

Федеральное агентство
по образованию**Вестник
МИТХТ**

2/2009

апрель

Научно-технический
журналИздается с февраля 2006 г.
Выходит один раз
в два месяцаУчредитель
МИТХТ им. М.В. Ломоносова**Главный редактор:**
проф. Тимофеев В.С.
Зам. главного редактора:
проф. Фролова А.К.
проф. Фомичев В.В.**Редакционная коллегия:**
доц. Биглов Р.Р.
проф. Дробот Д.В.
проф. Корнюшко В.Ф.
акад. РАН Кузнецов Н.Т.
акад. РАН Мирошников А.И.
проф. Мирошников Ю.П.
проф. Озерин А.Н.
проф. Серафимов Л.А.
проф. Сухорукова С.М.
проф. Тверской В.А.
акад. РАН Цивадзе А.Ю.
акад. РАМН Швеца В.И.
доц. Юловская В.Д.

© МИТХТ им. М.В. Ломоносова

СОДЕРЖАНИЕ**СИНТЕЗ И ПЕРЕРАБОТКА ПОЛИМЕРОВ И КОМПОЗИТОВ НА ИХ ОСНОВЕ***А.Е. Корнев, Н.Я. Овсянников.* Эластомерные электропроводные и магнитные материалы и изделия многоцелевого назначения 3*Ю.О. Андриасян, А.Е. Корнев, А.П. Бобров, Т.Н. Дворяшина, И.А. Михайлов, А.А. Попов.* Новые хлорсодержащие каучуки 9*Д.А. Козулин, С.В. Фомин, Г.А. Хлебов.* Исследование массопереноса изоцианатов 15*Ю.В. Корнев, А.М. Буканов, О.Б. Юмашев, В.А. Жогин, Ю.А. Гамлицкий.* Исследование свойств эластомерных материалов, наполненных модифицированным техническим углеродом в сочетании со связующим агентом 19*С.В. Строилов, Л.Р. Люсова, В.А. Глаголев.* Адгезионные композиции с постоянной липкостью на основе бутадиен-нитрильного каучука 24*Л.Н. Юрцев, А.В. Куракин.* Изучение процесса разгерметизации концевой арматуры рукавов высокого давления 28**ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ***Г.А. Носов, А.А. Бессонов, В.В. Карасёв.* Разделение бинарных смесей путем сочетания процессов фракционной кристаллизации и фракционного плавления 32*Г.А. Носов, А.А. Бессонов, В.В. Карасёв.* Расчет процессов фракционной кристаллизации с использованием энтальпийных диаграмм 39*Л.А. Серафимов, В.М. Раева, Л.И. Черных.* Тангенциальная азеотропия в бинарных составляющих трехкомпонентных азеотропных смесей 45**МАТЕМАТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ И ИНФОРМАЦИОННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ В ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ***Е.В. Гуцин, Е.Г. Хомутова, В.В. Борисова.* Анализ и разработка рекомендаций по совершенствованию действующей интегрированной системы менеджмента химического предприятия 53*Э.М. Карташов, Л.М. Ожерелкова, И.В. Антонова.* Краевые задачи нестационарного переноса для обобщенного уравнения энергии 57*А.А. Мармалюк, Д.Е. Арбенин, Е.В. Бурляева.* Алгоритмические программы подбора оптимальных условий роста при выращивании эпитаксиальных слоев на основе GaAs методом МОС-гидридной эпитаксии 61*Л.Ю. Мартынов, Е.С. Савин.* Динамика неньютоновского осциллятора 67**ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ЛЕКАРСТВЕННЫХ СОЕДИНЕНИЙ И БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ***М.М. Давуди, А.Д. Шуталев.* α -Тиоуреидоалкилирование натриевого енолята 2-формил- γ -бутиролактона 73*М.Н. Корчажникова, И.В. Назимов, Ю.М. Глубоков, В.В. Безуглов.* Исследование полисиализованного генноинженерного инсулина человека 77*Г.И. Лапиенков, М.С. Ленский, А.А. Сумбаева.* Управление ферментатором аэробных микроорганизмов 80*Г.И. Лапиенков, М.С. Ленский, А.А. Сумбаева.* Исследование процесса ферментации в аппаратах с рециркуляцией биомассы 85*Е.В. Милорадова, С.Е. Траубенберг, Е.А. Бадичко, П.А. Иванушкин.* Исследование биохимических характеристик продуктов ферментативного гидролиза соевой муки 89*Л.Ж. Никошвили, В.Ю. Долуда, Э.М. Сульман.* Полимер-стабилизированные наночастицы рутения как катализаторы селективного окисления D-глюкозы 95*Е.Ю. Осипова, А.А. Сименел, А.Н. Родионов, В.В. Качала, К.Я. Жеребкер.* Получение 1-(β -нафтил)-3-ферроценилпиразол-4-карбальдегида и синтеза на его основе 100

