanbrom. – № 778681 ; заявлено 02.07.01 ; опубл. 01.04.03.
7. Ажигирова, М. А. Влияние условий получения криопреципитата на его состав / М. А. Ажигирова, Т. Л. Дереза, О. Г. Кутюрова, Т. А. Ципилева // Гематол. и трансфузиол. – 2008. – Т. 53, № 1. – С. 12–14.
8. Janson, J. C. Protein purification / J. C Janson, L. Ryden. – N.Y. : Wiley-Liss, 1998. – 166 p.
9. Бутинас, С. Свертывание крови / С. Бутинас, К.Г. Манн // Биохимия. – 2002. – Т. 67, № 1. – С. 5–15.
10. Furlan, M. Von Willebrand factor: molecular size and functional activity / M. Furlan // Ann. Hematol. – 1996. – Vol. 72. – P. 341–348.
11. Progress in large-scale purification of factor VIII/von Willebrand factor concentrates using ion-exchange chromatography/ F. Mori, I. Nardini, P. Rossi, C. Farina // Vox Sang. – 2008. – Vol. 95. – P. 298–307.
12. European Pharmacopeia, 4th ed. – 2002. – P. 166–168.
13. Sarji, K. E. Nature of von Willebrand factor: a new assay and a specific inhibitor / K. E. Sarji // Proc. Natl. Acad. Sci. USA. – 1974. – Vol. 71. – P. 2937–2941.
14. Государственная фармакопея РФ / изд. XII, ч. 1. – М.: Научный центр экспертизы средств медицинского применения, 2008. – С. 109–110.
15. Банержи, А. Медицинская статистика понятным языком: вводный курс / Пер. с англ. под ред. В. П. Леонова. – М.: Практическая медицина, 2007. – 287с.

СОЗДАНИЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ СОРБЕНТОВ ДЛЯ ТВЕРДОФАЗНОГО СИНТЕЗА ЗОНДОВ ДЛЯ ПЦР В РЕАЛЬНОМ МАСШТАБЕ ВРЕМЕНИ

В.П. Гудов*, соискатель, В.Г. Лунин**, заведующий лабораторией,

В.И. Швеиц*, заведующий кафедрой

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

** НИИ эпидемиологии и микробиологии им. почетного академика Н.Ф. Гамалеи

РАМН

e-mail: goodofferman@gmail.com

Осуществлен синтез библиотеки сорбентов с различными якорными группами на основе флуоресцентных красителей ксантенового ряда. Полученные модифицированные сорбенты могут быть использованы для синтеза зондов для полимеразной цепной реакции в реальном масштабе времени.

Ключевые слова: полимеразная цепная реакция в реальном масштабе времени (ПЦР-РВ), флуоресцентные красители, зонды для ПЦР-РВ.

Введение

Сорбенты с привитой фазой широко используются для твердофазного синтеза олигонуклеотидов и зондов для полимеразной цепной реакции в реальном масштабе времени (ПЦР-РВ) [1, 2]. Метод ПЦР-РВ стал в настоящее время признанным стандартом при исследовании ДНК и РНК. Он позволяет определять кинетические параметры реакции и на основе полученной информации судить о наличии и исходном количестве ДНК-мишени в образце. Кроме того, метод ПЦР-РВ дает возможность определять известные мутации в последовательности ДНК и их процентное содержание [3, 4]. Важными достоинствами метода являются отсутствие необходимости в постреакционных манипуляциях с образцами и, как следствие, снижение риска контаминации, сокращение времени анализа и упрощение организации ПЦР-лаборатории.

Зонд для ПЦР-РВ является важным компонентом реакционной смеси. Он представляет собой олигонуклеотид, к которому присоединены молекула флуорофора и молекула гасителя флуоресценции. Последовательность зонда подбирается таким образом, чтобы он отжигался на матрицу между прямым и обратным праймерами. Для создания зондов, необходимых для решения широкого круга задач современной биотехнологии, необходимо создание библиотеки сорбентов с различными иммобилизованными якорными группами на основе флуоресцентных красителей. В этой работе была создана такая библиотека с использованием сукцинимидных эфиров флуоресцентных

красителей ксантенового ряда.

Результаты и обсуждение

Целью настоящей работы явилось решение задач, связанных с созданием отечественной методической и материальной базы, необходимой для синтеза флуоресцентных зондов для ПЦР в реальном масштабе времени. Особое внимание в данной работе было уделено поиску воспроизводимой схемы синтеза для организации поточного производства необходимых предшественников для синтеза зондов ПЦР-РВ.

Мы предлагаем удобные схемы создания сорбентов для твердофазного синтеза с иммобилизованными в качестве якорных групп флуоресцентными красителями. Это позволит синтезировать флуоресцентные зонды ПЦР-РВ, используя автоматические синтезаторы нуклеиновых кислот отечественного и импортного производства. Для введения флуоресцентной метки Модифицированные сорбенты на основе стеклянных микросфер с контролируемым размером пор (CPG) позволяют вводить по 3'-концу растущей цепи зонда или праймера различные флуорофоры (рис. 1, схема 1). Особое внимание в работе было уделено совершенствованию технологии очистки активных промежуточных соединений, необходимых для модификации твердой фазы, методом проточной эффективной жидкостной хроматографии среднего давления (FPLC, диапазон давления 2-5 МПа). Полученные сорбенты были охарактеризованы по параметру загрузки функциональных якорных групп, выражавшейся в количестве иммобилизованного компонента на единицу веса сорбента (мкмоль/г).

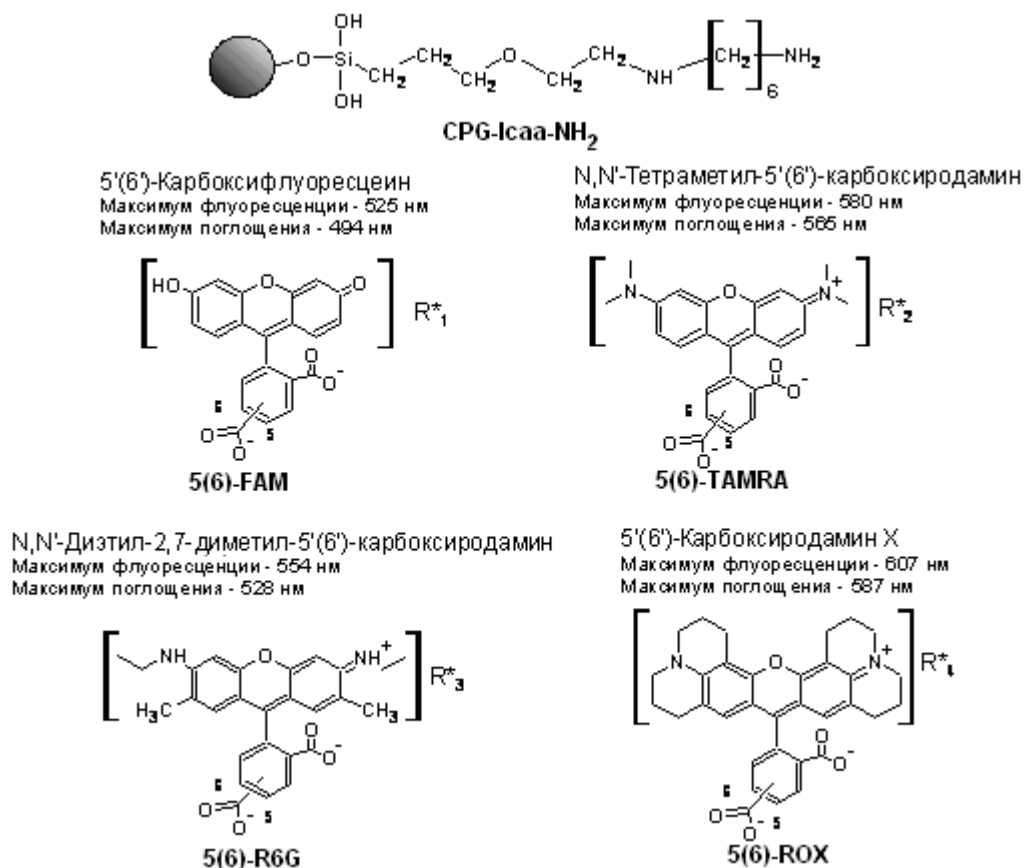


Рис. 1. Сорбент (стеклянные микросферы с контролируемым размером пор (CPG) с привитой фазой – длинноцепочечным амином (Icaa)) и флуоресцентные красители, использовавшиеся в работе.

На первом этапе работы нами были синтезированы сукцинимидные эфиры флуоресцентных красителей **IIa–г** и **IIIa–г** (схема 1). Активированные производные красителей были получены в одну стадию с промежуточной карбодиимидной активацией карбоксильной группы в 5-м и 6-м положении в изомерной смеси. В качестве карбодиимидной компоненты нами был выбран водорастворимый 1-этил-3-(3-диметиламинопропил)-карбодиимид (EDAC). Реакцию проводили при комнатной температуре. Полученные сукцинимидные эфиры были очищены и разделены на отдельные изомеры методом FPLC. С целью предотвращения гидролиза сукцинимидных эфиров на силикагеле в ходе хроматографии силикагель предварительно был прогрет до 160°C для удаления остаточной влаги. В качестве элюентов были использованы абсолютизированные апротонные растворители (ацетон, толуол, ацетонитрил). Использование в составе элюента спирта недопустимо из-за переэтерификации, которая может происходить на хроматографической колонке.

Проблема изомерной чистоты ксантеновых флуорофоров, применяемых для мечення биологических объектов, рассматри-

вается как отдельный вопрос в рамках биохимических исследований [6, 7]. Для работы с флуоресцентно-мечеными зондами, олигонуклеотидами, амплифицированной ДНК применяют электрофоретические методы анализа. Однако в нашем случае в геле исследуемые молекулы, полученные с использованием смеси 5- и 6-карбоксиизомеров флуорофоров, имеют различную электрофоретическую подвижность, что приводит к недостоверности и невоспроизводимости результатов исследования, поэтому для работы необходим один изомер [8, 9]. В дальнейшей работе нами были использованы 5-карбоксиизомеры флуоресцентных красителей **IIIa–г**.

Затем нами были получены производные флуоресцентных красителей с линкером – 1-(3-аминопропил)-солкеталем, который очень быстро реагирует с сукцинимидными эфирами флуорофоров с образованием соответствующих амидов **IVa–г**. Очистку продуктов реакции вели методом колоночной хроматографии при атмосферном давлении.

Полученные амиды подвергали гидролизу в 80% уксусной кислоте с целью снятия изопропилиденовой защиты и получения двух гидроксильных функциональных групп (соединения **Va–г**).

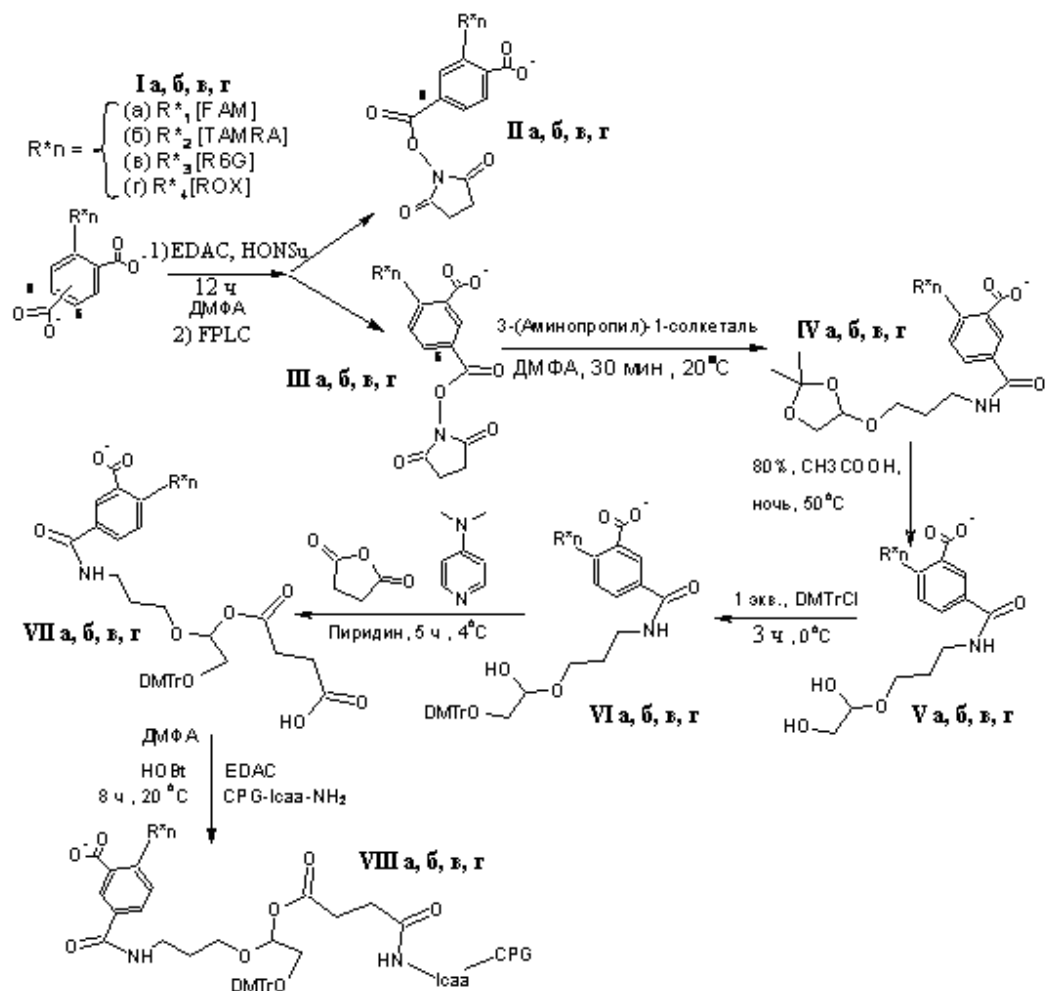


Схема 1. Схема создания модифицированных сорбентов для синтеза зондов ПЦР-РВ.

Первичную спиртовую группу блокировали тритильной защитой с помощью 4,4'-диметокситритилхлорида в пиридине (соединения VIa–г). Тритилированные амиды флуорофоров были очищены хроматографией на колонке под атмосферным давлением. Для функционализации оставшейся вторичной гидроксильной группы мы использовали янтарный ангидрид в присутствии 4-диметиламинопиридина (DMAP). Полученные карбоксилированные соединения VIIa–г были иммобилизованы на аминомодифицированном CPG за счет образования амидной связи карбодиимидным методом с добавками. В качестве активатора карбоксильной группы нами был использован EDAC, а в качестве добавки – N-гидроксисбензотриазол (HOBT) для уменьшения $O \rightarrow N$ -ацильной миграции [10], что способствовало увеличению плотности загрузки (табл. 1).

Для иммобилизации на аминомодифицированном CPG, карбоксилированные флуорофоры инкубируют при помешивании в абсолютном диметилформамиде [11]. На данной стадии необходимо избегать контактного перемешивания для предупреждения физичес-

кого истирания твердой стеклянной фазы, с этой целью мы использовали возможность перемешивания колбы с суспензией на роторном испарителе.

Таблица 1. Плотность иммобилизации якорных групп, имеющих в составе флуорофор, на CPG-сорбент.

Модифицированный CPG	Величина загрузки (мкмоль/г)
VIIIa	135
VIIIб	141
VIIIв	120
VIIIг	131

Следует отметить возможность использования фосфорамидитов флуоресцентных красителей для иммобилизации на CPG, но в этом случае сорбент будет модифицирован свободной гидроксильной группой, таким образом, открывается химический алгоритм, позволяющий получать модифицированные сорбенты с другой основой, такие как сефадекс, сефароза, целлюлоза, модифицированный полистирол [12].

Индивидуальность и структура соединений были подтверждены данными ТСХ,

ВЭЖХ, а также ^1H -ЯМР-спектроскопии. Метод двумерного ^1H -ЯМР позволил различить между собой 5- и 6-карбоксиизомеры сукцинимидных эфиров ксантеновых флуорофоров [13]. Для определения чистоты полученных соединений был применен метод ВЭЖХ. Выход сукцинимидных эфиров каждого изомера флуорофоров оценивался согласно предварительному ВЭЖХ-анализу исходной смеси флуоресцентных красителей, который давал в распоряжение сведения о количественном соотношении изомеров.

Экспериментальная часть

В работе использовали N,N'-диметилформамид (ДМФА), гидрид кальция, оксид фосфора (V), ацетонитрил, пиридин, толуол, хлороформ, ацетон, диэтиловый эфир, этилацетат и др. органические растворители отечественного производства; 4-диметиламинопиридин (DMAP), триэтиламин (Fluka), метанол (Panreac), янтарный ангидрид (Aldrich), EDAC, N-гидроксисукцинимид (HONSu), N-гидроксibenзотриазол (Lancaster), 1-(3-аминопропил)-солкеталь («Barry», Англия), флуоресцентные красители 5(6)-FAM, 5(6)-TAMRA, 5(6)-ROX, 5(6)-R6G (ЗАО «Синтол», Россия). Хлороформ и хлористый метилен перед использованием перегоняли над пятиокисью фосфора; триэтиламин и диметилформамид – над гидридом кальция [14].

Спектры ^1H -ЯМР получали на импульсном фурье-спектрометре Bruker MSL-500 (Германия) с рабочей частотой 500 МГц, измерения проводили по шкале δ , внутренний стандарт Me_4Si , растворитель $\text{DMSO}-d_6$. Для упаривания водных и органических растворов использовали роторные испарители Heidolph Laborotta 4000 (Германия) и Bushi Rotavapor R-200 (Швейцария). ТСХ проводили на пластинках Kieselgel 60 F₂₅₄, DC-Alufolien (Merck, Германия). ВЭЖХ-анализ соединений осуществляли на приборе Gilson 250 (Франция), используя колонку 1X30, RP18 (Elsico, Россия). Хроматографическую очистку соединений проводили на открытых колонках с силикагелем G60 (Sigma) и в специальной системе проточной эффективной жидкостной хроматографии среднего давления FPLC «Pharmacia» (Швеция) с силикагелем Silica gel 40 (диапазон размера частиц 25–40 мкм, Merck). Системы элюирования: градиент метанола в хлороформе 0–5%, триэтиламин 2% (А), градиент ацетона в толуоле 0–60% (В), градиент ацетонитрила в ацетоне 0–50% (С), хлороформ–метанол, 4 : 1 (D).

Иммобилизацию карбоксифункционилированных производных флуоресцентных красителей проводили, используя стандарт-

ную методику [15]. Степень загрузки сорбента якорными группами оценивали по выходу синтезированных на их основе флуоресцентно-меченых праймеров [16].

Сукцинимидный эфир 5'-карбокси-флуоресцеина (IIIa). К раствору 0.5 г (1.32 ммоль) 5(6)-FAM и 212 мг (1.85 ммоль) HONSu в 10 мл абс. ДМФА в три приема добавляли 870 мг (1.58 ммоль) EDAC, перемешивали при комнатной температуре в течение 12-14 ч. За ходом реакции следили с помощью ТСХ в системе D. Реакционную смесь отфильтровали, фильтрат упаривали в вакууме масляного насоса (0.4 мм рт.ст.), остаток переносили на силикагель и очищали с помощью хроматографии среднего давления (FPLC) в системе B. Выход **IIIa** 212 мг (46%), чистота 99%, изомерная чистота 99% (5-изомер). R_f 0.45 (D). ^1H -ЯМР-спектр (δ , м.д.): 2.93 (s, 4H), 6.50–6.60 (m, 2H), 6.66–6.75 (m, 4H), 7.56 (d, 1H, $J = 8.14$ Гц), 8.43 (d, 1H, $J = 8.07$ Гц), 8.54 (s, 1H), 10.18 (s, 2H).

Сукцинимидный эфир N,N'-тетраметил-5'-карбоксиродамина (IIIб) получали аналогично **IIIа** исходя из 326 мг (0.758 ммоль) 5(6)-TAMRA, 104.3 мг (0.909 ммоль) HONSu и 104.6 мг (0.909 ммоль) EDAC. Остаток, полученный после очистки с помощью FPLC, растворили в минимальном количестве ацетона и продукт осаждали 10-кратным количеством гексана. Выход **IIIб** 136 мг (53%), чистота 98%, изомерная чистота 99% (5-изомер) R_f 0.56 (D). ^1H -ЯМР-спектр (δ , м.д.): 2.99 (m, 4H), 3.0 (s, 6H), 3.54 (s, 3H), 3.55 (s, 3H), 6.15–6.28 (m, 4H), 6.85–6.96 (m, 4H), 7.41 (s, 1H), 7.82 (s, 1H), 8.35 (d, 1H, $J = 1.9$ Гц), 8.66 (d, 1H, $J = 8.15$ Гц), 12.30 (s, 1H).

Сукцинимидный эфир N,N'-диэтил-2,7-диметил-5'-карбоксиродамина (Шв) получали аналогично **Ша** исходя из 0.2 г (0.912 ммоль) 5(6)-R6G, 150 мг (1.3 ммоль.) HONSu и 200 мг (1.07 ммоль) EDAC. Остаток, полученный после очистки с помощью FPLC, растворили в минимальном количестве ацетона и продукт осаждали 10-кратным количеством гексана. Выход **Шв** 149 мг (49%), чистота 97%, изомерная чистота 99% (5-изомер). R_f 0.50 (D). ^1H -ЯМР-спектр (δ , м.д.): 1.23 (m, 3H), 1.37 (m, 3H), 2.15 (d, 2H), 2.41 (d, 2H), 2.88 (s, 4H), 3.21–3.42 (d, 4H), 6.03 (s, 1H), 6.23 (s, 1H), 6.28 (s, 1H), 6.287 (s, 1H), 7.73 (s, 1H), 7.68 (s, 1H), 7.88 (s, 1H), 8.23 (s, 1H, $J = 8.25$ Гц), 8.59 (s, 1H, $J = 8.55$ Гц), 8.82 (m, 3H).

Сукцинимидный эфир 5'-карбокситроамина X (IIIr) получали аналогично IIIa исходя из 200 мг (0.320 ммоль) 5(6)-ROX, 62 мг (0.524 ммоль) HONSu и 80 мг (0.412

ммоль) EDAC. Выход **IIIг** 112 мг, (61%), чистота 97%, изомерная чистота 99% (5-изомер). R_f 0.56 (C). ^1H -ЯМР-спектр (δ , м.д.): 1.66–1.97 (m, 8H), 2.86–3.00 (m, 4H), 3.86–3.09 (m, 4H), 5.99 (s, 1H), 7.82 (s, 1H), 8.32 (d, 1H, $J = 8.25$ Гц), 8.66 (d, 1H, $J = 8.6$ Гц), 12.30 (s, 1H).

3-(3'-О-Диметокситритил-(пропан-2',3'-диол))-пропиламид 5'-карбоксифлуоресцеина (VIa). К раствору 0.165 г (0.511 ммоль) сукцинимидного эфира 5-FAM **IIIa** в 20 мл абс. ДМФА добавили 0.12 мл (d 1.03 г/мл, 0.58 ммоль) 1-(3-аминопропил)-солкетала, перемешивали 30 мин при комнатной температуре. Реакционную смесь отфильтровали, фильтрат упарили в вакууме масляного насоса и без очистки использовали на следующей стадии.

Остаток **IVa** с предыдущей стадии растворили в 40 мл 80% уксусной кислоты и оставили на ночь при температуре 55°C, далее реакционную смесь упарили на ротормном испарителе в вакууме водоструйного насоса и без очистки использовали на следующей стадии.

Остаток **Va** с предыдущей стадии растворили в 50 мл пиридина, добавили 420 мг (0.52 ммоль) 4,4'-диметокситритилхлорида, перемешивали при комнатной температуре в течение 4 ч. Очистку продукта вели с помощью колоночной хроматографии в системе А. Выход **VIa** 0.264 г (55% на три стадии). $R_f = 0.65$ (D). ^1H -ЯМР-спектр (δ , м.д.): 1.84–1.89 (m, 2H), 3.22–3.25 (t, 2H), 3.41–3.72 (m, 4H), 3.79 (s, 6H), 4.43 (s, 6H), 5.19–5.27 (m, 2H), 6.01–6.04 (t, 1H), 6.33–6.89 (m, 6H), 7.7–7.85 (m, 4H), 7.83–7.89 (m, 6H).

3-(3'-О-Диметокситритил-(пропан-2',3'-диол))-пропиламид N,N'-тетраметил-5'-карбоксиродамина (VIб) получали аналогично **VIa** в три стадии исходя из 0.14 г (0.464 ммоль) сукцинимидного эфира 5-TAMRA **IIIб** и 0.1 мл (0.56 ммоль) 1-(3-аминопропил)-солкетала. Выход **VIб** 0.21 г (55% на три стадии). R_f 0.67 (D). ^1H -ЯМР-спектр (δ , м.д.): 1.85 (s, 2H), 2.29 (s, 6H), 3.00 (s, 6H), 3.22–3.25 (m, 2H), 3.36–3.46 (m, 2H), 3.62–3.72 (m, 2H), 3.78 (s, 6H), 5.03 (d, 1H), 5.28–5.31 (m, 1H), 6.32–6.35 (m, 1H), 6.84–7.36 (m, 19H), 7.62–8.28 (m, 3H).

3-(3'-О-Диметокситритил-(пропан-2',3'-диол))-пропиламид N,N'-диэтил-2,7-диметил-5'-карбоксиродамина (VIв) получали аналогично **VIa** в три стадии исходя из 100 мг (0.2 ммоль) сукцинимидного эфира 5-R6G **IIIв** и 0.046 мл (0.21 ммоль) 1-(3-аминопропил)-солкетала. Выход **VIв** 0.23 г (64% на три стадии). R_f 0.63 (D). ^1H -ЯМР-спектр (δ , м.д.): 1.21–1.25 (t, 6H), 1.82–1.89 (q, 2H), 2.23 (s, 6H), 3.18–3.24 (q, 4H),

3.26 (s, 2H) 3.25–3.46 (m, 4H), 3.61–3.72 (m, 2H), 3.78 (s, 1H), 3.79 (t, 6H), 3.8–3.83 (m, 1H), 5.02 (s, 4H), 6.37–6.38 (m, 2H), 6.88–6.92 (m, 4H), 7.02–7.06 (m, 4H), 7.23–7.30 (m, 7H), 7.55–7.58 (q, 1H), 7.84–7.86 (q, 1H, $J = 8.06$ Гц), 8.17–8.18 (q, 1H, $J = 8.25$ Гц)

3-(3'-О-Диметокситритил-(пропан-2',3'-диол))-пропиламид 5'-карбоксиродамина X (VIг) получали аналогично **VIa** в три стадии исходя из 0.14 г (0.464 ммоль) сукцинимидного эфира 5-ROX **IIIг** и 0.1 мл (0.56 ммоль) 1-(3-аминопропил)-солкетала. Выход **VIг** 0.28 г (62% на три стадии). R_f 0.57 (D). ^1H -ЯМР-спектр (δ , м.д.): 1.45–1.75 (m, 6H), 1.85 (s, 1H), 2.25–2.29 (m, 6H), 3.16–3.3 (m, 2H), 3.36–3.46 (m, 2H), 3.62–3.72 (m, 2H), 3.79 (s, 6H), 5.03 (d, 1H), 5.28–5.31 (m, 1H), 6.32–6.35 (m, 1H), 6.84–7.36 (m, 19H), 7.62–8.28 (m, 3H).

3-(3'-О-Диметокситритил-2'-О-сукцинил-(пропан-2',3'-диол))-пропиламид 5'-карбоксифлуоресцеина (VIIa). К раствору 120 мг (160 мкмоль) соединения **VIa** в 20 мл пиридина добавили 0.5 мл DMAP, охладили до –4°C (охлаждающая смесь льда с солью) и добавили 240 мкл (200 мкмоль) янтарного ангидрида. Через 5 ч к реакционной смеси добавили 200 мл насыщенного раствора карбоната натрия, продукт экстрагировали хлороформом (3 × 150 мл). Объединенный органический экстракт упаривали на ротормном испарителе, остаток очищали адсорбционной колоночной хроматографии в системе А. Выход **VIIa** 125 мг (76%). R_f 0.35 (A). ^1H -ЯМР-спектр (δ , м.д.): 1.84–1.87 (t, 2H), 2.65–2.68 (q, 2H), 2.72–2.76 (q, 2H), 3.22–3.25 (t, 2H), 3.37–3.39 (m, 2H), 3.79 (s, 4H), 5.04 (m, 1H), 5.19 (d, 1H), 5.27 (d, 1H), 5.69 (s, 4H), 6.0–6.41 (m, 4H), 6.88–8.39 (m, 9H).

3-(3'-О-Диметокситритил-2'-О-сукцинил-(пропан-2',3'-диол))-пропиламид N,N'-тетраметил-5'-карбоксиродамина (VIIб) получали аналогично **VIIa** исходя из 120 мг (139 мкмоль) соединения **VIa** и 200 мкл (180 мкмоль) янтарного ангидрида. Выход **VIIб** 145 мг (75%). R_f 0.41 (A). ^1H -ЯМР-спектр (δ , м.д.): 1.82 (t, 2H), 2.30 (s, 6H), 2.67–2.76 (m, 4H), 3.00 (s, 6H), 3.22–3.25 (q, 2H), 3.37–3.57 (m, 2H), 3.79 (s, 6H), 5.03 (t, 1H), 5.28–5.31 (m, 1H), 6.18–8.39 (m, 12H).

3-(3'-О-Диметокситритил-2'-О-сукцинил-(пропан-2',3'-диол))-пропиламид N,N'-диэтил-2,7-диметил-5'-карбоксиродамина (VIIв) получали аналогично **VIIa** исходя из 120 мг (134 мкмоль) соединения **VIв** и 180 мкл (150 мкмоль) янтарного ангидрида. Выход **VIIв** 139 мг (83%). R_f 0.49 (A). ^1H -ЯМР-спектр (δ , м.д.): 1.12 (t, 3H), 1.23 (t, 3H), 1.76 (t, 3H), 1.85 (m,

2H), 2.15 (s, 3H), 2.67–2.79 (m, 4H), 3.20 (m, 2H), 3.24 (m, 2H), 3.39 (m, 2H), 3.58 (m, 2H), 3.74 (s, 1H), 3.79 (s, 6H), 4.79 (d, 1H), 5.74 (m, 1H), 5.31 (s, 4H), 6.11 (d, 1H), 6.20 (s, 1H), 6.89–8.39 (m, 13H).

3-(3'-О-Диметокситритил-2'-О-сукцинил-(пропан-2',3'-диол))-пропиламид 5'-карбокси-родамина X (VIIг) получали аналогично **VIIa**

исходя из 120 мг (123 мкмоль) соединения **VIг** и 180 мкл (150 мкмоль) янтарного ангидрида. Выход **VIIг** 100 мг (70%). R_f 0.55 (А). ^1H -ЯМР-спектр (δ , м.д.): 1.48–1.71 (m, 4H), 1.84 (m, 2H), 2.10–2.59 (m, 10H), 2.66–2.76 (m, 4H), 3.22–3.25 (q, 2H), 3.39 (t, 2H), 3.72–3.75 (q, 2H), 3.79 (s, 6H), 4.22 (s, 1H), 5.04 (m, 1H), 6.07 (s, 1H), 6.88–8.39 (m, 9H).

ЛИТЕРАТУРА:

1. Tyagi, S. Molecular beacons: probes that fluoresce upon hybridization / S. Tyagi, F.R. Kramer // *Nature Biotechnology*. – 1996. – Vol. 14. – P. 303–308.
2. Marras, A. E. Efficiencies of fluorescence resonance energy transfer and contact-mediated quenching in oligonucleotide probes / A.E. Marras, F.R. Kramer, S. Tyagi // *Nucl. Acids Res.* – 2002. – Vol. 30. – P. 122.
3. Evaluation of dual-labeled fluorescent DNA probe purity versus performance in real-time PCR / A.T. Yeung, B.P. Holloway, P.S. Adams, G.L. Shipley // *Biotechniques*. – 2004. – Vol. 36. – P. 266–275.
4. Lukhtanov, E. A. Fluorogenic DNA probes for multicolor hybridization assays / E.A. Lukhtanov, M. Metcalf, M.W. Reed // *Amer. Biotechnol. Lab.* – 2001. – September. – P. 68–69.
5. Эльдерфильд, Р. Гетероциклические соединения. Т. 2 / Р. Эльдерфильд. – М. : Изд-во иностр. лит., 1954. – 437 с.
6. Нурмухаметов, Р. И. Поглощение и люминесценция ароматических соединений / Р. И. Нурмухаметов. – М. : Химия, 1971. – 216 с.
7. Forster, T. Fluorescent energy transfer / T. Forster // *Ann Phys. (Leipzig)*. – 1948. – Vol. 2. – P. 55–75.
8. Berlman, B. Handbook of fluorescence spectra of aromatic molecules / B. Berlman. – N. Y.–London, Academic Press, 1965. – 258 p.
9. Chen, C. T. Fluorescent, sequence-selective peptide detection by synthetic small molecules / C. T. Chen, H. Wagner, W. C. Still // *Science*. – 1998. – Vol. 279. – P. 851–853.
10. Якубке, Х.-Д. Аминокислоты, пептиды, белки / Х.-Д. Якубке, Х. Ешкайт. – М. : Мир 1985. – 339 с.
11. Steven, A. K. Solid-phase synthesis: a practical guide / A. K. Steven, F. Albericio. – N.Y. : Marcel Dekker Inc. USA, 2000. – P. 475–529.
12. Bodanszky, M. Principles of peptide synthesis / M. Bodanszky. – N.Y. : Academic Press, 1979. – Vol. 1, 175 p.
13. Adamczyk, M. Preparation of succinimidyl and pentafluorophenyl active esters of 5- and 6-carboxyfluorescein / M. Adamczyk, R.J. Fishpugh, J.H. Kevin // *Bioconjugate Chem.* – 1997. – Vol. 8. – P. 253–255.
14. Титце, Л. Препаративная органическая химия. Пер. с нем. / Л. Титце, Т. Айхер. – М. : Мир, 1999. – 704 с.
15. Haughland, R. P. Handbook of fluorescent probes and research chemicals / R. P. Haughland. – O.R. : Molecular Probes, Eugene, 1992. – 218 p.
16. Intramolecular dimers: a new strategy to fluorescence quenching in dual-labeled oligonucleotide probes / M.K. Johansson, H. Fidder, D. Dick, R.M. Cook // *J. Am. Chem. Soc.* – 2002. – Vol. 124. – P. 6950–6956.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА СБРАЖИВАНИЯ РЖАНОГО СУСЛА, ПОЛУЧЕННОГО С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЗЕРНОВОЙ И МИКРОБНОЙ ФИТАЗ

А.Ю. Жульков, аспирант, И.С. Витол, доцент, Г.П. Карпиленко, профессор
кафедра Биохимии и зерноведения

ГОУ ВПО «Московский государственный университет пищевых производств»

e-mail: VitollS@yandex.ru

Научно обоснована целесообразность дифференцированного способа переработки зерна ржи, позволяющего проводить глубокий гидролиз фитина сырья под действием эндогенной и микробной фитаз. Разработанный способ переработки зерна ржи обеспечивает увеличение выхода этанола в бражке и снижение содержания вредных летучих примесей.

Ключевые слова: ржаное сусло, сбраживание, этанол, фитаза, дрожжи, летучие примеси

Изучение свойств зерновой фитазы ржи [1] показало, что гидролиз фитина сырья оказывает позитивное влияние на процесс водно-тепловой и ферментативной обработки сырья и может положительно сказаться на дальнейших стадиях производства этанола, в частности, процессе сбраживания. Известно, что последний зависит от целого ряда факторов. К ним относятся:

- состав осахаренного сусла, его концентрация, степень гидролиза крахмала сырья, количественный и качественный состав продуктов деструкции белков, некрахмалистых полисахаридов, присутствие активаторов и ингибиторов ферментов и др.;
- используемые расы спиртовых дрожжей, определяющие особенности метаболизма дрожжевых клеток при сбраживании

углеводов и накопление вторичных побочных продуктов брожения;

- продолжительность сбраживания и температура проведения процесса.

В выполненных исследованиях состав осахаренного сусла зависел от варианта его получения (табл. 1). Классический способ переработки зерна предусматривал его измельчение, получение помола, приготовление замеса и его последующую водно-тепловую и ферментативную обработку; дифференцированный способ осуществлялся в соответствии со схемой, представленной на рис. 1. Для сбраживания применяли спиртовые дрожжи *Saccharomyces cerevisiae* расы XII, а также сухие спиртовые дрожжи «Angel» (Китай) и «Фермиол» (США). Последние относятся к термотолерантным и работают при температуре 33-35°C.

Таблица 1. Технологические особенности вариантов получения осахаренного сусла.

Вариант	Способ переработки зерна	Продолжительность стадии предобработки шелухи, ч	Норма внесения микробной фитазы, ед. FTU/г зерна
Вариант I	Классический	-	-
Вариант II	Дифференцированный	10	-
Вариант III	Дифференцированный	2	0.2

Результаты влияния состава осахаренного сусла на процесс сбраживания при использовании дрожжей расы XII представлены на рис. 2. Установлено, что получение сусла из ржи по дифференцированной схеме переработки зерна с использованием фитаз, по сравнению с классической схемой, интенсифицирует процесс сбраживания. Длительность брожения сокращается в среднем на 12-18 ч. Существенных отличий в динамике выделения CO₂ между опытными образцами не выявлено.

Аналогичные эксперименты были проведе-

ны с использованием сухих дрожжей «Angel» и «Фермиол». Выявлено, что динамика выделения CO₂ при сбраживании сусла, полученного с использованием зерновых и микробных фитаз, сухими дрожжами имеет тот же характер, что и при сбраживании дрожжами расы XII.

Для получения более наглядной зависимости влияния расы дрожжей на интенсивность сбраживания сусла был рассчитан часовой прирост CO₂ на 100 г сусла. На рис. 3 приведены данные по сбраживанию контрольных образцов сусла.

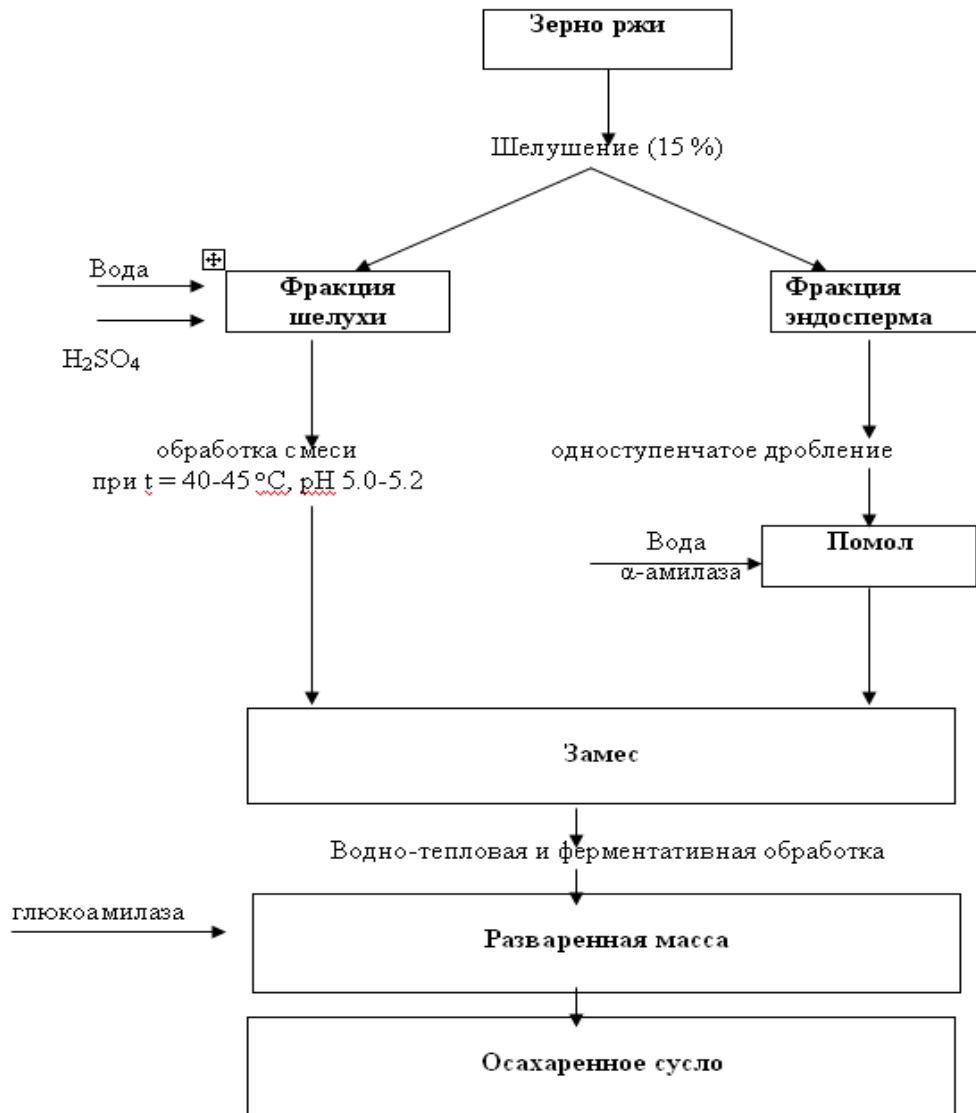


Рис. 1. Процессуальная схема получения ржаного сусла на основе дифференцированного способа переработки зерна.

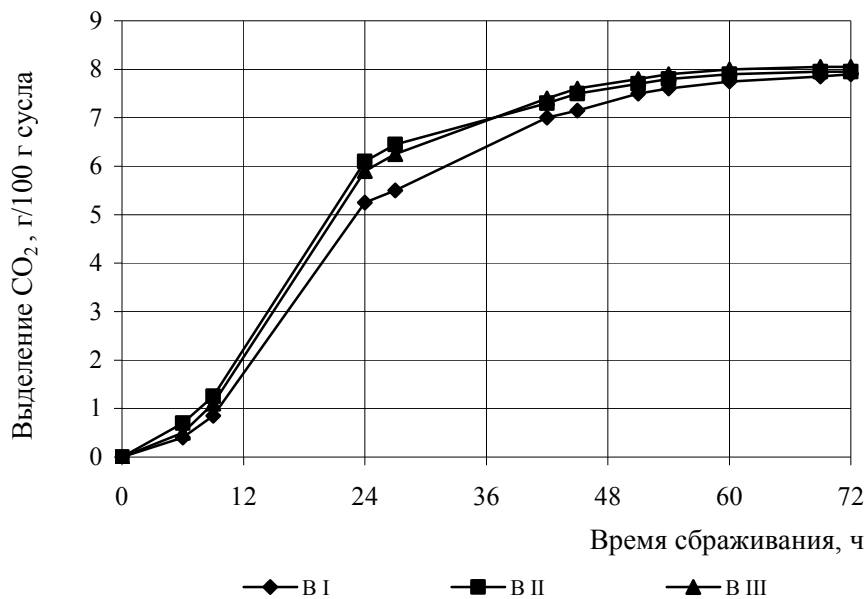


Рис. 2. Динамика выделения CO_2 при сбраживании ржаного сусла дрожжами расы XII.

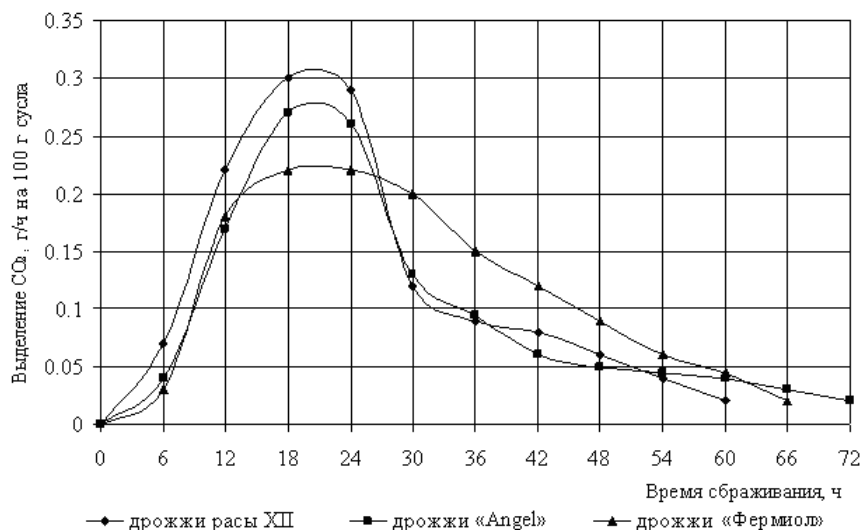


Рис. 3. Влияние расы дрожжей на интенсивность сбраживания ржаного сусла контрольного варианта (Вариант I).

При сбраживании опытных образцов сусла (например, полученных по Варианту III) данная зависимость меняется (рис. 4). Макси-

мальная интенсивность выделения CO_2 выявлена при сбраживании сусла дрожжами «Фермиол».

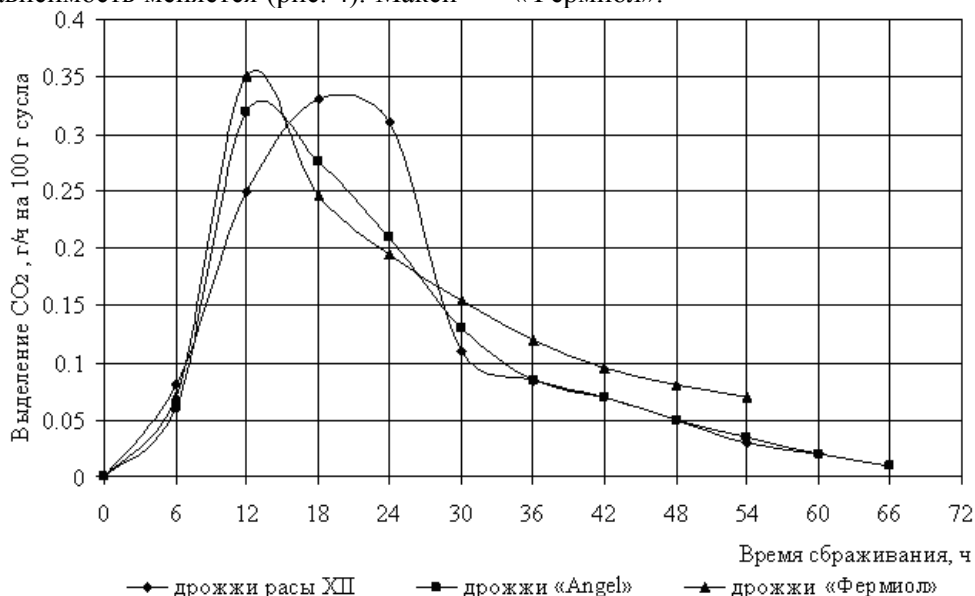


Рис. 4. Влияние расы дрожжей на интенсивность сбраживания ржаного сусла опытного варианта (Вариант III).

В целом за первые 12-18 ч исследуемые расы дрожжей по уменьшению интенсивности сбраживания можно расположить в следующий ряд:

«Фермиол» → «Angel» → Раса XII.

Таким образом, установлено, что гидролиз фитина ржи под действием эндогенной и микробной фитаз оказывает большее позитивное действие в случае сбраживания сусла (по показателю выделения CO_2) сухими спиртовыми дрожжами.

Использование последних по сравнению с ведением процесса, предусматривающим этап получения засевных дрожжей из чистой культуры, имеет определенные преимущества [2], среди которых основными являются:

- возможность упрощения технологического процесса (отпадает необходимость иметь отделение дрожжерегенерации);
- исключение внесения с дрожжами посторонней микрофлоры (сухие дрожжи изготовлены и упакованы в стерильных условиях);
- повышение выхода этилового спирта.

Вместе с тем, в работе [3] указывается, что сухие спиртовые дрожжи более чувствительны по сравнению с традиционными к присутствию в сбраживаемой среде ингибиторов, так как важнейшей их особенностью является повышенная проницаемость мембран.

На завершающем этапе были получены образцы зрелой бражки, которые далее проанализированы на содержание этилового спирта

и действительного экстракта. Предварительно была выбрана продолжительность брожения суслу для опытного и контрольных вариантов с использованием дрожжей *Sac. cerevisiae* расы XII и сухих дрожжей «Angel» и «Фермиол». Она составила для контрольных вариантов – 72 ч, а для опытных – 66 ч, при сбраживании суслу при температуре 28-30°C; при сбраживании суслу при температуре 33-35°C

– соответственно 66 и 48 ч.

Данные по анализу зрелой бражки контрольного и опытных образцов, полученных с применением эндогенных и микробных фитаз, представлены в табл. 2. Установлено, что концентрация этилового спирта в дистилляте зависит от:

- расы используемых дрожжей;
- способа получения осажаренного суслу.

Таблица 2. Содержание этилового спирта и действительного экстракта в зрелой бражке.

№	Вариант получения суслу	Раса дрожжей	Продолжительность брожения, ч	Концентрация спирта, об. %	Массовая доля экстрактивных веществ, %
1	Вариант I	Чистая	72	6.92	3.03
2	Вариант II	культура расы XII*	66	7.23	4.16
3	Вариант III		66	7.19	3.95
4	Вариант I	Сухие дрожжи	72	7.10	2.90
5	Вариант II	«Angel»*	66	7.29	4.08
6	Вариант III		66	7.24	3.69
7	Вариант I	Сухие дрожжи	66	7.07	3.13
8	Вариант II	«Фермиол»**	48	7.30	4.22
9	Вариант III		48	7.26	3.80

* температура сбраживания 28-30 °C

** температура сбраживания 33-35 °C

Максимальный выход спирта обнаружен в пробах бражки, полученных с использованием сухих дрожжей. Так, для контрольного варианта крепость дистиллята при сбраживании суслу дрожжами «Angel» и «Фермиол» составила 7.10 и 7.07 об.%, против 6.92 об.% для образца, в котором использовали дрожжи расы XII (Вариант I). В опытных вариантах значения при использовании сухих дрожжей соответственно составляют 7.29 и 7.30 об.% (Вариант II) и 7.24 и 7.26 об.% (Вариант III). Причем можно отметить, что в случае продолжительного гидролиза фитина ржи под действием собственной фитазы (10 ч, Вариант II) накапливается больше этилового спирта, чем при более кратковременном (до 2 ч) гидролизе под действием эндогенной и микробной фитаз (Вариант III). Возможно, данный факт связан с более глубоким гидролизом гемицеллюлоз фракции шелухи под действием ферментного комплекса ржи и, как следствие, с улучшением технологичности получаемых сред (разваренной массы, осажаренного суслу) с позиции их вязкости. Кроме того он может быть следствием накопления повышенного количества аминокислот, что способствует снижению уровня потребления дрожжами сбраживаемых углеводов. Однако, с технологической точки зрения предпочтителен Вариант III получения суслу. Кроме того окончательный вывод можно сделать только после исследования зрелой бражки на

содержание вредных примесей.

Анализируя показатель массовой доли экстрактивных веществ в опытных образцах, можно отметить, что он возрастает по сравнению с контролем в среднем на 0.7-1.1%. Вероятнее всего это связано с дополнительным переходом в растворимое состояние продуктов гидролиза некрахмальных полисахаридов сырья. Известно [4], что основная масса гемицеллюлоз ржи состоит из пентоз, а последние не сбраживаются спиртовыми дрожжами. Повышенное значение массовой доли экстрактивных веществ в опытных образцах также подтверждает выдвинутое предположение.

Как показывают данные, представленные в табл. 2, раса используемых для сбраживания дрожжей не имеет четкого влияния на концентрацию растворимых веществ в бражке.

Эффективность стадии сбраживания осажаренного суслу определяется не только накоплением конечного продукта – этилового спирта, но и количеством образующихся побочных продуктов, сопутствующих процессу сбраживания. Известно, что нет прямой корреляционной зависимости между выходом этанола и содержанием в бражке основных летучих компонентов. В идеале необходимо стремиться к получению максимального выхода этилового спирта и минимума суммы примесей. Последние, в основном, накапливаются в ходе спиртового брожения и явля-

ются продуктами метаболизма дрожжевых клеток. Содержание вредных летучих примесей в бражке, также как и содержание этилового спирта, зависит от ряда факторов, причем по данным некоторых исследователей [5–7] преобладающее значение имеет раса используемых дрожжей.

Поэтому были проанализированы образцы зрелой бражки (получение сусла по Варианту II) с целью выявления зависимости между содержанием примеси и расы дрожжей. Анализ дистиллята контрольных образцов бражки на содержание летучих примесей, проведенный методом газовой хроматографии, представленный в табл. 3, позволяет

Таблица 3. Сравнительный анализ содержания летучих примесей в опытных образцах бражки (получение сусла по Варианту II).

Летучие примеси, мг/дм ³ безводного спирта	Чистая культура раса XII*	Сухие дрожжи	
		«Angel»*	«Фермиол» **
Ацетальдегид	650.93	297.07	330.42
Этилацетат	77.65	155.80	120.71
Метанол (об.%)	0.0075	0.0060	0.0050
1-Пропанол	312.03	810.85	272.14
2-Пропанол	3.17	4.24	2.92
Изобутанол	1042.80	1495.61	944.73
1-Бутанол	5.54	9.90	7.74
Изоамилол	2970.67	5572.42	4150.00
Общее количество примесей	5062.79	8345.89	5828.66
% к общему количеству в контроле	83.1	92.9	88.25

* время сбраживания 66 ч, 28–30°C

** время сбраживания 48 ч, 33–35°C

В целом, переработка зерна ржи по дифференцированному способу, предусматривающему выделение фракции шелухи и гидролиз фитина сырья, являющегося ингибитором для ряда ферментов, под действием эндогенных и микробных фитаз, позволяет повышать выход этанола в бражке и снижать содержание вредных летучих примесей в ней.

Экспериментальная часть

В работе использовали зерно ржи, полученное на Мичуринском спиртовом заводе (Московская область); ферментный препарат фитазы «Кормофит» (Россия) с активностью 2500 фитазных ед. (FTU) /г (активность фитазы определяется как количество фермента, освобождающее 1 ммоль неорганического фосфора [PO₄³⁻] в минуту, из 1,4-ммолярного раствора фитата натрия при pH 5.0 и температуре 37°C). Помимо фитазы, продуцируемой грибной культурой *Penicillium canescens*, препарат содержит карбогидразы – ферменты, расщепляющие полисахариды, такие как целлюлоза, β-глюканы, ксиланы, гемицеллюлозы, декстрозы [8]. Препарат эндогенной фи-

сделать следующие выводы:

➤ Минимальное количество примесей содержат образцы бражки, полученные с применением дрожжей расы XII и «Фермиол». Сухие дрожжи «Angel» накапливают значительно больше примесей за счет фракции сивушных масел.

➤ Метаболизм дрожжей расы XII характеризуется накоплением в бражке ацетальдегида. Этой фракции накапливается примерно в 2.0–2.2 раза больше, чем при использовании сухих дрожжей.

➤ Основная доля примесей приходится на фракцию сивушных масел, причем в ней преобладает изоамилол.

тазы из зерна ржи получали по разработанной авторами схеме, которая включала: экстракцию дистиллированной водой в соотношении 1 : 10 при интенсивном перемешивании в течение 3 мин при 4000 об./мин, дальнейшем центрифугировании при 6000 об./мин, осаждение сульфатом аммония (с конечной концентрацией от 40 до 60% насыщения), гель-хроматографию на колонке с TSK-gel Toyopearl HW-55F [1].

Получение ржаного сусла (Варианты II и III) осуществляли по дифференцированному способу в соответствии со схемой, представленной на рис. 1. Принципиальное отличие данного способа от классического (Вариант I) заключается в выделении фракции шелухи и проведении полного гидролиза фитина сырья [9].

Сбраживание осуществляли с помощью спиртовых дрожжей *Sac. cerevisiae* расы XII, а также использовали сухие спиртовые дрожжи «Angel» (Китай) и «Фермиол» (США). Дрожжи *Sac. cerevisiae* расы XII вносили в осахаренное сусло в виде чистой культуры. Для этого на первом этапе полу-

чали определенную биомассу дрожжей путем засева исходной культуры с агаризированной пробирки на стерильное 12%-ое солодовое сусло. Полученная биомасса хранилась в течение 2-4 недель при температуре 5-7°C и являлась исходной для получения засевных дрожжей, которые готовили по следующей схеме:

- засев стерильного 12%-го солодового сусла 10%-ой дрожжевой биомассой, выращивание при температуре 28-30°C в течение 20-24 ч;
- отделение образовавшихся засевных дрожжей от оставшейся питательной среды путем центрифугирования при 3-4 тыс. об./мин в течение 5-10 мин;
- 2-х-кратная промывка засевных дрожжей водой путем смешивания их с водой и последующего центрифугирования;
- получение суспензии засевных дрожжей (добавление к ним определенного количества H₂O) и подсчет количества дрожжевых клеток в 1 см³ суспензии (метод подсчета дрожжевых клеток в камере Горяева).

Дрожжевую суспензию вносили в количестве 10 см³ на 1 см³ осахаренного сусла. Сухие дрожжи использовали в количестве 50 мг на 100 см³ сусла. Предварительно для восстановления их тургора, дрожжи смешивали с определенным количеством воды и выдерживали при температуре 28-30°C в течение 30 мин.

Процесс сбраживания контролировали по выделению CO₂, который определяли весовым способом [10].

Для определения концентрации спирта и массовой доли экстрактивных веществ в бражке использовали дистилляционный метод, предусматривающий отгонку спирта из бражки, и его определение пикнометрическим методом [10].

Определение содержания сивушного масла, метилового спирта, альдегидов, эфиров проводили в дистилляте газохроматографическим методом [11], согласно ГОСТ 30536-97. В работе использовали газовый хроматограф с пламенно-ионизационным детектором, оснащённым капиллярной колонкой HP-FFAP (США).

ЛИТЕРАТУРА:

1. Жульков, А. Ю. Роль зерновой фитазы при производстве и сбраживании ржаного сусла. Часть I. Исследование фитазного комплекса ржи / А. Ю. Жульков, И. С. Витол, Г. П. Карпиленко // Хранение и переработка сельхозсырья. – 2009. – № 5. – С. 50–55.
2. Майоров, А. Ю. Сухие активные дрожжи в производстве спирта / А. Ю. Майоров, Р. А. Курамшин, Ш. Г. Еникеев // Производство спирта и ликероводочных изделий. – 2002. – № 2. – С. 22.
3. Мартыненко, Н. Н. Решение проблем реактивации сухих спиртовых дрожжей / Н. Н. Мартыненко, В. В. Верченков, Л. В. Римарева // Производство спирта и ликероводочных изделий. – 2007. – № 2. – С. 10–11.
4. Кретович, В. Л. Биохимия растений / В. Л. Кретович. – М.: Высшая школа, 1986. – 503 с.
5. Крикунова, Л. Н. Режимы и технологические параметры получения и сбраживания осахаренного сусла из ИК-обработанного зерна пшеницы. Часть II. Стадия сбраживания сусла / Л. Н. Крикунова, О. С. Стребкова, М. В. Гернет // Хранение и переработка сельхозсырья. – 2008. – № 2. – С. 44–47.
6. Лихтенберг, Л. А. Влияние технологических приемов на качество спирта / Л. А. Лихтенберг // Производство спирта и ликероводочных изделий. – 2001. – № 2. – С. 28–29.
7. Римарева, Л. В. Перспективы совершенствования биотехнологических процессов в спиртовом производстве / Л. В. Римарева // Прогрессивные технологии и современное оборудование – составляющие успеха экономического развития предприятий спиртовой и ликероводочной промышленности: Докл. IV межд. научно-практич. конф. – Москва, 2003. – С. 12–29.
8. Применение комплексного ферментного препарата на основе фитазы при подготовке зерна пшеницы и ржи для производства зернового хлеба / Е. А. Кузнецова, А. П. Синицин, С. Я. Корякина, О. М. Пригарина // Известия ВУЗов. Пищевая технология. – 2006. – № 5. – С. 23–24.
9. Жульков, А. Ю. Роль зерновой фитазы при производстве и сбраживании ржаного сусла. Часть II. Способы и режимы получения сусла / А. Ю. Жульков, И. С. Витол, Г. П. Карпиленко // Хранение и переработка сельхозсырья. – 2009. – № 6. – С. 48–50.
10. Польшалина, Г. В. Технохимический контроль спиртового и ликероводочного производства / Г. В. Польшалина. – М.: Колос, 1999. – 334 с.
11. ГОСТ 30536-97. Водка и спирт этиловый. Газохроматографический метод определения содержания токсичных микропримесей.

ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЙ И МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ГЛИКОЗИЛИРОВАННОГО ГЕННО-ИНЖЕНЕРНОГО ИНСУЛИНА ЧЕЛОВЕКА

М.Н. Корчажникова, аспирант, *И.В. Назимов, старший научный сотрудник,

Ю.М. Глубоков, доцент, *В.В. Безуглов, заведующий лабораторией

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

*Институт биоорганической химии им. академиков М.М. Шемякина и Ю.А. Овчинникова

e-mail: Korchaznikova@yandex.ru

Рассматривается способ определения структуры и свойств модифицированных рекомбинантных пептидов и белков, на примере конъюгата генно-инженерного инсулина человека (ГИИЧ) с дисахаридом. Предлагается проводить ферментативный гидролиз, разделение гидролизатов методом обращенно-фазовой ВЭЖХ и последующий их анализ ESI-масс-спектрометрией. Место связывания инсулина с дисахаридом определяли по различию хроматографического поведения фрагментов, образующихся при гидролизе дисахаридил-инсулина и немодифицированного ГИИЧ.

Ключевые слова: рекомбинантный инсулин человека, модифицированный инсулин.

С каждым годом применение в терапевтических целях биологически активных пептидов и белков, как, например, инсулина, соматотропина, интерферонов, альбумина и т.п., возрастает. Их применение осложняется рядом сопутствующих явлений: иммуногенностью, протеолизом в потоке циркулирующей крови, преждевременным выведением. Обычно устранение указанных негативных последствий осуществляют, применяя несколько подходов, основанных на изменении первичной структуры пептида (белка) или его конъюгации с полимерами. Образующиеся

при этом соединения должны быть не более токсичными и иметь, как минимум, тот же терапевтический эффект, что и немодифицированные пептиды [1].

Для лечения сахарного диабета 1 типа широко используют генно-инженерный инсулин человека (ГИИЧ). Он представляет собой пептид, состоящий из двух полипептидных цепей, соединенных двумя дисульфидными связями и включающий в свой состав 51 аминокислотный остаток (рис. 1). Его производство к 2010 году будет, по-видимому, превышать 16 т/год [2, 3].

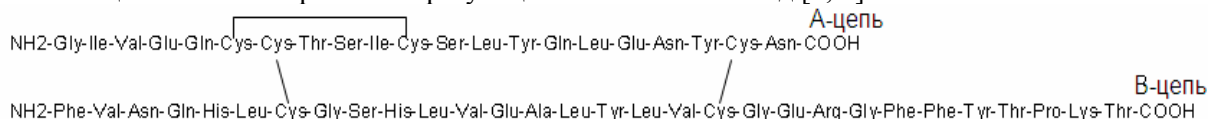


Рис. 1. Структура инсулина человека.

Ведутся активные разработки новых форм антидиабетических инсулиноподобных препаратов, с улучшенными фармакокинетическими и фармакодинамическими параметрами. Во многих случаях в основе их лежит применение таких химически модифицирующих агентов, как моно-метокси- или полиэтиленгликоль (ПЭГ), полисиаловая кислота (ПСА), жирные кислоты (ЖК) и проч.

ПЭГ-производные инсулина обладают пролонгированным временем действия и меньшей иммуногенностью по сравнению с нативным инсулином. Их недостатком является плохая биодеструкция в организме человека, что приводит к накоплению в тканях до момента выведения почками. Кроме этого, они обнаруживаются вырабатываемыми анти-ПЭГ-антителами, которые могут влиять на время жизни конъюгата в циркулирующей

крови [1, 4].

ПСА способна биodeградировать в организме человека, и потому ПСА-инсулин обладает меньшей токсичностью, чем ПЭГ-инсулин. Кроме того, полисиалирование инсулина приводит к заметному уменьшению его протеолиза, сохранению активности в организме, пролонгированию времени полувыведения из крови и понижению иммуногенности и антигенности. Однако часто образование конъюгатов с полисиаловой кислотой протекает с небольшими выходами, а полученные продукты реакции весьма трудно исследовать в связи со сложностью методов и недостаточной отработанностью методик, пригодных для их изучения [1, 5].

ЖК-производные инсулина способны по остатку жирной кислоты связываться с сывороточным альбумином, который является

носителем многих метаболитов, ЖК и лекарственных препаратов, что обеспечивает пролонгированность действия. Однако ЖК-инсулин обладает меньшим сродством к инсулиновому рецептору, поэтому необходимо вводить большее количество препарата [2].

Перспективны инсулины, модифицированные гликозидами, например 4-О-(2-ацетиламино-2-дезоксиглюкопиранозил)-N-ацетил-мурамилом. Конъюгат инсулина с данным дисахаридом в меньшей степени обладает недостатками, характерными для инсулина.

Данный дисахарид входит в состав пептидного лекарственного препарата «Липоид». Он нормально деградируется в организме человека. Конъюгат инсулина с дисахаридом (дисахаридилинсулин) обладает пролонгированным эффектом по сравнению с нативным инсулином, меньше подвергается протеолизу в потоке циркулирующей крови и менее иммуногенен, чем инсулин.

Целью данной работы являлось изучение структуры конъюгата инсулина с дисахаридом 4-О-(2-ацетиламино-2-дезоксиглюкопиранозил)-N-ацетил-мурамилом (дисахаридилинсулина).

Результаты и их обсуждение

Определение первичной структуры диса-

харидилинсулина проводили методом пептидного картирования [6], используя для фрагментации инсулина протеиназу V8 из *Staphylococcus aureus*, которая расщепляет связи Glu-X при pH 7.0-8.5. Различие в хроматографическом поведении фрагментов гидролизатов дисахаридилинсулина и образца сравнения (ГИИЧ) было положено в основу определения места связывания инсулина с дисахаридом. Вначале выбранная методика была отработана на инсулине и затем уже применена к дисахаридилинсулину.

Микроколониальная офВЭЖХ гидролизатов инсулина и дисахаридилинсулина

Хроматограммы пептидных карт инсулина и дисахаридилинсулина приведены на рис. 2. Номерами 1–4 обозначены фрагменты, образующиеся при гидролизе инсулина, 1a–4a – фрагменты конъюгата инсулина с дисахаридом. Фрагменты 4 и 4a имеют разные времена удерживания, что указывает на возможность связывания инсулина и дисахарида в конъюгате именно по этому фрагменту. Причиной наблюдаемого различия, по-видимому, является присутствие углевода в составе фрагмента 4a. Пептиды 1–3 и 1a–3a имеют близкие времена удерживания, что свидетельствует о возможном сходстве этих соединений.

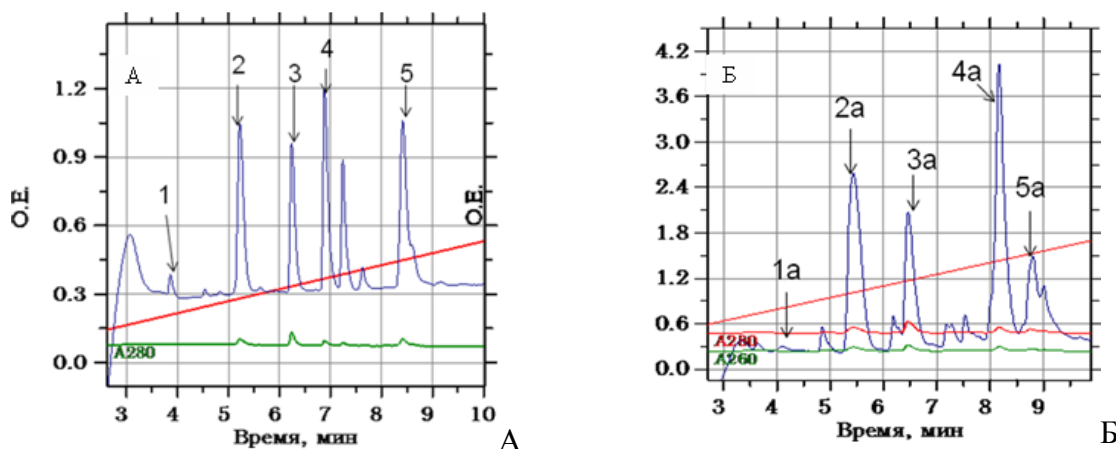


Рис. 2. ОфВЭЖХ гидролизатов инсулина (А) и дисахаридилинсулина (Б).
(условия см. в Экспериментальной части).

Интерпретация масс-спектров гидролизатов инсулина и дисахаридилинсулина.

Фрагменты гидролизатов инсулина и дисахаридилинсулина изучали методом электрораспылительной масс-спектрометрии (ESI-МС). Результаты МС-анализа приведены в табл. 1. Видно, что молекулярные ионы 1 и 1a, 2 и 2a, 3 и 3a, соответственно, имеют схожие значения моноизотопных молекулярных масс, что является признаком их идентичности. Значения m/z для молекулярного иона 5 соответствуют расчетным значениям для ГИИЧ, а m/z для молекулярного

иона 5a – для дисахаридилинсулина. Это свидетельствует о присутствии непрореагировавших остатков инсулина и дисахаридилинсулина в соответствующих реакционных смесях.

Полученные данные МС-анализа для фрагмента 4 указывают на фрагмент инсулина со следующим составом: $(A^5-A^{17}) + (B^1-B^{13})$, а для 4a: $(A^5-A^{17}) + (B^1-B^{13}) + \text{дисахарид}$. Из сравнения этих данных следует, что присоединение дисахарида к инсулину происходит через N-концевой остаток фенилаланина В-цепи инсулина.

Представленные данные для конъюгата инсулина с низкомолекулярным дисахаридом, как и ранее изложенные для его конъюгата с ПСА [5], уверенно показывают возможность

идентификации химически модифицированных производных инсулина по результатам их комплексного исследования методами офВЭЖХ и масс-спектрометрии.

Таблица 1. Характеристика пептидных фрагментов инсулина и дисахаридинсулина.

Образец	Номер пика на рис. 2	t_R , мин	m/z , [$M + H^+$]	$M_{расч.}$, Да	Фрагмент в структуре инсулина
Инсулин	1	3.79	417.3578 ¹⁺	416.4747	A ¹ -A ⁴
	2	5.28	558.9633 ³⁺	1116.2847	B ²² -B ³⁰
	3	6.33	1116.9137 ¹⁺	1377.2847	(A ¹⁸ -A ²¹) + (B ¹⁴ -B ²¹)
			689.5127 ²⁺		
			1379.038 ¹⁺		
	4	6.87	743.3248 ⁴⁺	2968.3936	(A ⁵ -A ¹⁷) + (B ¹ -B ¹³)
			990.4316 ³⁺		
			1486.1156 ²⁺		
	5	8.41	1162.7341 ⁵⁺	5806	ГИИЧ
			1453.4149 ⁴⁺		
Дисахаридинсулин	1a	4.15	417 ¹⁺	416.4747	A ¹ -A ⁴
	2a	5.47	558.750 ²⁺	1116.2847	B ²² -B ³⁰
	3a	6.43	689.2625 ²⁺	1377.2847	(A ¹⁸ -A ²¹) + (B ¹⁴ -B ²¹)
			1378.5998 ¹⁺		
	4a	8.21	1163.0202 ³⁺	3486.0606	(A ⁵ -A ¹⁷) + (B ¹ -B ¹³) + дисахарид + Na ⁺
	5a	8.78	2110.4446 ³⁺ 1583.0743 ⁴⁺	6328.3338	ГИИЧ + дисахарид

Экспериментальная часть

Образцы инсулина (ГИИЧ) и дисахаридинсулина любезно предоставлены лабораторией оксипептинов ИБХ РАН.

Расщепление инсулина и дисахаридинсулина Glu-протеиназой из St. aureus.

К растворам инсулина и дисахаридинсулина (200 мкг) в 50 мМ фосфатном буферном растворе (рН 7.8) добавляли эндопротеиназу Glu-C (*Staphylococcus aureus* V8-протеаза, Sigma, США) в том же буферном растворе до достижения соотношения фермент-субстрат 1:50. Полученные растворы термостатировали при 37°C в течение 5 ч.

Микроколоночная офВЭЖХ фрагментов гидролизатов инсулина и дисахаридин-

инсулина.

Разделение проводили методом офВЭЖХ на хроматографе Милихром А-02 (колонок ProntoSil 120-5-C18 AQ, 2 x 75 мм). Система элюентов: А – 0.2% муравьиная кислота (Россия), Б – ацетонитрил (Криохром, Россия) в 0.25% муравьиной кислоте. Градиент Б от 7 до 40% за 12 мин, скорость потока 200 мкл/мин; детектирование при 210 нм. Сбор и обработку данных осуществляли с помощью программы E-Chrom.

Масс-спектрометрический анализ инсулина и дисахаридинсулина.

Выделенные фрагменты гидролизатов изучали методом ESI-масс-спектрометрии на приборе MX 5303 (ИАНП РАН, Россия).

ЛИТЕРАТУРА:

1. Improving the therapeutic efficacy of peptides and proteins: A role for polysialic acids / G. Gregoriadis, S. Jain, I. Papaioannou, P. Laing // Int. J. Pharmaceutics. – 2005. – Vol. 300. – P. 125–130.
2. Инсулины пролонгированного действия: структура и фармакологический эффект / Д. А. Гусаров, В. Д. Гусарова, А. Ф. Миронов, Д. И. Баирамашвили // Биофармацевтическая химия. – 2009. – Т. 1, № 1. – С. 3–11.
3. Аналитическая биотехнология рекомбинантных пептидов и белков. Анализ чистот, состава и структуры инсулинов человека, свиньи и крупного рогатого скота / Н. В. Сергеев, И. В. Назимов, В. Г. Гавриков, А. И. Мирошников // Биоорган. химия. – 2000. – Т. 26, № 1. – С. 25–30.
4. Caliceti, P. Pharmacokinetic and biodistribution properties of poly(ethylene glycol)-protein conjugates / P. Caliceti, F. Veronese // Adv. Drug Delivery Rev. – 2003. – № 55. – P. 1261–1277.
5. Исследование полисиалированного генно-инженерного инсулина человека / М. Н. Корчажникова, И. В. Назимов, Ю. М. Глубоков, В. В. Безуглов // Вестник МИТХТ. – 2009. – Т. 4, № 2. – С. 77–79.
6. Дарбре, А. Практическая химия белка / А. Дарбре. – М.: Мир, 1989. – 623 с.

КИНЕТИКА ФЕРМЕНТАТИВНОГО ГИДРОЛИЗА ПОЛИСАХАРИДОВ ЛЬНА КСИЛАНАЗОЙ *TRICHODERMA VIRIDE*

Е.В. Ожимкова, аспирант

кафедра Биотехнологии и химии

ГОУ ВПО «Тверской государственный технический университет»

e-mail: sulman@online.tver.ru

Представленная работа посвящена изучению кинетики ферментативного гидролиза полисахаридов льна ксиланазой *Trichoderma viride*.

Ключевые слова: гидролиз, полисахариды, кинетика.

В настоящее время растительные олигосахариды находят все более широкое применение при производстве различных продуктов питания функционального назначения. Основное свойство этих углеводов заключается в их благотворном влиянии на организм человека путем селективной стимуляции роста полезной кишечной микрофлоры [1], кроме того, олигосахариды менее сладкие, чем сахароза, что позволяет рассматривать их в качестве компонентов продуктов для больных диабетом [2].

Существует четыре основных способа получения олигосахаридов:

1. Кислотный и ферментативный гидролиз растительных и микробных полисахаридов (например, инулина до фруктоолигосахаридов).

2. Выделение из растительного сырья (фруктоолигосахариды).

3. Химический синтез.

4. Ферментативный синтез.

При этом наиболее перспективным из выше представленных методов получения олигосахаридов является ферментативный гидролиз природных полисахаридов [3]. Однако для целенаправленного получения олигосахаридов вышеуказанным методом требуется всестороннее изучение кинетических закономерностей проведения процесса.

В работе представлено исследование кинетических закономерностей ферментативного гидролиза полисахаридов льна с применением фермента ксиланазы, вырабатываемого *Trichoderma viride* (эндо-1,4-*D*-ксилианазы, КФ 3.2.1.8). Ксиланазы *Trichoderma viride* является истинной ксилано-гидролазой, то есть не обладает целлюлозо-литической активностью, представляет собой пептид с молекулярной массой 18 кДа [4]. Ксиланазы *Trichoderma viride* способна гидролизовать производные ксилана, полученного из различных источников, при этом чаще всего продуктами гидролиза являются олигоксилианы, ксилобиозы и ксилоза [4].

Используемые для исследования полисахариды льна состоят из двух фракций: кислой (полигалактуроновые кислоты) и нейтральной (галактоглюканы и арабиноксиланы). В состав слизи семян льна также входит около 5% белка [2].

Экспериментальная часть

Ферментативный гидролиз полисахаридов льна под действием ксиланазы *Trichoderma*

viride (Fluka) проводили в термостатируемом реакторе периодического действия. Процесс гидролиза проводился при непрерывном встряхивании реактора (300 кач./мин). Указанная интенсивность перемешивания позволяет устранить влияние внешнедиффузионных факторов на исследуемый процесс. В ходе реакции проводился отбор проб в течение 7 ч. Температура проведения процесса 40°C, pH 4.2, начальная концентрация полисахарида варьировалась от 0.07 до 4 г/л, количество фермента составляло 3560 ед. акт.

Анализ гидролизатов проводился методом высокоэффективной жидкостной хроматографии. Была использована хроматографическая система Dionex, Ultimate 3000, USA, снабженная рефрактометром. Также система оснащена перистальтическим насосом с автоматической промывкой рабочих плунжеров, системой очистки растворителя, игольным портом и аналитической колонкой из нержавеющей стали 500x2 мм с предколонкой 50x2 мм. В качестве неподвижной фазы был использован полимерный носитель Reprogel-H, являющийся слабым катионообменником. Колонка характеризовалась наличием 164000 теоретических тарелок, коэффициенты асимметрии пиков не превышали 1.005. В качестве подвижной фазы использовался раствор серной кислоты ($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_4 \cdot 10^{-9}$ моль/л). Скорость подачи элюента 0.5 мл/мин, давление на входе колонки 24 атм. Хроматографический анализ проводился при температуре 30.5°C. Количественное определение продуктов гидролиза проводилось методом исправленной нормировки площадей пиков.

Результаты и обсуждение

В ходе проведения экспериментов были идентифицированы основные (арабиноза, ксилоза, галактоза, галактуроновая кислота три- и диксигалактоуронаны) и промежуточные продукты гидролиза (тетра- и пента- ксигалактоуронаны) (рис. 1).

Максимальное накопление промежуточных продуктов, в том числе пентагалактоксилоуронанов, наблюдается в первые 30 мин проведения процесса (рис. 2), впоследствии происходит закономерное снижение их содержания в реакционной среде в связи с последующим гидролизом до более мелких олиго- и моносахаридов.

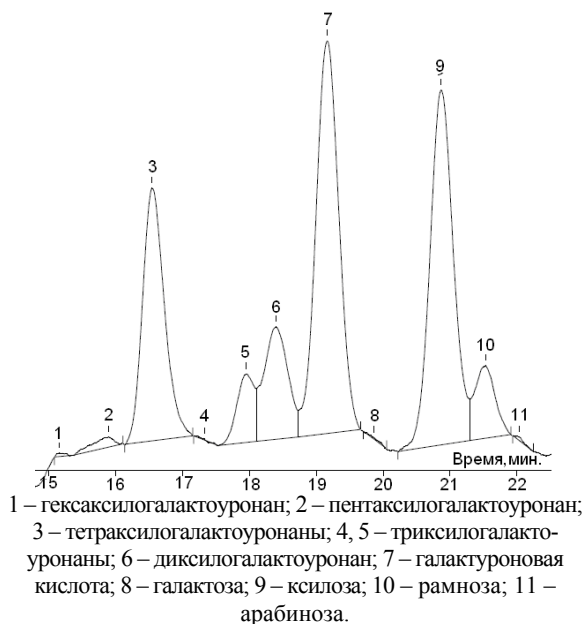


Рис. 1. Хроматограмма продуктов гидролиза полисахаридов льна ксиланазой *Trichoderma viride* (условия см. Эксперимент. часть).

В ходе проведения работы было изучено влияние начальной концентрации полисахаридов на скорость гидролиза, при этом было установлено достижение максимальной скорости образования пентагалактоксилоурананов при концентрации полисахаридов 1 г/л, дальнейшее увеличение концентрации поли-

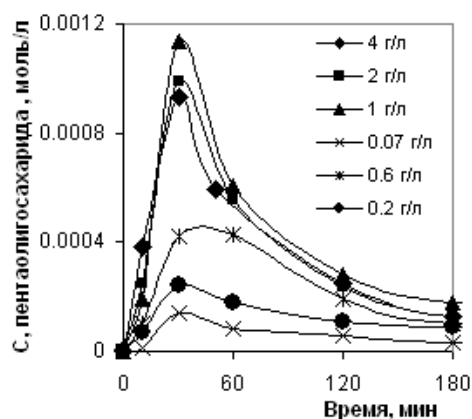


Рис. 2. Зависимость накопления пентагалактоксилоурананов – продуктов гидролиза полисахаридов льна ксиланазой *Trichoderma viride* – от времени.

сахаридов приводит к субстратному ингибированию процесса.

В процессе проведения гидролиза наблюдается закономерное увеличение содержания продуктов полного гидролиза полисахаридов, в том числе ксилозы (рис. 3), максимальное содержание которых лимитируется составом полисахарида. Максимальное накопление ксилозы происходит за 200 мин проведения процесса, после чего наблюдается замедление скорости накопления. Также было изучено влияние начальной концентрации полисахаридов на скорость образования ксилозы, установлено достижение максимальной скорости образования ксилозы при концентрации полисахаридов 1 г/л.

Таким образом, на основании экспериментальных данных были установлены условия проведения ферментативного гидролиза полисахаридов льна ксиланазой *Trichoderma viride*, соответствующие максимальному накоплению олигосахаридов: pH раствора 4.2, температура процесса 40°C (являются оптимальными для данного фермента), концентрация гетерополисахаридов льна 1 г/л, скорость перемешивания 300 кач./мин, продолжительность процесса 30–40 мин. Определены значения константы Михаэлиса–Ментен – 3.5 ммоль/л; кажущейся энергии активации – 12 кДж/моль; максимальной скорости процесса – 0.163 мкмоль/(л·мин).

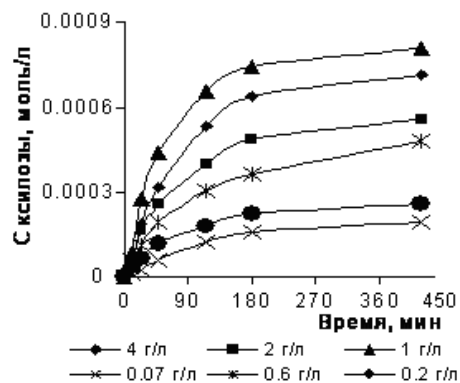


Рис. 3. Зависимость накопления ксилозы – продукта гидролиза полисахаридов льна ксиланазой *Trichoderma viride* – от времени.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Тихомирова, Н. А. Технология продуктов функционального питания / Н. А. Тихомирова. – М. : Франтэра, 2002. – 213 с.
2. Mussatto, S. I. Non-digestible oligosaccharides: a review / S. I. Mussatto, I. M. Manchilha // Carbohydrate Polymers. – 2007. – Vol. 68, № 5. – P. 587–597.
3. Playne, M. Commercially available oligosaccharides / M.J. Playne, R. Crittenden / Bull. of IDF. – 1996. – № 313. – P. 10–22.
4. Mariko, U. Low-molecular-weight xylanase from *Trichoderma viride* / U. Mariko, R. Camille, Y. Makoto // Appl. and Environm. Microbiology. – 1991. – Vol. 57, № 6. – P. 1860–1862.
5. *Trichoderma* xylanases: their properties and application / Y. Kenk, A. Wong, N. John, A. Saddler // Critical Rev. in Biotechnology. – 2008. – Vol. 12, № 5. – P. 413–435.

АНАЛИЗ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ УСЛОВИЙ ОБРАЗОВАНИЯ ЭМУЛЬСИЙ ПРИ САМОДИСПЕРГИРОВАНИИ

Г.А. Григорьев, профессор, Е.В. Еськова, старший преподаватель,

А.А. Андреянцева, магистр, В.Б. Ильиничева, магистр

кафедра Коллоидной химии им. С.С.Войцкого

МИТХТ им. М.В. Ломоносова

e-mail: eskovae@rambler.ru

Рассмотрены термодинамические условия образования эмульсий на основе модели совершенного раствора. Показано, что коэффициент в выражении по определению критического поверхностного натяжения согласно Щукину-Рейндеру выбран произвольно и может быть вычислен по экспериментально определяемым величинам. Установлено, что термодинамические условия образования эмульсии из двухфазного исходного состояния зависят от исходного межфазного натяжения и состава исходной системы. Отмечено, что вклад энтропии смешения в общетермодинамические свойства системы проявляется при высокой степени дисперсности, близкой к молекулярной. Для достижения условий диспергирования необходимо введение механической энергии или энергии совмещенного процесса, протекающего на межфазной границе параллельно с процессом диспергирования.

Ключевые слова: диспергирование, эмульсия, поверхностное натяжение

Анализу образования эмульсий при самодиспергировании посвящено значительное число работ [1, 4]. Так в работе [1] приводится уравнение, полученное авторами из условия равенства увеличения поверхностной энергии при диспергировании (за счет увеличения удельной поверхности) и энтропии смешения частиц образовавшейся дисперсной фазы и молекул среды, рассматривая эту смесь как совершенный раствор. При этом в работе [1] не учитывается исходный состав и объем исходной системы. В последующей работе [3] модель несколько расширена на основе статистической термодинамики. Фактически в работе [1] получено выражение для оценки критического межфазного натяжения, ниже которого возможен процесс самодиспергирования.

Известно, что в системе происходит компенсация увеличения свободной энергии диспергирования за счет энтропии смешения без учета поверхностной энергии исходного состояния.

$$\Delta F_{\Sigma} = \pi d_r^2 v \sigma_{кр} - T \Delta S_{см} = 0, \quad (1)$$

где ΔF_{Σ} – изменение свободной поверхностной энергии при диспергировании и образовании смеси; d_r – диаметр сферической капли; v – число образовавшихся сферических капель или кратность дробления; $\Delta S_{см}$ – изменение энтропии при смешении.

Из теории совершенных растворов следует $\Delta S_{см}$ для смеси v – частиц и N – молекул среды определяется числом независимых перестановок из v и N частиц $(v+N)!$, исключая перестановки из собственных молекул и частиц, которые не дают новых термодинамических состояний, откуда термодинами-

ческая вероятность « W » равна:

$$W = \frac{(v+N)!}{v!N!} \quad (2)$$

и

$$\Delta S_{см} = k \cdot \ln W \quad (3)$$

Для больших значений v и N можно перейти от факториалов к логарифмам по формуле Стирлинга [5] и выражение (2) представить в следующем виде:

$$\Delta S_{(см.)} = k \ln W = -k [N \ln (N/(v+N)) + v \ln (v/(v+N))] \quad (4)$$

Изменив знак перед логарифмом, можно записать

$$\Delta S_{(см.)} = k \left(N \cdot \ln \frac{v+N}{N} + v \cdot \ln \frac{v+N}{v} \right) \quad (5)$$

С учетом того, что для эмульсии $v \ll N$ получим:

$$\Delta S_{(см.)} = k [v \ln (1+N/v)] \quad (6)$$

Пренебрегая «1» по сравнению с N/v , окончательно получим:

$$\Delta S_{(см.)} = k v \ln (N/v) \quad (7)$$

Подставив выражение (7) в (1) и введя эмпирический коэффициент γ , пропорциональный $\ln (N/v)$, авторы [1] получили следующее выражение для критического межфазного натяжения

$$\sigma_{кр.} = \gamma k T / d_r^2, \quad (8)$$

где d_r – диаметр частиц эмульсии; коэффициент γ авторы принимают равным $\gamma = 15 \div 30$. Следует заметить, что в выражение (8) не входят в явном виде объем и состав исходной дисперсной системы, от которого зависит γ . Поэтому формула (8) имеет оценочный характер, хотя и широко исполь-

зуются в учебниках [6]. Если исходить из той же модели и ввести объемную долю масляной фазы ϕ , можно этот коэффициент определить по экспериментально измеримым величинам. Следует заметить, что сами авторы высказываются о необходимости учитывать исход-

$$\Delta S'_{ni} = \frac{\Delta S}{n_1 + n_2} = \frac{-k \cdot N_a}{\nu + N} \cdot \left(N \cdot \ln \frac{N}{\nu + N} + \nu \cdot \ln \frac{\nu}{\nu + N} \right) \quad (9)$$

где число молей частиц $n_1 = \frac{\nu}{N_a}$; число

молей молекул среды $n_2 = \frac{N}{N_a}$, а N_a – число

Авогадро. Тогда для энтропии образования моля смеси имеем

$$\Delta S'_{cm} = -R \left(\frac{\nu}{\nu + N} \ln \frac{\nu}{\nu + N} + \frac{N}{\nu + N} \ln \frac{N}{\nu + N} \right). \quad (10)$$

Взменяя знак перед правой частью выражения (10), получим

$$\Delta S'_{cm} = R \left(\frac{\nu}{\nu + N} \ln \frac{\nu + N}{\nu} + \frac{N}{\nu + N} \ln \frac{N + \nu}{N} \right). \quad (11)$$

Или, используя очевидное условие для эмульсии $\nu \ll N$ и $N/\nu \gg 1$, окончательно получим

$$\Delta S'_{cm} = \frac{R\nu}{N} \ln \frac{N}{\nu} \quad (12)$$

и, следовательно,

$$\Delta F_{cm} = T\Delta S' = \frac{RT\nu}{N} \ln \frac{N}{\nu} \quad (13)$$

Рассмотрим возможность выражения коэффициента γ через экспериментально определяемые величины. Для этого необходимо учитывать свободную поверхностную энергию в исходном состоянии и исходный объем системы, например для моля смеси.

При этом исходное состояние можно представить в двух вариантах: исходная масляная фаза представляет собой сферу диаметром d_0 и поверхностной энергией

$$\Delta F_0 = \pi d_0^2 \sigma_0,$$

где σ_0 – исходное межфазное поверхностное натяжение или $\Delta F_0 = \frac{\pi d_0^2}{4} \sigma_0$ в пробирке диа-

$$N = \frac{V_0^B (1 - \phi)}{\frac{\pi d_s^3}{6}} = \frac{6V_0^B (1 - \phi)}{\pi d_s^3} = \frac{V_0^B (1 - \phi) \cdot \rho_s N_a}{M_s} \quad (18)$$

где M_s – молекулярная масса воды (среды), ρ_s – её плотность, V_0^B – исходный объем системы, N_a – число Авогадро.