Abstracts 107

Review MITHT

2/2009

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
01.04.2009 г. Формат 60x90/8.
Бумага офсетная.
Гарнитура Times.
Печать офсетная.
Уч. изд. листов 4,4.
Заказ № 152.
Тираж 500 экз.

Отпечатано с оригинал-макета в
«ГЕЛИОПРИНТ»

119602, Москва, ак. Анохина, 38, к. 1

CONTENTS

SYNTHESIS AND PROCESSING OF POLYMERIC COMPOSITES

- A.E. Kornev, N.Ya. Ovsyannikov.* Electrowire and magnetic elastomer materials and multipurpose goods 3
- Yu.O. Andriasyan, A.E. Kornev, A.P. Bobrov, T.N. Dvoryashina, I.A. Mikhailov, A.A. Popov.* The new polyolefine rubbers obtained by solid-phase halid modification in rubber compounds for tires 9
- D.A. Kozulin, S.V. Fomin, G.A. Khlebov.* Research of isocyanate mass transfer 15
- Yu.V. Kornev, A.M. Bukanov, O.B. Yumashev, V.A. Zhogin, Yu.A. Gamlitsky.* The investigation of properties of elastomer materials filled with modified carbon black and coupling agent 19
- S.V. Stroilov, L.R. Lusova, V.A. Glagolev.* Adhesion compositions with constant tackiness based on butadiene-acrylonitrile rubber 24
- L.N. Yurtsev, A.V. Kurakin.* The investigation of re-enforcement depressurization process in high-pressure hoses 28

THEORETICAL BASES OF CHEMICAL TECHNOLOGY

- G.A. Nosov, A.A. Bessonov, V.V. Karasev.* Division of binary mixes by the combination of processes of fractional crystallization and fractional fusion 32
- G.A. Nosov, A.A. Bessonov, V.V. Karasev.* Calculation of processes of fractional crystallization with the use of enthalpy diagrams 39
- L.A. Serafimov, V.M. Raeva, L.I. Chernykh.* Tangential azeotropy in binary constituents of ternary azeotropic mixtures 45

INFORMATION TECHNOLOGIES AND APPLIED MATHEMATICS

- E.V. Guschin, E.G. Khomutova, V.V. Borisova.* Analysis and recommendations development for improvement of active chemical enterprise integrated management system 53
- E.M. Kartashov, L.M. Ozherelkova, I.V. Antonova.* Boundary-value problems of nonstationary transfer for generalized energy equation 57
- A.A. Marmalyuk, D.E. Arbenin, E.V. Burlyaeva.* The algorithmic programs for optimal growth conditions selection in growing of GaAs-based epitaxial layers by MOCVD 61
- L.Y. Martynov, E.S. Savin.* Dynamics of non-newtonian oscillator 67

CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF PHARMACEUTICAL COMPOUNDS AND BIOLOGICALLY ACTIVE SUBSTANCES

- M.M. Davudi, A.D. Shutalev.* α -Thioureidoalkylation of sodium enolate of 2-formyl- γ -butyrolactone 73
- M.N. Korchagnikova, I.V. Nazimov, Yu.M. Glubokov, V.V. Bezuglov.* Study of polysialated recombinant human insulin 77
- G.I. Lapshenkov, M.S. Lenskiy, A.A. Sumbaeva.* Aerobic microorganisms' bioreactor control 80
- G.I. Lapshenkov, M.S. Lenskiy, A.A. Sumbaeva.* Study of aerobic microorganisms' fermentation process in the apparatus with biomass recirculation 85
- E.V. Miloradova, S.E. Traubenberg, E.A. Badichko, P.A. Ivanushkin.* Study of biochemical characteristics of products obtained by enzymatic hydrolysis of soya flour 89
- L.Zh. Nikoshvili, V.Yu. Doluda, E.M. Sulman.* Polymer-stabilized ruthenium nanoparticles as the catalysts of selective *D*-glucose oxidation 95
- E.Yu. Osipova, A.A. Simenel, A.N. Rodionov, V.V. Kachala, K.Ya. Zhrebker.* The preparation of 1-(β -naphthyl)-3-ferrocenyl-pyrazole-4-carbaldehyde and syntheses on the base of it 100
- Abstracts 107

УДК 678.4:537.311

ЭЛАСТОМЕРНЫЕ ЭЛЕКТРОПРОВОДНЫЕ И МАГНИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ИЗДЕЛИЯ МНОГОЦЕЛЕВОГО НАЗНАЧЕНИЯ

*А.Е. Корнев, профессор, Н.Я. Овсянников, доцент
кафедра Химии и технологии переработки эластомеров им. Ф.Ф. Кошелева
МИТХТ им. М.В. Ломоносова
e-mail: htpe@mitht.ru*

Проведен обзор научно-исследовательский работ кафедры ХитПЭ им. Ф.Ф. Кошелева по использованию различных марок технического углерода для создания электропроводных резин различного назначения.

Ключевые слова: технический углерод, удельное объемное электросопротивление, электропроводность, каучук.

В 50-ые годы прошлого столетия в СССР быстрыми темпами начали развиваться новые отрасли науки и промышленности – электроника, вычислительная техника, техника связи, авиация, космонавтика, судостроение и др.

В этой связи появилась проблема обеспечения этих отраслей принципиально новыми материалами и изделиями, обладающими способностью снятия (отвода) зарядов статического электричества, магнитными, радиошумо-, звукопоглощающими, маскирующими и поглощающими электромагнитное излучение свойствами, способностью к неоднократному замыканию и размыканию электрических контактов в системах управления в сочетании с упругостью этих материалов, эластичностью, достаточно большими многократными деформациями растяжения, сжатия и сдвига.

Вполне естественно, что для решения поставленных задач в первую очередь обратились к использованию для этих целей эластомеров (каучуков) и эластомерных материалов (резин) на их основе.

Первые исследования по созданию электропроводных резин были проведены на кафедре «Технологии резины» МИТХТ им. М.В. Ломоносова под руководством профессора Ф.Ф. Кошелева в 50-ых годах прошлого века, а первая кандидатская диссертация под его руководством по этой тематике защищена научным сотрудником кафедры Е.М. Спиридоновой в 1961 году.

С этого времени на кафедре ХитПЭ было положено начало новому направлению научных исследований, которое в последующем переросло в научную школу. Работы в области создания электропроводных резин на кафедре приобрели систематический характер и были расширены исследованиями в области разработки магнитных резин и изучению их свойств, последние проводились в закрытом порядке.

За период от начала работ до настоящего времени была проведена большая серия исследований для обеспечения поставленных задач различного целевого назначения, последовательно изучены многие каучуки, углеродные и ферромагнитные наполнители, а также смеси каучуков и комбинации наполнителей. Большинство работ были направлены на достижение необходимого уровня электрических и магнитных свойств эластомерных материалов и на повышение стабильности этих свойств при эксплуатации изделий. Ниже излагаются основные этапы и результаты проведенных исследований.