Выразим число частиц масляной фазы через диаметр частиц

ный состав в формуле (8), но не определяют его.

Для определенности рассмотрим изменение энтропии $\Delta S'_{(см)}$ для моля смеси, тогда из уравнения (4) следует:

метром d_0 в виде двух слоев, водного и масляного.

Общее изменение свободной поверхностной энергии при диспергировании такой системы можно записать как

$$\Delta F_{\Sigma} = -\Delta F_0 + \Delta F_S - \Delta F_{cm} = \Delta F_{\text{вн}} \quad (14)$$

где ΔF_0 – свободная поверхностная энергия в исходном состоянии; ΔF_S – изменение свободной энергии при диспергировании масляной фазы; ΔF_{cm} – изменение свободной энергии при образовании смеси ν – частиц и N – молекул среды, $\Delta F_{\text{вн}}$ – энергия, которую необходимо ввести для достижения порога диспергирования.

Примем частицы дисперсной фазы за сферические с диаметром d_r . Подставим в выражение (14) составляющие ΔF_{Σ} и получим

$$\Delta F_{\Sigma} = \pi d_0^2 \sigma_0 + \pi d_r^2 \cdot \nu \sigma - \frac{RT\nu}{N} \ln \frac{N}{\nu}, \quad (15)$$

где d_r – диаметр дисперсной частицы, N – число молекул среды для моля смеси, ν – число частиц дисперсной фазы или кратность дробления, если исходное состояние в виде сферической капли, диаметром d_0 .

Выразим V_M через число частиц ν и их диаметр d_r и d_0 из условия сохранения объема исходной масляной фазы при диспергировании,

$$V_M = V_0^M \cdot \phi = \frac{\pi d_0^3}{6} = \frac{\pi d_r^3}{6} \cdot \nu, \quad (16)$$

где ϕ – объемная доля масляной фазы, откуда получим

$$\nu = \frac{d_0^3}{d_r^3} \quad (17)$$

Тогда число молекул воды (среды) в моле смеси будет равно

$$\nu = \frac{V_0^M \phi}{\frac{\pi d_r^3}{6}} = \frac{6V_0^M \phi}{\pi d_r^3} \quad (19)$$

Подставив уравнение (17) и (18) в (15) получим

$$\Delta F_{\Sigma} = \pi d_0^2 \sigma_0 + \frac{\pi d_0^3 \sigma}{d_r} - \frac{kT\nu \cdot M_{\phi}}{V_0^B (1-\phi) \rho_{\phi}} \ln \left(\frac{V_0^B (1-\phi) \rho_{\phi} N_a}{\nu \cdot M_{\phi}} \right) \quad (20)$$

Зависимость свободной поверхности энергии дисперсной системы и ее составляющих от числа частиц масляной фазы представлены на рис. 1а, а от диаметра частиц на рис. 1 б.

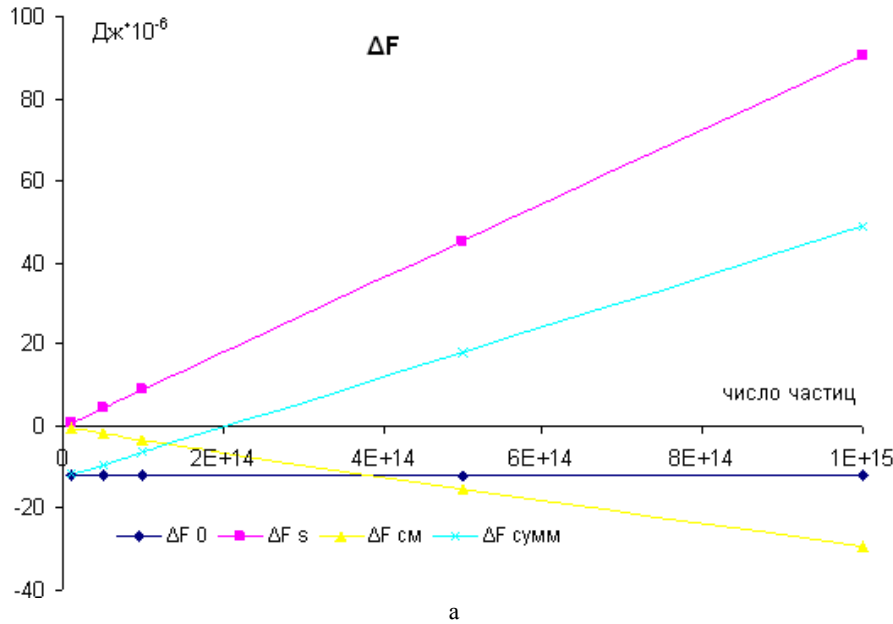


Рис. 1а. Зависимость суммарной поверхностной свободной энергии $\Delta F_{\Sigma_{см}}$ и её составляющих ΔF_0 , ΔF_s , $\Delta F_{см}$ от числа частиц для исходных данных $\sigma_0 = 0.01$ Дж/м²; $M_{\text{масл}} = 200 \cdot 10^{-3}$ кг/моль; $\rho = 900$ кг/м³; $\phi = 0.1$. Точка $2 \cdot 10^{14}$ – порог самодиспергирования.

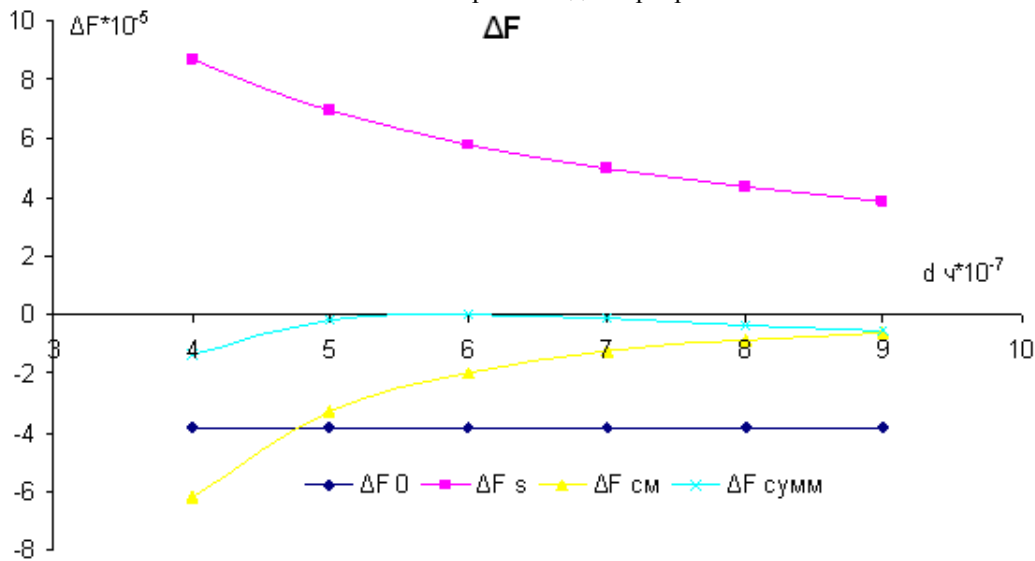


Рис. 1б. Зависимость суммарной поверхностной свободной энергии $\Delta F_{\Sigma_{ст}}$ и её составляющих ΔF_0 , ΔF_s , $\Delta F_{см}$ от среднего диаметра частицы $d_{\text{ч}}$ для исходных данных $\sigma_0 = 0.01$ Дж/м²; $M_{\text{масл}} = 200 \cdot 10^{-3}$ кг/моль; $\rho = 900$ кг/м³; $\phi = 0.1$.

Как следует из рис. 1 во всем интервале значений ν вплоть до пересечения с осью «х» изменение суммарной свободной поверхностной энергии ΔF_{Σ} при комнатной температуре имеет положительное значение, т.е. система масло – вода находится в стабильном состоянии. Следует

иметь в виду, что межфазное натяжение масло – вода служит кинетическим барьером процесса диспергирования. Точное определение числа частиц при диспергировании затруднено, целесообразно в уравнении (20) перейти к среднему диаметру частицы « d »

$$\Delta F_{\Sigma} = \pi^{1/3} \left(\frac{6M_M \phi}{\rho_M} \right)^{2/3} \sigma_0 + \left(\frac{6M_M \phi}{\rho_M} \right) \frac{\sigma_{кр}}{d} - \frac{kT \cdot M \phi}{(1-\phi) \rho_M \cdot \pi d^3} \ln \left(\frac{(1-\phi) \rho_M \pi d^3 N_a}{6M_M \phi} \right). \quad (21)$$

$$\text{Обозначим } B = \left(\frac{M_M \phi}{\rho} \right)^{2/3}; C = \frac{6M_M \phi}{(1-\phi)\rho_M \cdot \pi},$$

где M_M – средняя молекулярная масса масляной фазы; ρ_M – плотность масла; σ_0 – исходное межфазное натяжение; $\sigma_{кр}$ – критическое межфазное натяжение.

Возьмем первую производную от уравнения (21) по d

$$\frac{\partial \Delta F_{\Sigma}}{\partial d} = \frac{-B\sigma_{кр}}{d^2} + \frac{3kTC}{d^4} \left[\ln \left(\frac{N_a d^3}{C} \right) - 1 \right] \quad (22)$$

и приравняем (22) к нулю

$$-B\sigma_{кр}d^2 + 3kTC \left[\ln \left(\frac{N_a d^3}{C} \right) - 1 \right] = 0 \quad (23)$$

Анализ второй производной показал, что функция (21) обладает максимумом $\frac{\partial^2 \Delta F_{\Sigma}}{\partial d^2} < 0$ в интервале диаметров от 0 до $5 \cdot 10^{-5}$ м и минимумом $\frac{\partial^2 \Delta F_{\Sigma}}{\partial d^2} > 0$ при $d > 5 \cdot 10^{-5}$ м

$$\sigma_{кр} = \frac{kT}{d_r^2} \left\{ \left[\frac{1}{\pi(1-\phi)} \ln \frac{N_a(1-\phi)d_r^3 \rho_M \pi}{6M_M \cdot \phi} \right] - \frac{d_r^3 \cdot \sigma_0 (\rho_M \pi)^{1/3}}{kT(6M_M \cdot \phi)^{1/3}} \right\}. \quad (25)$$

Сравнивая выражение (25) с (8) $\sigma_{кр} = \gamma \cdot \frac{kT}{d_r^2}$ получим

$$\gamma = \frac{1}{\pi(1-\phi)} \ln \frac{N_a(1-\phi)d_r^3 \rho_M \pi}{6M_M \cdot \phi} - \frac{d_r^3 \cdot \sigma_0 (\rho_M \pi)^{1/3}}{kT(6M_M \cdot \phi)^{1/3}} = \gamma_0 - \Delta\gamma \quad (26)$$

Из анализа выражения (26) следует, что γ в принципе можно рассчитать по экспериментально измеренным величинам, кроме того γ зависит от исходного состава системы. Очевидно, что оценку коэффициента « γ » можно осуществить при выборе обычно реализуемых при образовании эмульсии м/в величин $d_r \approx 10^{-6}$ м; $\phi = 0.1$; $M_M = 200 \cdot 10^{-3}$ кг/моль; $\rho_M = 900$ кг/м³; $M_s = 18 \cdot 10^{-3}$ кг/моль ϕ . В этом случае получаем $\gamma = 8.96$ и $\sigma_{кр} = 3.4 \cdot 10^{-8}$ Дж/м².

Следует отметить, что условия $\Delta F_{\Sigma} = 0$, т.е. компенсация, достигается только для случая очень малого $\sigma_{кр} \approx 10^{-8} - 10^{-10}$ Дж/м² и малом диаметре частицы $d_r \approx 10^{-6} \div 10^{-9}$ м. Кроме того очевидно, что увеличивая дисперсность фазы до молекулярных размеров можно достигнуть компенсации за счет увеличения поверхностной свободной энергией смешения. Однако это не имеет прямого отношения к самодиспергированию на межфазной границе, хотя такой прием оценки $\sigma_{кр}$ приводится в учебниках [6, 10].

Проведем оценку коэффициента γ с учетом свободной поверхностной энергии в исходном (до диспергирования) состоянии, $\sigma_0 = 10^{-3}$ Дж/м²; $\sigma_0 = 10^{-2}$ Дж/м² используя формулу (26). Получить эту систему в исходном

Применяя условие самодиспергирования ($\Delta F_{\Sigma} = 0$) к уравнению (23), получим выражение для определения сопряженного диаметра

$$-\pi^{1/3} B^{2/3} + \frac{2kTC}{d^3} \ln \left(\frac{N_a d^3}{C} \right) - \frac{3kTC}{d^3} = 0 \quad (24)$$

и по выражению (23) определяем критическое межфазное натяжение $\sigma_{кр}$.

Следует отметить, что условие компенсации $\Delta F_{\Sigma} = 0$ выполняется не всегда. Для крупных частиц с $d \approx 10^{-4}$ м третья часть уравнения (21) практически равна нулю и ΔF_{Σ} при этих условиях положительна. Т.е. система находится в стабильном состоянии, и для достижения условий диспергирования требуется введение механической энергии или сопряженного процесса на межфазной границе раздела фаз, достаточной для компенсации (т.е. $\Delta F_{\Sigma} \leq 0$).

Приведем выражение (20) к форме принятой в работе [1].

Тогда для $\sigma_{кр}$ получим

равновесном состоянии с меньшим межфазным натяжением практически невозможно, т.к. даже при малых значениях исходного межфазного поверхностного натяжения самодиспергирование только за счет включения в тепловое движение частиц дисперсной фазы при стандартных условиях (298 К) не реализуется.

Проведем оценку γ_0 и $\Delta\gamma$:

$$\Delta\gamma = \frac{\sigma_0 d_r^3 \pi^{1/3}}{KT \cdot (6V_0^M \cdot \phi)^{1/3}} = 0.7 \quad (27)$$

$$\gamma = \gamma_0 - \Delta\gamma = 8.96 - 0.7 = 7.56$$

А в случае, если принять, $\sigma_0 = 0.01$ Дж/м² значение $\Delta\gamma = 7.0$. Таким образом, отсутствие учета исходного состояния приводит к значительному изменению коэффициента γ , и фактическое его использование теряет всякий смысл. В принципе можно подобрать такую степень дисперсности (d_r), при которой увеличение свободной энергии при диспергировании компенсируется за счет изменения свободной энергии при смешении образующейся дисперсной фазы и частиц среды, но это не имеет прямого отношения к вопросу о самодиспергировании. Этот процесс возможен, когда происходит компенсирование $\Delta F_{\Sigma} = -\Delta F_0 + \Delta F_s - \Delta F_{см} = 0$

за счет введения механической энергии или энергии химического процесса на границе раздела фаз.

Количественный учет введенной механической энергии чрезвычайно сложен из-за сложных гидродинамических условий, реализуемых в диспергирующих устройствах, и практически полного отсутствия математического аппарата для описания конвективного перемешивания в многофазной системе [7]. Проведенный выше термодинамический анализ проблемы самодиспергирования с учетом исходного состояния позволяет предсказать поведение системы при диспергировании из разного исходного состояния (разное σ_0). При соблюдении всех остальных параметров и условий диспергирования (в одном и том же диспергаторе с одной и той же скоростью вращения ротора) можно получить систему с разной степенью дисперсности. Как указывается в [6, с. 234], впервые роль теплового движения в термодинамике коллоидных систем была рассмотрена Фольмером (1927 – 1931 г.). В то же время А. Марх, сопоставив энтропийную составляющую свободной энергии дисперсной системы с поверхностной энергией частиц дисперсной фазы, пришел к выводу, что энтропийный вклад в полную энергию исходную поверхностную энергию системы на границе м/в порядка $\sigma_0 \approx 1$ мДж/м². Такую же по порядку величину получали в работе [8] при измерении на плоской границе раздела м/в. Оценка для системы м/в в диспергированном состоянии, исходя из реологических свойств [9], дает величину межфазного натяжения $\sigma_{\text{м/в}} \approx 0.1 - 0.2$ мДж/м².

$$U_{\left(\substack{d_r=10^{-6}\text{ м} \\ \phi=0.1}\right)} = \frac{3}{2} kT \cdot \nu = 1.5kT \cdot \frac{d_0^3}{d_r^3} = 1.5kT \cdot \frac{6 \cdot M_0^M \phi}{\rho_M \pi d_r^3} = 1.5kT \cdot \frac{6M_0^M \phi}{\rho_M \pi d_r^3} = 2.1 \cdot 10^{-9} \text{ Дж}$$

$$U_{\left(\substack{d_r=10^{-4}\text{ м} \\ \phi=0.1}\right)} = 2.1 \cdot 10^{-15} \text{ Дж}$$

Таким образом, вклад который вносит вновь образовавшиеся частицы в расчете на один моль исходной смеси для частиц $d_r = 10^{-6}$ м и $\phi = 0.1$ составляет 1.4 % от исходной свободной поверхностной энергии

$$\frac{U_{\left(\substack{d_r=10^{-6}\text{ м} \\ \phi=0.1}\right)}}{\Delta F_0} = 1.4 \cdot 10^{-2}$$

Для частиц $d_r = 10^{-4}$ м и при той же объемной доле $\phi = 0.1$

$$\frac{U_{\left(\substack{d_r=10^{-4}\text{ м} \\ \phi=0.1}\right)}}{\Delta F_0} \approx 1.4 \cdot 10^{-8}.$$

Таким образом, видно, что он пренебрежительно мал.

Как известно, в основе молекулярно – кинетической теории для частицы в свободно дисперсной системе [10] реализуются три поступательные степени свободы, на каждую из которых, согласно статической термодинамике приходится кинетическая энергия $U_l = \frac{1}{2} kT$. Общая кинетическая энергия такой частицы «U» при постоянной температуре T составляет:

$$U = mV^2/2 = 3/2kT = \text{const}, \quad (28)$$

где m – масса частицы, V – ее скорость.

Сопоставим среднюю кинетическую энергию для одного моля смеси частиц ν и N – молекул среды (воды) для сферических частиц при выбранных выше параметрах системы ($d_r = 10^{-6}$ м; $d_r = 10^{-4}$ м) и $T = 298$ К

Выразим свободную поверхностную энергию системы через исходный объем V_0^M и исходное поверхностное натяжение $\sigma_0 \approx 1$ мДж/м² для моля смеси

$$\frac{M_0^M \phi}{\rho_M} + \frac{M_0^B (1-\phi)}{\rho_B} = V_0^M \cdot \phi + V_0^B (1-\phi) \quad (29)$$

где M_0^M и M_0^B – молярные массы масла и воды, ρ_M и ρ_B – плотности масла и воды соответственно

$$\Delta F_0 = -\pi d_0^2 \sigma_0 = -\pi^{1/3} \cdot \left(\frac{6M_0^M \phi}{\rho_M} \right)^{2/3} \sigma_0 \quad (30)$$

Рассчитаем ΔF_0 для случая $\phi = 0.1$ $\sigma_0 \approx 1$ мДж/м²

$$\Delta F_0 = 1.5 \cdot 10^{-7} \text{ Дж}$$

Выразим согласно (28) кинетическую энергию ν – частиц для одного моля смеси, вовлеченных в тепловое движение системы в результате диспергирования при $T = 298$ К

Очевидно, что такая система не может самодиспергироваться при этих условиях за счет включения частиц в тепловое движение, особенно при образовании крупных ($d_r = 10^{-4}$ м) частиц. Как уже отмечалось выше, для осуществления диспергирования необходимо введение механической энергии или энергии химического процесса на границе раздела фаз.

В заключение следует отметить, что за счет увеличения температуры можно ряд систем м/в перевести в гомогенное состояние выше верхней критической температуры растворения (ВКТР), последующим охлаждением, перевести систему в дисперсное состояние путем гомоконденсации общеизвестным методом. В силу того, что в

гомогенной системе межфазная поверхность раздела (разрыва) по Гиббсу отсутствует, то при составлении баланса исходное состояние для поверхностной свободной энергии можно принять равным нулю. Термодинамика и кинетика гомоконденсации разрабатывалась многими учеными (Гиббсом, Фоммером М., Беккером Р. Дерингом В. и др.) и достаточно подробно изложена [10], поэтому в настоящей работе не рассматривается.

Проведенный термодинамический анализ оптимальных условий образования эмульсии показывает:

1) Эмульсия м/в при комнатной температуре $T = 298$ К самопроизвольно, только за счет теплового перемешивания, практически не образуется. Кинетическим барьером в этом случае служит межфазное натяжение в исходном состоянии σ_0 , которое в равновесных условиях нельзя получить меньше $\sigma_0 < 1$ мДж/м².

2) При получении эмульсии необходимо введение механической энергии перемешивания или энергии полученной за счет процесса массопереноса или химического процесса на межфазной границе, равной или большей энергии исходного и конечного состояния.

3) Коэффициент γ , используемый в формуле (8) [1] для критического поверхностного натяжения и выбранный произвольно в интервале $\gamma = 15 \div 30$ можно вычислить по

экспериментально определенным величинам. Расчет γ для системы масло – вода показывает, что произвольно выбранный коэффициент γ зависит от объемной доли масляной фазы и является завышенным по сравнению с расчетным.

4) Анализ зависимости свободной поверхностной энергии от числа частиц дисперсной фазы (масло), показывает, что существуют два экстремума (max и min) при больших значениях числа частиц, также свободная поверхностная энергия зависит от диаметра частиц и свободной энергии исходного состояния. При этом компенсация увеличения свободной поверхностной энергии может быть достигнута только при дисперсности частиц близкой к молекулярным размерам.

5) Оценен вклад в тепловое движение частиц в зависимости от их размеров. Показано, что энтропийная составляющая свободной энергии смешения для частиц $d_r = 10^{-4}$ м по сравнению с исходной поверхностной свободной энергией пренебрежимо мала.

6) Термодинамическим критерием самодиспергирования является условие $\Delta F_{\Sigma} \leq 0$, которое обеспечивается введением механической энергии или сопутствующим термодинамическим процессом, происходящий на межфазной границе.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Щукин, Е. Д. Образование новых поверхностей при деформации и разрушении твердого тела в поверхностно активной среде / Е. Д. Щукин, П. А. Ребиндер // Коллоидный журнал. – 1958. – Т. XX, № 5. – С. 645–654.
2. Русанов, А. И. Термодинамика монодисперсных систем / А. И. Русанов, Е. Д. Щукин, П. А. Ребиндер // Коллоидный журнал. – 1968. – Т. XXX, № 4. – С. 573–580.
3. . Русанов, А. И. О термодинамических условиях самопроизвольного диспергирования тел / А. И. Русанов // Вестник ЛГУ. – 1987. – № 10. – С. 38–49.
4. Григорьев, Г. А. О влиянии массопереноса и химической реакции на самодиспергирование фаз / Г. А. Григорьев, Т. В. Ингерова // Журн. физ. химии. – 1998. – № 6. – С. 1103–1105.
5. Пригожин, И. Современная термодинамика / И. Пригожин, Д. Кондепуди. – М. : Мир, 2002. – 462 с.
6. Щукин, Е. Д. Коллоидная химия / Е. Д. Щукин, А. В. Перцов, Е. А. Амелина. – М. : Изда-во МГУ, 1982. – 352 с.
7. Астарита, Д. Ж. Массопередача с химической реакцией / Д. Ж. Астарита. – М. : Химия, 1971. – 224 с.
8. Симакова, Г. А. Микроэмульгирование и его роль в процессе полимеризации гидрофобных полимеров : дисс. . . докт. хим. наук : 02.00.11 : защищена 03.12.90 : утв. 14.06.91 / Симакова Галина Александровна. – М., 1990. – 250 с.
9. Григорьев, Г. А. Оценка межфазного натяжения в структурированных дисперсных системах по реологическим данным / Г. А. Григорьев, Ю. Ю. Столяров // Вестник МИТХТ. – 2006. – Т. 1, № 2. – С. 36–39.
10. Фролов, Ю. Г. Курс коллоидных химии / Ю. Г. Фролов. – М. : Химия, 1988. – 464 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ СОРБЦИОННЫХ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНОГО ВЕЩЕСТВА СУЛЬФОНОЛА

Э.П. Дяченко, младший научный сотрудник, И.Ю. Алексанян, заведующий кафедрой, Л.М. Титова, заведующий лабораторией

Инновационно – внедренческий центр биотехнологии ФГОУ ВПО АГТУ;
кафедра Технологические машины и оборудование ФГОУ ВПО АГТУ;

Федеральное государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Астраханский государственный технический университет»
e-mail: amed-nauka@yandex.ru

Исследована статика процесса обезвоживания и свойства синтетического поверхностно-активного вещества сульфонола как объекта сушки. Экспериментально получены и математически описаны изотермы сорбции сульфонола. В результате анализа кривых сорбции сделаны выводы об изменении формы связи влаги с материалом, даны рекомендации по выбору конечной влажности высушиваемого продукта. Проведен анализ термодинамики внутреннего массопереноса при взаимодействии сульфонола с водой.

Ключевые слова: химическая технология, термодинамика, тепломассообмен, тепломассоперенос, теплофизика.

Статика процесса сушки является одним из основных этапов при разработке и исследовании различных способов обезвоживания, базой для научно обоснованного анализа кинетики процессов влагоудаления и оценки движущей силы процесса. Сушка многих продуктов химической промышленности происходит в области гигроскопического состояния, поэтому для расчета процесса используются кривые сорбции – десорбции, по которым можно определить форму и энергию связи влаги с материалом, вычислить соответствующий расход тепла десорбции и определить равновесную влажность материала при данных условиях процесса.

Ввиду сложного механизма процессов сорбции – десорбции реальных материалов, теоретически описывающие их зависимости можно получить лишь для простейших типов изотерм на основании принятых моделей процесса. Поэтому возникает необходимость экспериментального исследования равновесного состояния влажного материала с газом.

Исследования гигроскопических свойств поверхностно-активного вещества сульфонола (алкилбензолсульфоната натрия) проводились тензиметрическим методом, подробно описанным в работе [1]. Согласно данному статическому методу образцы материала с заранее определенным влагосодержанием выдерживались в эксикаторах над водным раствором серной кислоты, при этом каждой концентрации растворов соответствовало при данной температуре определенное парциальное давление пара, т.е. значение относительной влажности воздуха ϕ . Образцы

периодически взвешивались на аналитических весах Adventurer OHAUS AR3130, соответствующих 2 классу точности по ГОСТ 24104-88, до достижения постоянной массы, при которой их влажность соответствует равновесной. Проводились три повторных измерения для каждой экспериментальной точки.

Относительная ошибка при измерении равновесного влагосодержания продукта U_p , кг/кг не превышала 6 %. На рис. 1 приведены значения изотерм сорбции сульфонола (кривые 1 и 2), анализ которых показывает значительную зависимость сорбционной способности сульфонола от температуры.

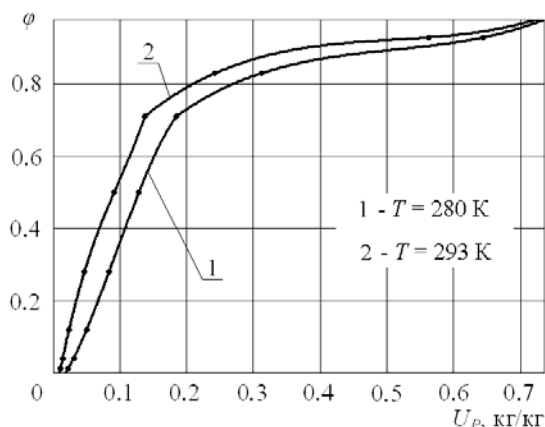


Рис. 1. Экспериментальные изотермы сорбции паров воды сульфонолом (•) и их аппроксимирующие зависимости (кривые 1 и 2).

Кроме того, характер кривых сорбции свидетельствует о сложном механизме процесса, при этом наличие точек перегиба свидетельствует об изменении механизма сорбции, а значит, про-

исходит качественное изменение формы связи удаляемой влаги. Влагосодержание $U_p = 0.03 - 0.05$ кг/кг соответствует образованию «монослоя», кривая на участке от начального влагосодержания до первой критической точки имеет характерную для мономолекулярной адсорбции выпуклость к оси влагосодержаний. Поглощение жидкости на этом участке сопровождается значительным выделением тепла. Далее, ввиду увеличения количества адсорбированной влаги, тепловые колебания молекул воды, расшатывая молекулярные цепи, позволяют им принимать энергетически выгодные конформации, при этом сами молекулы воды в связи с поляризацией последующих слоев предыдущими, продолжают находиться в ориентированном состоянии [2], т.е. следует процесс полимолекулярной адсорбции (участок кривой $U_p = 0.05 - 0.50$ кг/кг), затем капиллярной конденсации влаги

$$\varphi_i = (a_i \cdot T + b_i) \cdot U_p^3 + (c_i \cdot T + d_i) \cdot U_p^2 + (k_i \cdot T + l_i) \cdot U_p + (m_i \cdot T + n_i) \quad (1)$$

где i – порядковый номер участка изотермы, $a_i, b_i, c_i, d_i, k_i, l_i, m_i$ и n_i – эмпирические коэффициенты (табл. 1).

Таблица 1. Значения эмпирических коэффициентов уравнения (1).

Коэффициент	$i = 1$ 1% < φ < 71%	$i = 2$ 71% < φ < 98%
a	36.057	0.088
b	-10276.059	6.076
c	-9.308	-0.109
d	2655.966	2.933
k	0.742	0.0138
l	-206.394	4.812
m	-0.004	0.007
n	1.138	-2.178

При этом величина достоверности аппроксимации составляла $R^2=0.999$. Из графиков сорбционного равновесия, представленных на рис. 1, видно, что расчетные изотермы сорбции (кривые 1 и 2) достаточной точностью описывают экспериментальные данные (отмечены точками).

Процесс сушки, являясь типично неравновесным, можно описать законами термодинамики неравновесных процессов. Неизотермический перенос влаги обуславливает перемещение ее внутри материала не только за счет градиента влажности (явления влагопроводности), но и градиента температуры (явление термовлагопроводности или термическая диффузия). Во влажных материалах явление термовлагопроводности (эффект Лыкова [3]) подобен явлению термодиффузии в растворах и газах (эффект Соре) и является причиной перемещения влаги по направлению потока тепла, что препятствует продвижению влаги из внутренних слоев к по-

(участок кривой $U_p = 0.50 - 0.74$ кг/кг). В точке пересечения кривой изотермы с прямой $\varphi = 1.0$ достигается максимальная гигроскопическая влажность сульфанола $U_p = 0.74$ кг/кг.

Одной из основных целей изучения гигроскопических свойств являются рекомендации по выбору конечной влажности высушиваемых продуктов, при этом целесообразным для длительного хранения является влагосодержание, соответствующее образованию «монослоя», т.к. в этом случае влага наиболее сильно связана с материалом. Для сульфанола емкость «монослоя» составляет $U_p = 0.03 - 0.05$ кг/кг.

Для математического описания процесса сорбции сульфанола кривые сорбции были условно разбиты на два участка и получены для каждой зоны аппроксимирующие зависимости относительной влажности воздуха от равновесного влагосодержания продукта U_p , кг/кг температуры T , К:

верхности материала, так как их температура ниже температуры наружных. В этом случае создается градиент температуры, противоположный градиенту влажности.

Таким образом, движение влаги может происходить в виде молекулярного переноса пара и в виде переноса жидкости, обусловленных созданием в материале градиентов влажности и температуры. При отсутствии массопереноса термодинамический параметр, определяющий отношение перепада влагосодержания к перепаду температуры, есть термоградиентный коэффициент δ_p [3], который зависит от влагосодержания материала, т.е. термическое перемещение влаги так же, как и влагопроводность обусловлено формой связи влаги с материалом.

$$\delta_p = \left(\frac{\Delta U}{\Delta T} \right)_{q_m=0} \quad (2)$$

Перепад влагосодержания ΔU равен произведению средней удельной влагоемкости на перепад потенциала влагопереноса:

$$\Delta U = c_m \cdot \Delta \theta, \quad (3)$$

где в качестве потенциала влагопереноса для влажных материалов в области гигроскопического состояния θ можно принять разность химических потенциалов $\Delta \mu = \mu - \mu_o$, т.к. при изотермических условиях в качестве нулевого значения принимают химический потенциал влагопереноса при $\varphi=1$, т.е. химический потенциал свободной воды μ_o ;

Удельная изотермическая влагоемкость определяется выражением $c_m = \left(\frac{\partial U_p}{\partial \Delta \mu} \right)_{T=const}$, при этом надо учесть, что при зональной аппро-

ксимации c_m в точках сопряжения зон i имеет два значения, что приводит к разрывности функции $\delta_p = f(U_p)$ в этих точках. Для графической аппроксимации примем значения c_m равные средним значениям c_{mi} между величинами соседних участков.

$$\delta_p = \left(\frac{\partial U_p}{\partial \Delta \mu} \right)_{T=\text{const}} \cdot \left(\frac{\partial \Delta \mu}{\partial T} \right)_{U=\text{const}} \quad (4)$$

А.В. Лыковым и Л.М. Никитиной [3] доказано, что химический потенциал в гигроскопической области по абсолютной

$$E = -\Delta \mu = -RT \cdot \ln((a_i \cdot T + b_i) \cdot U_p^3 + (c_i \cdot T + d_i) \cdot U_p^2 + (k_i \cdot T + l_i) \cdot U_p + (m_i \cdot T + n_i)) \quad (6)$$

где $R = 8.314$ – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·К).

Тогда

$$\left(\frac{\partial \Delta \mu}{\partial T} \right)_{U=\text{const}} = \left(\frac{\partial (R \cdot T \cdot \ln((a_i \cdot T + b_i) \cdot U_p^3 + (c_i \cdot T + d_i) \cdot U_p^2 + (k_i \cdot T + l_i) \cdot U_p + (m_i \cdot T + n_i)))}{\partial T} \right)_{U=\text{const}}$$

или

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \Delta \mu}{\partial T} \right)_{U=\text{const}} &= R \cdot \ln((a_i \cdot T + b_i) \cdot U_p^3 + (c_i \cdot T + d_i) \cdot U_p^2 + (k_i \cdot T + l_i) \cdot U_p + (m_i \cdot T + n_i)) + \\ &+ \frac{R \cdot T \cdot (a_i \cdot U_p^3 + c_i \cdot U_p^2 + k_i \cdot U_p + m_i)}{(a_i \cdot T + b_i) \cdot U_p^3 + (c_i \cdot T + d_i) \cdot U_p^2 + (k_i \cdot T + l_i) \cdot U_p + (m_i \cdot T + n_i)}. \end{aligned} \quad (7)$$

Из уравнения (2):

$$\left(\frac{\partial U_p}{\partial \Delta \mu} \right)_{T=\text{const}} = \left(\left(\frac{\partial \Delta \mu}{\partial U_p} \right)_{T=\text{const}} \right)^{-1} = \frac{(a_i \cdot T + b_i) \cdot U_p^3 + (c_i \cdot T + d_i) \cdot U_p^2 + (k_i \cdot T + l_i) \cdot U_p + (m_i \cdot T + n_i)}{R \cdot T \cdot (3 \cdot (a_i \cdot T + b_i) \cdot U_p^2 + 2 \cdot (c_i \cdot T + d_i) \cdot U_p + (k_i \cdot T + l_i))} \quad (8)$$

Учитывая все выше сказанное, рассчитана температурного коэффициента δ_p от влагосодержания функциональная зависимость термогради-

$$\begin{aligned} \delta_p &= \frac{(a_i \cdot U_p^3 + c_i \cdot U_p^2 + k_i \cdot U_p + m_i)}{(3 \cdot (a_i \cdot T + b_i) \cdot U_p^2 + 2 \cdot (c_i \cdot T + d_i) \cdot U_p + (k_i \cdot T + l_i))} + \\ &+ \frac{\ln((a_i \cdot T + b_i) \cdot U_p^3 + (c_i \cdot T + d_i) \cdot U_p^2 + (k_i \cdot T + l_i) \cdot U_p + (m_i \cdot T + n_i))}{T \cdot (3 \cdot (a_i \cdot T + b_i) \cdot U_p^2 + 2 \cdot (c_i \cdot T + d_i) \cdot U_p + (k_i \cdot T + l_i))}. \end{aligned} \quad (9)$$

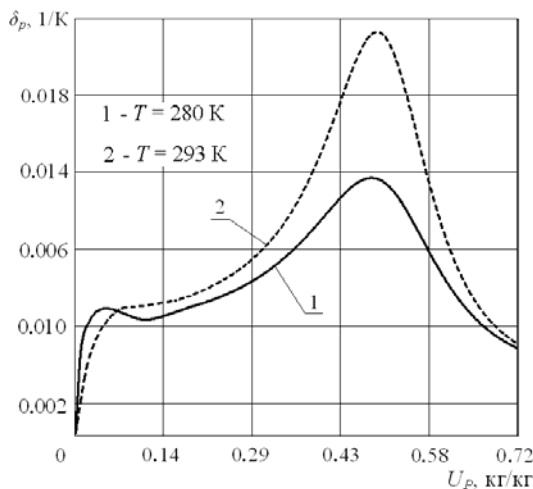


Рис. 2. Зависимость термоградиентного коэффициента δ_p от равновесного влагосодержания U_p при сорбции паров воды сульфенолом.

величине равен энергии связи влаги E или изменению свободной энергии Гельмгольца F . Тогда:

$$\Delta \mu = -E = - \left(- \left(\frac{\partial \Delta F}{\partial U_p} \right) \right) = RT \ln \varphi, \quad (5)$$

потому потенциалом влагопереноса можно принять E .

Зная зависимость (1), описывающую сорбционное равновесие сульфенола и влажного воздуха, можно определить числовые значения энергии связи E :

Кривая изменения δ_p имеет экстремальный характер, максимум которой соответствует границе между коллоидно-связанной и свободной (капиллярной) влагой. При этом до экстремальной точки кривая монотонно возрастает, что обусловлено перемещением влаги в этой области преимущественно в виде пара за счет диффузионных сил. На участке $U_p < 0.09$ кг/кг коэффициент δ_p имеет отрицательное значение, что связано с явлением относительной термодиффузии в газовых смесях: имеющий большую молекулярную массу воздух диффундирует по направлению потока тепла, более легкий водяной пар перемещается против потока тепла, причем эффект относительной термодиффузии значительно усиливается благодаря явлению теплового скольжения.

После достижения максимума при даль-

нейшем увеличении равновесной влажности наблюдается обратная зависимость, т.к. на этом участке влага движется главным образом в виде жидкости за счет действия заземленного воздуха. При полном насыщении жидкостью и отсутствии заземленного воздуха $\delta_p \approx 0$.

Таким образом, технологические свойства сульфанола как объекта сушки непосредственно связаны с его термодинамическими характеристиками: потенциалы переноса

обуславливают интенсивность и механизм переноса влаги в материале, термо-градиентный коэффициент определяет эффективность термической диффузии влаги. Используя термодинамический подход, основанный на известных законах классической термодинамики, получено математическое описание конечных энергетических изменений исследуемого процесса сорбции, на основе которого сделаны выводы о его механизме и движущей силе сорбции паров воды сульфанола.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Гинзбург, А. С. Массовлагообменные характеристики пищевых продуктов / А. С. Гинзбург, И. М. Савина. – М. : Легкая и пищевая промышленность, 1982. – 280 с.
2. Алексанян, И. Ю. Высокоинтенсивная сушка пищевых продуктов. Пеносушка. Теория. Практика. Моделирование / И. Ю. Алексанян, А. А. Буйнов. – Астрахань : АГТУ, 2004. – 380 с.
3. Лыков, А. В. Сушка в химической промышленности / А. В. Лыков. – М. : Химия, 1970. – 499 с.

КОНВЕРСИЯ ЭТАНОЛА И ВОДНОЭТАНОЛЬНЫХ СМЕСЕЙ НА ПРОМЫШЛЕННОМ КАТАЛИЗАТОРЕ HZSM-5

Иса Юсуф (Макарфи), аспирант, В.Ф. Третьяков, заведующий кафедрой,
Н.А. Французова, ассистент, **Л.М.Коваль, доцент, **В.И. Ерофеев,
профессор, *А.А. Трушин, аспирант

кафедра Технологии нефтехимического синтеза и искусственного жидкого топлива
им. А.Н. Башкирова МИТХТ им. М.В. Ломоносова

* Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН

**Томский Государственный университет

e-mail: tretjakov@ips.as.ru

В работе проведено комплексное исследование влияния объемной скорости подачи этанола и состава водно-этанольных смесей на их конверсию в углеводороды на промышленном катализаторе 3%Zn/27%Al₂O₃/Fe-ЦКЕ-Г50 (Si/Fe = 550). Установлено, что зависимость выхода жидких углеводородов при 350°C от объемной скорости этанола проходит через максимум, соответствующий 2 ч⁻¹. Увеличение скорости потока этанола до 5-10 ч⁻¹ приводит к появлению значительных количеств этилена в составе продуктов реакции и, со временем, к потере селективности по другим углеводородам. Введение воды в состав реагентов резко снижает выход жидких углеводородных продуктов конверсии. При использовании этанольно-водных смесей с соотношением 2:1 основным продуктом конверсии является пропан-бутановая фракция. При дальнейшем увеличении содержания воды снижается скорость олигомеризации этиленовых фрагментов, приводя к значительному увеличению концентрации этилена в продуктах реакции. Введением дополнительных количеств воды можно варьировать селективность процесса в целом, не меняя катализатора и конструкции всей установки.

Ключевые слова: конверсия, катализатор, объемная скорость, этанол, углеводороды.

Получение моторных топлив, олефинов и ароматических соединений из нефти является одним из важнейших процессов нефтехимии. Ароматические углеводороды: бензол, толуол, ксилолы используются не только в составе моторных топлив, но и служат сырьем для получения крупнотоннажных продуктов нефтехимии, таких как терефталевая кислота, фенол, стирол, которые затем перерабатываются в пластмассы, волокна, клеи, каучуки, используемые в различных отраслях промышленности. Использование невозобновляемого сырья – нефти, угля или природного газа – для производства моторных топлив, приводит к тому, что атмосфера нашей планеты накапливает CO₂, образующийся при их сгорании, увеличивая тем самым парниковый эффект. Кроме того, ценовая нестабильность этого невозобновляемого природного ресурса создает проблемы в сырьевом комплексе для нефтехимии, в связи с чем возникает необходимость искать пути синтеза указанных нефтехимических продуктов на основе альтернативных возобновляемых источников, к которым относится биомасса различного происхождения [1–3].

Биоэтанол – один из видов возобновляемого сырья, получаемый из растительной биомассы, содержащей природные сахара,

целлюлозу или крахмал, путем ее ферментативной переработки. Углеводы биомассы образуются за счет реакции фотосинтеза, потребляя CO₂ и воду, содержащиеся в атмосфере. Поэтому сжигание любого продукта в качестве синтетического топлива, получаемого из биомассы, позволяет поддерживать концентрацию техногенного диоксида углерода в атмосфере на постоянном уровне. Биоэтанол может использоваться не только как моторное топливо, но и как базовое сырье для нефтехимии с целью получения широкого спектра продуктов, одними из которых являются ароматические соединения [4–6].

Перспективными катализаторами конверсии этанола в ароматические углеводороды и углеводороды бензинового ряда являются катализаторы на основе гидрированной формы цеолитов типа ZSM-5 [7–9]. Спектр продуктов, получаемых в ходе конверсии этанола на катализаторах HZSM-5, довольно широк и включает в себя олефины, парафины, циклические углеводороды, а также бензол и его метил- и этилзамещенные производные [10, 11]. В мировой литературе практически не встречаются результаты подробных исследований по конверсии этанола в жидкие и газообразные углеводороды на промышленных цеолитных катализаторах.

В настоящей работе проведено исследование влияния состава водно-этанольных смесей и скорости потока реагентов на основные показатели процесса конверсии этанола в углеводороды на промышленном катализаторе 3%Zn/27%Al₂O₃/Fe-ЦКЕ-Г50 (Si/Fe = 550).

Экспериментальная часть

Цеолитсодержащий катализатор 3%Zn/27%Al₂O₃/Fe-ЦКЕ-Г50 (Si/Fe = 550) был получен сотрудниками Томского Государственного университета [12]. Для проведения экспериментов по конверсии этанола использовали фракцию с размерами частиц 0.2-0.5 мм. Исследование реакции конверсии этанола проводили на установке проточного типа, состоящей из стального реактора, помещенного внутрь электрической печи, в интервале температур 300-400°C, атмосферном давлении и объемной скорости подачи сырья 0.2-10 ч⁻¹ в течение 2-4 ч [13, 14]. Этанол или этанольно-водные смеси с помощью шприцевого насоса подавали в зону испарения реактора и далее в слой катализатора массой 0.5 г. Продукты реакции поступали в конденсатор с водяным охлаждением, образующаяся жидкая фаза, представляющая собой водную и углеводородную фракции, отбиралась в приемник. Углеводородную фракцию отделяли от водной с помощью делительной воронки. Анализ образующихся газовых продуктов конверсии проводили на хроматографе «Кристалл-2000»: длина колонки 3 м, диаметр 3 мм, фаза «Porapak Q», газ-носитель – гелий (25 см³/мин), детекторы ПИД и ДТП. Анализ жидкой углеводородной фракции проводили на хроматографе «КристаллЛюкс-4000М»: длина колонки 30 м, диаметр 0.3 мм, фаза – SE-30, газ-носитель гелий (20 см³/мин), термопрограммированный режим 30-175°C (5°C/мин). Концентрации компонентов на выходе из колонки определяли с помощью пламенно-ионизационного детектора. Для точного отнесения пиков проводили расчет методом внутреннего стандарта. В качестве внутренних стандартов использовали химически чистые *n*-гексан, *n*-гептан, циклогексан, *n*-нонан, *n*-декан, бензол, толуол, *орто*-ксилол, нафталин, диэтиловый эфир и этанол (96%). Время выхода остальных компонентов было определено с помощью таблиц удерживания и индексов Ковача.

Результаты и обсуждение

Зависимость выхода жидких углеводородов от скорости подачи этанола представлена на рис. 1. Максимальный выход жидких углеводородов 48% достигался при объемной скорости потока 2 ч⁻¹ (по жидкому реагенту).

Основными газообразными продуктами являются пропан-бутановая фракция и этилен (табл. 1). В течение 4 ч с начала реакции состав газовой фракции практически не меняется в интервале скоростей потоков 1-4 ч⁻¹ (табл. 1).

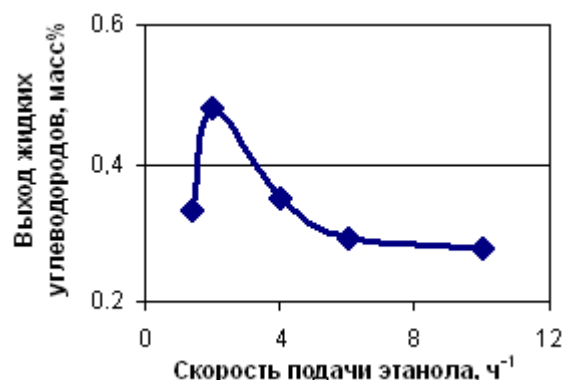


Рис. 1. Влияние объемной скорости подачи этанола на выход жидких углеводородов в процессе конверсии на катализаторе 3%Zn/27%Al₂O₃/Fe-ЦКЕ-Г50 (Si/Fe = 550) при 350°C.

Концентрация этилена возрастает с увеличением скорости потока. При больших скоростях потока содержание этилена возрастает также и со временем. Высокие выходы фракции C₄ характерны как для низких скоростей подачи реагента, так и для высоких, однако при скорости 1.4 ч⁻¹ удастся избежать образования этилена. Концентрация фракции C₃ с увеличением скорости потока падает. Возрастание концентрации этилена с увеличением скорости подачи этанола связано в первую очередь с высокой скоростью протекания реакции дегидратации этанола. Этилен является основным интермедиатом данного процесса. Дальнейшие стадии – это его олигомеризация и крекинг и ароматизация полученных олигомеров. Данные стадии проходят во внутреннем объеме цеолита с гораздо меньшей скоростью, чем дегидратация этилена, проходящая как во внутреннем объеме, так и на внешней поверхности гранул. Избыток этилена препятствует выходу продуктов синтеза из внутреннего объема катализатора, приводя к неэффективному использованию цеолитной составляющей и к его частичной дезактивации, что проявляется при высоких скоростях потоков. Тем не менее, не только повышение скорости подачи этанола, но и ее понижение отрицательно сказывается на выходе жидкой фракции. По-видимому, при низкой скорости подачи процессы крекинга играют более значительную роль, не давая образоваться олигомерам достаточной длины и приводя к повышению выхода пропан-бутановой фракции. Таким образом, состав получаемых смесей углеводородов напрямую зависит от скорости подачи сырья.

Таблица 1. Влияние объемной скорости подачи этанола на выход газообразных углеводородов в процессе конверсии на катализаторе 3%Zn/27%Al₂O₃/Fe-ЦКЕ-Г50 (Si/Fe = 550) при 350°C.

Скорость подачи спирта, ч ⁻¹	C ₂ ⁽¹⁾ , масс. %	C ₂ ⁽²⁾ , масс. %	C ₃ ⁽¹⁾ , масс. %	C ₃ ⁽²⁾ , масс. %	C ₄ ⁽¹⁾ , масс. %	C ₄ ⁽²⁾ , масс. %
1.4	3	3	20	18	43	45
2	6	5	15	12	28	32
4	14	14	14	12	35	37
6	10	22	14	10	43	34
10	15	35	15	8	38	23

⁽¹⁾ после 1 ч реакции; ⁽²⁾ после 4 ч реакции.

Дополнительным подтверждением различной природы центров дегидратации этанола и центров, ответственных за его дальнейшие превращения, является близость по составу получаемых фракций жидких углеводородов (УВ) (табл. 2). Интересно отметить, что доля алифатической фракции постепенно возрастает при увеличении скорости потока с 1.4 до 6 ч⁻¹, причем наблюдается синхронное возрастание

по фракциям C₅₋₇- и C₈₊-углеводородов, за счет падения концентрации толуола и фракции БТК. Напротив, содержание фракции замещенных ароматических соединений практически не меняется. Данный факт говорит о том, что скорость крекинга и ароматизации не достаточно высока по сравнению со скоростью олигомеризации этилена.

Таблица 2. Состав жидких углеводородных продуктов конверсии этанола на катализаторе 3%Zn/27%Al₂O₃/Fe-ЦКЕ-Г50 (Si/Fe = 550) (время реакционного цикла 4 ч, P = 0.1 МПа).

Компонент	Компонентный состав жидкой УВ-фракции, масс. %			
	Объемная скорость подачи этанола, ч ⁻¹			
	1.4	4	6	10
C ₄	2.2	1.2	0.5	0.7
C ₅₋₇	5.6	9.5	8.7	10.4
Бензол	1.0	1.1	1.0	1.1
C ₈₊	5.2	11.5	20.0	16.4
Толуол	11.1	8.2	6.0	6.1
Этилбензол	5.8	4.1	3.7	3.4
м, п-Ксилолы	16.6	16.3	14.1	14.0
о-Ксилол	4.0	3.7	2.3	2.1
Метилэтилбензолы	26.0	23.3	25.1	24.1
Другие алкилбензолы	12.6	12.4	12.6	10.9
Нафталины	6.8	6.3	4.5	9.5
Всего жидкой фракции, %	33.3	48.2	29.14	27.75
Из них ароматических УВ, %	84.25	75.7	69.74	71.45

При конверсии разбавленных водно-этанольных смесей выход жидких продуктов резко падает (табл. 3), уступая место пропан-бутановой фракции и этилену. По-видимому, дезактивирующая роль воды состоит в блокировке центров олигомеризации этилена, что значительно сокращает размер углеводородного остова получаемых олигомеров. Относительно высокая концентрация пропана в газовой фракции говорит о прекращении олигомеризации на уровне C₆-углеводородов. Также следует отметить, что введение воды в систему приводит к потере активности катализатора в целевых реакциях олигомеризации со временем; лишь при соотношении спирт-вода, равном 1 : 2, состав газовой фракции остается практически неизменным в течение первых 4 ч с начала реакции. Поскольку вода является также и продуктом конверсии этано-

ла, получающимся с выходом 40%, ее присутствие напрямую не должно сказываться на силе и активности кислотных центров цеолита, ответственных за олигомеризацию этанола при температуре конверсии. Более того, во всех случаях наблюдалась 100% конверсия этанола в этилен и другие углеводороды, что говорит о том, что присутствие воды не сказывается и на реакции дегидратации спирта. Тем не менее, высокое содержание воды в порах цеолита, скорее всего, приводит к снижению числа активных столкновений между этиленом и интермедиатами олигомеризации, тем самым повышая вероятность образования углеводородов с коротким остовом. Дополнительным подтверждением является образование C₃-углеводородов, доказывающее, что центры крекинга полностью не дезактивируются даже в присутствии больших количеств воды.

Таблица 3. Влияние объемной скорости подачи этанольно-водных смесей на выход углеводородов в процессе конверсии на катализаторе 3%Zn/27%Al₂O₃/Fe-ЦКЕ-Г50 (Si/Fe = 550) при 350°C.

Скорость подачи спирта, ч ⁻¹	Скорость подачи воды, ч ⁻¹	Жидкие УВ, %	C ₂ ⁽¹⁾ , масс. %	C ₂ ⁽²⁾ , масс. %	C ₃ ⁽¹⁾ , масс. %	C ₃ ⁽²⁾ , масс. %	C ₄ ⁽¹⁾ , масс. %	C ₄ ⁽²⁾ , масс. %
2	2	2	27	44	21	16	50	35
2	4	0	44	47	15	15	35	33
2	6	0	45	60	10	8	18	12
2	10	0	50	70	22	10	22	10
4	2	10	25	27	19	17	51	49
6	2	5	20	50	20	11	55	33

¹⁾ после 1 ч реакции ; ²⁾ после 4 ч реакции.

Рассматривая влияние содержания воды в реакционной смеси в целом, необходимо подчеркнуть, что меняя ее концентрацию на входе в реактор, можно достичь кардинального изменения селективности всего процесса в целом. Данное обстоятельство должно учитываться при создании промышленной установки, поскольку, варьируя состав продуктов в сторону образования этилена, пропан-бутановой фракции или жидких углеводородов, можно менять ассортимент выпускаемой продукции без внесения кардинальных изменений в саму установку, что значительно повышает конкурентоспособность предприятия в нелегкое время мирового финан-

сового кризиса.

Выводы

В ходе проведенной работы показана перспективность использования промышленного катализатора 3%Zn/27%Al₂O₃/Fe-ЦКЕ-Г50 (Si/Fe = 550) в процессе конверсии этанола и водно-этанольных смесей.

Установлено, что максимальная селективность по жидким углеводородам достигается при скорости подачи этанола 2 ч⁻¹. Использование разбавленных водно-этанольных смесей в качестве сырья приводит к увеличению выхода пропан-бутановой фракции и может использоваться для варьирования состава продуктов конверсии этанола.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Третьяков, В. Ф. Моторные топлива из ненефтяного сырья / В. Ф. Третьяков, Т. Н. Бурдейная // Рос. хим. журн. (Журн. Рос. хим. об-ва им. Д. И. Менделеева). – 2003. – Т. 47, № 6. – С. 48–52.
2. Corma, A. Chemical routes for the transformation of biomass into chemicals / A. Corma, S. Iborra, A. Velty // Chem. Rev. – 2007. – Vol. 107. – P. 2411–2502.
3. Van Haveren, J. Bulk chemicals from biomass / J. Van Haveren, E. L. Scott, J. Sanders // Biofuels, Bioprod. Bioref. – 2008. – Vol. 2. – P. 41–57.
4. Третьяков, В. Ф. Биоэтанол – стратегия развития топливного и нефтехимического комплекса // Хим. техника. – 2008. – № 1. – С. 8–12.
5. Current status of hydrogen production techniques by steam reforming of ethanol: a review / A. Haryanto [et al.] // Energy & Fuels. – 2005. – Vol. 19. – P. 2098–2106.
6. Schulz, J. Conversion of ethanol over Zeolite H-ZSM-5 / J. Schulz, F. Bandermaun // Chem. Eng. Technol. – 1994. – Vol. 17. – P. 179–186.
7. Study of operating variables in the transformation of aqueous ethanol into hydrocarbons on an HZSM-5 zeolite / A. T. Aguayo [et al.] // J. Chem. Technol. Biotechnol. – 2002. – Vol. 77. – P. 211–216.
8. Obtaining hydrocarbons from ethanol over iron-modified ZSM-5 zeolites / N. R. C. F. Machado [et al.] // Fuel. – 2005. – Vol. 84. – P. 2064–2070.
9. Ingram, C. W. On the formation of C3 hydrocarbons during the conversion of ethanol using H-ZSM-5 catalyst / C. W. Ingram, R. J. Lancashire // Catal. Lett. – 1995. – Vol. 31. – P. 395–403.
10. The hydrocarbon pool in ethanol-to-gasoline over HZSM-5 catalyst / R. Johansson [et al.] // Catal. Lett. – 2009. – Vol. 127. – P. 1–6.
11. Barthos, R. Decomposition and aromatization of ethanol on ZSM-based catalysts / R. Barthos, A. Szchenyi, F. Solymosi // J. Phys. Chem. B. – 2006. – Vol. 110. – P. 21816–21825.
12. Пат. 2,330,719 РФ, МПК C1. Катализатор для конверсии низкомолекулярных спиртов в высокооктановых бензин и пропан-бутановую фракцию, способ его получения и способ конверсии низкомолекулярных спиртов в высокооктановый бензин и пропан-бутановую фракцию / В. И. Ерофеев, В. Ф. Третьяков, Л. М. Коваль, Н. В. Тихонова, А. С. Лермонтов, Т. Н. Бурдейная. – опубл. 10.08.08, Бюл. № 22.
13. Биоэтанол – сырье для получения компонентов моторных топлив и нефтехимических продуктов / В. Ф. Третьяков, Т. Н. Мастюгина, А. С. Лермонтов, Т. Н. Бурдейная // Катализ в промышленности. – 2006. – Т. 2, № 4. – С. 12–17.
14. Синтез моторных топлив из биоэтанола / В. Ф. Третьяков, А. С. Лермонтов, Ю. И. Макаревич, М. С. Якимов, Н. А. Французова, Л. М. Коваль, В. И. Ерофеев // Химия и технология топлив и масел. – 2008. – Т. 44, № 6. – С. 30–34.

ОБЕСЦВЕЧИВАНИЕ РАСТВОРОВ АЗОКРАСИТЕЛЯ УЛЬТРАФИОЛЕТОВЫМ ИЗЛУЧЕНИЕМ ХеВr-ЭКСИЛАМПЫ

Н.И. Филиппова, инженер, Г.Г. Матафонова, научный сотрудник,

В.Б. Батоев, заведующий лабораторией

Байкальский институт природопользования СО РАН

e-mail: nataly-light@rambler.ru

Исследована эффективность обесцвечивания водных растворов азокрасителя прямого синего KM ультрафиолетовым излучением ХеВr-эксилампы (282 нм) при различной исходной концентрации пероксида водорода и величине pH среды. Определены оптимальные условия процесса.

Ключевые слова: ультрафиолетовое излучение, эксилампа, пероксид водорода, азокраситель, обесцвечивание

Азокрасители являются важнейшим классом органических окрашивающих веществ в технологии красильно-отделочных производств. Как известно, в молекулах азокрасителей содержится одна или несколько азогрупп $-N=N-$, связывающих между собой фрагменты ароматических или гетероароматических соединений. Они широко применяются для крашения шерсти, кожи, бумаги, пластических масс, резины и т.д. Известно, что образующиеся в процессе крашения производственные сточные воды могут содержать 10–15% от исходного количества красителя в технологическом растворе, причем многие азокрасители и их метаболиты токсичны и обладают канцерогенными свойствами [1]. Высокая светопрочность, устойчивость к химическим и температурным воздействиям современных азокрасителей при недостаточной очистке стоков способствуют их накоплению в водных экосистемах [1, 2].

Для удаления красителей из сточных вод на практике используются, в основном, реагентные, сепаративные и деструктивные методы [3]. Из деструктивных методов наиболее высокий потенциал имеют прогрессивные окислительные технологии, или АОТ (advanced oxidation technologies). Среди них

ведущее место принадлежит технологиям, использующих обработку ультрафиолетовым (УФ) излучением красителей, в присутствии сильных окислителей или фотокатализаторов, в результате которой генерируются реакционноспособные частицы и достигается высокий окислительный эффект [4].

Эксилампы являются современными источниками УФ-излучения, получаемого за счет распада эксимерных (димеров инертных газов или галогенов) или эксиплексных (галогенидов инертных газов) молекул. Спектр излучения эксиламп, в отличие от традиционно используемых ртутных ламп, представляет собой узкую полосу соответствующей молекулы, в которой может быть сосредоточено более 80% от общей мощности излучения [5]. Обесцвечивающий и деструктивный эффект УФ-излучения эксиламп в присутствии окислителей представляет большой научный и технологический интерес, поскольку может быть использован для экспрессной очистки стоков от красителей.

Целью данной работы являлось определение эффективности обесцвечивания водных растворов азокрасителя прямого синего KM (ПС KM) (рис. 1) УФ-излучением эксилампы как в присутствии пероксида водорода (УФ/ H_2O_2), так и без него.

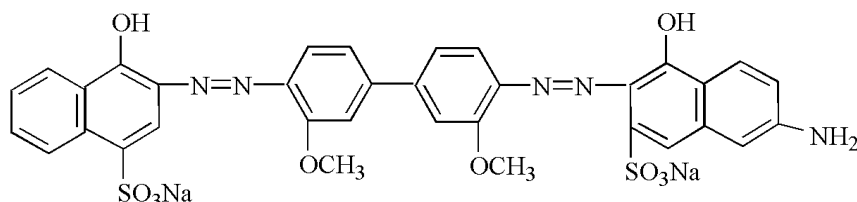


Рис. 1. Химическая структура азокрасителя прямого синего KM.

Экспериментальная часть

Источником УФ-излучения являлась эксилампа барьерного разряда на молекулах ХеВr, излучающая на длине волны 282 нм (рис. 2).

Исходная концентрация ПС KM в облу-

чаемом растворе составляла 5 мг/л.

Водные растворы ПС KM (объем 10 мл) облучали при перемешивании на магнитной мешалке в кювете, расположенной под выходным окном эксилампы.

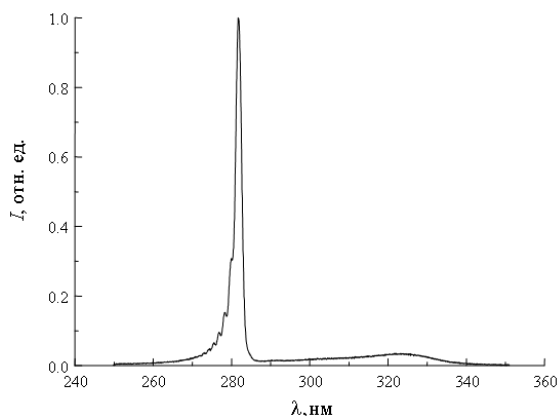


Рис. 2. Спектр излучения XeBr-эксилампы (282 нм).

Средняя интенсивность УФ-излучения составила 6.5 мВт/см^2 . Остаточную концентрацию ПС КМ в процессе облучения определяли спектро-фотометрически (спектрофотометр Agilent Technologies 8453, Германия), величину pH контролировали на иономере И-160 (РУП «Гомельский завод измерительных приборов», Беларусь). Заданное значение pH раствора доводили внесением 20% H_2SO_4 или 10% NaOH .

Результаты и их обсуждение

Обесцвечивание растворов ПС КМ без H_2O_2

На первом этапе нами проведен прямой фотолиз азокрасителя ПС КМ без H_2O_2 при различных исходных значениях pH раствора. Зависимости соотношения остаточной концентрации азокрасителя прямого синего [ПС] и его исходной концентрации [ПС]₀ от продолжительности облучения при pH 6 (исходное значение pH раствора красителя), pH 2 и pH 9 представлены на рис. 3.

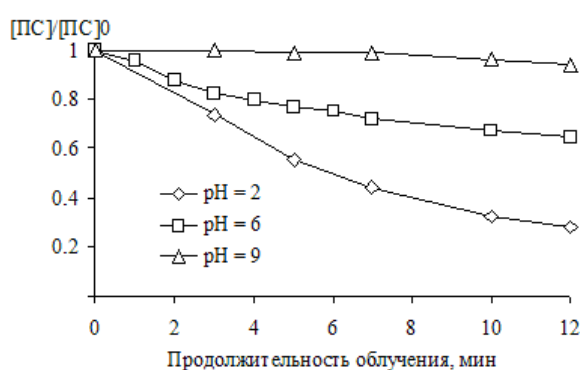


Рис. 3. Динамика изменения концентрации азокрасителя ПС КМ при облучении XeBr-эксилампой без H_2O_2 при различных значениях pH.

Из рисунка следует, что максимальная эффективность обесцвечивания растворов ПС КМ достигается в кислой среде. Так, увеличение pH от 1 до 11 привело к понижению эффективности обесцвечивания после облучения в течение 20 мин от 87 до 38%, соответственно (рис. 4).

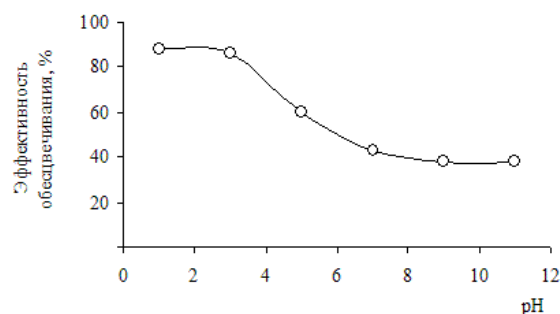


Рис. 4. Зависимость эффективности обесцвечивания растворов азокрасителя ПС КМ без H_2O_2 при различных значениях pH, продолжительность облучения 20 мин.

Предполагается, что при значениях pH среды ниже, чем pK_a красителя, его молекула протонируется, что приводит к смещению электронной плотности в хромофорной группе и нарушению сопряженности системы [6]. Протонированная форма молекулы является фотохимически более нестабильной и легче подвергается атаке фотонов. В щелочной же среде скорость обесцвечивания уменьшается за счет усиления электронного сопряжения между группами в молекуле красителя в результате депротонирования [6, 7].

Обесцвечивание растворов ПС КМ в присутствии H_2O_2

Влияние концентрации H_2O_2

На втором этапе нами изучена эффективность обесцвечивания растворов ПС КМ по схеме $\text{УФ}/\text{H}_2\text{O}_2$ в зависимости от исходной концентрации H_2O_2 и pH среды. Известно, что в результате фотолиза H_2O_2 генерируются реакционноспособные гидроксильные радикалы $\text{OH}^\bullet$ (1). Механизм дальнейшего окисления красителя гидроксильными радикалами определяется природой присутствующих заместителей и в упрощенном виде его можно представить схематически (2, 3).



Установлено, что при увеличении концентрации H_2O_2 от 0.5 до 0.9 г/л, эффективность обесцвечивания раствора при pH 6 (величина pH исходного раствора) после 4 мин облучения повышается от 84 до 100%, соответственно (рис. 5).

Это обусловлено увеличением концентрации $\text{OH}^\bullet$ -радикалов (1), что приводит к повышению скорости их взаимодействия с хромофорной группой и обесцвечивания раствора.

Дальнейшее увеличение концентрации H_2O_2 приводило к ингибированию реакции и снижению эффективности обесцвечивания на 14%.

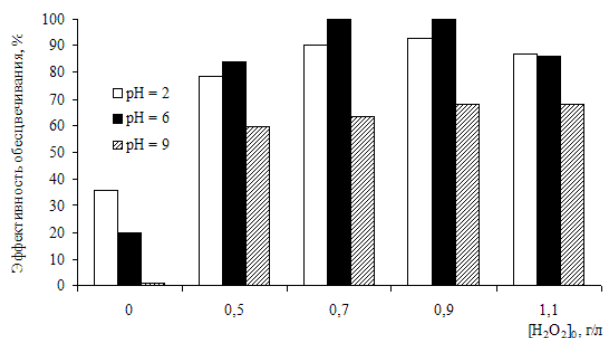
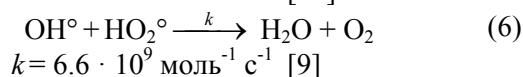
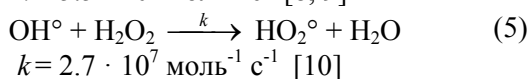
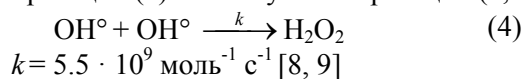


Рис. 5. Зависимость эффективности обесцвечивания растворов ПС КМ от pH и исходной концентрации H₂O₂, продолжительность облучения 4 мин.

При избыточном содержании H₂O₂ в растворе протекают конкурирующие реакции: образующиеся OH[•]-радикалы подвергаются димеризации (4) или вступают в реакции (5, 6).



Поскольку гидроксипероксидные радикалы HO₂[•] являются менее реакционноспособными, чем OH[•]-радикалы [9], повышение их концентрации не оказывает заметного влияния на скорость обесцвечивания. Поэтому при условиях нашего эксперимента оптимальная концентрация H₂O₂ составила 0.9 мг/л.

Влияние pH среды

Скорость фотолиза H₂O₂, как известно, зависит от pH среды, что оказывает влияние на скорость УФ/H₂O₂-деградации органического загрязнителя [4, 11]. Эффективность обесцвечивания раствора азокрасителя ПС КМ в сильноокислой среде (pH 2) также повышалась с увеличением концентрации H₂O₂ до 0.9 мг/л (рис. 5), но была ниже в среднем на 7.6%, чем в исходной слабоокислой среде. Причем после 1 мин облучения скорость обесцвечивания при pH 2 (степень обесцвечивания 50%) была выше, чем при pH 6 (степень обесцвечивания 31%), далее скорость заметно снижалась (рис. 6).

Полагаем, что на начальном этапе реакции преобладает «эффект» протонирования молекулы красителя при достаточной концентрации OH[•]-радикалов. Далее содержание OH[•]-радикалов может уменьшаться в силу мешающего влияния сульфат-ионов, присутствующих в результате подкисления раствора H₂SO₄ [12]. Ранее установлено, что неорганические анионы кислот и солей способны взаимодействовать с OH[•]-радикалами с образованием радикальных неорганических ани-

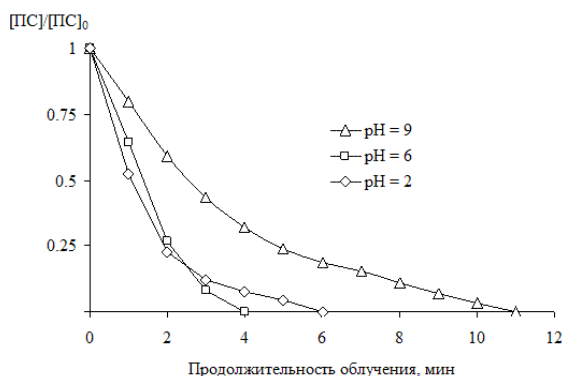
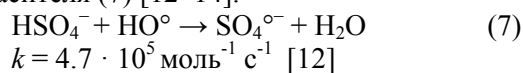
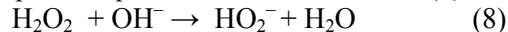


Рис. 6. Динамика изменения концентрации азокрасителя ПС КМ при облучении XeBr-эксилампой при различных значениях pH, [H₂O₂]₀ = 0.9 г/л.

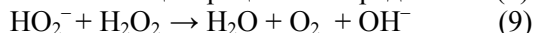
онов, обладающих низкой реакционной способностью и не участвующих в деградации красителя (7) [12–14].



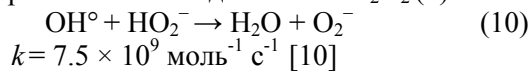
В щелочной среде выраженный эффект H₂O₂ не выявлен, средняя эффективность обесцвечивания при этом составила 65%. При высоких значениях pH в растворе также протекают реакции, конкурирующие с фотолизом H₂O₂ и уменьшающие количество OH[•]-радикалов в системе. В щелочной среде молекула H₂O₂ в растворе депротонируется с образованием сопряженной основной формы – гидроксипероксидного аниона HO₂⁻ (8).



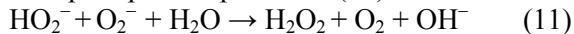
Гидроксипероксидный анион HO₂⁻ далее взаимодействует с остаточным H₂O₂ и также понижает концентрацию OH[•]-радикалов (9).



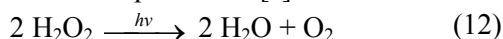
При данных условиях в среде происходит быстрая дезактивация образованных OH[•]-радикалов путем реакции с анионом HO₂⁻ (10), скорость которой на 2 порядка превышает скорость их взаимодействия с H₂O₂ (5).



Реакционная способность HO₂⁻ и его основной формы O₂^{•-} по отношению к органическим соединениям относительно низкая, и в водном растворе они склонны к диспропорционированию (11).

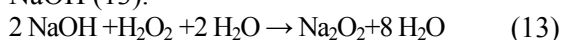


Кроме того, в щелочной среде пероксид водорода, как известно, является нестабильным и легко подвергается разложению с образованием воды и кислорода (12), теряя при этом свойства источника OH[•]-радикалов [9].



Ранее также было отмечено, что внесение NaOH в раствор сильно ингибирует окислительные процессы УФ/H₂O₂ по отношению к азокрасителям – Реактивному Красному 120 [15], Реактивному Оранжевому 4 [14]. Пока-

зано, что содержание H_2O_2 в растворе может уменьшаться и за счет взаимодействия с NaOH (13).



Таким образом, комплекс конкурирующих реакций способствует уменьшению эффективной концентрации H_2O_2 и, соответственно, OH° -радикалов, что приводит к снижению скорости обесцвечивания в щелочной среде.

Сопоставление спектров поглощения растворов до и после обработки (рис. 7) показало уменьшение поглощения при 565 нм (хромофорная группа) и 320 нм (нафталиновая группа), что свидетельствует о деградации ароматических колец в молекуле ПС КМ, наряду с обесцвечиванием раствора (разрушением хромофорной группы).

Заключение

Установлено, что наибольшая скорость обесцвечивания растворов азокрасителя прямого синего КМ УФ-излучением ХеВг-эксилампы без H_2O_2 достигается в кислой среде при pH 2, а в случае присутствия H_2O_2 – при исходной величине pH раствора красителя (pH 6). Оптимальная концентрация H_2O_2

составила 0.9 г/л. Ингибирующий эффект в силу конкурирующих реакций наблюдается в щелочной среде и при высокой концентрации H_2O_2 в растворе. Полагаем, что приведенные нами данные свидетельствуют о перспективности применения УФ/ H_2O_2 -обработки с использованием ХеВг эксилампы для эффективного обесцвечивания растворов азокрасителей и их деградации.

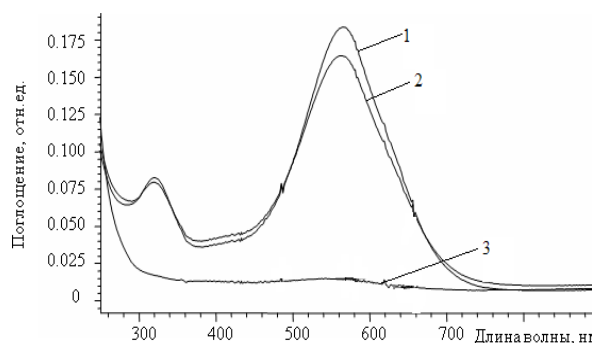


Рис. 7. Изменение спектров поглощения растворов азокрасителя ПС КМ при облучении ХеВг-эксилампой, pH 6: 1 – исходный спектр до УФ-облучения; 2 – спектр после УФ-облучения в течение 5 мин; 3 – спектр после УФ/ H_2O_2 -обработки в течение 5 мин, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 0.9$ г/л.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Isik, M. A batch kinetic study on decolorization and inhibition of Reactive Black 5 and Direct Brown 2 in an anaerobic mixed culture / M. Isik, D. T. Sponza // *Chemosphere*. – 2004. – Vol. 55. – P. 119–128.
2. Соболева, Н. М. Гетерогенный фотокатализ в процессах обработки воды / Н. М. Соболева, А. А. Носович, В. В. Гончарук // *Химия и технология воды*. – 2007. – Т. 29, № 2. – С. 125–159.
3. Ибадуллаев, Ф. Ю. Электрохимическая очистка сточных вод от красителей / Ф. Ю. Ибадуллаев // *Химия и технология воды*. – 2001. – Т. 13, № 6. – С. 597–606.
4. Oppenlander, T. Photochemical purification of water and air, Advanced Oxidation Processes (AOP): principles, reaction mechanisms, reactor concepts / T. Oppenlander. – Weinheim : Wiley-VCH, 2003.
5. Эксилампы – эффективные источники спонтанного УФ- и ВУФ-излучения / М. И. Ломаев [и др.] // *Успехи физ. наук*. – 2003. – Т. 173, № 2. – С. 201–217.
6. Feng, X. Investigation of 207 nm UV radiation for degradation of organic dye in water / X. Feng, Sh. Zhu, H. Hou // *Water SA*. – 2006. – Vol. 32. – P. 43–48.
7. He, Y. Y. pH effect on the spectroscopic behaviour and photo induced generation of semiquinone anion radical of hypocrellin B / Y. Y. He, J. Y. An, L. J. Jiang // *Dyes and Pigments*. – 1999. – Vol. 41. – P. 79–87.
8. Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals in aqueous solution / G.V. Buxton, C.L. Greenstock, W.P. Helman, A.B. Ross // *J. Phys. Chem.* – 1988. – Vol. 17. – P. 513–886.
9. UV/ H_2O_2 treatment of rhodamine B in aqueous solution: influence of operational parameters and kinetic modelling / N. Daneshvar, M.A. Behnajady, M. Khayyat, A. Mohammadi, M.S. Seyed Dorraji // *Desalination*. – 2008. – Vol. 230. – P. 16–26.
10. Galindo, C. UV- H_2O_2 oxidation of monoazo dyes in aqueous media: a kinetic study / C. Galindo, A. Kalt // *Dyes and Pigments*. – 1998. – P. 27–35.
11. Crittenden, J. C. A kinetic model for H_2O_2 /UV process in a completely mixed batch reactor / S. Hu, D. W. Hand, S. A. Green // *Water Res.* – 1999. – Vol. 33. – P. 2315–2328.
12. Galindo, C. Photochemical and photocatalytic degradation of an indigoid dye: a case study of acid blue 74 (AB74) / C. Galindo, P. Jacques, A. Kalt // *J. Photochem. and Photobiol. A: Chemistry*. – 2001. – Vol. 141. – P. 47–56.
13. Liao, C. H. Hydroxyl radical scavenging role of chloride and bicarbonate ions in the H_2O_2 /UV process. / C.H. Liao, S.F. Kang, F.A. Wu // *Chemosphere*. – 2001. – Vol. 44. – P. 1193–2000.
14. Muruganandham, M. Photochemical oxidation of reactive azo dye with UV- H_2O_2 process / M. Muruganandham, M. Swaminathan // *Dyes and Pigments*. – 2004. – Vol. 62. – P. 269–275.
15. Marechal, A. M. L. Decoloration of chlorotriazine reactive azo dyes with H_2O_2 /UV / A.M.L. Marechal, Y.M. Slokar, T. Taufer // *Dyes and Pigments*. – 1997. – Vol. 33. – P. 281–298.

ОБЛАСТИ ЭНЕРГЕТИЧЕСКОЙ ОПТИМАЛЬНОСТИ СХЕМ ЭКСТРАКТИВНОЙ РЕКТИФИКАЦИИ СМЕСИ МЕТАНОЛ – Н-ПРОПИЛАЦЕТАТ – ТОЛУОЛ С АНИЛИНОМ

*Б.Б. Долматов, аспирант, А.В. Тимошенко, профессор, А.Г. Волков, студент,
Е.А. Анохина, ассистент*

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

Настоящая работа посвящена исследованию расположения изокритериальных многообразий и областей энергетической оптимальности комплексов экстрактивной ректификации смеси метанол–н-пропилацетат–толуол в симплексе исходных составов питания. Разделяемая смесь содержит один бинарный азеотроп с минимумом температуры кипения (в бинарной паре метанол–толуол) и один тангенциальный азеотроп вблизи чистого н-пропилацетата (в паре метанол – н-пропилацетат).

Ключевые слова: ректификация, энергосбережение, азеотропия, экстрактивная ректификация, области оптимальности.

Синтез оптимальной технологической схемы является одной из главных и одной из самых трудных задач химической технологии. В полной мере это относится и к подсистеме разделения, которая в большинстве производств органического синтеза использует ректификацию в качестве основного способа разделения и, соответственно, образует последовательность ректификационных колонн, связанных прямыми и обратными тепловыми и материальными потоками. Необходимость процедуры оптимизации этой подсистемы определяется термодинамически необратимым характером процесса ректификации, что приводит к зависимости затрат энергии и производства энтропии от пути его протекания. Очевидно, что наиболее полно путь процесса отображает его траектория.

Известно, что графы траекторий ректификации просто преобразуются в графы технологических схем путем добавления ориентированных ребер, отображающих материальные потоки между отдельными аппаратами схемы [1]. Следовательно, множество технологических схем ректификации можно рассматривать как отображение множества траекторий ректификации на множество аппаратов разделения и связей между ними. Это позволяет рассматривать схему как путь процесса.

В связи с этим важной и интересной задачей является синтез всего множества технологических схем разделения. Эта, казалось бы, простая комбинаторная задача была решена даже для самых простых последовательностей двухсекционных колонн относительно недавно [2]. Для азеотропных смесей решение этой задачи осложняется

наличием термодинамико-топологических ограничений на составы продуктовых потоков. Это приводит к тому, что в общем случае заранее неизвестен набор разделительных элементов и комплексов, обеспечивающих получение заданного продукта. Поэтому на первом этапе должна быть решена задача поиска возможных схем [3].

Основой для преодоления термодинамико-топологических ограничений служит принцип перераспределения полей концентраций между областями разделения [4, 5], например, за счет использования экстрактивной ректификации. При экстрактивной ректификации снимаются ограничения на составы продуктовых потоков, что позволяет использовать для процедуры синтеза в качестве прообразов схемы разделения зеотропных смесей [6].

Известно, что для зеотропных смесей все множество составов питания распадается на ряд подмножеств, для каждого из которых имеется единственная, оптимальная по заданному критерию, технологическая схема ректификации. Эти подмножества также называются областями оптимальности (в данном случае – областями энергетической оптимальности). Границами между областями оптимальности выступают изокритериальные многообразия, являющиеся множествами составов питания, для которых значения критерия оптимизации равны для двух или нескольких технологических схем. Впервые такое разбиение концентрационного пространства было выявлено авторами [7] и для широкого класса трех- и четырехкомпонентных смесей исследовано в работах [8–11]. В случае, если рассматривается разде-

ление только в простых колоннах [8–9], число областей оказывается равным числу возможных схем. В трехкомпонентных системах выявлено две, а в четырехкомпонентных – пять областей оптимальности.

Однако исследования областей оптимальности при экстрактивной ректификации начались только недавно.

Для каждого фазового портрета парожидкостного равновесия имеется некоторое конечное счетное количество схем экстрактивной ректификации [6, 12]. Поскольку схемы могут состоять не только из простых двухотборных колонн, но и включать в себя комплексы с частично связанными тепловыми и материальными потоками, то даже для экстрактивной ректификации бинарной азеотропной смеси имеются, по крайней мере, два варианта разделения (рис. 1).

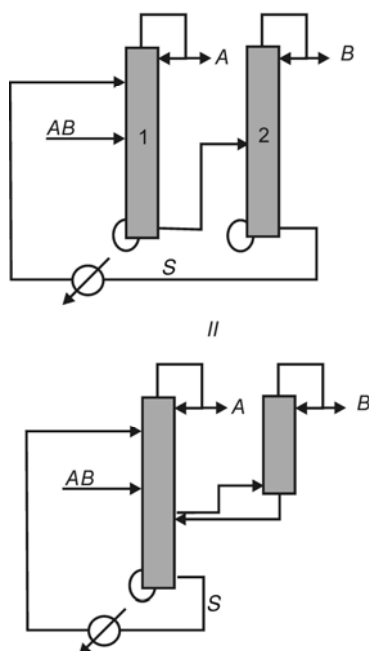


Рис. 1. Схемы экстрактивной ректификации бинарной азеотропной смеси: I – традиционный вариант; II – вариант с частично связанными тепловыми и материальными потоками. *A* и *B* – компоненты исходной смеси; *S* – экстрактивный агент; 1 – колонна экстрактивной ректификации, 2 – колонна регенерации экстрактивного агента.

Эффективность применения теплоинтеграции при экстрактивной ректификации была продемонстрирована авторами [13–15]. Например, при разделении азеотропной смеси ацетон–хлороформ с диметилформамидом (ДМФА) разница в энергопотреблении между различными вариантами разделения составляет от 25.9 до 32.2 мол. % в зависимости от состава питания.

Однако, для бинарной смеси говорить о наличии областей оптимальности, и, соответственно, об изокритериальных многообразиях

в концентрационном симплексе исходных составов следует достаточно осторожно, поскольку схемы с теплоинтеграцией потоков за счет исключения некоторых зон необратимого смешения в большинстве случаев оказываются лучше по энергопотреблению во всем симплексе составов питания.

Для разделения многих трехкомпонентных азеотропных смесей даже при использовании только двухотборных колонн существуют более одной технологической схемы экстрактивной ректификации [6]. Еще больше возможностей для проведения анализа эффективности схемы при варьировании состава питания открывает применение теплоинтеграции, поскольку это приводит к резкому увеличению числа вариантов [15].

Ранее [16] нами были получены данные о расположении областей оптимальности и изокритериальных многообразий, их разделяющих, при экстрактивной ректификации (ЭР) смеси метанол–*n*-пропилацетат–толуол в схемах разделения, содержащих только двухотборные колонны (рис. 2).

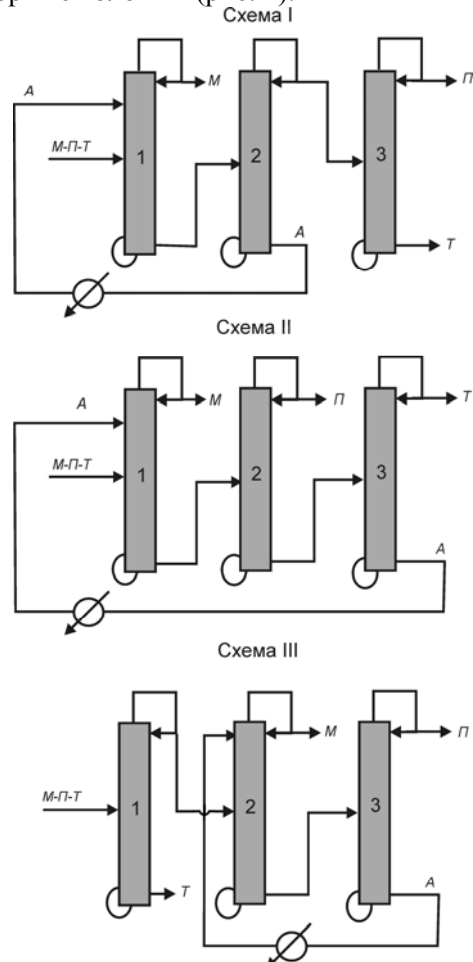


Рис. 2. Технологические схемы ЭР смеси метанол – *n*-пропилацетат – толуол: I – схема I; II – схема II; III – схема III. *A* – анилин; *M* – метанол; *П* – *n*-пропилацетат; *T* – толуол; 1, 2, 3 – ректификационные колонны.

В схеме I практически чистый метанол выделяется в качестве дистиллята первой колонны, практически чистый анилин – в качестве кубового продукта второй колонны, а пара *n*-пропилацетат – толуол делится в третьей колонне. Во второй схеме реализуется вариант первого заданного разделения, т.е. в первой колонне выделяется метанол, во второй – *n*-пропилацетат, а в третьей колонне происходит регенерация экстрактивного агента. Третий вариант представляет собой трехколонную схему, в которой на первом этапе отделяют зеотропную составляющую, т.е. толуол выделяется как кубовый продукт первой колонны, во второй колонне экстрактивной ректификацией разделяется пара метанол – *n*-пропилацетат, а в третьей колонне происходит регенерация экстрактивного агента.

Исходная трехкомпонентная смесь имеет один бинарный азеотроп метанол–толуол с глобальным минимумом температуры кипения и тангенциальный азеотроп в системе *n*-пропилацетат–толуол вблизи чистого *n*-пропилацетата. В качестве экстрактивного агента использовался анилин. Для расчета парожидкостного равновесия использовали модель UNIFAC. Средняя погрешность описания по отношению к имеющимся экспериментальным данным составляет 3.6 %.

В симплексе исходной трехкомпонентной смеси реализуется один пучок дистилляционных траекторий.

Для получения информации о геометрии распределения концентрационных областей оптимальности и изокритериальных многообразий этих технологических схем разделения нами был выбран набор составов питания, представленный в табл. 1, так чтобы

точки лежали в разных областях симплекса и обеспечивали получение сечений, которые позволяют интерполировать данные, полученные для конкретных точек.

Таким образом, внутри исходного концентрационного симплекса была выделена область питания, внешние границы которой параллельны границам симплекса $X_i = 0.2$ мол. д.

В каждой выбранной точке были определены суммарные затраты тепла в кубах колонн каждой схемы. При этом поддерживали постоянную кратность орошения анилином по отношению к количеству исходной трехкомпонентной смеси, подаваемой на разделение, равную единице.

Таблица 1. Исходные составы питания

n	$X_M-X_P-X_T$, мол. %	n	$X_M-X_P-X_T$, мол. %
1	80-10-10	5	33-33-33
2	33-57-10	6	33-10-57
3	10-80-10	7	10-57-33
4	57-10-33	8	10-10-80

На рис. 3 представлено расположение альфа-многообразий, определяющих влияние экстрактивного агента на относительную летучесть азеотропообразующей пары компонентов смеси (метанол–толуол). Единичное альфа-многообразие делит концентрационный симплекс на две части: область, где относительная летучесть меньше единицы прилегает к вершине метанола и занимает относительно небольшую область симплекса. Видно, что при увеличении количества экстрактивного агента относительная летучесть пары компонентов смеси увеличивается, но не очень сильно.

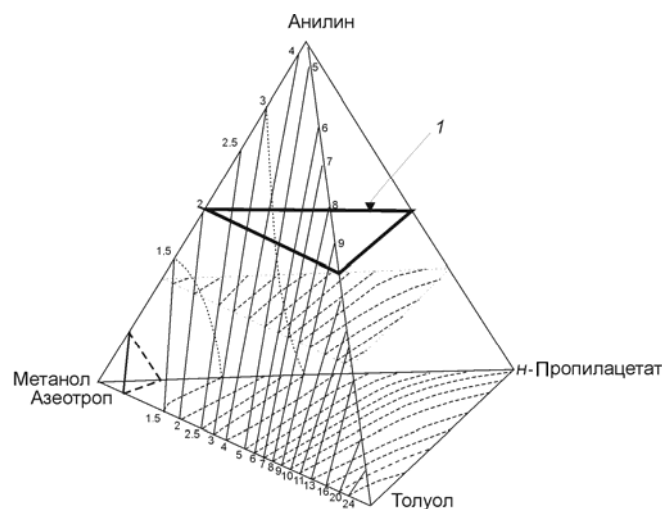


Рис. 3. Альфа-многообразия смеси метанол–толуол. 1 – сечение симплекса при соотношении анилин : исходная трехкомпонентная смесь 1 : 1.