Хотя в 1882 году впервые была запатентована антистатическая резина на основе натурального каучука, наполненного графитом, в последующие годы графит не получил большого распространения в качестве самостоятельного электропроводного наполнителя резин. Это связано с тем, что для получения электропроводных резин с графитом требуется введение его в больших количествах, что сопровождается существенным ухудшением пласто-эластических и физико-механических характеристик эластомерных материалов. Заметный прогресс в получении антистатических и электропроводных резин связан с использованием в качестве электропроводных наполнителей технического углерода, в основном ацетиленового. Обоснованием применения ацетиленового технического углерода для создания электропроводных резин послужили особенности его свойств, а именно высокие значения дисперсности, пористости и структурности. Именно комплекс этих свойств обеспечивает возможность, при определенной концентрации ацетиленового технического углерода, образовать в резине развитую углерод-эластомерную структуру, по которой происходит перенос электрических зарядов.

До 1980 года производство в СССР антистатических и электропроводных резин было связано с использованием ацетиленового технического углерода, основная часть которого закупалась в Германии (марка P1250); производство аналогичного отечественного продукта было организовано на Ново-Липецком металлургическом комбинате под маркой АТГ-70.

Схемы процессов производства технических углеродов P1250 и АТГ-70 принципиально различаются. Технический углерод

марки P1250 производят термическим разложением ацетилена при атмосферном давлении и температуре 2400-2500 °С по непрерывной схеме [1], для получения технического углерода марки АТГ-70 на Ново-Липецком комбинате действует периодическая схема термического разложения ацетилена под высоким давлением (взрывной способ). Есть отличия и в качестве исходного сырья, используемого в этих производствах. Свойства получаемых марок ацетиленового технического углерода приведены в табл. 1.

Таблица 1. Свойства ацетиленового технического углерода марок P1250 и АТГ-70.

Физико-химических показатели, размерность	Марка технического углерода	
	P1250	АТГ-70
Удельная геометрическая поверхность, м ² /г	106	79
pH	9.2	7.0
Адсорбция дибутилфталата, мл/100 г	114	126
Содержание общего кислорода, %	0.41	0.71

Увеличение процента брака изделий при переходе с P1250 на АТГ-70 и невозможность изготовления медицинских изделий по латексной технологии с применением АТГ-70 выдвинули в разряд актуальных проблему освоения в отрасли новых марок электропроводного технического углерода. К тому же по своему качеству и уровню электропроводности ацетиленовый технический углерод не обеспечивал все возрастающие требования резиновой и других отраслей промышленности, а технология его производства исключает возможность целенаправленного изменения свойств и, следовательно, расширение ассортимента.

Необходимость расширения объемов производства электропроводных полимерных композиций потребовала разработки и создания высокопроизводительного печного способа получения электропроводного технического углерода. Преимуществом печного способа является возможность модификации свойств продукта в процессе изготовления под требования самых различных потребителей.

Первые попытки применения печного технического углерода марок ПМ-100 и ПМ-90Э, вместо ацетиленового, были сделаны в 60-70-ых годах прошлого века; результаты этих работ приведены в табл. 2.

Таблица 2. Сравнительные свойства резиновых смесей и резин на основе НК, наполненных ацетиленовым и печным техническим углеродом.

Вид технического углерода	Содержание технического углерода, масс.ч.	Свойства резиновых смесей и резин				
		Пластичность, усл.ед.	Условная прочность при растяжении, МПа	Относительное удлинение, %	Твердость	ρ_v , Ом м
ПМ 100	20	0.46	23.8	630	42	-
	30	0.43	24.6	600	52	$1.9 \cdot 10^2$
	40	0.38	25.8	540	54	12
	50	0.32	20.8	470	64	4.8
	60	0.27	20.2	410	66	1.1
	70	0.16	19.8	370	69	0.7
	80	0.07	18.9	310	74	0.6
P1250	20	0.36	24.1	700	48	$1.1 \cdot 10^2$
	30	0.28	24.3	680	54	4.2
	40	0.27	26.0	660	60	1.6
	50	0.23	25.2	630	64	0.6
	60	0.16	22.1	570	68	0.6
	70	0.11	19.2	550	74	0.4
	80	0.05	16.5	510	74	0.25

Как видно из результатов, приведенных в табл. 2 и показанных в статьях [2-4], печные

марки технического углерода ПМ-100 и ПМ-90Э, хотя и придают резинам достаточно

высокий уровень электрических характеристик, но уступают по этому показателю равнонаполненным резинам с ацетиленовым техническим углеродом.