Данное исследование проводилось нами для одинакового брутто-состава исходной смеси, подаваемой на разделение, вместе с анилином, т.е. диапазон поиска областей оптимальности и изокритериальных многообразий сводился к одному сечению симплекса, включающего исходную смесь и

анилин. Это сечение представлено на рис. 3 (сечение *I*). В результате были получены данные о расположении областей оптимальности и изоэнергетических многообразий. Показано, что над множеством составов питания разворачиваются три скалярных функции критерия оптимизации (рис. 4 и 5).

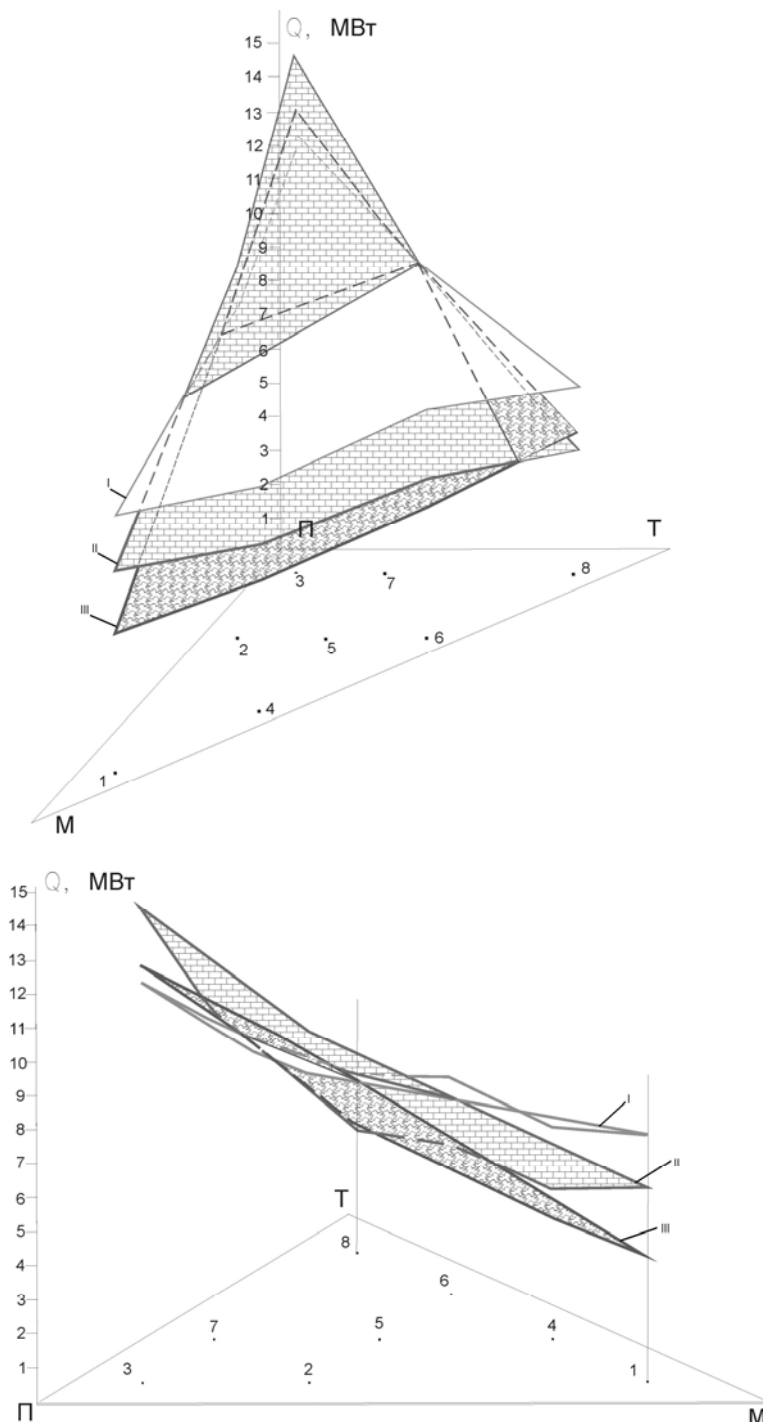


Рис. 4. Изокритериальные многообразия смеси метанол–*n*-пропилацетат–толуол при одинаковом брутто-составе. (а), (б) – различные проекции изокритериальных многообразий. *I* – область оптимальности схемы *I*; *II* – область оптимальности схемы *II*; *III* – область оптимальности схемы *III*. 1–8 – номера точек, соответствующих различным составам питания.

В настоящей работе поставлена цель изучения расположения областей оптимальности и разделяющих их изокритериальных

многообразий в концентрационном симплексе, отвечающем брутто-составам питания, которые соответствуют оптимальному (с

точки зрения критерия оптимизации) расходу экстрактивного агента.

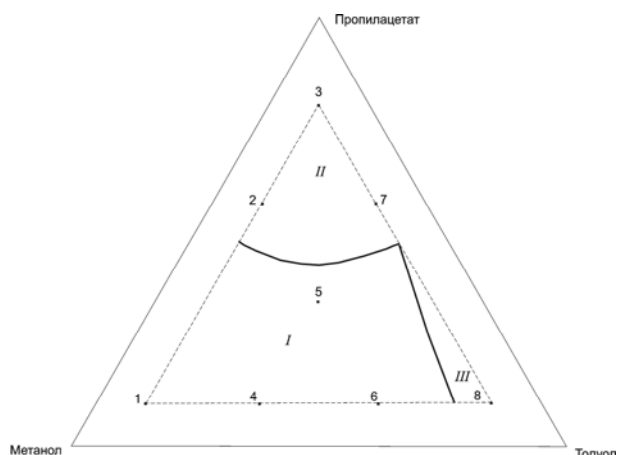


Рис. 5. Проекция изокритериальных многообразий смеси метанол-*n*-пропилацетат-толуол в симплексе исходных составов питания при одинаковом брутто-составе. *I* – область оптимальности схемы *I*; *II* – область оптимальности схемы *II*; *III* – область оптимальности схемы *III*. 1–8 – номера точек, соответствующих различным составам питания.

В качестве критерия оптимизации нами были выбраны суммарные энергетические затраты в кипятильниках колонн.

Сопоставление схем проводили при оптимальных для каждой из них рабочих

параметрах: температуре и расходе анилина и положении тарелок ввода питания и экстрагента в колоннах схем.

Оптимизацию проводили с использованием программного комплекса HYSYS. Как и в предыдущей работе расчеты выполняли в проектно-проверочном варианте на 100 кмоль/ч исходной смеси, поступающей на разделение при температуре кипения. Все аппараты схемы работают при давлении 0.1 МПа. Качество продуктовых фракций задавали равным для метанола – 99.5 мол. %, для *n*-пропилацетата и толуола – 98.5 мол. % и для анилина – 99.9 мол. %. Суммарное число теоретических ступеней разделения в схемах было равным и составляло 200 теоретических тарелок.

Погрешность определения значения критерия оптимизации составляла 0.1%.

Процедура оптимизации каждой из схем включала в себя определение оптимального расхода анилина, положения тарелок питания в колонне экстрактивной ректификации, температуры экстрактивного агента, а также оптимального уровня подачи питания в остальные колонны схемы. В табл. 2 приведены оптимальные параметры работы схемы разделения *I*.

Таблица 2. Оптимальные параметры работы схемы *I* для разных заданных составов питания.

<i>n</i>	$F_{ЭА}$, кмоль/ч	$T_{ЭА}$, °C	$N_{ЭА}/N_F$	Колонна 1				Колонна 2				Колонна 3			
				<i>R</i>	$Q_{конд}$, МВт	$Q_{кип}$, МВт	N_F	<i>R</i>	$Q_{конд}$, МВт	$Q_{кип}$, МВт	N_F	<i>R</i>	$Q_{конд}$, МВт	$Q_{кип}$, МВт	Q , МВт
1	92	60	5/33	0.51	-1.19	1.70	24	0.83	-0.34	0.48	106	14.93	-1.51	1.51	3.69
2	30	60	5/33	0.61	-0.52	0.75	30	0.18	-0.75	0.83	96	13.96	-8.19	8.20	9.74
3	10	60	4/24	1.10	-0.21	0.33	33	0.11	-0.95	0.97	92	13.76	-11.36	11.05	12.3
4	38	60	4/35	0.55	-0.87	1.25	31	0.39	-0.56	0.72	106	15.69	-1.53	1.53	3.50
5	38	60	4/34	0.59	-0.51	0.79	30	0.23	-0.78	0.87	106	14.41	-4.83	4.83	6.49
6	40	60	4/35	0.56	-0.51	0.81	34	0.28	-0.80	0.91	100	17.18	-1.60	1.61	3.33
7	12	60	4/29	0.84	-0.18	0.33	33	0.13	-0.96	1.00	99	14.17	-8.27	8.02	9.35
8	12	60	4/35	0.62	-0.16	0.36	35	0.27	-1.07	1.10	93	20.34	-1.81	1.84	2.65

Таблица 3. Оптимальные параметры работы схемы *II* для разных составов питания.

<i>n</i>	$F_{ЭА}$, кмоль/ч	$T_{ЭА}$, °C	$N_{ЭА}/N_F$	Колонна 1				Колонна 2				Колонна 3			
				<i>R</i>	$Q_{конд}$, МВт	$Q_{кип}$, МВт	N_F	<i>R</i>	$Q_{конд}$, МВт	$Q_{кип}$, МВт	N_F	<i>R</i>	$Q_{конд}$, МВт	$Q_{кип}$, МВт	Q , МВт
1	92	60	5/33	0.51	-1.19	1.70	74	30.35	-2.99	3.03	27	1.39	-0.21	0.32	5.05
2	30	60	5/33	0.61	-0.52	0.75	92	14.17	-8.32	8.34	30	0.61	-0.14	0.20	9.29
3	10	60	4/24	1.10	-0.21	0.33	91	13.67	-11.29	11.30	33	0.34	-0.11	0.14	11.77
4	68	60	4/35	0.55	-0.87	1.25	78	29.04	-2.78	2.79	25	0.44	-0.44	0.60	4.64
5	38	60	4/34	0.59	-0.51	0.79	102	15.30	-5.12	5.13	28	0.33	-0.42	0.52	6.44
6	40	60	4/35	0.56	-0.51	0.81	81	26.82	-2.48	2.48	33	0.29	-0.69	0.80	4.09
7	12	60	4/29	0.84	-0.18	0.33	102	14.27	-8.32	8.33	34	0.27	-0.39	0.42	9.08
8	12	60	4/35	0.62	-0.16	0.36	87	23.75	-2.10	2.10	35	0.32	-1.00	1.03	3.49

Из табл. 2 видно, что энергозатраты в кипятильнике первой колонны растут с увеличением содержания метанола в исходной смеси и одновременно с ростом отбора верхнего продукта уменьшается флегмовое число.

Аналогичным образом ведут себя и показатели работы второй и третьей колонн – при увеличении потока дистиллята (в случае второй колонны это суммарный поток *n*-пропилацетата и толуола, а в третьей колонне – практически чистый *n*-пропилацетат), возрастают нагрузки на кипятильники.

При этом суммарные энергетические затраты в кипятильниках колонн существенно зависят от состава подаваемой на разделение смеси, и максимальное энергопотребление превышает минимальное в 3.8 раза.

Данные по параметрам работы схемы II представлены в табл. 3.

Отметим, что колонны 1 в первых двух схемах идентичны, соответственно, все параметры их работы остаются неизменными в обоих случаях.

Энергозатраты в колоннах 2 и 3 схемы II также увеличиваются с ростом отбора дис-

тиллята, как и в схеме I.

В целом для схемы II наблюдается сходная со схемой I картина изменения энергозатрат при варьировании исходного состава питания. Это можно объяснить тем, что первые колонны схем совпадают друг с другом. Разница между минимальными и максимальными энергозатратами здесь составляет 380%, также как в первом варианте.

В схеме III реализуется вариант второго заданного разделения. Параметры работы колонн схемы представлены в таблице 4. В первой колонне наблюдается ситуация, аналогичная первым двум вариантам – при увеличении количества толуола в питании увеличиваются энергетические затраты в кипятильнике колонны. Также энергозатраты сильно зависят от состава питания и, в частности, от концентрации *n*-пропилацетата в питании колонны. В колонне экстрактивной ректификации происходит выделение метанола, и энергозатраты в кубе этой колонны являются функцией его количества в исходном питании – при увеличении его концентрации они увеличиваются.

Таблица 4. Оптимальные параметры работы схемы III для разных составов питания.

<i>n</i>	$F_{ЭА},$ кмоль/ч	$T_{ЭА},$ °C	N_F	Колонна 1				Колонна 2				Колонна 3			
				<i>R</i>	$Q_{конд},$ МВт	$Q_{кип},$ МВт	$N_{ЭА}/$ N_F	<i>R</i>	$Q_{конд},$ МВт	$Q_{кип},$ МВт	N_F	<i>R</i>	$Q_{конд},$ МВт	$Q_{кип},$ МВт	$Q,$ МВт
1	38	60	104	2.44	-3.05	3.07	4/29	0.41	-1.11	1.34	25	0.78	-0.16	0.23	4.64
2	14	60	94	9.08	-9.52	9.54	4/33	0.57	-0.51	0.66	29	0.13	-0.62	0.66	10.86
3	4	60	87	12.13	-12.33	12.34	4/26	1.21	-0.21	0.31	28	0.07	-0.83	0.84	13.49
4	26	60	108	3.70	-3.08	3.16	4/33	0.43	-0.80	0.94	27	0.55	-0.14	0.19	4.29
5	14	60	106	7.28	-5.60	5.67	4/33	0.53	-0.50	0.61	30	0.17	-0.37	0.40	6.68
6	14	60	106	4.29	-2.21	2.34	4/33	0.48	-0.48	0.56	29	0.37	-0.12	0.15	3.05
7	4	60	102	11.11	-8.50	8.55	4/27	0.96	-0.19	0.28	31	0.09	-0.59	0.60	9.43
8	4	60	97	8.48	-1.83	1.97	4/34	0.54	-0.15	0.18	30	0.18	-0.10	0.11	2.26

Рассчитав энергопотребление каждой из схем для всех выбранных составов питания, с помощью метода сечений определяли зависимость значения критерия оптимизации от концентрации одного из компонентов в потоке питания, а затем выявляли изокритериальные многообразия путем отображения пересечений функций значений критерия оптимизации для различных схем в симплексе исходных составов питания. Исходя из выбранных составов питания, в концентрационном симплексе было построено шесть одномерных сечений (табл. 5). Пример изменения энергозатрат схем I – III на разделение вдоль сечения $X_M = \text{мол. } 10\%$ представлен на рис. 6.

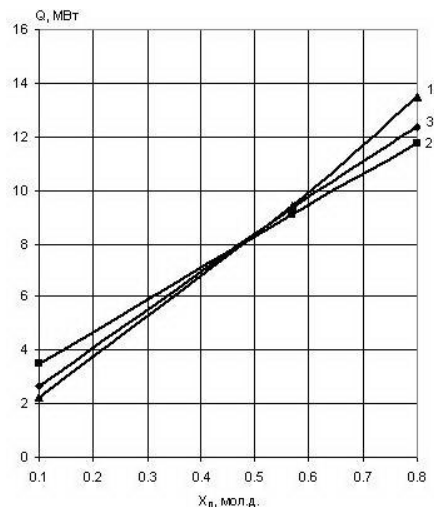


Рис. 6. Изменение энергозатрат при постоянной концентрации метанола в питании $X_M = 10\%$. 1 – энергозатраты схемы I; 2 – энергозатраты схемы II; 3 – энергозатраты схемы III.

Таблица 5. Энергозатраты на разделение в одномерных сечениях концентрационного симплекса.

Снижение Q , МВт				
мол. %	n	Схема I	Схема II	Схема III
X_{II}	Сечение $X_T=10$ мол. %			
10	1	3.69	5.05	4.64
57	2	9.74	9.29	10.86
80	3	12.35	11.77	13.49
X_{II}	Сечение $X_M=33.34$ мол. %			
10	2	9.74	9.29	10.86
33	5	6.49	6.44	6.68
57	6	3.33	4.09	3.05
X_{II}	Сечение $X_T=33.34$ мол. %			
10	4	3.50	4.64	4.29
33	5	6.49	6.44	6.68
57	7	9.35	9.08	9.43
X_T	Сечение $X_M=10$ мол. %			
10	3	12.35	11.77	13.49
33	7	9.35	9.08	9.43
80	8	2.65	3.49	2.26
X_T	Сечение $X_{II}=10$ мол. %			
10	1	3.69	5.05	4.64
33	4	3.50	4.64	4.29
57	6	3.33	4.09	3.05
80	8	2.65	3.49	2.26
X_T	Сечение $X_{II}=57$ мол. %			
10	2	9.74	9.29	10.86
33	7	9.60	9.08	9.43

В целом над множеством составов питания разворачиваются три скалярных функции критерия оптимизации (рис. 7).

Видно, что энергозатраты существенно зависят от состава исходного питания. Функции критерия оптимизации для всех схем имеют достаточно гладкий вид, практически монотонно возрастают и не имеют экстремумов. Так при увеличении концентрации n -пропилацетата потребление энергии постепенно возрастает для всех схем, причем предельные оптимальные варианты (малая и высокая концентрации n -пропилацетата) различаются по затратам тепла втрое. При малом его содержании в питании оптимальной является первая схема. Если постепенно увеличить содержание среднекипящего компонента до уровня более 50%, более выгодной становится вторая схема разделения.

Соотношение концентраций метанола и толуола в исходном питании в меньшей мере влияет как на энергозатраты всех схем, так и на структуру оптимального варианта разделения. При высоких концентрациях толуола

появляется область оптимальности третьей схемы разделения.

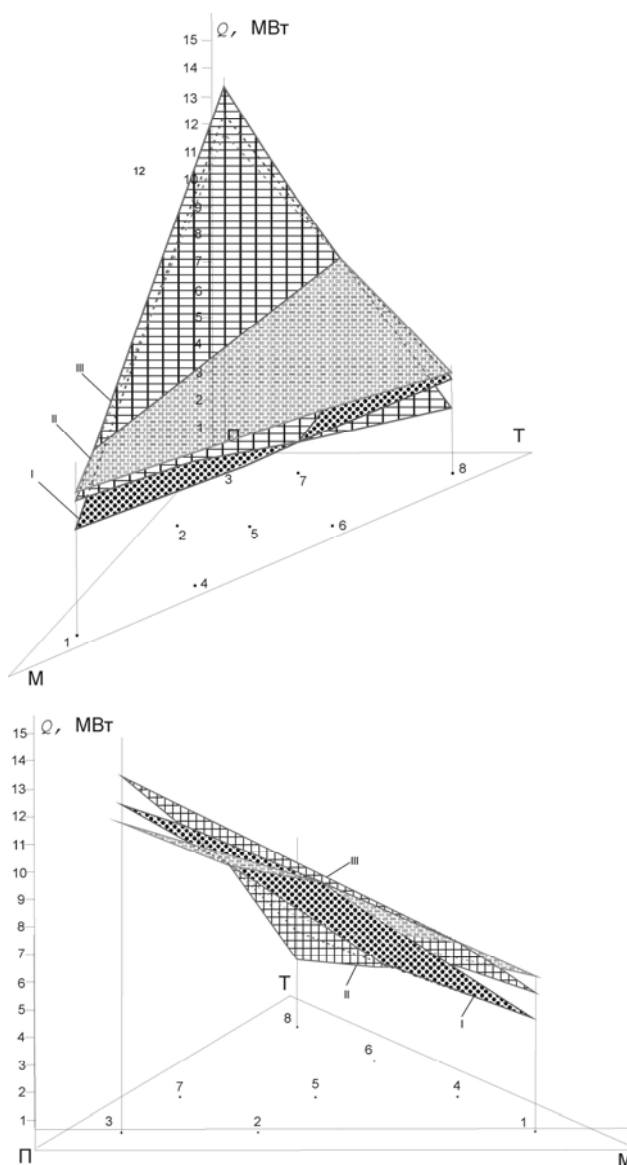


Рис. 7. Изокритериальные многообразия смеси метанол– n -пропилацетат–толуол при оптимальном расходе анилина. (а), (б) – изокритериальные многообразия с разных углов зрения. I – область оптимальности схемы I; II – область оптимальности схемы II; III – область оптимальности схемы III. 1–8 – номера точек, соответствующих различным составам питания

Максимальная разница в энергозатратах между схемами во всем исследованном диапазоне концентраций составляет 37%, что говорит о значительном влиянии структуры схемы разделения на эффективность работы разделительного комплекса.

Если для каждого исходного состава питания выбрать минимальное для всех схем значение энергетических затрат, а затем отобразить полученную кусочную поверхность в симплекс составов питания, то он распадется на три связанные области опти-

мальности, отвечающие каждой из схем. Границы областей – изокритериальные многообразия. Их размерности в данном случае равны единице (линия) и нулю (точка). Области оптимальности расположены так, что каждая из них граничит с двумя остальными. Также существует изокритериальная точка в симплексе, где значение критерия оптимизации всех схем равны (рис. 8).

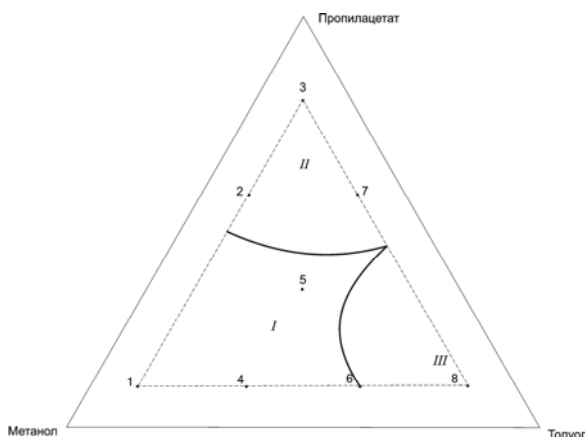


Рис. 8. Проекция изокритериальных многообразий смеси метанол–*n*-пропилацетат–толуол в симплексе исходных составов питания при оптимальном расходе экстрактивного агента. *I* – область оптимальности схемы I; *II* – область оптимальности схемы II; *III* – область оптимальности схемы III. 1–8 – номера точек, соответствующих различным составам питания.

Если сравнить ранее полученные нами результаты (рис. 4 и 5) для случая постоян-

ного брутто-состава смеси, т.е. одинакового для всех составов соотношения исходная смесь: анилин, с вновь полученными данными, когда энергозатраты определяются при оптимальном расходе экстрактивного агента (рис. 7 и 8), то очевидно, что топология расположения областей оптимальности и изокритериальных многообразий для обоих случаев одинакова.

Отличием является существенное увеличение при оптимальном соотношении питания и экстрактивного агента области оптимальности третьей схемы (отвечающей второму заданному разделению). Это происходит за счет уменьшения области, занимаемой первой схемой, поскольку в ряде случаев требуется очень небольшое количество экстрактивного агента, в то время как при постоянном брутто-составе его расход существенно завышен. Поэтому наблюдается сужение области оптимальности третьей схемы, т.к. первая схема является оптимальной как раз при больших расходах анилина.

В целом, в ходе работы выявлен характер зависимости функции критерия оптимизации от состава питания для каждой из трех схем разделения. Показано, что критериальные зависимости имеют малую кривизну. Установлен вид распределения областей оптимальности схем в симплексе составов питания.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 08-08-00318а).

ОБОЗНАЧЕНИЯ:

A , B – компоненты исходной смеси; $F_{ЭА}$ – расход экстрактивного агента, кмоль/ч; S – экстрактивный агент; n – номер точки, соответствующей определенному составу питания; $N_{ЭА}$ – тарелка подачи экстрактивного агента; N_F – тарелка подачи исходной смеси; R – безразмерное флегмовое число; $T_{ЭА}$ – температура экстрактивного агента, °С; $Q_{кон}$ – тепловая нагрузка на конденсатор колонны, МВт; $Q_{кип}$ – тепловая нагрузка на кипятильник колонны, МВт; Q – суммарная тепловая нагрузка на кипятильники колонн схемы, МВт; X_i – концентрация i -го компонента; A – анилин; M – метанол; P – *n*-пропилацетат; T – толуол.

ИНДЕКСЫ:

F – исходное питание; i – компонент; $ЭА$ – экстрактивный агент; $кип$ – кипятильник; $кон$ – конденсатор

ЛИТЕРАТУРА:

1. Тимошенко, А. В. Применение графов траекторий ректификации для синтеза технологических схем разделения / А. В. Тимошенко, Е. А. Анохина, Д. Л. Був // Теор. основы хим. технологии. – 2004. – Т. 38, № 2. – С. 172–176.
2. Серафимов, Л. А. Определение числа вариантов технологических схем ректификации n -компонентных смесей / Л. А. Серафимов, А. С. Можухин, Л. Б. Науменкова // Теор. основы хим. технологии. – 1993. – Т. 27, № 3. – С. 292–299.
3. Петлюк, Ф. Б. Многокомпонентная ректификация, теория и расчет / Ф. Б. Петлюк, Л. А. Серафимов. – М.: Химия, 1983. – 304 с.

4. Жаров, В. Т. Физико-химические основы дистилляции и ректификации / В. Т. Жаров, Л. А. Серафимов. – М.: Химия, 1975. – 240 с.
5. Серафимов, Л. А. Фундаментальный принцип перераспределения полей концентраций между областями ректификации как основа создания технологических комплексов / Л. А. Серафимов, А. К. Фролова // Теор. основы хим. технологии. – 1997. – Т. 31, № 2. – С. 184–190.
6. Иванова, Л. В. Синтез схем экстрактивной ректификации азеотропных смесей / Л. В. Иванова, А. В. Тимошенко, В. С. Тимофеев // Теор. основы хим. технологии. – 2005. – Т. 39, № 1. С. – 19–23.
7. Tedder, D. W. Parametric Studies in Industrial Distillation, Part I. Design Comparisons / D. W. Tedder, D. F. Rudd // AIChE J. – 1978. – Vol. 24, № 2. – P. 303–307.
8. Береговых, В. В. Выбор оптимальной технологической схемы ректификации тройных азеотропных смесей / В. В. Береговых, М. М. Корабельников, Л. А. Серафимов // Хим. фарм. журнал. – 1984. – № 3. – С. 350–354.
9. Береговых, В. В. Стратегия синтеза и анализа технологических схем ректификации / В. В. Береговых, М. М. Корабельников, Л. А. Серафимов // Хим. фарм. журнал. – 1985. – № 3. – С. 202–206.
10. Особенности ректификации четырехкомпонентной системы бензол–толуол–изопропилбензол– α -метилстирол / В. В. Береговых [и др.] // Научно-техн. реф. сб. ЦНИИТЭНефтехим «Промышленность СК». – 1977. – № 11. – С. 1–6.
11. Особенности ректификации четырехкомпонентной системы бензол–толуол–этилбензол– α -метилстирол / В. В. Береговых [и др.] // Научно-техн. реф. сб. ЦНИИТЭНефтехим «Промышленность СК». – 1977. – № 5. – С. 4–10.
12. Тимошенко, А. В. Синтез схем экстрактивной ректификации азеотропных смесей в комплексах колонн с частично связанными тепловыми и материальными потоками / А. В. Тимошенко, А. В. Моргунов, Е. А. Анохина // Теор. основы хим. технологии. – 2007. – Т. 41, № 6. – С. 649–653.
13. Тимошенко, А. В. Комплексы экстрактивной ректификации, включающие сложные колонны с частично связанными тепловыми и материальными потоками / А. В. Тимошенко, Е. А. Анохина, Л. В. Иванова // Теор. основы хим. технологии. – 2005. – Т. 39, № 5. – С. 491–496.
14. Энергосберегающие технологии экстрактивной ректификации смеси ацетон–хлороформ–н-бутанол–диметилформамид / Л. В. Иванова [и др.] // Теор. основы хим. технологии. – 2006. – Т. 40, № 6. – С. 621–624.
15. Анохина, Е. А. Энергетическая эффективность экстрактивной ректификации смеси ацетон–хлороформ в сложной колонне с боковой секцией / Е. А. Анохина, Б. Б. Долматов, А. В. Тимошенко // Хим. технология. – 2008, № 8. – С. 402–406
16. Долматов, Б. Б. Изокритериальные многообразия при экстрактивной ректификации смеси метанол–н-пропилацетат–толуол с анилином / Б. Б. Долматов, Е. А. Анохина, А. В. Тимошенко // Теор. основы хим. технологии. – 2009. – Т. 43, № 2. – С. 155–159.

ПРАВИЛО ФАЗ И ВАРИАНТНОСТЬ ФАЗОВЫХ ПРОЦЕССОВ В СИСТЕМАХ С НЕПОДВИЖНЫМИ КОМПОНЕНТАМИ

А.К. Фролкова, ректор, Г.И. Тациевская, старший научный сотрудник,

Л.А. Хахин, аспирант

кафедра Химии и технологии основного органического синтеза

МИТХТ им. М.В. Ломоносова

e-mail: dlinn@ya.ru

Рассмотрено правило фаз для систем с неподвижными компонентами и вариантность фазовых процессов в таких системах, включая вариантность одноступенчатых фазовых процессов и процесса экстрактивной ректификации с учетом интенсивных, экстенсивных и конструктивных переменных.

Ключевые слова: вариантность, правило фаз, переменные, экстрактивная ректификация, неподвижные компоненты.

Процессы экстрактивной ректификации получили довольно широкое распространение в промышленной практике. Используя такие процессы, можно разделить зеотропные смеси с коэффициентами относительной летучести, близкими к единице, и азеотропные смеси с азеотропами различной компонентности. Уже в первых работах по экстрактивной ректификации [1–3] основными требованиями к экстрактивным агентам были их избирательность, летучесть, емкость, легкость отделения от продукта. Кроме того нужно также учитывать их стоимость, доступность, стабильность и токсичность. Среди этих требований особое место занимает возможность экстрактивного агента направленно изменять относительную летучесть разделяемых компонентов. Подбор экстрактивных агентов был выделен в самостоятельную задачу технологии разделения органических веществ. Классическим примером является использование тяжелолетучих или в пределах нелетучих экстрактивных агентов, которые подаются в верхнюю часть ректификационной колонны [1–4]. Вместе с тем, известны случаи, когда экстрактивный агент является легколетучим по сравнению с разделяемыми компонентами и даже среднелетучим [5]. Тогда, в зависимости от летучести, экстрактивный агент подается вниз или в середину колонны экстрактивной ректификации.

Особый интерес представляют малолетучие экстрактивные агенты, которые с известным допущением можно принять практически нелетучими. Особенности экстрактивной ректификации с нелетучим агентом подробно рассмотрены в монографиях [4, 6]. Вопросам экстрактивной ректификации с несколькими практически нелетучими аген-

тами посвящена работа [4]. Примеры практической реализации и применения экстрактивной ректификации рассмотрены в работе [7].

Системы с практически нелетучими экстрактивными агентами в термодинамике гетерогенных систем рассматриваются как системы с нераспределенными между фазами компонентами. Особенностью таких систем является то, что концентрационные симплексы жидкости и пара имеют разную размерность, при этом размерность симплекса паровой фазы всегда меньше размерности симплекса жидкой фазы. Учитывая, что размерности симплексов в условиях постоянства давления или температуры равны числу степеней свободы двухфазной системы жидкость-пар [8], очевидно эти числа будут разными, если рассматривается жидкая или паровая фаза. Поэтому для расчета вариантности системы с нераспределенными компонентами необходимо использовать состав фазы с большим числом компонентов. Этой фазой в рассматриваемом случае является жидкая фаза. В то же время в системах со всеми распределенными компонентами можно принять за основу как жидкую, так и паровую фазу.

Необходимо отметить, что вариантность термодинамических систем безотносительно к фазовым процессам определяется в открытых системах только интенсивными и удельными параметрами, а также числом фаз [9]. Если рассматриваются системы с нелетучими компонентами, то их называют частично открытые [10]. Для полностью открытых систем уравнение правила фаз имеет вид:

$$f = n - r + 2, \quad (1)$$

здесь f — вариантность системы, n — число компонентов, r — число фаз.

В двухфазных системах имеется два множества концентраций – в жидкой и паровой фазах. В общем случае при постоянном давлении P или температуре T существует однозначное отображение множества концентраций жидкой фазы в множество концентраций паровой фазы, которое не зависит от числа компонентов, т.е.

$$\varphi: (X)_P \rightarrow Y, \quad \varphi: (X)_T \rightarrow Y \quad (2)$$

или

$$\varphi: (Y)_P \rightarrow X, \quad \varphi: (Y)_T \rightarrow X \quad (3)$$

где φ – функция отображения; Y – множество составов паровой фазы; X – множество составов жидкой фазы.

Такие отображения носят название биекция.

Здесь каждому составу одной из фаз ставится в соответствие равновесный состав другой фазы. В связи с этим в работе [11] было определено 4 типа задач по расчету фазового равновесия (табл. 1).

Таблица 1. Виды задач по расчету фазового равновесия.

№ п.п.	Задано	Требуется найти
1	$P, x_1, x_2, \dots, x_{n-1}$	$T, y_1, y_2, \dots, y_{n-1}$
2	$T, x_1, x_2, \dots, x_{n-1}$	$P, y_1, y_2, \dots, y_{n-1}$
3	$P, y_1, y_2, \dots, y_{n-1}$	$T, x_1, x_2, \dots, x_{n-1}$
4	$T, y_1, y_2, \dots, y_{n-1}$	$P, x_1, x_2, \dots, x_{n-1}$

Каждая из представленных задач имеет n неизвестных, поскольку концентрация n -го компонента определяется из условий

$$\text{нормировки } \sum_{i=1}^n x_i = 1, \quad \sum_{i=1}^n y_i = 1.$$

Для решения всех 4-х типов задач предварительно рассчитываются коэффициенты активности компонентов в жидкой γ_i и паровой β_i фазах по соответствующим уравнениям [12]. Для определения давления и температуры используется уравнение:

$$\sum_{i=1}^n P_i^0 x_i y_i = P \quad (4)$$

Если общее давление задано, уравнение решается итерационным путем. Если задана температура, общее давление определяется «впрямую» по уравнению (4). Таким образом, в случае двухфазных систем с распределенными между фазами компонентами, область задания переменных состава одной фазы и область получения переменных состава равновесной фазы имеют одну и ту же размерность, а, следовательно, представляются концентрационными симплексами, вершины которых совпадают друг с другом и их число

равно числу компонентов в исследуемой смеси. При этом число независимых переменных определяется уравнением (1).

Если для систем с распределенными между фазами компонентами исследуют одноступенчатые стационарные фазовые процессы или непрерывные нестационарные фазовые процессы типа, например, процесса открытого равновесного испарения, то вариантность таких систем определяется с помощью уравнения [13–15]:

$$F = n + 2 \quad (5)$$

где F – большая вариантность.

В этом случае помимо интенсивных и удельных параметров используются также экстенсивные параметры. Для стационарных одноступенчатых процессов необходимо задать состояние системы (давление исходной смеси), количество подаваемого в кипятильник тепла, а также состав и количество исходной смеси.

Для нестационарного процесса открытого равновесного испарения помимо давления необходимо задать состав начальной смеси, ее количество и количество теплоты, подаваемой в кипятильник, или количество отгоняемой смеси (последние два бесконечно малы по сравнению с исходным количеством в кипятильнике). Учитывая, что задается давление и состав исходной смеси, область осуществления процесса имеет размерность, равную размерности концентрационного симплекса жидкой фазы [16].

Для неидеальных смесей, содержащих азеотропы различной компонентности, все концентрационное пространство, как известно, распадается на ряд областей, отделенных друг от друга сепаратрическими многообразиями. Размерности этих областей равны размерности концентрационного симплекса $(n-1)$ и, следовательно, равны друг другу. Отличаются эти области устойчивыми узлами (аттракторами) [17], при этом каждая из них имеет свой характерный пучок траекторий [6, 17, 18]. Попадание траектории процесса в ту или иную область определяется составом исходной n -компонентной смеси, который может быть любым составом концентрационного симплекса, взятым как открытое множество (т.е. без границ).

При ректификации концентрационные симплексы смесей, имеющих азеотропы, также как и в случае открытого равновесного испарения, распадаются на ряд областей. Наличие этих областей создает ограничения на конечные составы фракций.

В многоступенчатом процессе, каковым является процесс ректификации, вариантность определяется интенсивными, экстенсивными и конструктивными переменными, которые характеризуют состояние входных и выходных потоков, схему взаимодействия внутренних потоков и число стадий (ступеней) данного процесса. Общее уравнение вариантности в этом случае имеет вид [19]:

$$F = n + 2N + B \quad (6)$$

где N – число ступеней процесса, B – число переменных.

В частности, для двухсекционной ректификационной колонны эффективностью N теоретических тарелок, разделяющей смесь с распределенными между фазами компонентами, $B = 10$ и уравнение (6) принимает вид [19]:

$$F = n + 2N + 10 \quad (7)$$

Формула для подсчета числа степеней свободы колонны экстрактивной ректификации должна отличаться от (7), поскольку существует два потока питания, подаваемых на разные уровни: поток экстрактивного агента и поток разделяемой смеси. Колонна имеет три секции: укрепляющую, экстрактивную (от ввода экстрактивного агента до ввода исходной смеси) и исчерпывающую. Для обеспечения работы укрепляющей секции необходимо определенное флегмовое число, обеспечивающее возврат в колонну части конденсата.

Два потока питания различаются состоянием и количествами и в сумме дают общее число компонентов в системе. В связи с этим уравнение (6) для экстрактивной ректификации преобразуется к следующему виду:

$$F = 2n + 2N + 13 \quad (8)$$

Постоянная B здесь равна 13.

Перейдем теперь к рассмотрению систем с нераспределенными между фазами компонентами [16] или систем частично открытых (частично закрытых). Именно при исследовании систем такого типа было введено понятие «неподвижные компоненты». [10, 20]. При наличии практически нелетучих экстрактивных агентов система жидкость-пар становится частично открытой системой и все компоненты в ней делятся на две группы – подвижные и неподвижные. Последние имеют коэффициент распределения K_i , равный нулю, и, следовательно, относительная летучесть всех неподвижных компонентов по отношению к любому из подвижных компонентов также равна нулю. Правило фаз гетерогенной

химически инертной системы, содержащей i неподвижных компонентов, имеет вид:

$$f = n + 2 - r - l + S \quad (9)$$

где S – ранг концентрационной матрицы неподвижных компонентов [13–14], к которым отнесены компоненты от 1-го до i -го:

$$\text{rank } S = \text{rank} \begin{pmatrix} x_1^{(1)} & x_2^{(1)} & x_3^{(1)} & \dots & x_i^{(1)} \\ x_1^{(2)} & x_2^{(2)} & x_3^{(2)} & \dots & x_i^{(2)} \\ x_1^{(3)} & x_2^{(3)} & x_3^{(3)} & \dots & x_i^{(3)} \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ x_1^{(r)} & x_2^{(r)} & x_3^{(r)} & \dots & x_i^{(r)} \end{pmatrix}$$

Подчеркнем, что уравнение (9) включает только интенсивные и удельные свойства гетерогенной системы.

В частично открытой (или частично закрытой) системе $\text{rank } S = \min(l, r)$.

$$\text{Если } l \leq r, \text{ то } f = n + 2 - r. \quad (10)$$

$$\text{Если } l > r, \text{ то } f = n + 2 - l. \quad (11)$$

Таким образом, пока число неподвижных компонентов меньше или равно числу фаз, уравнение числа степеней свободы (или вариантности) системы не отличается от такового для открытых систем ((1) и (10)). Если же число неподвижных компонентов превышает число фаз, то справедливо уравнение (11).

При постоянном давлении при $l \leq r$, уравнение (10) имеет вид:

$$f_P = n + 1 - r \quad (12)$$

Для двухфазных систем при $P = \text{const}$ очевидно получим:

$$f_P = n - 1 \quad (13)$$

Для трехкомпонентных систем при $P = \text{const}$ достаточно задать две концентрации, чтобы степени свободы оказались исчерпанными, т.е. $f_P = 0$. В трехкомпонентной экстрактивной системе максимальное число неподвижных компонентов равно 1, что соответствует разделению бинарной азеотропной смеси экстрактивной ректификацией с одним экстрактивным агентом. В этом случае число независимых концентраций равно 2. В это число могут войти концентрации двух распределенных между фазами (подвижных) компонентов или концентрация одного подвижного и одного неподвижного компонента.

В случае четырехкомпонентных экстрактивных систем при соблюдении условия (10) возможны два варианта. В первом варианте один компонент неподвижен, а три подвижных компонента распределяются между

жидкой и паровой фазами. Во втором варианте два компонента неподвижны и два подвижны. В первом варианте можно задать в виде независимых при постоянном давлении три концентрации подвижных компонентов или две концентрации подвижных и одну концентрацию неподвижного компонента. Во втором варианте можно задать две концентрации неподвижных компонентов и одну концентрацию подвижного компонента. Или можно задать две концентрации подвижных компонентов и соотношение концентраций двух неподвижных компонентов. Естественно, здесь во всех случаях система теряет однозначное отображение, т.е. биекцию, и рассматриваемое отображение есть инъекция, а именно: можно отобразить каждый состав жидкой фазы в состав паровой фазы, однако обратное отображение не будет однозначно. Вместе с тем необходимо отметить, что определенному составу жидкой фазы соответствует вполне определенный состав в концентрационном тетраэдре, в котором соотношение неподвижных компонентов равно постоянной величине.

Перейдем теперь к анализу условия $l > r$ и соответствующего уравнения (11). Так как система двухфазна, очевидно, число неподвижных компонентов должно быть больше двух. Если разделяемая смесь бинарная, то необходимо рассмотреть минимум пятикомпонентную экстрактивную систему. В ней 1-3 компоненты неподвижные, а 4 и 5 – разделяемая бинарная смесь. Вариантность системы равна четырем. Закрепив давление, из оставшихся трех переменных зададимся концентрацией подвижного компонента x_4 и двумя соотношениями неподвижных компонентов $\frac{x_1}{x_2}$ и $\frac{x_1}{x_3}$. В этом случае пересечением двух секущих будет определена точка в одном из десяти граничных треугольников пентатопы 1-2-3, вершины которого соответствуют неподвижным компонентам. Используя эту точку и вершины пентатопы 4 и 5, можно получить треугольник, в плоскости которого будут расположены все составы жидкой фазы исследуемой пятикомпонентной смеси.

Случаи, когда в пятикомпонентной смеси имеется один, два и три неподвижных компонента, были представлены ранее в работе [16].

Рассмотрим двухфазную шестикомпонентную систему. Допустим, в ней имеется один неподвижный компонент (рис. 1а). Тогда $i < r$, и при постоянном давлении

достаточно задать полный состав смеси, чтобы исчерпать все независимые переменные. Здесь по числу переменных условия сводятся к условиям открытой системы жидкость-пар (10). Теперь пусть неподвижны два компонента (рис. 1б). В этом случае $l = r$, и поэтому можно задать полный состав этой шестикомпонентной смеси, включая неподвижные компоненты, а также давление, и тем самым исчерпать все степени свободы, получив $f = 0$. Если число неподвижных компонентов равно 3 (рис. 1в), то $l > r$, и необходимо использовать уравнение (11). Чтобы исчерпать все переменные, здесь необходимо при постоянном давлении задать отдельно три концентрации разделяемых подвижных компонентов 4, 5 и 6 и два соотношения концентраций неподвижных компонентов $\frac{x_1}{x_2}$ и $\frac{x_1}{x_3}$. Последнее определяет точку О в одном из 15 граничных треугольников гексатопы. Используя эту точку и вершины 4, 5, 6, можно получить тетраэдр (рис. 1 в), в котором располагаются все составы жидкой фазы исследуемой системы.

Теперь допустим, что в системе имеется 2 подвижных и 4 неподвижных компонента. В этом случае необходимо задать давление, одну концентрацию подвижного компонента и три соотношения концентраций неподвижных компонентов $\frac{x_1}{x_2}$, $\frac{x_1}{x_3}$, $\frac{x_1}{x_4}$. Это определит состав в граничном тетраэдре неподвижных компонентов 1-2-3-4, которому на рисунке 1г соответствует точка О. Все составы шестикомпонентной смеси в этом случае будут расположены в треугольнике 5-6-0.

В табл. 2 приведены размерности симплексов развития процессов дистилляции (числитель) и экстрактивной ректификации (знаменатель) как функции компонентности системы и числа неподвижных компонентов.

Возникает вопрос, почему в одних случаях при $l \leq r$ мы задаем концентрации $n - 1$ компонентов, включая как подвижные, так и неподвижные компоненты, а в другом случае отдельно фиксируем $n - l - 1$ концентраций подвижных и $l - 1$ соотношение неподвижных компонентов. Чтобы ответить на этот вопрос, рассмотрим полную вариантность F , которая соответствует фазовому однократному процессу или фазовому потоку [21], примером которого является открытое равновесное испарение. Если $l \leq r$, то $F = n + 2$, т.е. справедливо уравнение (5).

Следовательно, если $i = 1$, система ведет себя как система, в которой все компоненты являются подвижными. Таким образом, задав

давление, полный состав, количество исходной смеси и количество подаваемого тепла, мы исчерпаем все переменные.

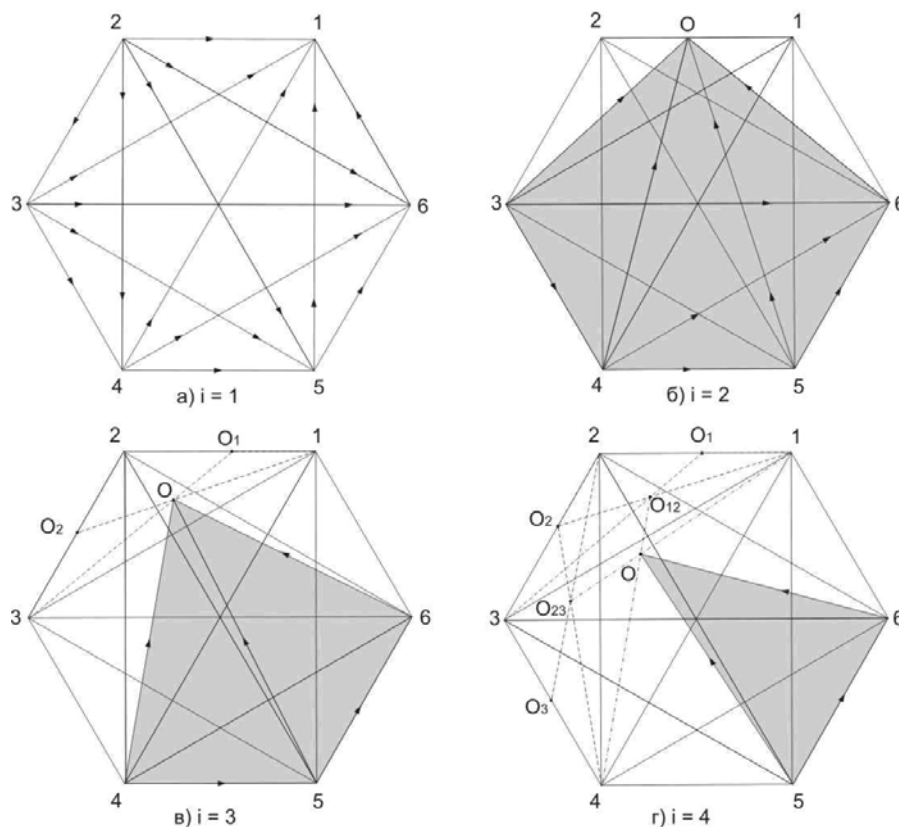


Рис. 1. Области развития фазовых процессов (тонируются) при наличии неподвижных компонентов. а) Одного (1); б) Двух (1 и 2); в) Трех (1, 2, 3); г) Четырех (1, 2, 3, 4).

Таблица 2. Связь размерности симплексов развития процессов дистилляции и экстрактивной ректификации с полной компонентностью системы и числом неподвижных компонентов.

Полная компонентность системы, n	Число неподвижных компонентов, i							
	1	2	3	4	5	6	7	8
3	2/1							
4	3/2	2/1						
5	4/3	3/2	2/1					
6	5/4	4/3	3/2	2/1				
7	6/5	5/4	4/3	3/2	2/1			
8	7/6	6/5	5/4	4/3	3/2	2/1		
9	8/7	7/6	6/5	5/4	4/3	3/2	2/1	
10	9/8	8/7	7/6	6/5	5/4	4/3	3/2	2/1

Необходимо отметить, что вместо количества тепла можно задать количество отбираемого в парах вещества. В случае, когда $i = 2$ и система двухфазна, $F = n + 2$, и, следовательно, задав давление, состав, количество исходной смеси и количество отбираемого продукта, мы также исчерпаем все переменные и фазовый процесс пойдет произвольно. Вместе с тем, задав, как и положено, состав исходной смеси, т.е.

закрепив $n - 1$ переменную, мы тем самым определили соотношение концентраций двух неподвижных компонентов. При протекании фазового процесса суммарная концентрация неподвижных компонентов будет изменяться, но соотношение их концентраций останется постоянным. Следовательно, процесс открытого равновесного испарения будет протекать в пределах сечения, которое, например в тетраэдре, имеет вид треугольника.

В случае, когда $l > r$, уравнение большой вариантности имеет вид:

$$F = n + 2 - l \quad (14)$$

Если в пятикомпонентной системе число неподвижных компонентов равно 3, то получаем результат, аналогичный полученному по уравнению (11). Последнее не случайно, т.к. при числе неподвижных компонентов, большем числа фаз, $f = F = n + 2 - l$.

Перейдем к рассмотрению многоступенчатых фазовых процессов. К таким процессам относится и экстрактивная ректификация. В данном случае величина вариантности f входит составляющей в вариантность F , определяемой уравнением (8). Последнее понятно, т.к. вариантность f определяет состояние и число компонентов во вводимых в колонну потоках при экстрактивной ректификации. Величина F также представлена количествами потоков, вводимых и выводимых из колонны. В работе [6] рассмотрена экстрактивная ректификация с использованием одного нелетучего агента. Авторами принято, что если разделяемая смесь бинарная, то в тройной смеси в присутствии экстрактивного агента (ЭА) в зависимости от его количества траектория процесса, соответствующая любой из двух секций колонны, совпадает с сечением концентрационного треугольника $x_{ЭА} = const$. На самом деле это допущение. В общем случае за счет разности теплот испарения, разности температур и энтальпий при переходе от тарелки к тарелке сумма концентраций разделяемых компонентов изменяется. А это значит, что изменяется по высоте секции и концентрация нелетучего агента. Вместе с тем, это допущение отражает тот факт, что траектория имеет размерность равную единице и ее направление, в отличие от обычной ректификации, качественно соответствует положению сечения.

В случае экстрактивной ректификации можно использовать следующий список исходных переменных:

- количество, состояние (Т и Р), состав исходной смеси $n + 2$
- количество, состояние (Т и Р), состав потока экстрактивного агента $n + 2$
- общее число ступеней разделения I
- уровень подачи двух потоков 2
- флегмовое число и количество отбора одного из продуктовых потоков 2
- потери тепла в окружающую среду на каждой ступени, в кипятильнике и конденсаторе $N + 2$
- давление на каждой ступени, в кипятильнике и конденсаторе $N + 2$
- Всего независимых переменных: $2n + 2N + 13$

Таким образом, конструкционные переменные и организация потоков в колонне, наряду с экстенсивными и интенсивными переменными играют важную роль в расчете вариантности процесса экстрактивной ректификации.

В случае многоступенчатых фазовых процессов, к которым относится и экстрактивная ректификация, закрепляются переменные, определяющие состав и количество двух входящих потоков. Процесс развивается в пределах области определенной размерности, вид которой определяется количеством подвижных и неподвижных компонентов в системе. Вместе с тем в зависимости от количества экстрактивного (или экстрактивных) агента обычно из динамической системы процесса реализуется одна одномерная траектория в каждой секции колонны.

Работа выполнена при финансовой поддержке Гранта РФФИ № 08-03-00976-а

ЛИТЕРАТУРА:

1. Бенедикт, М. Теоретические основы экстрактивной и азеотропной ректификации / М. Бенедикт, Л. Рубин // Физическая химия разделения смесей. Дистилляция и ректификация. – М., 1949. – С. 73–95.
2. Колбурн, А. П. Выбор разделяющих агентов для азеотропной и экстрактивной ректификации и для экстракции жидкости жидкостью / А. П. Колбурн, Е. М. Шенборн // Физическая химия разделения смесей. Дистилляция и ректификация. – М., 1949. – С. 124–151.
3. Коган, В. Б. Азеотропная и экстрактивная ректификация / В. Б. Коган. – Л.: Химия, 1971. – 432 с.
4. Ципарис, И. Н. Солевая ректификация / И. Н. Ципарис, Л. А. Добросердов, В. Б. Коган. – Л.: Химия, 1969. – 162 с.
5. Выбор экстрагента для разделения некоторых азеотропных смесей / С. А. Решетов [и др.] // Журн. прикл. химии. – 1983. – Т. 56, № 7. – С. 1652–1654.

6. Жаров, В. Т. Физико-химические основы дистилляции и ректификации / В. Т. Жаров, Л. А. Серафимов. - Л. : Химия, 1975. - 240 с.
7. Павлов, С. Ю. Выделение и очистка мономеров синтетического каучука / С. Ю. Павлов. - Л. : Химия, 1987. - 90 с.
8. Серафимов, Л. А. Локальные закономерности структур фазовых диаграмм многофазных систем / Л. А. Серафимов, А. К. Фролова // Теор. основы хим. технологии. - 1998. - Т. 32, № 4. - С. 347-356.
9. Гиббс, Д. В. Термодинамика и статистическая механика / Д. В. Гиббс. - М. : Наука, 1982. - 584 с.
10. Коржинский, Д. С. Правило фаз и системы с вполне подвижными компонентами / Д. С. Коржинский // Докл. АН СССР. - 1949. - Т. 3. - С. 361.
11. Машинный расчёт парожидкостного равновесия / Дж. М. Прауэрикс [и др.] // пер. с англ. под ред. В. М. Платонова. - Л. : Химия, 1971. - 216 с.
12. Петлюк, Ф. Б. Принципы моделирования фазового равновесия полиазеотропных смесей / Ф. Б. Петлюк, М. Г. Аветьян, Л. А. Серафимов // Изв. вузов. Химия и химическая технология. - Т. 18, № 11. - 1975. - С. 1735-1737.
13. Маринычев, А. И. О применении правила фаз к гетерогенным системам различного типа / А. И. Маринычев, В. Т. Жаров, А. В. Сторонкин // Вопросы термодинамики гетерогенных систем и поверхностных явлений. - ЛГУ. - 1973. - Вып. 2. - С. 3-20.
14. Серафимов, Л. А. Вариантность термодинамических систем / Л. А. Серафимов // Ученые записки МИТХТ. - 1999. - Вып. 1. - С. 3.
15. Серафимов, Л. А. Правило фаз / Л. А. Серафимов, А. К. Фролова, Л. А. Хахин. - М. : ИПЦ МИТХТ, 2008. - 48 с.
16. Серафимов, Л. А. Системы экстрактивной ректификации с нераспределенными между фазами компонентами / Л. А. Серафимов, Г. И. Тациевская, А. К. Фролова // Теорет. основы хим. технологии. - 2004. - Т. 38, № 1. - С. 22-31.
17. Серафимов, Л. А. Теоретические принципы построения технологических схем ректификации неидеальных многокомпонентных смесей : автореф. дис...докт. техн. наук : 02.00.08 / Серафимов Леонид Антонович. - М., 1967. - 44 с.
18. Петлюк, Ф. Б. Многокомпонентная ректификация. Теория и расчет / Ф. Б. Петлюк, Л. А. Серафимов. - Л. : Химия, 1983. - 304 с.
19. Фролова, А. К. К определению числа степеней свободы химико-технологических объектов (на примере ректификационной колонны) / А. К. Фролова, Л. А. Хахин // Хим. технология. - 2009. - № 4. - С. 237-245.
20. Палатник, Л. С. Фазовое равновесие в многокомпонентных системах / Л. С. Палатник, А. И. Ландау. - Харьков : Харьковский университет, 1961. - 407 с.
21. Арнольд, В. И. Обыкновенные дифференциальные уравнения / В. И. Арнольд. - М. : Наука, 1971. - 240 с.

РЕЗИНОТКАНЕВЫЕ ЭЛАСТОМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ГИДРИРОВАННОГО БУТАДИЕН-НИТРИЛЬНОГО КАУЧУКА

*А.В. Артеменко, аспирант, Ю.А. Наумова, доцент,
Л.Р. Люсова, заведующий кафедрой, В.А. Глаголев, доцент
кафедра Химии и технологии переработки эластомеров им. Ф.Ф. Кошелева
МИТХТ им. М.В. Ломоносова
e-mail: naumova_yulia@mail.ru*

Рассмотрены основные вопросы создания эластомерных композиционных материалов на основе гидрированного бутадиен-нитрильного каучука (Тербан С3467), работоспособных в широком интервале температур и агрессивных сред.

Ключевые слова: резинотканевые материалы, эластомеры, гидрированный бутадиен-нитрильный каучук, технические ткани.

Резинотканевые материалы широко применяют в авиационной, автомобильной, станкостроительной, химической промышленности, тяжелом и транспортном машиностроении, и во многих других областях народного хозяйства. В условиях высоких и низких температур, широкого ассортимента агрессивных рабочих жидкостей изделия, изготавливаемые на основе фторкаучуков и бутадиен-нитрильных каучуков, не выдерживают требуемых сроков эксплуатации. Целью настоящей работы является разработка универсальных резинотканевых материалов, изделия на основе которых сохраняют работоспособность в интервале температур от -50 до $+150^{\circ}\text{C}$, характеризуются высокой стойкостью к аминам, спирто- и серосодержащим топливам и маслам.

Резинотканевое полотно и заготовки из него, применяемые для изготовления технических мембран, являются конструкционным материалом, состоящим из двух разнородных материалов, резины и ткани, связанных между собой силами адгезии. Ткань в таком полотне имеет значение силового слоя и должна обладать прочностью, способностью выдерживать возложенную на нее нагрузку, а резине принадлежит функция упруго-эластичного элемента, возвращающего ткань в нейтральное положение после снятия нагрузки, элемента высокой чувствительности и герметизирующей прослойки. Выбор данных компонентов, составляющих полотно, во многом определяет стойкость резинотканевых материалов к внешним воздействиям, и как результат работоспособность изделия [1].

В соответствии с вышесказанным разработка универсальных резинотканевых материалов согласно перечисленным требованиям, потребовала решения задач, связанных

с выбором армирующего материала; разработкой эластомерных композиций на основе гидрированного бутадиен-нитрильного каучука; обеспечением заданного уровня прочности связи резина-ткань (≥ 2 кН/м).

На основании анализа современного рынка текстильных материалов с учетом требований по уровню выдерживаемого рабочего давления, конструктивных особенностей узлов расположения изделий на основе резинотканевых материалов в работе выбор в качестве армирующего материала был сделан в пользу полиамидной технической ткани капрон артикул 56023 ПРЭ89 (ТУ 2226-055-05807983-2005) [1, 2].

При эксплуатации изделий на основе резинотканевых материалов установлено, что срок службы их определяется в большинстве случаев сохранностью резинового слоя, который разрушается быстрее, чем текстильный. В связи с этим вторая задача поставленной работы была направлена на решение вопросов рецептуростроения эластомерных композиций на основе гидрированного бутадиен-нитрильного каучука.

Рецептурные разработки на основе новых полимерных материалов дают возможность без изменения конструкции резинотехнических изделий и технологии их изготовления достичь повышения ресурса работы резинотехнических изделий и расширения диапазона условий их эксплуатации. Поэтому в последние годы ведутся интенсивные работы с целью замены традиционных каучуков в резинах, предназначенных для эксплуатации в условиях экстремальных нагрузок, на новые модифицированные каучуки специального назначения, в частности, на гидрированные бутадиен-нитрильные каучуки (ГБНК) [3].

Основные задачи по исследованию и обработке рецептуры эластомерных композиций на основе гидрированного бутадиен-нитрильного каучука Тербан СЗ467 (фирма «Байер») были связаны с выбором компонентов вулканизирующей группы и их содержанием. Выбор сополимера со средним содержанием связанного акрилонитрила (34 масс.%) обусловлен с оптимальным уровнем комплекса свойств. Присутствие в основной цепи небольшого количества двойных связей позволяет проводить процесс вулканизации с использованием серных вулканизирующих систем. Был организован дробный факторный эксперимент, когда варьирование 4-х факторов – содержания компонентов вулканизирующей группы: серы, сульфенамида Ц, тиурама Д и *N,N'*-дитиодиморфолина, проводилось на трех уровнях. Интервал изученных концентраций перечисленных ингредиентов следующий: сера [0; 0.5], сульфенамид Ц [0; 1.0], тиурам Д

[0; 2.0] и *N,N'*-дитиодиморфолин [0; 1.0] масс.ч.

В соответствие с результатами по изучению влияния вулканизирующей группы на вулканизационные и физико-механические свойства эластомерных материалов при нормальных и повышенных температурах из различных по эффективности серных вулканизационных систем при температуре вулканизации 150°C были рекомендованы две вулканизирующие системы: содержащая серу, сульфенамид Ц, тиурам Д и включающая серу, сульфенамид Ц, тиурам Д, *N,N'*-дитиодиморфолин с оптимальным соотношением данных компонентов. Проведено сравнение показателей свойств разработанного эластомерного материала на основе ГБНК с отечественными аналогами в соответствии с показателями, заложенными в ТУ 38.0051166-98 на резиновые смеси для изготовления резинотехнических изделий в авиационной технике (табл. 1).

Таблица 1. Сравнительная характеристика опытной эластомерной композиции на основе ГБНК и композиций, применяемых при производстве заготовок мембран и прокладок для авиационной техники (ТУ 38.0051166-98).

Показатели	СКН-26		ГБНК	ФК
	ИРП-1024	ИРП-1081		
Условная прочность при растяжении, МПа, не менее	17.0	6.9	20.0	17.1
Относительное удлинение при разрыве, %, не менее	300	500	400	90
Относительная остаточная деформация после разрыва, %, не более	10	25	18	-
Изменение величины относительного удлинения при разрыве после термического старения в воздухе, %, в за 24 ч при 150 °С	+35÷-10	0÷-45	+5÷-10	-
Температурный предел хрупкости, °С, не выше	-48	-44	-60	-45
Твёрдость по ШОРу А, усл. ед.	42	51	70	76
Изменение массы при воздействии среды в течение 24 ч, %, не более				
Топливо Т-1 или ТС-1 (ГОСТ 10227) при температуре 23 ± 2 °С	+8	+10	+5	-
150 ± 2 °С	+30	+25	+10	-
Изооктан : толуол (70:30 масс.ч.) при температуре 23 ± 2 °С	+30	+30	+10	-
Индекс стоимости		1	2.2	2.7

СКН-26 – бутадиен-нитрильный каучук, ГБНК – гидрированный бутадиен-нитрильный каучук, ФК – фторкаучук.

Полученные результаты свидетельствует о конкурентоспособности и о возможности использования данных материалов для производства резинотканевых материалов и изделий на их основе, стойких в агрессивных средах при температурах до +150°C, что позволит сократить импорт аналогичных изделий и получить существенный экономический эффект при замене материалов на основе ФК.

В соответствии с третьей задачей исследования по достижению заданного уровня

прочности связи резина-ткань, проведена разработка составов адгезионных композиций на основе бутадиен-нитрильного каучука БНКС-28 АМН для дополнительной обработки текстильных полиамидных материалов.

В качестве модифицирующих добавок использовались системы из трёх промоторов адгезии: глицериновый эфир канифоли (ГЭК), хлоркаучук (ХК) и хиноловый эфир (ЭХ-1), а также *n*-хинондиоксим и хелатные комплексы металлов переменной валентности. С учетом

требования по обеспечению прочности связи резина-ткань не менее 2 кН/м предложены адгезионные составы, содержащие три промотора адгезии ГЭК:ХК:ЭХ-1 или хлоркаучук – индивидуально [2].

В соответствии с целью представленной работы по разработке резинотканевых материалов, в промышленных условиях была получена опытная партия полотна путём шпрединогования. Ее характеристики представлены в табл. 2.

Таблица 2. Характеристики шпрединог-ткани.

№ ТУ	ТУ 38.05206/6018-94
Тип ткани и её шифр	капрон арт.56023 ПРЭ89
Тип каучука для резиновой смеси	ГБНКС (Therban C3467)
Толщина, мм	1.0
Масса, г/1м ²	375
Расход резиновой смеси, г/пог.м (за 1 штрих)	44
Прочность при разрыве, кг	
основа	160
уток	150
Удлинение при разрыве (%)	
основа	24.3
уток	24.3
Температурный интервал работы (°С)	-50÷+150

Учитывая, что применительно к резинотканевым материалам деформационные характеристики полотен на их основе являются в ряде случаев определяющими [4], представлялось целесообразным выявить их зависимость от такого фактора, как вид пропиточ-

ного подслоя для создания эффективного крепления резины к ткани. Кривые растяжения, угол наклона которых характеризует жесткость образцов, изготовленных различным способом и с различными видами пропиточных составов, изображены на рис. 1.

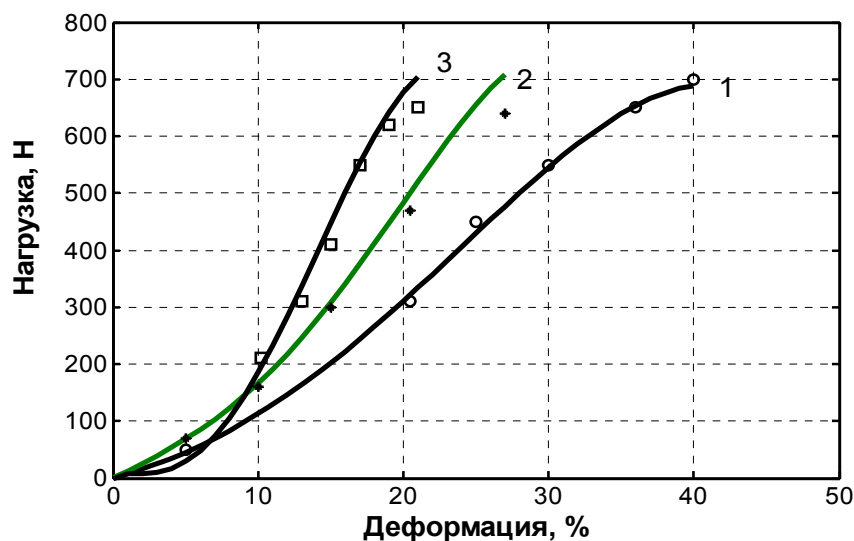


Рис. 1. Кривые деформация – деформация для резинотканевых материалов на основе капрона 56023 ПРЭ89: 1 – беспропиточный способ, 2 – клей на основе БНКС-28 АМН, содержащий ХК, 3 – клей на основе БНКС-28 АМН, содержащий ЭХ-1, ХК и ГЭК.

Сравнение кривых деформация-деформация резинотканевых материалов, изготовленных методом прессования, но с различным пропиточным подслоем, свидетельствует о том, что наименьшей жесткостью обладает композиция, в которой крепление резины с тканью осуществлено беспропиточным способом (кривая 1), наибольшей жесткостью – композиция на основе резиновой смеси, содержащей промоторы адгезии ЭХ-1, ХК и ГЭК (кривая 3).

Согласно данным представленным на рис. 1, также следует, что беспропиточный способ крепления резины к ткани способствует получению композиции с наибольшим, среди исследуемых, значением относительной деформации. Следует отметить, что усилие при разрыве сравниваемых материалов мало зависит от типа пропиточного подслоя. Таким образом, на основании полученных результатов можно констатировать, что свойст-

ва резинотканевых материалов, особенно их деформационные характеристики, существенно зависят от способов промазки ткани и вулканизации.

Исследования по выявлению влияния типа пропиточного подслоя на долговечность резино-

тканевых образцов позволили получить результаты, иллюстрируемые рис. 2, где приведена кривая циклической долговечности резинотканевых материалов для различных типов пропиточного подслоя, изготовленных методом прессования.

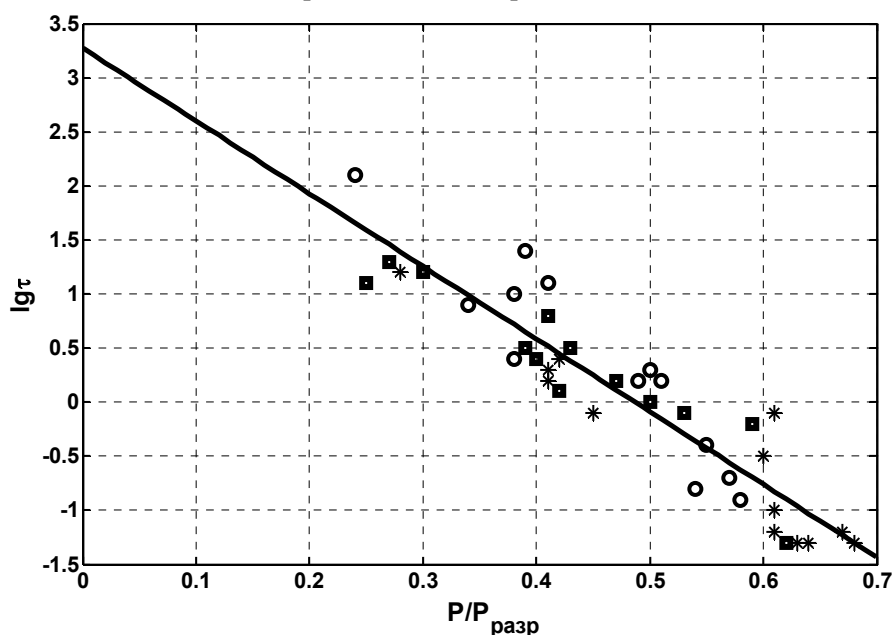


Рис. 2. Зависимость циклической долговечности от относительной нагрузки при одноосном растяжении резинотканевых образцов на основе капрона 56023 ПР89Э, изготовленных методом прессования:

-* - беспропиточный способ, ■ - клей на основе БНКС-28 АМН, содержащий ХК, -■- - клей на основе БНКС-28 АМН, содержащий ЭХ-1, ХК и ГЭК.

Согласно полученным данным можно сделать вывод, что образцы с различным адгезионным подслоем (при введении в состав клеев ХК; ЭХ-1, ХК и ГЭК и беспропиточный способ) при равных долях нагруженности обладают практически одинаковой долговечностью (τ). Зависимость $\lg \tau$ от P/P_p адекватно описывается линейной моделью, из чего следует, что величина τ не зависит от наличия или типа пропиточного подслоя.

В заключение, по результатам проведенного исследования можно сделать следующий вывод. Впервые в отечественной практике

созданы универсальные резинотканевые материалы, на основе гидрированных бутадиен-нитрильных каучуков, которые сохраняют работоспособность в более широком диапазоне рабочих температур ($-50 \div +150^\circ\text{C}$) и агрессивных сред по сравнению с аналогичными материалами на основе бутадиен-нитрильных каучуков.

Применение разработанных резинотканевых материалов позволит решить важную технико-экономическую задачу, связанную с повышением гарантийного уровня эксплуатационной надежности изделий различной конструкции на их основе.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Шпиндлер, В. М. Исследование параметров резино-тканевых материалов, определяющих работоспособность мембран : дис... канд. техн. наук : 05.17.12 / Шпиндлер Владимир Максович. – М., 1977. – 203 с.
2. Разработка эластомерных мембранных материалов, работоспособных в агрессивных средах / А. В. Артеменко [и др.] // Вестник МИТХТ. – 2007. – Т. 2, № 4. – С.26–31.
3. Коровина, Ю. В. Свойства и особенности переработки эластомерных композиций на основе гидрированных бутадиен-нитрильного каучуков с целью получения термостойких резин : автореф. дис...канд. хим.наук : 05.17.06 / Коровина Юлия Владимировна. – Минск, 2009. – 24 с.
4. Лепетов, В. А. Расчёты и конструирование резиновых изделий / В. А. Лепетов, Л.Н. Юрцев. – Л. : «Химия», 1987. – 116 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОФОРМОВАНИЯ УЛЬТРАТОНКИХ ВОЛОКОН ИЗ ПОЛИДИФЕНИЛЕНФТАЛИДА

А.И. Гуляев, аспирант, Ю.Н. Филатов, старший преподаватель,

Т. Х. Тенчурин, студент

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

МИТХТ им. М.В. Ломоносова

e-mail: artem_f1@mail.ru

Разработана система полимер-растворитель для получения электроформованных нановолокнистых материалов из полидифениленфталата. Получены однородные волокна диаметром до 0.3 мкм, пригодные для создания на их основе термостойких фильтрующих материалов.

Ключевые слова: электроформование, полидифениленфталат, фильтрующие материалы, атомная промышленность.

Введение

Одной из перспективных областей применения термостойких волокнистых фильтрующих материалов является очистка вентиляционных выбросов на АЭС. Это связано с тем, что при возникновении аварийных ситуаций на атомных станциях возможен выброс горячего воздуха, загрязненного радиоактивными высокодисперсными аэрозолями. Поэтому разработка термостойких волокнистых материалов для снаряжения аэрозольных фильтров является актуальной задачей.

Перспективным промышленным способом получения нетканых волокнистых материалов является электроформование (ЭФВ-процесс), преимуществом которого является аппаратная простота и возможность получить волокна практически из любого растворимого полимера. По типу технологического процесса ЭФВ-процесс относится к «сухому» способу формования химических волокон. В ЭФВ-процессе деформация исходного полимерного раствора, последующий транспорт отверждаемых при испарении растворителя волокон и формирование волокнистого слоя осуществляется силами электростатического поля.

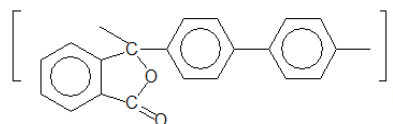
Эффективность фильтрации волокнистого материала зависит от диаметра волокон и от плотности упаковки волокнистого слоя. В ЭФВ-процессе диаметр волокон для системы полимер-растворитель определяется вязкостью и электропроводностью раствора, его объемным расходом, а также напряжением, подаваемым на капилляр (или напряженностью электростатического поля) [1].

Экспериментальная часть

Объекты и методы исследования

Объектом исследования по электроформованию термостойких фильтрующих мате-

риалов является полидифениленфталат (марка ПДФ-1)



Полидифениленфталат (ПДФ) – карбоциклический полимер. $M_n < 10^5$, $\rho = 1300$ кг/м³, $T_{\text{стекл}} = 420$ °С, $T_{\text{дестр}} = 440$ °С. Стоек к сильным кислотам, щелочам, термогидролизу. Горюч, гидрофобен. Растворяется в кетонах, хлорированных углеводородах и диметилформамиде. Применяется в производстве пленок [2]. Используется в ЭФВ-процессе для получения термостойких волокнистых фильтрующих материалов ФП [3].

В данной работе для приготовления растворов использовались следующие растворители марки ХЧ: 1,2-дихлорэтан (ДХЭ), циклогексанон (ЦГН), *N,N'*-диметилформамид (ДМФА).

В исследовании получения нановолокнистых материалов использовались следующие системы полимер – растворитель: полидифениленфталат в циклогексаноне; полидифениленфталат в смеси циклогексанона и 1,2-дихлорэтана в масс. соотношении 20/80, 80/20; полидифениленфталат в *N,N'*-диметилформамиде; полидифениленфталат в смеси циклогексанона и *N,N'*-диметилформамида в масс. соотношении 20/80, 50/50, 80/20.

На вискозиметре Хепплера была измерена вязкость концентрированных (от 8 до 20 масс. %) растворов полидифениленфталата в дихлорэтано, циклогексаноне, диметилформамиде и в смесях данных растворителей.

Определение электропроводности прядильного раствора проводилось на измерителе иммитанса Е7-15. В качестве электролиты-

ческой добавки (т.е. вещества повышающего электропроводность прядильного раствора) использовался *тетра-н-бутиламмониййодид* $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{NJ}]$.

Измерение диаметра получаемых волокон проводилось:

- для волокон диаметром более 1 мкм методом оптической микроскопии (МБИ-6)
- для волокон диаметром менее 1 мкм методом атомно-силовой микроскопии (сканирующий зондовый микроскоп «ФентоСкан»; сканирование проводилось в атомно-силовой моде) и методом сканирующей электронной микроскопии (ТМ-1000).

Согласно методике определения среднего диаметра волокон для каждого образца волокон проводилось не менее 100 измерений. Средний диаметр округлялся до десятых долей микрометра. Волокна считали однородными, если они не имели внешних дефектов и неоднородностей (например, т.н. «бусинок-на-нитке» [4]).

Свойства систем полимер-растворитель и параметры процесса электроформования

Раствор полимера заданной концентрации помещался в однокапиллярную ячейку, к которой подводилось напряжение. Напряжение регулировалось от 10 до 50 кВ. Вытекающий из капилляра раствор, вытягивался в электростатическом поле в жидкую нить. Расход регулировался подачей давления на раствор. Жидкая нить, утоньшаяся и отверждаясь, дрейфовала к осадительному электроду, находящемуся на заданном расстоянии от конца капилляра. В качестве осадительного электрода использовался

заземленный металлический барабан. Схема установки аналогична используемой в работе [5] и является уменьшенной моделью опытной установки. При исследовании зависимости диаметра волокна от вязкости и от объемного расхода раствора в эксперименте электропроводность раствора и напряженность электростатического поля поддерживались постоянными. Напряженность поля регулировалась изменением расстояния между осадительным электродом и капилляром и изменением подаваемого на капилляр напряжения.

В табл. 1 представлены диапазоны вязкостей, диапазоны объемных расходов раствора и электропроводности при которых исследовалось получение ультратонких волокон из растворов полидифениленфталида в указанных растворителях или смесях растворителей. Напряженность электростатического поля для всех исследуемых систем 2.0 кВ/см.

Для раствора ПДФ в смеси растворителей ЦГН/ДМФА (50/50 масс. %) при постоянных вязкости (1.7 Пз), объемном расходе ($0.005 \text{ см}^3/\text{мин}$) и напряженности электростатического поля (1.5 кВ/см) изменяли электропроводность раствора. К раствору с начальной электропроводностью $1.3 \cdot 10^{-3} \text{ См/м}$ добавили 100 мг электролита на 100 г раствора, при этом электропроводность составила $7.2 \cdot 10^{-3} \text{ См/м}$. Добавили ещё 100 мг на 100 г раствора, при этом электропроводность составила $1.7 \cdot 10^{-2} \text{ См/м}$. Затем добавили ещё 400 мг электролита на 100 г раствора, при этом электропроводность достигла $4.0 \cdot 10^{-2} \text{ См/м}$.

Таблица 1. Свойства систем полимер-растворитель и параметры ЭФВ-процесса.

Растворитель или смесь растворителей	Диапазон вязкостей, Пз	Диапазон объемных расходов, $\text{см}^3/\text{мин}$	Электропроводность, См/м
ДХЭ/ЦГН (80/20 масс. %)	0.3 - 2.5	0.035 - 0.095	$1.5 \cdot 10^{-3}$
ДХЭ/ЦГН (20/80 масс. %)	0.5 - 3.0	0.010 - 0.075	$2.5 \cdot 10^{-3}$
ЦГН	0.5 - 3.0	0.010 - 0.075	$2.5 \cdot 10^{-3}$
ДМФА	0.3 - 1.4	0.005 - 0.120	$3.2 \cdot 10^{-3}$
ЦГН/ДМФА (80/20 масс. %)	1.2 - 2.2	0.010 - 0.050	$2.5 \cdot 10^{-3}$
ЦГН/ДМФА (50/50 масс. %)	0.3 - 1.4	0.010 - 0.090	$2.5 \cdot 10^{-3}$
ЦГН/ДМФА (20/80 масс. %)	1.0 - 2.0	0.010 - 0.050	$2.5 \cdot 10^{-3}$

Дальнейшее увеличение концентрации электролита практически не приводило к повышению электропроводности (например, добавка 1200 мг на 100 г к раствору с электропроводностью $4.0 \cdot 10^{-2} \text{ См/м}$ привела к увеличению электропроводности до $4.8 \cdot 10^{-2} \text{ См/м}$). Из растворов с данными электропроводностями способом электроформования

были получены волокна и измерен их диаметр.

Для раствора ПДФ в смеси растворителей ЦГН/ДМФА (50/50 масс. %) при постоянных вязкости (1.7 Пз), объемном расходе ($0.005 \text{ см}^3/\text{мин}$) и электропроводности ($7.2 \cdot 10^{-3} \text{ См/м}$) изменяли напряженность электростатического поля. Расстояние между капилляром и заземленным барабаном

20 см. Посредством изменения напряжения от 20 кВ до 50 кВ с шагом 10 кВ изменяли напряженность электростатического поля от 1 кВ/см до 2.5 кВ/см, соответственно. При данных напряженностях поля был проведен процесс электроформования и были измерены диаметры полученных волокон.

Обсуждение результатов

Построены кривые зависимости вязкости от массовой концентрации для растворов полидифениленфталида в дихлорэтано, циклогексаноне, диметилформамиде и в смесях данных растворителей (рис. 1).

С позиций технологического качества

растворителей более хорошим считается тот растворитель, раствор которого имеет меньшую вязкость при одинаковой концентрации полимера [6]. Результаты исследования зависимости вязкости растворов полимера от их концентрации позволяют сделать вывод о технологическом качестве исследуемых растворителей. Из графика видно, что лучшим по технологическому качеству из исследованных растворителей и смесей растворителей для полидифениленфталида будет *N,N'*-диметилформамид; технологическое качество будет уменьшаться при переходе от *N,N'*-диметилформамида к 1,2-дихлорэтано.

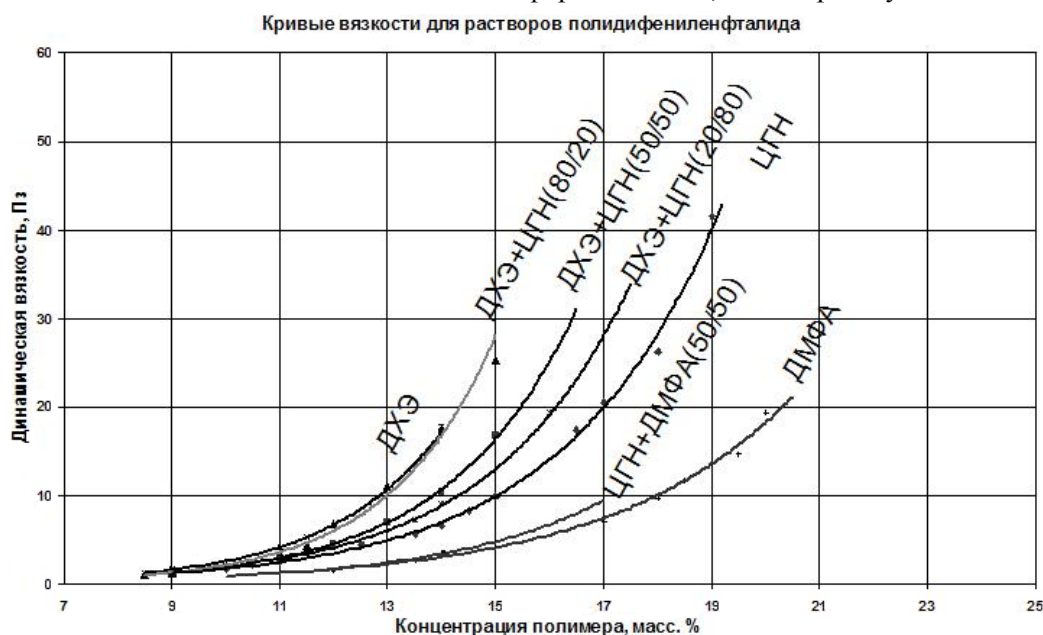


Рис. 1. Зависимость вязкости раствора от концентрации полимера в различных растворителях и смесях растворителей.

Для исследуемых систем полимер-растворитель с помощью программы Table Curve 3D v4.0 были построены поверхности, описывающие влияние вязкости раствора и его объемного расхода на диаметр получаемых волокон при постоянной электропроводности раствора и напряженности поля.

В табл. 2 приведены минимальные сред-

ние диаметры однородных волокон, полученных из указанных систем полимер-растворитель и «пороговое» значение вязкости, ниже которой нарушается однородность волокон.

Для всех исследованных растворов с ростом вязкости диаметр волокон возрастал. С увеличением объемного расхода диаметр волокон также возрастал.

Таблица 2. Минимальный диаметр волокон.

Система полимер-растворитель	Минимальный диаметр волокон, мкм	«Пороговая» величина вязкости, Пз
ПДФ-ДХЭ/ЦГН (80/20 масс. %)	0.6	0.3
ПДФ-ДХЭ/ЦГН (20/80 масс. %)	0.5	0.5
ПДФ-ЦГН	0.4	0.5
ПДФ-ДМФА	0.3	0.3
ПДФ-ЦГН/ДМФА (80/20 масс. %)	0.4	0.5
ПДФ-ЦГН/ДМФА (50/50 масс. %)	0.3	0.5
ПДФ-ЦГН/ДМФА (20/80 масс. %)	0.3	0.5

Важно отметить, что при уменьшении вязкости раствора ниже определенного значения (различного для разных систем) однородность

волокон нарушалась, увеличивалась их дефектность, появлялись капли и обрывки волокон, т.е. процесс электроформования волокон

переходил в конкурирующий процесс электрораспыления жидкости. Построенные поверхности позволяют прогнозировать диаметр волокон для конкретной системы при задан-

ных свойствах раствора и параметров процесса электроформования. Пример поверхности для системы ПДФ - ЦГН/ДМФА (50/50 масс. %) представлен на рис. 2.

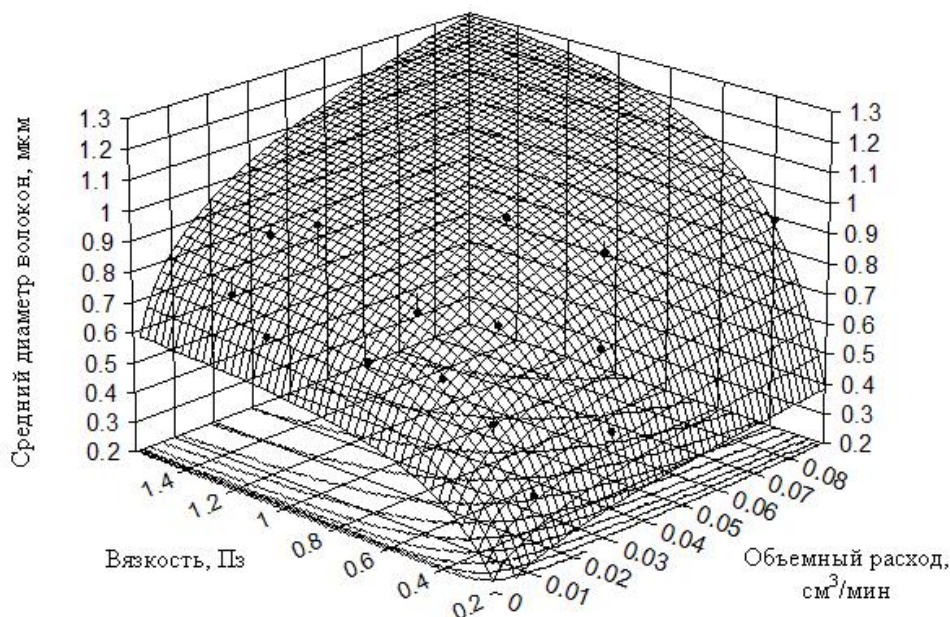


Рис. 2. Влияние вязкости раствора и объемного расхода на диаметр волокон для системы полидифенилфталид – циклогексанон(50)/N,N'-диметилформамид(50).

Системы ПДФ в ДМФА, ПДФ в ЦГН/ДМФА (20/80 масс. %) и ПДФ в ЦГН/ДМФА (50/50 масс. %) позволяли получить ультратонкие волокна диаметром до 0.3 мкм. Но процесс электроформования для систем ПДФ в ДМФА и ПДФ в ЦГН/ДМФА (20/80 масс. %) сильно зависел от относительной влажности воздуха в камере установки ЭФВ и при влажности более 60% проходил нестабильно, поэтому в качестве системы для получения минимальных по

диаметру ультратонких волокон был выбран раствор ПДФ в ЦГН/ДМФА (50/50 масс. %), т.к. процесс электроформования для данной системы не реагирует на повышение относительной влажности воздуха.

Фотографии атомно-силовой и сканирующей электронной микроскопии образцов волокон, полученных электроформованием системы ПДФ в ЦГН/ДМФА (50/50 масс. %), представлены на рис. 3 и 4, соответственно.

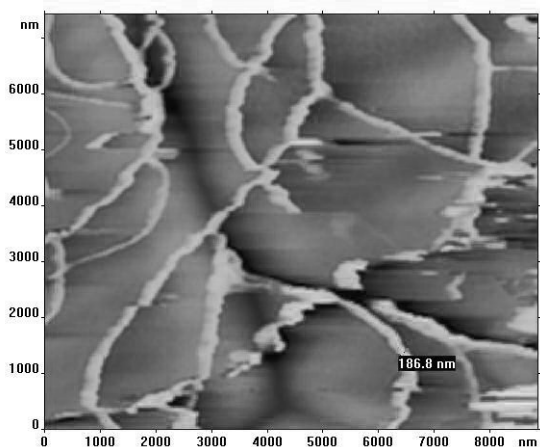


Рис. 3. Атомно-силовая микроскопия волокон (сканирующий зондовый микроскоп ФентоСкан; сканирование проводилось в атомно-силовой моде).

Для системы ПДФ в ЦГН/ДМФА (50/50 масс. %) было исследовано влияние электропроводности на диаметр волокон. Из графика

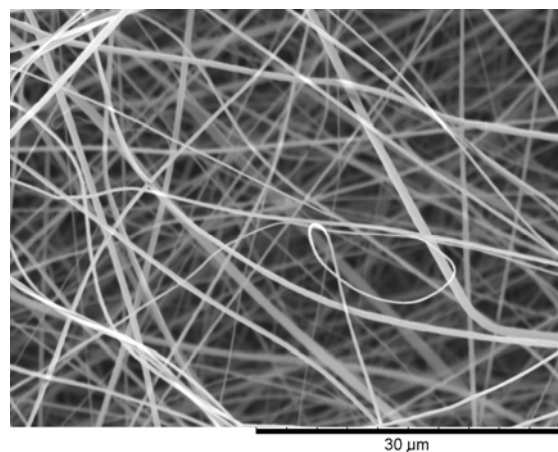


Рис. 4. Сканирующая электронная микроскопия волокон (сканирующий электронный микроскоп ТМ-1000).