В дальнейшем работы по изучению и получению электропроводных резин сводились не только к определению влияния содержания технического углерода на электрические свойства резин. Изучалось также влияние типа эластомера и типа вулканизирующей группы на электрические свойства резин [1]. Было установлено, что резины на основе регулярных каучуков (СКИ-3, СКД) имеют более высокие значения электропроводности, чем резины на основе разветвленных СКС, БНК. Определены оптимальные по типу и содержанию вулканизирующие группы для электропроводных резин.

В результате проведенных исследований во ВНИИТУ (г. Омск) была разработана промышленная технология получения печного электропроводящего технического углерода ПМЭ-80В и ПМЭ-100В, производство которого начато в 1982 году.

Процесс получения печного электропроводящего технического углерода отличается большим временем контакта в зоне реакции, более низким выходом целевого продукта по сравнению с обычным печным

процессом получения технического углерода с аналогичным уровнем удельной поверхности. Технический углерод марок ПМЭ-80В и ПМЭ-100В отличается высокой величиной адсорбционной поверхности, высоким коэффициентом шероховатости и высокой структурностью. Отличительной особенностью технологического процесса является наличие зоны термоокислительной обработки образовавшихся агрегатов, время контакта в которой может достигать нескольких секунд.

Рост коэффициента шероховатости, представляющего собой отношение величины удельной адсорбционной поверхности к удельной геометрической поверхности, является следствием атаки свежесформированной поверхности частиц технического углерода молекулами CO_2 , H_2O и O_2 и вызвано энергетической ее неоднородностью, что приводит к реагированию и удалению атомов углерода из кристаллической решетки частиц в местах поверхности, обладающих наибольшей химической активностью и именуемых активными центрами. В результате этого на месте активного центра образуется пора.

В табл. 3 приведены сравнительные физико-химические свойства технического углерода марок ПМЭ-80В, ПМЭ-100В, ПМ-100, P1250.

Таблица 3. Физико-химические свойства технического углерода различных марок [5, 6].

Физико-химические показатели	Марки технического углерода *			
	ПМЭ-100В	ПМЭ-80В	ПМ-100	P1250
Среднеквадратичный диаметр частиц, нм	22.5	27.8	24.6	-
Удельная геометрическая поверхность, м ² /г	117.6	94	120	75-85
Удельная поверхность по адсорбции азота, м ² /г	243	169	113	-
Йодное число, м ² /г	240	158	113	-
Абсорбция ДБФ, см ³ /100 г	160	153	103	130-150
Массовая доля общей серы, %	0.34	0.35	0.68	-
pH водной суспензии	7.8	7.5	7.8	7-8
Массовая доля потерь при 105 °С, %	0.20	0.23	0.30	-
Зольность, %	0.18	0.16	0.20	-
Насыпная плотность гранулированного технического углерода, г/1000 см ³	210	215	338	-
Плотность, г/см ³	1.92	1.83	1.76	-
Удельное объемное электрическое сопротивление порошка технического углерода, Ом·м	0.003	0.0043	0.0094	-

*по номенклатуре действующей в настоящее время эти марки технического углерода имеют следующие названия П267Э, П367Э, П234, А437.

Как видно из данных табл. 3, электропроводный технический углерод ПМЭ-100В по степени дисперсности несколько больше, а ПМЭ-80В – меньше, технического углерода ПМ-100. Характерными особенностями, отличающими ПМЭ-100В и ПМЭ-80В от ПМ-100, являются также значительно более высокие значения йодного числа, удельной адсорбционной поверхности и абсорбции ДБФ.

Технический углерод марок ПМЭ-100В и ПМЭ-80В по показателям удельной геометрической поверхности и абсорбции ДБФ превосходит ацетиленовый технический углерод P1250.