(рис. 5) видно, что с увеличением электропроводности диаметр волокон уменьшается с 0.7 мкм для раствора с электропроводностью

$1.3 \cdot 10^{-3}$ См/м до 0.5 мкм для раствора с электропроводностью $4.0 \cdot 10^{-2}$ См/м.

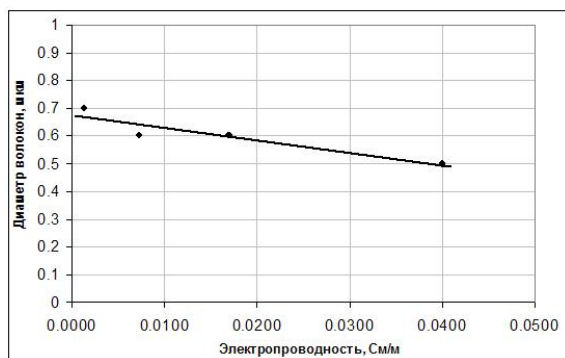


Рис. 5. Зависимость диаметра волокна от электропроводности раствора для системы полидифениленфталид – циклогексанон(50)/*N,N'*-диметилформамид(50).

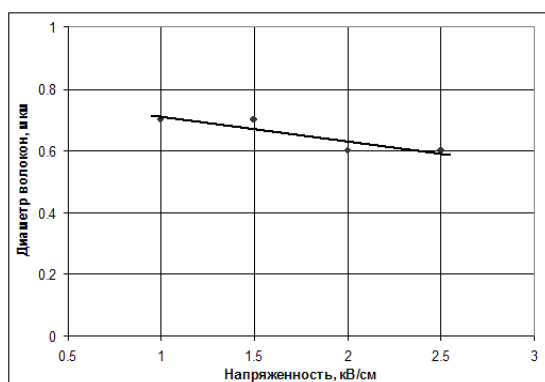


Рис. 6. Зависимость диаметра волокна от напряженности поля для системы полидифениленфталид – циклогексанон(50)/*N,N'*-диметилформамид(50).

Далее для данной системы исследовалось влияние напряженности поля между электродами на диаметр получаемых волокон.

Как видно из графика (рис. 6) с увеличением напряженности поля диаметр волокон уменьшается с 0.7 мкм при напряженности электростатического поля 1 кВ/см до 0.6 мкм при напряженности 2.5 кВ/см.

Исследования термостойкости, проведенные в ВИАМ, показали что волокнистый материал из полидифениленфталид выдерживает действие температуры до 300°C в течении 500 часов.

Таким образом, на основе системы полидифениленфталид – циклогексанон(50)/*N,N'*-диметилформамид(50) возможно получение термостойкого волокнистого фильтрующего материала.

Выводы

1. Исследованы зависимости вязкости от концентрации для исследуемых в работе систем и показано, что лучшим по технологическому качеству растворителем для полидифениленфталид является *N,N'*-диметилформамид.

2. Исследовано влияние вязкости и объемного расхода при постоянной электропроводности раствора и напряженности электростатического поля на диаметр волокон. По результатам исследований построены поверхности, позволяющие прогнозировать диаметр волокон для выбранной системы полимер-растворитель при указанных свойствах раствора и параметрах процесса электроформования.

3. Определены оптимальные параметры системы полимер-растворитель, позволяющие получить однородные бездефектные волокна минимального диаметра.

4. Проведенные исследования зависимости диаметра волокон от электропроводности раствора и напряженности электростатического поля для этой системы показали незначительное (по сравнению с влиянием вязкости и объемного расхода) влияние этих параметров на конечный диаметр волокна.

5. Результаты исследований позволяют заключить, что, используя разработанную систему, возможно получить термостойкий волокнистый фильтрующий материал.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Филатов, Ю. Н. Электроформование волокнистых материалов (ЭФВ-процесс) / Ю. Н. Филатов. – М. : Нефть и Газ, 1997. – 297 с.
2. Салазкин, С. Н. Ароматические полимеры на основе псевдохлорангидридов / С. Н. Салазкин // Высокомолекулярные соединения. – 2004. – Т. 46, № 7 – С. 1244–1269.
3. Якушкин, М. С. Разработка термо-хемостойкого волокнистого фильтрующего материала ФПАД и исследование его свойств : дис... канд. тех. наук : 05.17.15 / Якушкин Михаил Сергеевич. – М., 1983. – 176 с.
4. Jian, H. Yu. The role of elasticity in the formation of electrospun fibers / H. Yu. Jian, S. V. Fridrikh, G. C. Rutledge // Polymer. – 2006. – № 47 – P. 4789–4797.
5. Гуляев, А. И. Исследование электроформованного волокнистого материала из полисульфона / А. И. Гуляев, Ю. Н. Филатов, А. К. Будыка // Вестник МИТХТ. – 2008. – Т. 3, № 3 – С. 23–30.
6. Тагер, А. А. Физико-химия полимеров / А. А. Тагер. – М. : Научный мир, 2007. – 576 с. – ISBN 978-586-176-437-8.

УДК 532.696 : 678.07.074

НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ СМАЧИВАНИЯ РЕЗИН ВОДОЙ*О.А. Дулина, доцент, Е.И. Свиридова, студент, *А.М. Буканов, профессор
кафедра Коллоидной химии им. С.С. Воюцкого***кафедра Химии и технологии переработки эластомеров им. Ф.Ф. Кошелева
МИТХТ им. М.В. Ломоносова
e-mail: khoa1503991@rambler.ru*

Смачиваемость резин водой, определенная по краевым углам смачивания сразу после очистки поверхности растворителем, зависит от природы полимера. Чем меньше его полярность, тем меньше смачиваемость. При определении смачиваемости следует учитывать достаточно быстрое изменение поверхности после процедуры очистки летучими растворителями за счет миграции на неё низкомолекулярных компонентов.

Ключевые слова: смачивание, угол смачивания, растворитель, резина, вода.

Важным показателем свойств конструктивных материалов, определяющих их поведение при переработке и эксплуатации, является энергетическая характеристика поверхности, которая может быть оценена смачиванием поверхности жидкостью с определенным поверхностным натяжением. Количественной мерой смачивания может служить краевой угол смачивания θ , определяемый наклоном поверхности капли жидкости к смоченной ею поверхности твердого тела, причем вершина угла находится на линии смачивания [1].

Энергетические характеристики поверхности полярных материалов определяются не только природой полимера и условиями формирования поверхности, но и составом полимерного материала, содержащего значительное количество порошкообразных дисперсных наполнителей и разнообразных низкомолекулярных добавок, способных мигрировать в поверхностные слои и влиять на смачиваемость [2, 3].

Резины представляют особый интерес для исследования их смачиваемости как энергетической характеристики поверхности, так как являются многокомпонентными композиционными материалами, в которых полимер находится в высокоэластичном состоянии с высокой сегментальной подвижностью, что обеспечивает возможность достаточно быстрого формирования равновесной многофазной структуры материала [4]. Исследование

влияния состава резин на их смачиваемость представляет определенный научный интерес.

Исследовалась смачиваемость резин на основе каучуков БНКС-18 АМН (шифры 1.1 и 1.2), СКМС-30 АРК (шифр 2.1) и СКИ-3 (шифр 3.1), полученные серной вулканизацией с использованием приблизительно одинаковой рецептуры с 50 масс. ч. полуусиливающего наполнителя техуглерода П-514 на 100 масс.ч. каучука (резины 1.1, 2.1 и 3.1). Резина 1.2 не содержала полуусиливающего наполнителя. Угол смачивания определяли методом сидящей капли [3, 5], наносимой микрошприцем на поверхность образца резины. В качестве смачивающей жидкости использовали дистиллированную воду. Величину краевого угла смачивания рассчитываем как среднюю из не менее 6 значений, отличающихся не более чем на 5%.

Так как получить «чистую» поверхность полимерного материала, свободную от загрязнений и адсорбируемых частиц, достаточно сложно, рекомендуется обрабатывать ее перед исследованием растворителями [1]. Проводилось исследование влияния природы растворителя, используемого для очистки поверхности образцов, на угол смачивания сразу после удаления растворителя, через 48 часов, а также после повторной очистки поверхности. В качестве очищающих растворителей использовались ацетон, гексан и этанол. Результаты исследования представлены в табл. 1.

Таблица 1. Влияние очищающего растворителя на угол смачивания поверхности резины водой.

Шифр резины	Ацетон			Гексан			Этанол		
	1	2	3	1	2	3	1	2	3
1.1	77	79	77	74	75	76	72	77	73
1.2	80	83	80	70	74	77	73	76	72
2.1	76	82	77	61	62	73	70	73	71
3.1	88	89	90	87	91	91	82	85	83

Угол смачивания измерялся: 1 – сразу после удаления очищающего растворителя; 2 – через 48 часов после очистки; 3 – после повторной очистки растворителем.

Проанализировав представленные результаты, следует сделать вывод о том, что смачиваемость поверхности резины водой изменяется, как правило уменьшается, после выдержки образца, поверхность которого была обработана очищающим растворителем. После повторной очистки величина смачиваемости приближается к первоначально определенной. Это может свидетельствовать о миграции на поверхность резины низкомолекулярных компонентов, находящихся в ее объеме и удаленных с поверхности при очистке.

Природа очищающего растворителя дос-

таточно существенно влияет на величину угла смачивания, что может быть вызвано изменением состава и структуры поверхности образцов за счет набухания. В этом случае происходит изменение смачиваемости после повторной обработки поверхности очищающим растворителем. Определяющее влияние на смачиваемость резины оказывает природа полимера. Чем меньше полярность полимера, тем больше угол смачивания и, соответственно, меньше смачиваемость. Отсутствие усиливающего наполнителя в резине на величине краевого угла смачивания не отразилось.

Таблица 2. Влияние условий после очистки поверхности на угол смачивания резин водой.

Шифр резины	Сразу после очистки	Через 20 мин	Через 120 мин	Через 300 мин	После повторной очистки	После прогрева в течение 180 мин при 105°C	
						до очистки	после очистки
1.1	73	74	77	77	73	78	74
1.2	72	76	78	76	72	84	79
2.1	72	75	82	79	71	67	75
3.1	82	83	87	85	83	90	82

Равновесные значения краевого угла после очистки поверхности устанавливаются достаточно быстро (табл. 2), что свидетельствует о высокой скорости диффузии низкомолекулярных компонентов на поверхность.

Нагревание резины может вызвать специ-

фическое воздействие на ее смачиваемость.

Таким образом, исследованы некоторые особенности смачиваемости резин водой. Показано, что при ее определении следует учитывать достаточно быстрое изменение поверхности после процедуры очистки летучими растворителями.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Сумм, Б. Д. Физико-химические основы смачивания и растекания / Б. Д. Сумм, Д. В. Горюнов. – М. : Химия, 1976. – 230 с.
2. Повстугар, В. И. Строение и свойства поверхности полимерных материалов / В. И. Повстугар, В. И. Кодолов, С. С. Михайлова. – М. : Химия, 1988. – 192 с.
3. Поверхностно-активные вещества и полимеры в водных растворах / К. Холмберг [и др.]. – М. : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2007. – 528 с.
4. Корнев, А. Е. Технология эластомерных материалов / А. Е. Корнев, А. М. Буканов, О. Н. Шевердяев. – М. : МППА «Истек», 2009. – 504 с.
5. Лабораторные работы и задачи по коллоидной химии / Под ред. Ю. Г. Фролова и А. С. Гродского. – М. : Химия, 1986. – 216 с.

УДК 678.6

ВЛИЯНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ И МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ НА РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭПОКСИДНЫХ ОЛИГОМЕРОВ

*П.В. Суриков, доцент, А.Н. Трофимов, аспирант, Е.И. Кохан, студент,
Л.К. Щеулова, старший научный сотрудник, И.Д. Симонов-Емельянов,
заведующий кафедрой*

*кафедра Химии и технологии переработки пластмасс и полимерных композитов
МИТХТ им. М.В. Ломоносова*

e-mail: surikov@mitht.rssi.ru

Исследованы молекулярные характеристики диановых эпоксидных олигомеров марок DER-330, ЭД-20, ЭД-16, ЭД-8, выпускаемых промышленностью. Определены их фракционные составы. Во всем диапазоне молекулярной массы и молекулярно-массового распределения изучены вязкостные характеристики эпоксидных олигомеров при разных температурах.

Ключевые слова: эпоксидные олигомеры, молекулярная масса, молекулярно-массовое распределение, фракционный состав, вязкость, температурные зависимости.

Одной из важнейших задач в области полимерного материаловедения является поиск путей получения полимерных композиционных материалов (ПКМ) с заданным комплексом свойств. Свойства полимерных материалов можно в достаточно широких пределах изменять, получая без затрат на синтез, новые продукты, используя пластификаторы, модификаторы, растворители, а также смеси олигомеров, полимеров и олигомер - полимерные системы [1, 2].

Технологические и эксплуатационные свойства полимеров определяются не только их молекулярной массой (ММ), а также фракционным составом и молекулярно-массовым распределением (ММР) [3]. Показано, например, что при растворении в метилметакрилате заданных количеств полиметилметакрилата различной молекулярной массы можно регулировать время гелеобразования [4]. При синтезе полимеров конечный продукт получают с определенным ММР, которое не всегда контролируют и характеризуют средней ММ. Аналогичное происходит при синтезе олигомеров различной природы.

Эпоксидные олигомеры (ЭО) обладают уникальным комплексом ценных технологических и эксплуатационных свойств и нашли широко применение для получения ПКМ и изделий на их основе: армированные пластики (стекло-, угле-, базальтопластики), лакокрасочные материалы, клеи, герметики, полимербетоны, полимерцементы и т.д.

Промышленные ЭО (эпоксидные смолы) выпускаются под различными торговыми марками [5, 6] и представляют собой системы,

состоящие из смеси отдельных фракций макрономеров (олигомеров) с ММ, изменяющейся от сотен до нескольких тысяч, и характеризуются средней ММ (ММ_{ср}) и определенным ММР.

Представляло интерес изучить влияние средней ММ, фракционного состава и ММР диановых эпоксидных олигомеров на их реологические характеристики.

В качестве объектов исследования были выбраны диановые эпоксидные олигомеры на примере эпоксидных промышленных смол следующих марок: DER-330, ЭД-20, ЭД-16 и ЭД-8. Выбор объектов позволяет охватить весь диапазон изменений ММ и вязкостей, характерных для диановых ЭО. Так, олигомер DER-330 выпускаемый фирмой Дау Кемикалз (США) имеет низкую вязкость и ММ_{ср} равную 360, а ЭД-8 является твердым продуктом с температурой размягчения 70-80⁰С и характеризуется большими значениями средней ММ. Это позволяет использовать ЭО промышленных марок для разных технологий и целей: получения армированных пластиков, клеев, твердых красок и т.д.

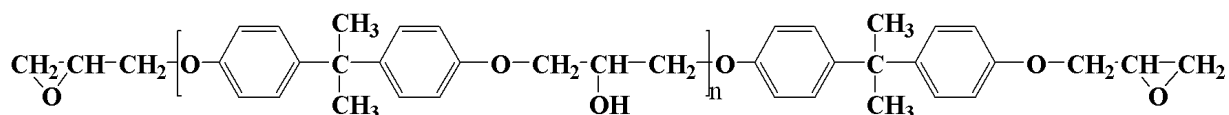
Вязкостные характеристики выпускаемых эпоксидных смол могут изменяться в достаточно широком интервале значений в зависимости от партии и фирмы изготовителя, что связано, как правило, с их фракционным составом и ММР, стабильностью синтеза и качеством исходных продуктов, используемых для получения ЭО. Нами были выбраны партии различных ЭО, полученные российской фирмой, которая зарекомендовала себя в качестве поставщика стабильной продукции.

Реологические свойства исследуемых эпоксидных олигомеров изучали при разных температурах (от 20 до 100°C) на вискозиметре Брукфильда при постоянных скоростях сдвига [7].

Как известно [5], промышленные ЭО представляют собой смеси олигомеров, поэтому для исследования свойств композиций на основе ЭО необходимо иметь данные по ММ,

фракционных составах и ММР.

Для оценки фракционного состава исследованных эпоксидных олигомеров были использованы данные государственного стандарта на выпускаемые в нашей стране эпоксидные смолы [8]. Фракциям присваивали номер в зависимости от содержания повторяющегося звена n в олигомерной цепи химический состав которой приведен ниже:



В работе [5] отмечено, что молекулярно-массовое распределение эпоксидных олигомеров хорошо описывается распределением Флори, выведенным для полимерных материалов, синтезируемых методом поликон-

денсации.

Значения фракционного состава и средняя ММ эпоксидных олигомеров в массовых долях, рассчитанных по распределению Флори, приведены в табл. 1.

Таблица 1. Фракционный состав и молекулярные характеристики эпоксидных олигомеров.

№ фракции	Количество повторяющихся звеньев n	Молекулярная масса фракции	Массовая доля (масс. д.) фракции эпоксидного олигомера марки			
			DER-330	ЭД-20	ЭД-16	ЭД-8
1	0	340	0.92	0.81	0.425	0.14
2	1	624	0.076	0.162	0.30	0.176
3	2	908	0.004	0.0243	0.15	0.165
4	3	1192	-	0.0032	0.072	0.14
5	4	1476	-	0.0004	0.031	0.11
6	5	1760	-	-	0.013	0.08
7	6	2044	-	-	0.005	0.06
8	7	2328	-	-	0.002	0.04
≥ 9	≥ 8	-	-	-	0.002	0.089
ММср			364	403	635	1203

Из табл. 1 видно, что ММср исследованных олигомеров изменяется в диапазоне от 340 до 1200. Олигомер DER-330 имеет низкую среднюю ММ (ММср = 364), а ЭД-8 - высокую ММ (ММср = 1203). Олигомеры

DER-330 и ЭД-20 содержат в своем составе 2-4 фракции и характеризуются достаточно узким ММР, а олигомеры ЭД-16 и ЭД-8 имеют широкое ММР и содержат до 10 фракций разной ММ.

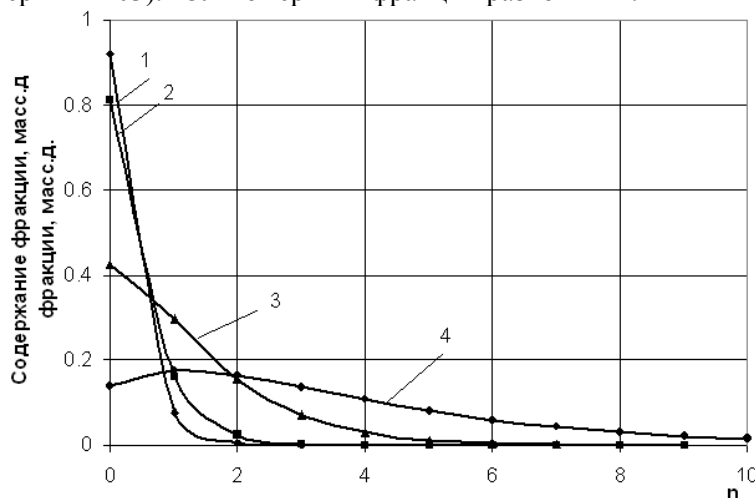


Рис. 1 Фракционный состав и молекулярно-массовое распределение олигомеров DER – 330 (1), ЭД – 20 (2), ЭД – 16 (3) и ЭД – 8 (4). По оси абсцисс отложены фракции в порядке возрастания содержания повторяющихся звеньев n .

На рис. 1 представлены данные о ММР исследованных эпоксидных олигомеров. Приведенные значения ММ отдельных фракций и их количества для эпоксидных олигомеров хорошо согласуются с данными, полученными методом гель-проникающей хроматографии [5].

Содержание 1-ой самой низкомолекулярной фракции в ряду диановых эпоксидных олигомеров меняется от 92% для DER-330 до 14% для ЭД-8. Низковязкий олигомер DER-330 практически содержит в своем составе две низкомолекулярные фракции, и их содержание составляет 99.6%. Снижение содержания 1-ой фракции в эпоксидных олигомерах и увеличение количества значимых фракции приводит к нарастанию вязкости и переходу олигомеров из жидкого состояния в твердое (ЭД-8). Увеличение содержания 2-ой и 3-ей фракции в эпок-

сидном олигомере способствует повышению вязкости.

При разработке оптимальной технологии получения армированных ПКМ на основе эпоксидных олигомеров вязкость определяет кинетику нанесения связующего и пропитки армирующих наполнителей. Снижение вязкости приводит к улучшению пропитки армирующего наполнителя, способствует получению монолитного материала, однако при этом может происходить стекание полимерного связующего и формирование пористой структуры. В связи с этим регулирование вязкости и ее оптимизация является одной из важнейших задач технологии переработки армированных ПКМ.

В табл. 2 приведены значения вязкости и энергии активации вязкого течения диановых эпоксидных олигомеров при разных температурах.

Таблица 2. Вязкость и значения энергии активации вязкого течения эпоксидных олигомеров при разных температурах.

Эпоксидный олигомер	ММср	Вязкость (Па·с) при температурах, °С							Е, кДж/моль
		20	30	40	50	80	90	100	
DER-330	364	21.6	5.4	2.0	0.74	0.04	-	-	91
ЭД-20	402	27	6.0	1.8	1.0	0.3	-	-	102
ЭД-16	635	-	384	72	16	0.8	-	-	144
ЭД-8	1203	-	-	-	-	312	208	168	135 [5]

Из табл. 2 видно, что увеличение средней ММ и количества фракций (расширение ММР) эпоксидного олигомера приводит к увеличению его вязкости и энергии активации вязкого течения. Так, вязкость ЭД-8 при 80°С

сопоставима с вязкостью смолы ЭД-16 при 30°С.

На рис. 2 приведены зависимости вязкости от значений средних молекулярных масс эпоксидных олигомеров, рассчитанных с учетом их фракционного состава.

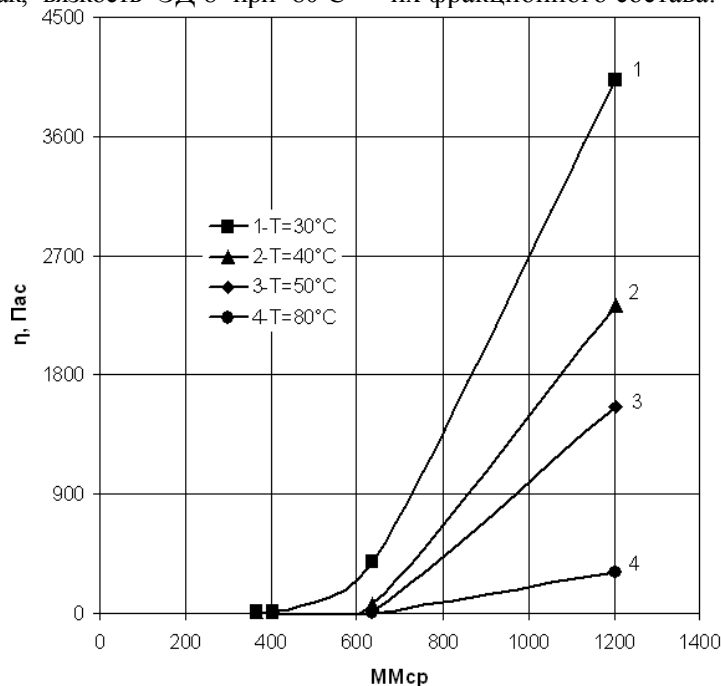


Рис. 2. Зависимость вязкости от средней молекулярной массы эпоксидных олигомеров при температурах 30°С (1), 40°С (2), 50°С (3) и 80°С (4).

Зависимости вязкости от ММср во всем интервале исследованных температур имеют характерный вид, описываемый степенной функцией вида: $\eta = K \cdot M^a$. Значение показателя степени (a) для представленных зависимостей составляет примерно 6, а значение K зависит от температуры и изменяется в интервале от 10^{-14} (30°C) до 10^{-19} (80°C). Такая зависимость вязкости от молекулярной массы может быть связана с двумя факторами. Первый – это ограниченная подвижность молекул эпоксидного олигомера, связанная с влиянием образующихся комплексов с водородной связью [5]. Второй – это ограниченная гибкость самих молекул эпоксидного олигомера непосредственно определяемая их химической структурой.

Повышение температуры естественно приводит к снижению вязкости ЭО. Энергия активации вязкого течения, как видно из представленных данных, возрастает с увели-

чением ММср, что хорошо совпадает с литературными данными [5]. Однако от температуры зависит скорость реакции отверждения ЭО, протекающей при введении отвердителя. С повышением температуры скорость реакции возрастает и снижается время гелеобразования, определяемое по изменению вязкости системы. Это может привести к нарушению технологического процесса пропитки и отверждения в связи с чем, необходима оптимизация температурно-временного режима.

Проведенный анализ реологических свойств диановых эпоксидных олигомеров во всем исследованном диапазоне изменения вязкости позволил установить влияние на нее фракционного состава и ММР и вывести обобщенную зависимость вязкости от ММср. Это позволит направленно регулировать вязкостные свойства ЭО и управлять технологическими процессами.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Кулезнев, В. Н. Смеси полимеров / В. Н. Кулезнев. – М. : Химия, 1980. – 286 с.
2. Кандырин, Л. Б. Исследование свойств смесей промышленных термореактивных смол / Л. Б. Кандырин, С. Е. Копырина, В. Н. Кулезнев // Пластические массы. – 2001. – № 4. – С. 20–23.
3. Влияние молекулярной массы полиметилметакрилата на молекулярную подвижность и комплекс физико-механических характеристик / И. Д. Симонов-Емельянов, В. А. Ломовской, Е. Н. Полыванная, А. И. Трофимов, Н. Л. Шембель // Пластические массы. – 2008. – № 12. – С. 9–13.
4. Характеристика реологического поведения наполненных полимеризующихся систем на основе метилметакрилата / Л. Б. Кандырин, Л. К. Щеулова, С. М. Гринберг, В. Н. Кулезнев // Физические свойства вязкоупругих полимеров. – Свердловск, 1981. – С. 65–68.
5. Эпоксидные олигомеры и клеевые композиции / Ю. С. Зайцев, Ю. С. Кочергин, М. К. Пактер, Р. В. Кучер. – Киев : Наук. Думка, 1990. – 200 с.
6. Кочнова, З. А. Эпоксидные смолы и отвердители: промышленные продукты / З. А. Кочнова, Е. С. Жаворонок, А. Е. Чалых. – М. : Пэйнт-Медиа, 2006. – 200 с.
7. Белкин, И. М. Ротационные приборы. Измерение вязкости и физико-механических характеристик материалов / И. М. Белкин, Г. В. Виноградов, А. И. Леонов. – М. : Машиностроение, 1968. – 272 с.
8. ГОСТ 10587-84. Смолы эпоксидно-диановые неотвержденные. Технические условия. – Взамен ГОСТ 10587-76 : введ. 01.01.1985. – М. : Изд-во стандартов, 1989. – 24 с.

РАЗРАБОТКА НАНОСТРУКТУРНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СИСТЕМ С ТВЁРДЫМ ПОЛИМЕРНЫМ ЭЛЕКТРОЛИТОМ И ИХ ИССЛЕДОВАНИЕ

А.С. Глухов, инженер-исследователь, С.А. Григорьев, начальник лаборатории

Лаборатория электролиза

Институт водородной энергетики и плазменных технологий

Федерального государственного учреждения Российский научный центр

«Курчатовский институт»

e-mail: glukhovanton85@gmail.com

Описан метод синтеза высокоэффективных наноструктурных электрокатализаторов на углеродном носителе для электрохимических систем с твердым полимерным электролитом (ТПЭ), исследованы их структурные и электрохимические свойства. Получены вольт-амперные характеристики мембранно-электродных блоков (МЭБ) на основе синтезированных электрокатализаторов в составе топливного элемента, электролизера воды и обратимого элемента с ТПЭ.

Ключевые слова: водородная энергетика, электрохимические системы с твердым полимерным электролитом, платиновые электрокатализаторы на углеродном носителе.

1. ВВЕДЕНИЕ

Сегодня человечество все чаще сталкивается с проблемой недостатка энергетических ресурсов, которая связана с постоянно возрастающей потребностью в них, с одной стороны, и с исчерпанием запасов энергоемких полезных ископаемых, с другой. Низкие КПД преобразования видов энергии (например, КПД большинства двигателей внутреннего сгорания составляет менее 40%) являются также одной из основных причин ухудшения экологической обстановки.

Выходом из сложившейся ситуации является переход к энергетике, использующей водород — универсальное топливо, которое можно эффективно накапливать, передавать и применять, не усугубляя экологических проблем. При этом возникает вопрос получения водорода. В настоящее время известно несколько способов получения водорода, однако, наиболее подходящим с точки зрения чистоты получаемого водорода и экологичности процесса является электролиз воды с твердым полимерным электролитом (ТПЭ). Водородная энергетика предполагает широкомасштабное использование топливных элементов с ТПЭ*, электрический КПД которых превышает 50% [1]. Кроме того, целесообразным представляется объединение топливного элемента и электролизера в обратимый элемент — электрохимическое устройство, попеременно работающее в режиме электролизера (вырабатывает водород и кислород) и в режиме топливного элемента (вырабатывает электрическую энергию и тепло). Обратимые элементы с ТПЭ удачно komponуются с фотобатареями или ветрогенераторами [2, 3].

Одним из основных компонентов электрохимических систем с ТПЭ, определяющим эффективность их работы, являются электрокатализаторы. Прогресс в области разработки электрохимических устройств с ТПЭ в значительной мере определяется работами по созданию высокоактивных и стабильных каталитических наноматериалов.

В рамках данной работы оптимизирована методика синтеза наноструктурных платиновых электрокатализаторов на углеродном носителе, получены образцы катализаторов, выполнены их структурные и электрохимические исследования. Катализаторы испытаны в составе реальных систем с ТПЭ.

2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Углеродный носитель марки Vulcan XC-72 в количестве 170 мг подвергали гомогенизации в 20 мл этиленгликоля $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (ГОСТ 19710-83), используя ультразвуковой диспергатор Ultrasonic Processor, добавляли 5.8 мл 0.1 моль/л раствора $\text{H}_2[\text{PtCl}_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (ТУ 2612-034-00205067-2003) и вновь диспергировали до получения устойчивой суспензии. Далее 2 М раствором КОН (ГОСТ 9285-78) корректировали pH смеси до 9, еще раз диспергировали в течение 2 мин, после чего вносили в суспензию предварительно нагретый до 75°C этиленгликоль в количестве 75 мл. Затем при постоянном перемешивании и нагревании добавляли по каплям (в течение 15 мин) 58 мл 37% — ного раствора формальдегида (ГОСТ 1625-89).

* В англоязычной литературе используется аббревиатура PEM (Proton Exchange Membrane) или SPE (Solid Polymer Electrolyte)

Полученную реакционную смесь выдерживали 3 ч при температуре 90 – 100°C, затем нагрев отключали, а содержимое реакционного сосуда перемешивали еще 2 ч. Полученный платиновый катализатор на углеродном носителе (40% масс.) отфильтровывали, промывали методом декантации в бидистиллированной воде (4 – 5 раз), центрифугировали и сушили при 60 – 70°C.

Синтезированные электрокатализаторы исследовали методами рентгенофазового анализа, электронной микроскопии и термогравиметрии.

Съемку рентгенограмм проводили на порошковом дифрактометре ДРОН-3М. Использовали излучение CuK_α с длиной волны $\lambda=0.15406$ нм при ускоряющем напряжении 36 кВ и токе 30 мА в интервале 2θ от 30 до 130° с шагом 0.2° и выдержкой 50 с. В качестве эталонов сравнения использовали данные из картотеки JCPDS. Определение параметров решетки проводили по дифракционному пику с hkl (311).

Образцы катализатора Pt40/Vulcan XC-72 для просвечивающей электронной микроскопии (микроскоп CM30 Philips 360 кВ, разрешение 0.35 нм, оборудован автоэлектронной пушкой) готовили с применением ультразвукового диспергатора в виде суспензии в этаноле, которую наносили пипеткой на перфорированную углеродно-медную сетку.

Термогравиметрические исследования выполняли на дериватографе TA Instruments SDT2960 в интервале температур 25 – 800 °C со скоростью повышения температуры 5°C/мин и скоростью потока воздуха 50 мл/мин.

Потенциодинамические исследования проводили при 25 °C в трехэлектродной ячейке в 1 М H_2SO_4 , насыщенной аргонном, при интенсивном перемешивании. Рабочий электрод представлял собой подложку из полированного стеклогуглерода площадью 1 см² с нанесенной электрокаталитической композицией (электрокатализатор и 5% масс. ионообменного полимера Nafion) в количестве 0.7 мг/см². Электрод сравнения – насыщенный KCl каломельный электрод, вспомогательный электрод – платиновая проволока.

Программирование и проведение измерений осуществляли потенциостатом/гальваностатом Gamry (Gamry Instruments, Inc). Программа измерений включала очистку поверхности электрода путем его анодно-катодной активации в диапазоне потенциала E от -0 до +1.3 В (все значения потенциалов приводятся относительно обратимого водородного электрода (ОВЭ)) в течение 10 мин и дальнейшую съемку циклических вольт-амперограмм (ЦВА) с циклированием потенциала в указанном интервале. Активацию заканчивали по достижении

постоянства площади и формы ЦВА. Измерение $I-E$ – кривых проводили при скорости развертки потенциала 20 мВ/с (это оптимальная скорость, при которой хорошо прорисовываются пики десорбции и адсорбции водорода).

Для оценки электрокаталитической активности синтезированных катализаторов изготавливали и испытывали мембранно-электродные блоки (МЭБ). Испытания МЭБ проводили в составе электролизера воды, топливного элемента, а также обратимого элемента с ТПЭ. В силу особенностей каждой из этих электрохимических систем в данной работе использовали те или иные каталитические и электродные материалы, описание которых дано на рис. 1.

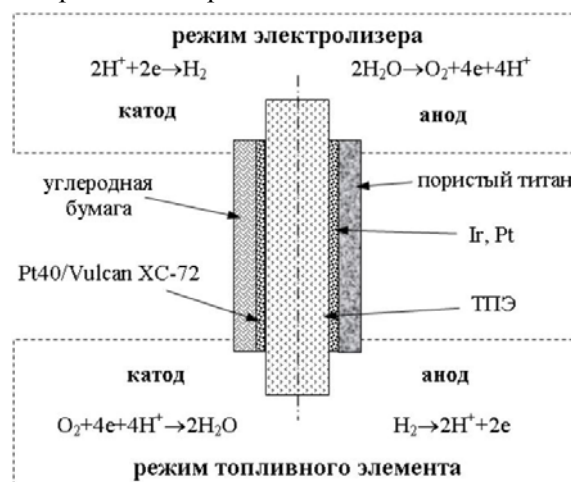


Рис. 1. Принципиальная схема организации обратимого элемента с ТПЭ с электродами, не меняющими своей окислительно-восстановительной функции при переключении режима работы элемента.

Анодную и катодную каталитические композиции наносили на мембрану методом распыления. Перед нанесением каталитической композиции проводили предварительную обработку мембран с использованием 5% – ной HNO_3 и бидистиллированной воды для удаления различных примесей. Анодным катализатором для электролизера служил Ir (1 мг/см²), на катоде – Pt40/Vulcan XC-72 (0.35 мг/см² платины). В топливном элементе на аноде и катоде применяли электрокатализатор Pt40/Vulcan XC-72, однако катодный катализатор предварительно гидрофобизировали фторопластом Ф4-МД (10% масс.); расход платины в обоих случаях 0.35 мг/см². На анод обратимого элемента наносили послойно Ir и Pt с расходом 1 мг/см² каждого металла, причем слой Ir располагался вблизи ТПЭ – мембраны. На катоде обратимого элемента применяли катализатор Pt40/Vulcan XC-72, гидрофобизированный 10% масс. фторопласта (0.35 мг/см² платины). В случае использования металлических черней в состав каталитической композиции входило 5%

масс. протоннообменного полимера, при нанесении композиции на основе Pt40/Vulcan XC-72 – в нее вводили 15% масс. полимера. Каталитические композиции подвергали ультразвуковой гомогенизации с частотой 22 – 25 кГц в течение 2 – 3 мин и распыляли с промежуточной сушкой слоев.

Формирование МЭБ осуществляли методом горячего прессования ТПЭ-мембраны с нанесенными на обе ее стороны каталитическими композициями и газодиффузионных электродов при температуре 120°C и давлении 50 кг/см² в течение 5 мин. В качестве газодиффузионных электродов (рис. 1) использовали пластины из пористого титана (толщина около 1 мм, пористость 37%) и углеродную бумагу марки Sigracet 10bb с микропористым подслоем (толщина 0.42 мм, пористость 84%).

3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Как известно, активность наночастиц платины на углеродном носителе зависит от их дисперсности – снижение размера частиц позволяет увеличить удельную активную поверхность электрокатализатора. Однако минимальный размер частиц ограничен их стабильностью. В частности, ранее проведенные исследования [4, 5] позволяют рекомендовать размер частиц порядка 1 – 5 нм. Следовательно, методика синтеза электрокатализаторов на носителе должна обеспечивать получение высокодисперсных, равномерно распределенных на поверхности носителя наноразмерных частиц.

Среди различных способов синтеза металлических катализаторов на углеродном носителе чаще всего используют методы химического восстановления, когда на поверхность носителя осаждают металлсодержащий прекурсор, который затем восстанавливают до металлических наночастиц. В этом случае необходимо оптимизировать ряд параметров, таких, как тип прекурсора, восстановителя, добавок, а также условия синтеза.

Наиболее эффективными и перспективными способами синтеза электрокатализаторов в водной фазе нам представляются методы, в которых сорбция и восстановление каталитических частиц на углероде протекают одновременно, в частности, так называемый «полиол» – метод (восстановление этиленгликолем) [6–8]. Этот метод предполагает приготовление эмульсии, состоящей из этиленгликоля, прекурсора и углеродного носителя, которая вначале выдерживается при комнатной температуре, а затем нагревается и выдерживается при повышенной температуре определенное время. При таких условиях происходит частичная сорбция прекурсора с последующим восстановлением как сорбированного, так и находящегося в растворе прекурсора (с последующей сорбцией частиц катализатора на носителе). Важно подчеркнуть, что этиленгликоль является довольно слабым восстановителем, в то же время он обладает высокой вязкостью и поверхностной активностью. Поэтому его можно использовать не только как восстановитель, но и в качестве среды, в которой идет восстановление, т.е. растворителя, что позволяет исключить автокаталитический рост и агрегацию синтезируемых наночастиц. Указанные свойства мы применили для разработки модифицированного метода синтеза, изложенного в настоящей работе. Однако в качестве основного восстановителя брали не этиленгликоль, а более сильный восстановитель – формальдегид [8]. Взяв за основу «полиол» – метод, мы усовершенствовали методику синтеза, которая изложена выше, с целью получения платиновых электрокатализаторов оптимального состава и структуры. Установлено, что все синтезированные электрокатализаторы имеют однофазный состав (примесных фаз не выявлено). В частности, для Pt40/Vulcan XC-72 получено значение $\alpha=3.9280$, что близко к параметрам, приводимым в литературе (3.9231) (рис. 2).

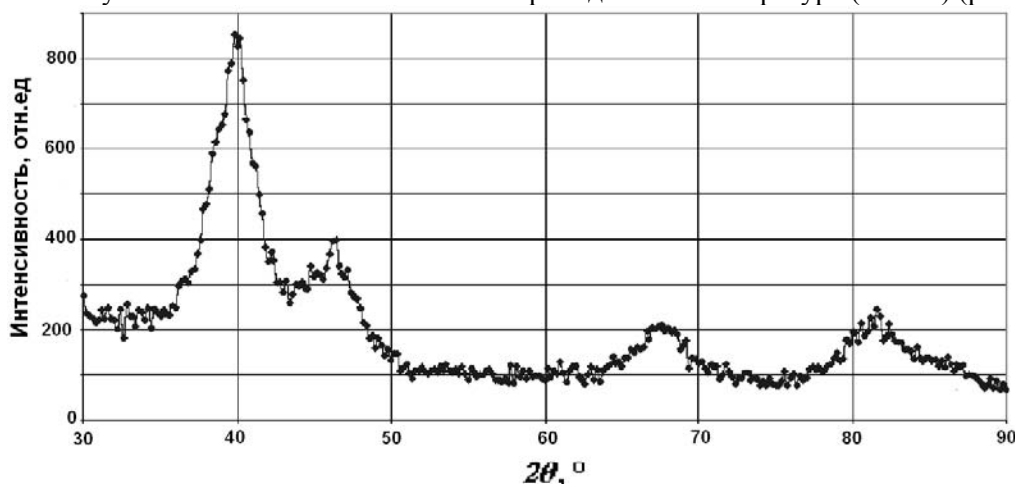


Рис. 2. Дифрактограмма электрокатализатора Pt40/Vulcan XC-72.

Значительное уширение пиков на дифрактограмме говорит о малом (нанометровом) размере и аморфной структуре частиц. Анализ основных дифракционных пиков позволяет сделать вывод о гранецентрированной кубической кристаллической решетке, что подтверждает результивное восстановление прекурсора до металлической платины.

Анализ микрофотографий катализатора Pt40/Vulcan XC-72 указывает на то, что наночастицы платины имеют мономодальное распределение размеров в диапазоне 2.5 – 3.5 нм.

Из рис. 3 видно, что все платиновые частицы находятся на поверхности носителя, ее заполнение происходит в процессе синтеза достаточно равномерно.

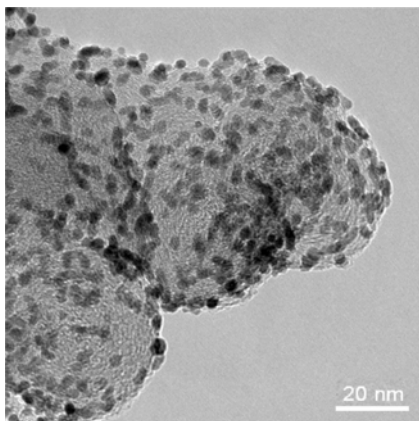


Рис. 3. Микрофотография наночастиц платины на углеродном носителе Vulcan XC-72, полученные с использованием просвечивающего электронного микроскопа.

Синтезированный катализатор имеет размер частиц платины, несколько меньший, чем размер частиц коммерчески доступных (E-Tek, Johnson-Matthey) электрокатализаторов с содержанием Pt 40% масс. (3.5 – 3.9 нм [9]). Таким образом, можно полагать, что в нашем случае катализатор имеет большую удельную активность.

Согласно данным термогравиметрии, состав катализатора Pt40/Vulcan XC-72 соответствует предполагаемому (рис. 4).

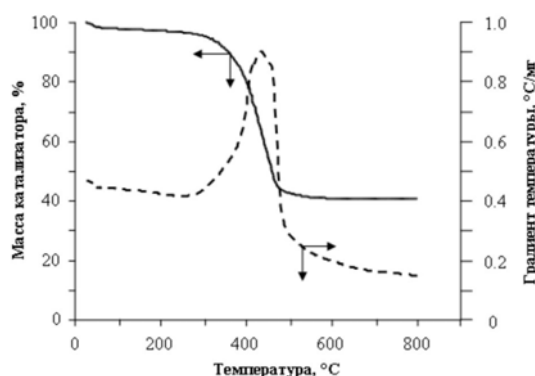


Рис. 4. Термогравиграмма катализатора Pt40/Vulcan XC-72.

Показано, что при температуре 550°C имеет место полное каталитическое сгорание углеродного носителя (рис. 4), причем, согласно данным рентгенофазового анализа, установлено, что во время сгорания углеродного носителя не происходит никаких побочных реакций. Массовая доля платины в полученном катализаторе, найденная по массе остатка, составляет 40%, что соответствует расчетным данным.

На рис. 5 приведены данные потенциодинамических исследований синтезированных катализаторов и коммерчески доступных катализаторов E-Tek с аналогичным содержанием платины. Разница в площадях ЦВА действительно свидетельствует о более высокой удельной активной поверхности синтезированного нами катализатора. Снятие ЦВА проводили после активации поверхности катализатора путём последовательного циклирования потенциала электрода в диапазоне от 0 до 1.3 В относительно ОВЭ. Это приводит к изменению формы ЦВА: увеличивается площадь под частью кривой, относящейся к адсорбции/десорбции водорода, лучше прорисовываются водородные пики, увеличивается пик восстановления адсорбированного кислорода на катодной ветви кривой. Относительная стабилизация поверхности наблюдается после ~10-кратного циклирования потенциала электрода. Потенциал, соответствующий максимумам пиков десорбции водорода, составляет 0.15 В, что коррелирует с литературными данными [10]. ЦВА имеют вид, характерный для соответствующих металлов.

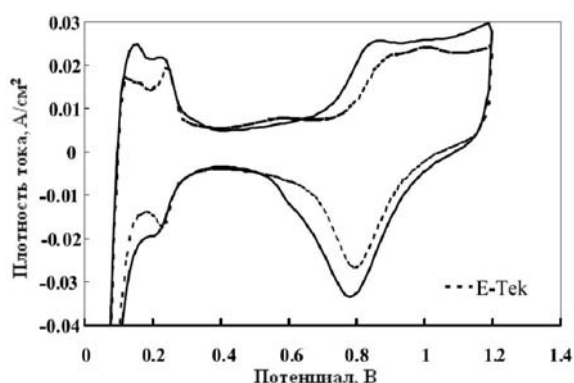


Рис. 5. ЦВА, полученная для электрода на основе синтезированного катализатора Pt40/Vulcan XC-72 в 1 М H₂SO₄ при скорости развертки потенциала 20 мВ/с.

На основе данных потенциодинамики (рис. 5) рассчитано значение удельной активной поверхности катализатора Pt40/Vulcan XC-72, которое определяется зарядом, соответствующим десорбции водорода с поверх-

ности металла. В расчете принимали, что на десорбцию монослоя водорода с поверхности платины расходуется 0.21 мКл/см^2 . Расчет проводили посредством интегрирования водородного участка ЦВА с поправкой на заряд, связанный с зарядением углеродной подложки (емкостной компонент) [8]. По результатам расчётов значение удельной активной поверхности электрокатализатора Pt40/Vulcan XC-72 составило $70 \text{ м}^2/\text{г}$.

Как отмечалось выше, далее изготавливали МЭБ, которые испытывали в составе электролизера воды, топливного элемента, а также обратимого элемента с ТПЭ.

Найдено, что в целом, полученные вольт-амперные характеристики систем с ТПЭ (рис. 6) сравнимы с литературными данными. Например, характеристики электролиза воды близки к обобщенным в работе [11] для мембраны Nafion®-115. Сообщается [11] о напряжении электролиза около 1.82 В при 1 А/см^2 с более тонкой мембраной (50 мкм), однако в нашем случае даже для мембраны толщиной 127 мкм реализуются значительно меньшие напряжения (1.68 В). В режиме топливного элемента данные, представленные на рис. 6, сравнивали с результатами для аналогичных мембраны и катализаторов [12]. Стоит упомянуть, что в нашем случае при 1 А/см^2 напряжение составило около 0.6 В , что превосходит данные для аналогичных по составу катализаторов на 40 мВ [12]. Вольт-амперные характеристики обратимого элемента также близки к известным данным [3, 13]. В нашем случае есть положительное отличие в режиме электролиза воды, когда при 0.5 А/см^2 напряжение электролиза составляет около 1.58 В (рис. 6), а в [3, 13] указывается $1.62 - 1.72 \text{ В}$.

Рабочие условия:

1а, 2а: $t_{\text{эл.}}=80^\circ\text{C}$, $P_{\text{H}_2}=2.8 \text{ атм}$ и $P_{\text{O}_2}=0.3 \text{ МПа}$, температура увлажнения H_2 85°C , расходы H_2 и O_2 – 160 мл/мин. ;

1б, 2б: $t_{\text{эл.}}=90^\circ\text{C}$ и атмосферное давление газов.

Параметры МЭБ:

1а: катодный и анодный катализатор Pt40/Vulcan XC-72 (0.35 мг/см^2 платины);

1б: катодный катализатор Pt40/Vulcan XC-72 (0.35 мг/см^2 платины), анодный катализатор Ir (1.0 мг/см^2);

2а, 2б: катодный катализатор Pt40/Vulcan XC-72 (0.35 мг/см^2 платины), анодный катализатор Ir (1.0 мг/см^2) + Pt (1.0 мг/см^2).

Как видно из рис. 6, вольт-амперные характеристики обратимого элемента достаточно близки к характеристикам электро-

лизера и топливного элемента, не ориентированных на бифункциональную работу. Например, при плотностях тока 1 А/см^2 напряжение электролиза на обратимом элементе и электролизере составило 1.70 и 1.68 В , соответственно. В режиме топливного элемента напряжение обратимого элемента и топливного элемента при вышеуказанной плотности тока отличаются не более, чем на 50 мВ . Это говорит о том, что примененные газодиффузионные электроды и каталитические материалы достаточно хорошо отвечают требованиям бифункциональной работы, в том числе, при высоких плотностях тока (до 2 А/см^2). Предварительные ресурсные испытания МЭБ в течение 80 ч показали высокую стабильность электрохимических характеристик.

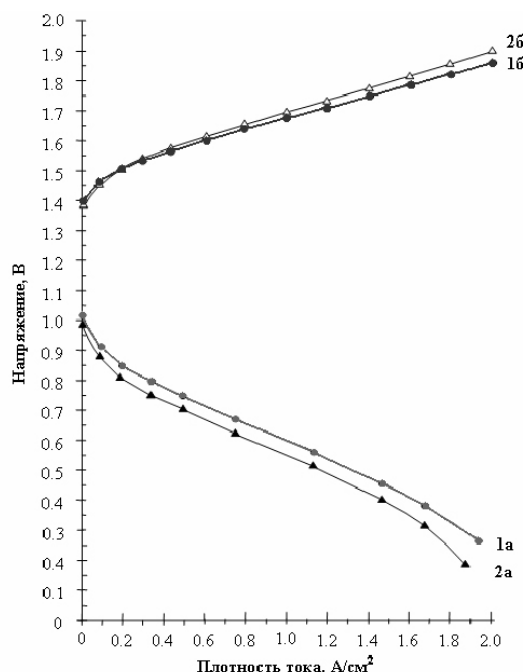


Рис. 6. Вольт-амперные характеристики МЭБ в составе топливного элемента (1а), электролизера воды (1б) и обратимого элемента (2а и 2б) с ТПЭ. Площадь рабочей поверхности электродов 7 см^2 . Мембрана Nafion®-115.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Совокупность представленных результатов микроструктурных и электрохимических исследований синтезированных наноструктурных катализаторов, а также исследований вольт-амперных характеристик МЭБ на их основе в составе систем с ТПЭ подтверждают перспективность разработанного и примененного в данной работе метода синтеза электрокатализаторов, основанного на восстановлении солей – прекурсоров платины с использованием формальдегида и этиленгликоля. Предложенная нами методика поз-

воляет получать эффективные электрокатализаторы на носителе с высокой активностью и удельной поверхностью. По сравнению с известными химическими методами предлагаемая нами – более дешевая и экологически безопасная. Характеристики полученных наноструктурных электрокатализаторов не уступают характеристикам катализаторов (в частности, коммерчески доступных) с аналогичным содержанием плати-

ны, а по ряду параметров превосходят их.

Работа выполнена при поддержке Федерального агентства по науке и инновациям РФ (федеральная целевая программа «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007 – 2012 годы»), а также фонда «Глобальная энергия» (грант МГ-2008/04/3).

ЛИТЕРАТУРА:

1. Barbir, F. PEM fuel cells: theory and practice / F. Barbir. – Sri Lanka : Elsevier Academic Press, 2005. – 433 p.
2. Maclay, J. D. Dynamic modeling of hybrid energy storage systems coupled to photovoltaic generation in residential applications / J. D. Maclay, J. Brouwer, G. S. Samuelsen // J. Power Sources. – 2006. – Vol. 163, № 2. – P. 916–925.
3. Korpaasa, M. Operation and sizing of energy storage for wind power plants in a market system / M. Korpaasa, A. T. Holena, R. Hildrum // Electrical Power and Energy Systems. – 2003. – Vol. 25. – P. 599–606.
4. Particle-size effect of nanoscale platinum catalysts in oxygen reduction reaction: an electrochemical and 195Pt EC-NMR study / H. Yano [et al.] // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2006. – Vol. 8. – P. 4932–4938.
5. A review of heat-treatment effects on activity and stability of PEM fuel cell catalysts for oxygen reduction reaction / C. W. B. Bezerra [et al.] // J. Power Sources. – 2007. – Vol. 173. – P. 891–897.
6. Preparation of highly active 40 wt.% Pt/C cathode electrocatalysts / J. Zhao [et al.] // Catalysis Today. – 2004. – Vol. 93–95. – P. 523–528.
7. Investigation of carbon-supported Pt nanocatalyst preparation by the polyol process for fuel cell applications / H.-S. Oh [et al.] // Electrochimica Acta. – 2007. – Vol. 52. – P. 7278–7285.
8. Grigoriev, S. A. Evaluation of carbon-supported Pt and Pd nanoparticles for the hydrogen evolution reaction in PEM water electrolyzers / S. A. Grigoriev, P. Millet, V. N. Fateev // J. Power Sources. – 2008. – Vol. 177, issue 2. – P. 281–285.
9. Kim, H. Preparation of platinum-based electrode catalysts for low temperature fuel cell / H. Kim, J.-N. Park, W.-H. Lee // Catalysis Today. – 2003. – Vol. 87. – P. 237–245.
10. Bard, A. J. Electrochemical methods. Fundamentals and applications / A. J. Bard, L. R. Faulkner. – N. Y. : John Wiley & Sons, Inc., 1980. – 718 p.
11. Performance of a PEM water electrolysis cell using IrxRuyTazO2 electrocatalysts for the oxygen evolution electrode / A. T. Marshall [et al.] // Intern. J. Hydrogen Energy. – 2007. – Vol. 32. – P. 2320–2324.
12. Effect of platinum amount in carbon supported platinum catalyst on performance of polymer electrolyte membrane fuel cell / Y.-H. Cho [et al.] // J. Power Sources. – 2007. – Vol. 172. – P. 89.
13. Optimization of PtIr electrocatalyst for PEM URFC / S.-D. Yim [et al.] // Intern. J. Hydrogen Energy. – 2005. – Vol. 30. – P. 183–188.

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА КОМПЛЕКСА РЕНИЯ С *n*-БУТАНОЛОМ И *i*-БУТАНОЛОМ

О.В. Петракова, аспирант, Д.В. Дробот, заведующий кафедрой,

П.А. Щеглов, старший научный сотрудник

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

МИТХТ им. М.В. Ломоносова

e-mail: trrere@mail.ru

Электрохимическим методом получены комплексы рения с *n*-бутанолом и *i*-бутанолом. Разложение комплекса с *n*-BuOH в окислительной атмосфере при 412°C приводит к получению в конденсированной фазе оксидов Re(VI) и Re(IV).

Ключевые слова: рений, алкоксид, термическое разложение, электрохимический синтез, оксидная фаза

Введение.

В последнее время значительно возрос интерес к химии соединений рения и получению новых материалов на его основе. Этот интерес обусловлен уникальными и важными для практического применения свойствами соединений рения. В частности, сплавы рения с другими тугоплавкими металлами характеризуются сочетанием полезных механических свойств (прочности, твердости, износостойкости, пластичности) с устойчивостью к действию высоких температур (1500–2000°C) и агрессивных сред, что делает указанные материалы незаменимыми для изготовления ответственных деталей механизмов (детали ракетных двигателей и газовых турбин) и конструкций [1]. Значительное количество рения и его соединений используют в производстве катализаторов, обладающих высокой активностью и селективностью в разнообразных реакциях органического и элементоорганического синтеза. Практический интерес вызывают оксидные соединения рения благодаря их особым физико-химическим свойствам, а также тому, что они являются исходными материалами для получения металлов и сплавов. Одним из перспективных направлений в синтезе новых функциональных материалов на основе рения с заданными гранулометрическим составом и свойствами является использование его оксоалкоксипроизводных [2]. Основная идея заключается в получении металлических и оксидных ультрадисперсных порошков термическим разложением моно- и полиметаллических оксоалкоксипроизводных [3].

Целью работы является разработка метода электрохимического синтеза комплексов рения с *n*-бутанолом и *i*-бутанолом, исследование их физико-химических свойств, а также попытка установления влияния

природы лиганда на свойства алкоксocomплексов рения общей формулы $\text{Re}_x\text{O}_y(\text{OR})_z$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, \text{Pr}, n\text{-Bu}, i\text{-Bu}$).

Экспериментальная часть.

Вследствие чувствительности к влаге и кислороду воздуха алкоксoproизводных рения все операции, связанные с синтезом, анализом и изучением свойств комплексов рения с *n*-бутанолом (I) и *i*-бутанолом (II), проводили в «сухом» боксе в атмосфере азота. *n*-бутанол (ЧДА, ГОСТ 6006-78) и *i*-бутанол (ЧДА, ГОСТ 6016-77) обезвоживали кипячением в присутствии натрия или $\text{Li}[\text{AlH}_4]$ с последующей перегонкой с дефлегматором. Хлорид лития, использованный в качестве фонового электролита при проведении электролиза в *n*-бутаноле и *i*-бутаноле, обезвоживали следующим образом: необходимое для проведения одного синтеза количество LiCl помещали в запаянную с одного конца трубку из пирекса, подсоединяли к роторному вакуум-насосу ($P \sim 1.3$ Па) и нагревали при непрерывной откачке до $80 \div 90^\circ\text{C}$ в течение 1 ч, затем температуру доводили до $180 \div 200^\circ\text{C}$ в течение $40 \div 60$ мин и после охлаждения отпайвали конец трубки при работающем насосе. Запаянные трубки вскрывали непосредственно перед синтезом в сухом боксе.

Для синтеза комплекса рения с *n*-бутанолом (I) использован электрохимический метод. В 75 мл *n*-бутанола растворяли 0.354 г LiCl (концентрация фонового электролита 0.1 моль/л). Электролит переносили в водоохлаждаемую ячейку (рис. 1). В процессе использовали электрохимическую ячейку с неразделенным катодным и анодным пространством. Данные по синтезам комплексов рения с *n*-бутанолом (I) и *i*-бутанолом (II) сведены в табл. 1.

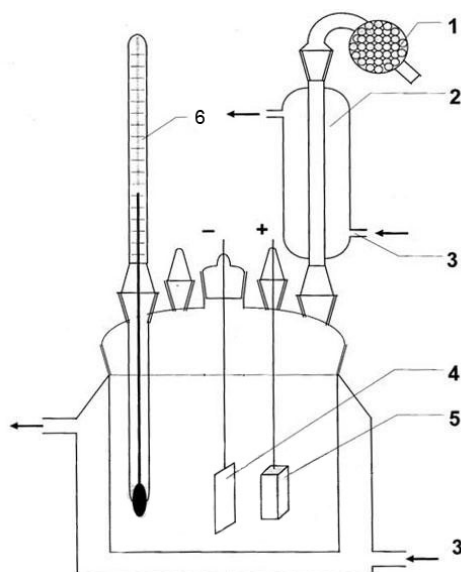


Рис. 1. Электрохимическая ячейка для синтеза алкоксипроизводных: 1 – осушитель (P_2O_5); 2 – обратный холодильник; 3 – охлаждающая вода; 4 – катод (Pt); 5 – анод (Re); 6 – термометр.

Таблица. 1. Параметры электрохимического синтеза комплексов рения с *n*-бутанолом (I) и *i*-бутанолом (II), $C_{LiCl} = 0.1$ моль/л, $t \sim 20^\circ C$, анод – штабик Re, катод – пластинка Pt.

Комплекс	Электролит	I, mA	U, В	Время процесса, ч	Масса растворенного Re, г	Примечание
Комплекс Re с <i>n</i> -бутанолом (I)	<i>n</i> -бутанол	100-200	130-160	16	1.4	электролит желтоватый, затем темно-коричневый
Комплекс Re с <i>n</i> -бутанолом (I)	<i>n</i> -бутанол	30-80	150-200	48.5	2.6	электролит желтоватый, затем темно-коричневый
Комплекс Re с <i>i</i> -бутанолом (II)	<i>i</i> -бутанол	30-80	150-200	55	1.8	электролит серый, желтовато-коричневый, черный

В процессе анодного растворения сила тока в электролите сначала снижалась с 80 мА до 30 мА, а затем возрастала до 70 мА. На последней стадии процесса наблюдали образование вещества темно-коричневого цвета, имевшего вязкую консистенцию. Попытки удалить растворитель при помощи фильтровальной бумаги из пробы полученного комплекса не удавались. С течением времени комплекс «расплывался» в бюксе. Эксперимент, заключавшийся в анодном растворении рения в *n*-бутаноле, проводили два раза с целью исследования влияния условий синтеза на состав конечного продукта. Результаты химического и термического анализа полученных продуктов синтезов воспроизводились.

Для синтеза комплекса рения с *i*-бутанолом (II) использовали электрохимический метод (табл. 1). В 100 мл *n*-бутанола растворяли 0.425 г LiCl (концентрация

фонового электролита 0.1 моль/л). В процессе использовали ячейку с неразделенным катодным и анодным пространством. По окончании опыта выпадало очень малое количество мелкодисперсного осадка.

Анализ на содержание C, H выполняли методом органического микроанализа на приборе Heraeus CHN–O–RAPID. Погрешность анализа составляла ~0.2%. Анализ на содержание Re проводили гравиметрически в форме перрената нитрона [4]. По данным химического анализа установили, что %: C 39.99, H 5.45, Re 13.56. Средняя величина соотношения элементов в комплексе (I) составляла (ат. %) Re:C:H = 1:46:75.

Комплекс (I) промывали гексаном, сушили под вакуумом и получали комплекс (III). По данным химического анализа установили, что %: C 17.44, H 3.91, Re 29.86. Средняя величина соотношения элементов в комплексе (III) составляет (ат. %) Re:C:H = 1:9:24.4.

Рентгеновские исследования порошков комплексов (I) и (III) (излучение Cu K α) проводили на дифрактометре ДРОН-3М. Параметры съёмки на дифрактометре: шаг 0.05°, экспозиция на точку съёмки 2÷4. По данным РФА продукты рентгеноаморфные.

ИК спектры образцов между пластинами KRS-6 регистрировали на приборе EQUINOX 55 Bruker Germany. ИК-спектр комплекса (I): ν (O-H) = 3338 см⁻¹, ν (C-O) = 1072-1114 см⁻¹, ν (C-H) = 2873-2959 см⁻¹, ν (Re=O) = 953-1044 см⁻¹, ν (Re - O) (мостик.) = 628 - 904 см⁻¹, ν (Re - O(R)) = 516 см⁻¹.

ИК-спектр комплекса (II): ν O-H = 3340 см⁻¹, ν C-O = 1003-1114 см⁻¹, ν C-H = 2873-2957 см⁻¹, ν Re - O (мостик.) = 670 - 905 см⁻¹.

Термический анализ (ТГА) на воздухе проводили на дериватографе Q-1500 D (F. Paulik, J. Paulik, L. Erdey; MOM, Венгрия). Навески образцов составляли 120÷250 мг (погрешность взвешивания $\pm$ 0.4 мг). Температуру измеряли термпарой платина-платинородий (ПП-1) с погрешностью $\pm$ 2° С в интервале температур от 22 до 412°С. Термограмма нагревания комплекса (I) представлена на рис. 2.

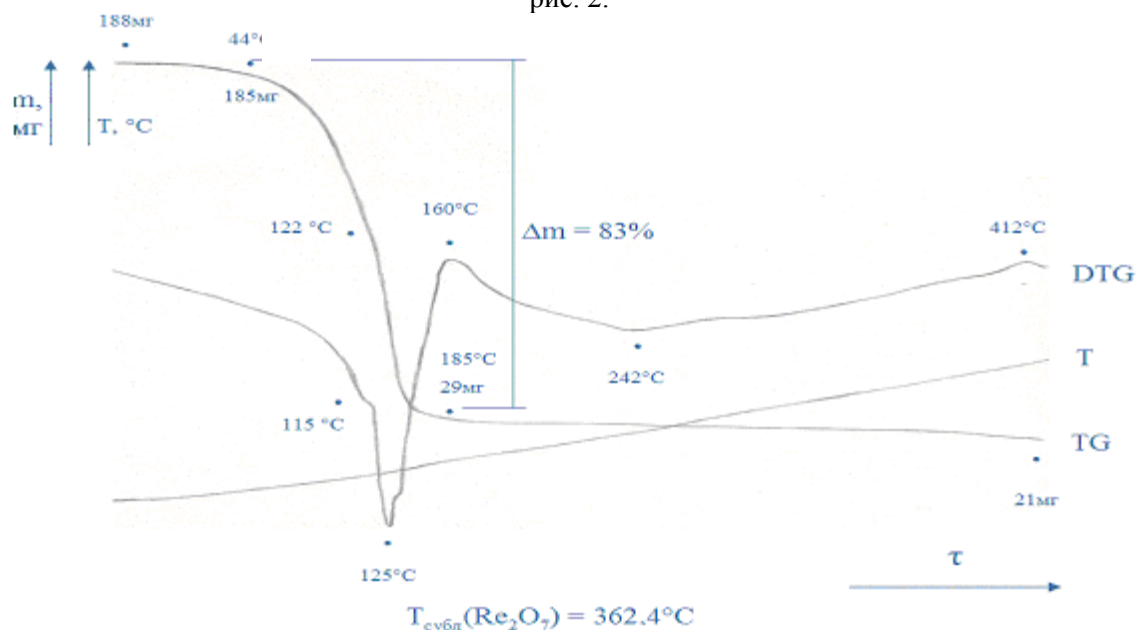


Рис. 2. Термограмма нагревания комплекса (I). $T_{\max} = 412$ °С.

Результаты и их обсуждение.

Как следует из данных химического анализа, атомное соотношение Re:C в комплексе рения с *n*-бутанолом, промытом в гексане, упало с 1:46 до 1:9. Это позволило сделать вывод, что комплекс (I) являлся сольватированным, и в процессе промывки комплекса гексаном происходило удаление сольватирован-

ных молекул *n*-бутанола. Достаточно низкое содержание углерода-водорода в комплексе, промытом в гексане, указывает на то, что, по всей вероятности, происходили процессы частичного гидролиза комплекса следами влаги, а также восстановление рения в комплексе (III) до более низкой степени окисления молекулами спирта.

Таблица. 2. Сопоставление ИК-спектров оксоалкококомплексов рения [5, 6].

Комплекс рения (I)	Комплекс рения (II)	Re ₄ O ₄ (OEt) ₁₂	Re ₄ O ₆ (OPr-i) ₁₀	Отнесение
		1167	1165	
		1154	1140	
1072	1114	1082	1114	ν (C - O) + δ (C - H)
1031	1042	1005	1020	
	1003			
953		979	965	ν (Re=O)
	905	906	926	ν (Re - O) (мостик.)
	819	865	840	ν (C - C)
738			755	ν (Re - O) (мостик.)
628	670		614	
	494	461	452	ν (M - OR _{мост, конц}) + δ (C-C)

В ИК-спектре комплекса (I) отмечены полосы поглощения, отнесенные к колебаниям мостиковых связей Re-O. Это позволяет полагать, что структуру (I), возможно, следует рассматривать как продукт ассоциации мономерных форм. В табл. 2. сопоставлены данные ИК-спектров комплекса (I), оксоэтилата рения и оксоизопропилата рения. Как видно из таблицы, во всех ИК-спектрах рассмотренных комплексов присутствуют колебания $\nu(\text{C}-\text{O}) + \delta(\text{C}-\text{H})$, $\nu(\text{Re}=\text{O})$.

Из сходства ИК-спектров комплексов можно заключить, что полученный комплекс (I) действительно является новым оксоалкоксокомплексом, в структуре которого присутствуют фрагменты, характерные для структур оксоэтилата и оксоизопропилата рения.

На кривой DTG (рис. 2) полученного оксоалкоксобутилата рения отмечены термические эффекты при 115, 125, 160, 242 и 412°C.

Таблица 3. Результаты индиферирования дифрактограммы образца, полученного при термическом разложении комплекса (I).

Образец после термического разложения			ReO ₂ ромб, ICDD-JCPDS, No. 09-0274		ReO ₃ куб, ICDD-JCPDS, No. 33-1096		ReO ₃ гексаг, ICDD-JCPDS, No. 41-0967		Re ₃ O ₁₀ , PSC tI40/11S, No. 41-0967	
I/I ₀ , %	2 θ °	d, Å	I/I ₀ , %	d, Å	I/I ₀ , %	d, Å	I/I ₀ , %	d, Å	I/I ₀ , %	d, Å
100	15.75	6.533							23	6.686
36	17	6.056								
18	27.65	3.746			85	3.760				
16	28,1	3.687							100	3.656
15	28.15	3.681	100	3.659						
7	28,9	3.587								
7	30.35	3.420					100	3.390	48.5	3.376
14	31,7	3.277							33.5	3.208
31	34.35	3.031								
6	39.55	2.646			80	2.654				
39	48.35	2.186			25	2.166	8	2.152	1.5	2.279
7	52.5	2.024	10	2.074			8	2.004	13.5	2.045
6	64.55	1.676	80	1.662	100	1.677			4.5	1.671
8	66.05	1.642	80	1.637					17	1.635

Анализ совокупности экспериментальных и литературных данных позволил выделить два существенных факта: термическое разложение комплекса (I) на воздухе (в окислительной атмосфере) до температуры ~ 412°C сопровождалось образованием оксидов Re(IV) и Re(VI). Их окисление до легколетучего Re₂O₇ не происходило. Исходный прекурсор стабилизировал оксиды рения в низших степенях окисления; фазовый состав продукта термического разложения рассматриваемого прекурсора был представлен, в том числе, гексагональной модификацией ReO₃, которая

На кривой потери массы отмечен эффект потери массы 83% в интервале температур от 44 до 185°C. Остаток от разложения представлял собой смесь оксидов ReO₃куб. и ReO₂ромб., что подтверждено методом рентгенофазового анализа. На дифрактограмме образца присутствовали отражения, принадлежащие, вероятно, фазе высокого давления ReO₃гексаг (табл. 3), и две линии в области малых углов, принадлежащие фазе «Re₃O₁₀», описанной в [7]. Следует указать, что в системе рений-кислород фаза такого состава не образуется и получена, вероятно, в условиях, далеких от равновесия. Термическое разложение комплекса (I) проводили в политермическом режиме, и, следовательно, образование метастабильных фаз исключить нельзя. Поскольку фазовый состав продукта термического разложения комплекса (I) представлен суммой оксидов рения (IV, VI) и фазы «Re₃O₁₀», однозначное отнесение некоторых рефлексов затруднено.

описана как фаза высокого давления. К аналогичному выводу пришли авторы [5], описавшие фазовый состав продукта термического разложения Re₄O₄(OEt)₁₂.

Для выяснения стадийности процесса термического разложения комплекса рения с *n*-бутанолом (I) образец нагревали на воздухе до $t = 185^\circ\text{C}$. Выбор температуры отжига базировался на результатах DTG исходного комплекса: температуре 185°C соответствовала максимальная потеря массы 83% от исходной величины при общей потере массы до 412°C, равной 89%. Полученный продукт

охарактеризовывали методом РФА (табл. 4.). На дифрактограмме не обнаружены отра-

жения, соответствующие данным по каким-либо оксидным фазам рения.

Таблица. 4. Результаты рентгенофазового анализа интермедиата, полученного при термическом разложении комплекса (I) при $t_{\max} = 185^\circ\text{C}$.

Экспериментальные данные			Экспериментальные данные		
$2\theta^\circ$	$I/I_0, \%$	$d, \text{\AA}$	$2\theta^\circ$	$I/I_0, \%$	$d, \text{\AA}$
11.5	35	8.935	52.7	16	2.017
12.5	22	8.222	58.8	19	1.823
13.5	20	7.616	61.8	12	1.743
15.2	22	6.768	62.9	12	1.716
16.9	47	6.092	66.9	12	1.624
21	67	4.912	70.9	11	1.543
28.4	100	3.649	77	10	1.438
32.4	30	3.208	78.4	11	1.416
38.8	16	2.694			

Из полученных данных следует, что в интервале температур $125-185^\circ\text{C}$ происходило отщепление сольватированных молекул *n*-BuOH и частичная деструкция несольватированного комплекса. На кривой ДТГ отмечены слабые эффекты (115°C , 125°C и т.д.), которые свидетельствуют о многоступенчатости процесса разложения и параллельном протекании нескольких процессов. Выше 185°C комплекс являлся термически нестабильным и разлагался с образованием интермедиатов вплоть до получения суммы оксидов рения, содержащих металл в различных формальных степенях окисления. Это подтверждает термограмма нагревания комплекса (I), предварительно

промытого в гексане и досуха высушенного под вакуумом при комнатной температуре (рис. 3). На ней отсутствует эндоэффект при $t = 125^\circ\text{C}$, зафиксированный на термограмме нагревания сольватированного комплекса, что свидетельствует о том, что после промывания в гексане, комплекс перестает быть сольватированным. На кривой ДТГ отмечены термические эффекты при 307.5 , 365 , и 405°C . На кривой потери массы отмечен эффект потери массы 16% в интервале температур от 40 до 155°C . Дальнейшая потеря массы, вероятно, связана с переходом в паровую фазу продуктов диспропорционирования ReO_3 , образовавшегося при разложении комплекса.

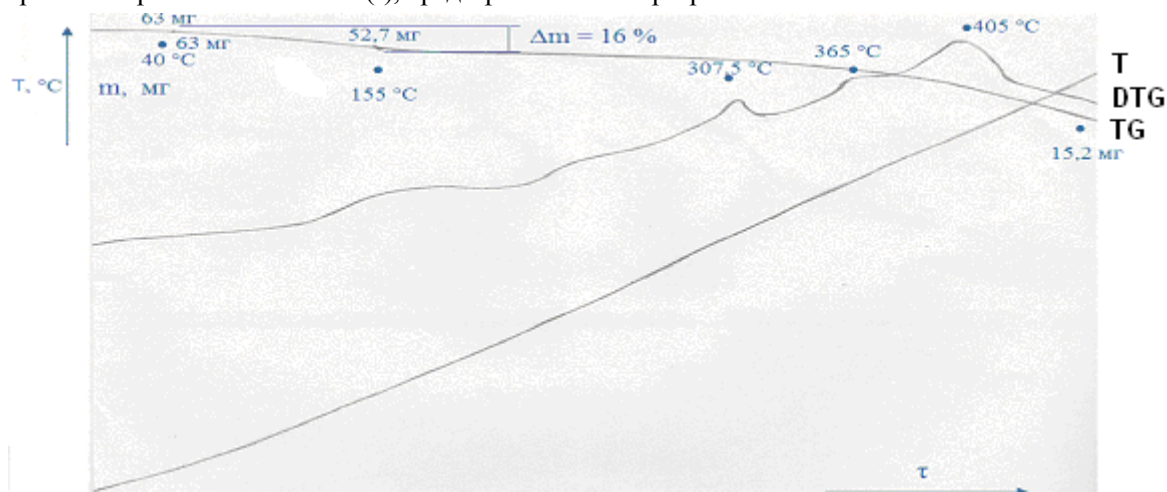
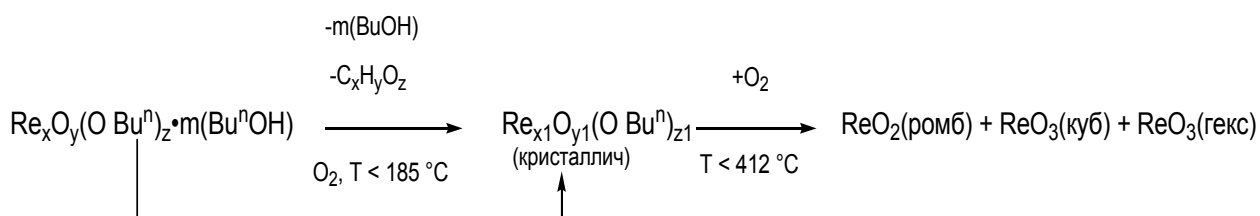


Рис. 3. Термограмма нагревания образца, полученного после промыва в гексане комплекса (I), $t_{\max} = 415^\circ\text{C}$.

Можно предположить, что процесс термического разложения комплекса (I) в этих условиях описывается схемой:



Параллельно с процессом отщепления сольватированных молекул *n*-BuOH происходило термическое разложение несольватированной части.

При сопоставлении термических свойств нового алкоксокомплекса рения с *n*-бутанолом и других алкоксокомплексов рения видно, что в ряду:

$$t_{\text{разл}}(\text{Re}_4\text{O}_6(\text{OMe})_{12}) = 90\text{--}134^\circ\text{C},$$

$$t_{\text{разл}}(\text{Re}_4\text{O}_4(\text{OEt})_{12}) = 250\text{--}450^\circ\text{C},$$

$$t_{\text{разл}}(\text{Re}_4\text{O}_6(\text{OPr}^i)_{10}) = 177\text{--}400^\circ\text{C},$$

$$t_{\text{разл}}(\text{комплекс (III)}) = 155\text{--}405^\circ\text{C}$$

не наблюдается закономерности между температурой разложения комплексов и длиной углеводородного радикала в алкоксогруппе.

Выводы.

Впервые электрохимическим методом (анодное растворение рения в безводных *n*-бутаноле и *i*-бутаноле) получены комплексы (I) и (II). Методами ХА, ИК-спектроскопии,

РФА и DTG установлены состав прекурсоров и продуктов их термического разложения в среде воздуха. Выполнен сопоставительный анализ ИК-спектров тетраядерных комплексов рения с EtOH, *i*-PrOH, *n*-BuOH. Термическое разложение (I) на воздухе при $\sim 185^\circ\text{C}$ сопровождалось протеканием параллельных процессов: удалением сольватированных молекул *n*-BuOH и деструкцией собственно оксобутоксипроизводного рения. Разложение (I) в окислительной атмосфере при 412°C приводило к получению в конденсированной фазе оксидов Re(VI) и Re(IV). Установлено, что помимо кубического оксида рения (VI), возможна стабилизация в условиях эксперимента ($P \approx 0.1$ МПа, $t \approx 412^\circ\text{C}$) гексагональной модификации оксида рения (VI) – фазы высокого давления.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ (проект 06-03-32444).

ЛИТЕРАТУРА:

1. Tuffias, R. H. Rhenium and Rhenium alloys / R. H. Tuffias, R. B. Kaplan, M. A. Appel // Proceeding of the Int. Symposium, Orlando, Florida, USA, 10 – 14 Feb. 1997. – Ed. B.D. Bryshkin, Publ. TMS, 1997. – P. 275.
2. Ряшенцева, М. А. Рений и его соединения в гетерогенном катализе / М. А. Ряшенцева, Х. М. Миначев. – М. : Наука, 1983. – 248 с.
3. Получение структур и свойств наноматериалов на основе редких элементов III–VII групп / Д. В. Дробот, П. А. Щеглов, Е. Е. Никишина, Е. Н. Лебедева // Неорган. материалы. – 2007. – Т. 43, № 5. – С. 1–9.
4. Практическое руководство по неорганическому анализу / Гиллебранд В. Ф. [и др.] – М. : Химия, 1966. – 1112 с.
5. Electrochemical synthesis, structural characterization, and decomposition of rhenium oxoethoxide, $\text{Re}_4\text{O}_4(\text{OEt})_{12}$. Ligand influence on the structure and bonding in the high-valent tetranuclear planar rhenium alkoxide clusters / O. A. Nikonova, K. Jansson, V. G. Kessler, M. Sundberg, A. I. Baranov, A. V. Shevelkov, D. V. Drobot, G. A. Seisenbaeva // Inorganic Chemistry. – 2008. – № 47. – P. 1295–1300.
6. The electrochemical syntheses and X-ray single crystal study of $\text{Re}_4\text{O}_6(\text{OPr}^i)_{10}$ – a new Rhenium (V,VI) cluster with an unprecedented arrangement of metal-metal bonds / P. A. Sheglov; G. A. Seisenbaeva, D. V. Drobot, V. G. Kessler. // Inorg. Chem. Commun. – 2001. – № 4. – P. 227–229.
7. Щеглов, П. А. Р-Т-х диаграмма состояния системы рений-кислород / П. А. Щеглов, Д. В. Дробот // Изв. вузов. Цветная металлургия. – 2000. – № 3. – С. 23–27.

ABSTRACTS

P.E. Nazarov, G.I. Miagkova, N.V. Groza. Polyunsaturated fatty acids as universal endogenous bioregulators.

Studying of a physiological role of natural polyunsaturated fatty acids (PUFAs) at a new step of development of scientific and technical progress is actual. The present review is devoted questions of biosynthesis PUFAs, their regulatory functions, distribution in tissues lipids of an animal organism. In the review new effective methods of isolation and identification of unsaturated fatty acids and their metabolites from biological objects, such as extraction under pressure, a capillary nuclear magnetic resonance, a combination of a liquid chromatography and mass spectrometry also are considered.

3

M.A. Azighirova, T.L. Dereza, O.G. Kuturova, T.A. Zipileva. Study of adsorption of factor vVIII-VFW complex on ion-exchange supports.

We investigated the binding capacity for FVIII/vWF complex of five different anion-exchange supports, DEAE-Toyopearl 650M, Toyopearl Super Q-650M, Fractogel EMD TMAE (M), DEAE Sepharose FF, Fractogel EMD TMAE Hicap (M). The chromatographic supports with tentacle structure demonstrated the best results. The adsorption was performed by a batch-method when mixing at the room t^0 and a residual FVIII and vWF-content was measured in the supernatant. The maximum binding capacity was estimated 188 IU FVIII /g and 2309 IU vWF /g for Fractogel EMD TMAE (M) and 134 IU FVIII /g and 1935 IU vWF /g for Fractogel EMD TMAE Hicap (M). The results obtained may be used for development of the method of purifying a FVIII/vWF complex using ion-exchange chromatography.

20

V.P. Goudov, V.G. Lunin, V.I. Shvets. Preparation modified resins for solid-phase synthesis of RT-PCR fluorescent probes.

Synthesis of library functional anchor groups with xanthene fluorescent dye on solid-phase support. Prepared CPG can be used for synthesis fluorescent probes for RT-PCR

25

A.U. Zhulkov, I.S. Vitol, G.P. Karpilenko. Research of process of rye wort fermentation produced with using of grain and microbial phytase.

This paper is devoted to influence of various factors (option of wort production, strain of yeast, duration of fermentation) for the process of fermentation rye wort. The effect of endogenous and microbial phytase on the accumulation of ethanol and volatile impurities is investigated.

31

M.N. Korchaznikova, I.V. Nazimov, Yu.M. Glubokov, V.V. Bezuglov. Chromatographic and mass-spectrometric analysis of glycosylated recombinant human insulin.

The recombinant modified peptides and proteins method of structure and properties determination has been considered by the example of the glycosylated gene-spliced human insulin with disaccharide.

37

E.V. Ozhimkova. Kinetics of flax polysaccharides enzymatic hydrolysis by Trichoderma viride xylanase.

The present work is devoted to kinetics of flax polysaccharides enzymatic hydrolysis by Trichoderma viride xylanase study.

40

G.A. Grigoriev, E.V. Eskova, A.A. Andreyantseva, V.B. Ilinicheva. Thermodynamic conditions of emulsion formation during autodispersion.

The thermodynamic conditions of emulsion formation are considered on the basis of perfect solution model. It is shown that the factor chosen arbitrarily in the article of Shchukin-Rebinder on the determination of critical surface tension, can be calculated on the basis of experimentally definable quantities. It is established that the thermodynamic conditions of the formation of emulsion from a two-phase initial state depend on the initial interphase tension and the structure of initial system. It is noted that the contribution of mixture entropy to the general thermodynamical properties of the system becomes apparent at a high degree of the dispersiveness close to molecular one. To achieve the conditions of dispersion the introduction of the mechanical energy or the energy of the combined process proceeding at the interphase border in parallel with the dispersion process is necessary.

42

E.P. Dyachenko, I.Y. Aleksanyan, L.M. Titova. Research sorption and thermodynamic characteristics of surface-active substance of sulfonol.

The statics of process of dehydration and property of synthetic surface-active substance of sulfonol as object of drying is investigated. Are experimentally received and isotherms of sorption of sulfonol are mathematical described. As a result of the analysis of curves of sorption conclusions are drawn on change of the form of communication of a moisture with a material, recommendations for choice final humidity of a dried up product are made. The analysis of thermodynamics internal mass exchange is carried out at interaction of sulfonol with water.

48

- Isa Yusuf (Y.I. Makarfi), V.F.Tretyakov, N.A. Frantsuzova, L.M. Koval, V.I. Erofeev, A.A. Trushin. Conversion of ethanol-water mixture over industrial HZSM-5 catalyst. This work is devoted to investigating the effects of ethanol space velocity and the composition of ethanol-water mixture on their conversion to hydrocarbons over the industrial 3%Zn/27%Al₂O₃/Fe-ZKE-G50 (Si/Fe = 550) catalyst. It was shown that at 350°C, the relationship between ethanol space velocity and liquid hydrocarbons yield passes through a maximum at around 2h⁻¹. Increasing ethanol space velocity to 5-10h⁻¹ leads to increase in ethylene formation and a loss in selectivity for other hydrocarbons. Increasing the amount of water, drastically reduces the yield of liquid hydrocarbons. A high selectivity for C₃-C₄ hydrocarbons can be obtained using a mixture with ethanol to water ratio of 2:1. Further increase in water content leads to a decrease in the ethylene oligomerisation rate, consequently resulting in an increase in ethylene formation. Water addition to ethanol plays an important role in the overall process selectivity without altering the catalyst and technological equipment. 52
- N.I. Philippova, G.G. Matafonova, V.B. Batoev. Decolorization of azo dye in aqueous solutions by ultraviolet irradiation of XeBr excilamp. The efficiency of decolorization of azo dye Direct Blue KM in aqueous solutions by ultraviolet irradiation of XeBr excilamp (282 nm) in the range of initial concentrations of hydrogen peroxide and pH values was studied. The optimum operation conditions were determined. 56
- B.B Dolmatov, A.V. Timoshenko, A.G. Volkov, E.A. Anokhina. Different flowsheets isoenergetic manifolds being generated in methanol – propylacetate – toluene extractive distillation with aniline. This work is devoted for investigation of isocriterial manifolds and isocriterial fields arrangement into initial feed composition simplex. That fields and manifolds dividing of them are formed at methanol - n-propylacetate – toluene with aniline extractive distillation. Initial mixture contains one binary azeotrop with minimum boiling point (in methanol – toluene pair) and one tangential azeotrop in methanol - n-propylacetate pair near the pure n-propylacetate. In the capacity of the optimization criteria was chosen heating capacities on the distillation columns reboilers. 60
- A.K. Frolkova, G.I. Tatsievskaya, L.A. Khakhin. Rule of phases and variance of phase processes in systems with fixed components. The rule of phases for systems with fixed components and variance of phase processes in such systems, including variance of one-stage phase processes and process of extractive rectification taking into account intensive, extensive and constructive variables is considered. 69
- A.V. Artemenko, Y.A. Naumova, L.R. Lusova, V.A. Glagolev. Rubberized fabrics based on hydrogenated nitril-butadiene rubber. Aspects of creation rubberized fabrics which keep working capacity in a wide interval of temperatures and are characterized by high durability to various aggressive environments are considered. 76
- A.I. Gulajev, Yu.N. Filatov, T.H. Tenchurin. Investigation of polydiphenylenephthalide nanofibers electrospinning. Polymer-solvent system for producing electrospun polydiphenylenephthalide nanofibrous materials is developed. Uniform fibers with diameters up to 0.3 mkm are received. Thermostable filter materials can be produced using developed system. 80
- O.A. Dulina, E.I. Sviridov, A.M. Bukanov. Some especially moisten rubbers of water. Moistened rubbers of water defined by edge corner moisten right away after surface clearing by solvent, is depended from polymer nature. The least polymer polarity, the least is less moisten. By determine of moisten it is necessary to consider that surface is changed quickly after clearing by volatile solvents as result of emanate of rubber low-molecular components. 85
- P.V. Surikov, A.I. Trofimov, E.I. Kohan, L.K. Sheulova, I.D. Simonov-Emelianov. Influence of MM and MMD on rheological properties of epoxy resins. The molecular characteristics of diene epoxy oligomers produced by industries: DER-330, ED-20, ED-16, ED-8 is studied. The fractional composition was identified. The viscosity characteristics epoxy resins at different temperature are studied the entire range of molecular weight and molecular-mass distribution. 87
- A.S. Glukhov, S.A. Grigoriev. Development and research of nano-structured catalysts for electrochemical systems with solid polymer electrolyte. Technique of synthesis of high-effective nanostructured electrocatalysts on carbon carrier for electrochemical systems with proton-exchange membrane (PEM) is described, their structural and electrochemical properties are investigated. Current-voltage curves of membrane-electrode assemblies (MEA) on the basis of synthesized electrocatalysts within PEM fuel cell, water electrolyser and reversible cell are obtained. 91
- O.V.Petrakova, D. V. Drobot, P. A.Scheglov. Synthesis and properties rhenium complex with n-butanol and i-butanol. First rhenium oxobutoxoderivatives with n-BuOH and i-BuOH have been obtained by electrochemical method. The decomposition rhenium complex with n-BuOH at 412°C in oxidizing atmosphere results in obtaining oxides of Re(VI) and Re(IV) in the condensed phase. 97

Вестник МИТХТ

Журнал выходит один раз в два месяца и публикует обзоры и статьи по актуальным проблемам химической технологии и смежных наук. Журнал основан в 2006 году. Учредителем журнала является Московская государственная академия тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова (МИТХТ).

Журнал входит в Перечень ведущих рецензируемых научных журналов, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертации на соискание ученой степени доктора (кандидата) наук.

● К публикации принимаются материалы, содержащие результаты оригинальных исследований, в виде полных статей, кратких сообщений, а также авторские обзоры и прогнозно-аналитические статьи по актуальным вопросам химической науки, в том числе по:

1. Теоретическим основам химической технологии
2. Химии и технологии органических веществ
3. Химии и технологии лекарственных препаратов и биологически активных соединений
4. Синтезу и переработке полимеров и композитов на их основе
5. Химии и технологии неорганических материалов
6. Химии и технологии редких и рассеянных элементов
7. Математическим методам и информационным технологиям в химии и химической технологии
8. Эколого-экономическим проблемам химических технологий.

- С правилами для авторов можно ознакомиться по адресу: www.mitht.ru
 - Электронная версия журнала выходит с февраля 2006 г.
 - Хорошо подготовленные статьи выходят в свет не более чем через 4 месяца после поступления в редакцию.
 - Плата за публикации, в том числе с аспирантов не взимается.
-

Журнал в розничную продажу не поступает. Он распространяется на территории Российской Федерации и стран СНГ по каталогу агентства «Роспечать», индекс **36924**. Подписка на журнал принимается в любом почтовом отделении.