Испытания стандартных резиновых смесей и резин на основе каучуков НК и СКМС-30АРК, содержащих 40 масс.ч. обсуждаемых наполнителей, показали, что резино-

вые смеси с ПМЭ-100В и ПМЭ-80В имеют более высокую вязкость, меньшую скорость истечения, более низкую усадку и разбухание экструдата по сравнению со смесями, содержащими ПМ-100. Вулканизаты характеризуются также меньшей прочностью при растяжении и усталостной выносливостью при многократных деформациях растяжения, более высокими значениями напряжений при удлинении 300% и твердости, большим теплообразованием при сжатии и гистерезисными потерями при растяжении, чем резина, содержащая такое же количество технического углерода ПМ-100. Указанные отличия связаны с более высокими значениями удельной адсорбционной поверхности электропроводных марок технического углерода, что вызывает повышенное взаимодействие их с макромолекулами эластомера. Наименьшим удельным объемным электросопротивлением (наибольшей проводимостью электрического тока) обладают резины с технический угле-

родом марки ПМЭ-100В, почти на порядок уступают им равнонаполненные резины с ПМЭ-80В, более чем на три порядка резины с ПМ-100 и на 1.5 порядка резины с P1250.

В настоящее время из-за высокой цены конечного продукта, дефицитности сырья и организационных трудностей выпуск ацетиленового технического углерода, и электропроводных марок технического углерода П367Э и П267Э ограничен, они стали практически недоступными для резиновой промышленности.

С 1994 года ЗАО «Химпласт» г. Омск производит путем термоокислительного разложения высокоароматизированного сырья технический углерод марки УМ-66 (ТУ 38 10001-94), а с 2001 года – технический углерод УМ-76 (ТУ 38 10002-02) и УМ-85. По своим физико-химическим характеристикам (табл. 4) эти марки технического углерода отвечают требованиям к наполнителям, придающим эластомерным материалам необходимые электропроводные свойства.

Таблица 4. Физико-химические свойства электропроводных марок технического углерода.

Наименование показателей	Единицы измерения	Марки электропроводного технического углерода		
		УМ-66	УМ-76	УМ-85
Удельная внешняя поверхность	м ² /г	155	170	200
Йодное число	мг/г	230	320	425
Абсорбция ДБФ	см ³ /100 г	95	105	115
pH водной суспензии	-	6.5	5.5	5.0
Насыпная плотность гранулированного технического углерода	кг/м ³	330	330	330
Зольность	%	0.45	0.38	0.30
Массовая доля остатка после просева через сито с сеткой:				
- 00045;	%	0.05	0.04	0.05
- 0.5	%	0.0006	0.0003	0.0004
Массовая доля потерь при 105 °С	%	0.5	0.5	0.5

Как видно из табл. 4, технический углерод марок УМ-66, 76 и 85 превосходит по показателям удельной внешней поверхности и йодному числу технический углерод П234, и электропроводную марку технического углерода П367Э, но имеет меньшие значения структурности (абсорбция ДБФ). В отличие от технического углерода П234 и П367Э, технический углерод УМ-66, УМ-76 и УМ-85 имеет кислую реакцию водной суспензии. Увеличение номера технического углерода сопровождается повышением кислотности. Технический углерод марок УМ-66, 76 и 85 несколько уступает техническому углероду марок П234 и П367Э по чистоте поверхности и содержанию примесей (более высокая зольность и массовые потери при прогреве).

Исследование пласто-эластических, вулканизационных, физико-механических и технических характеристик резиновых смесей и резин на основе каучуков СКН-18СМ, СКН-40КНТ, СКМС-30АРКМ15 и СКЭПТ ЭНБ, проведенные на кафедре ХитПЭ за последние 10 лет показали следующие результаты [7]. При равном по массе наполнении техническим углеродом новых марок композиции с техническим углеродом серии УМ превосходят композиции с П367Э по вязкости, имея более высокие значения минимальной вязкости по Муни и минимального крутящего момента. Причем, с увеличением номера технического углерода серии УМ вязкостные характеристики эластомерных композиций возрастают, что коррелирует с увеличением

внешней поверхности в ряду этих наполнителей.

Кислый характер технического углерода УМ-66, 76 и 85 приводит к замедлению процесса вулканизации резин: возрастает время подвулканизации и время достижения оптимума вулканизации, снижается скорость вулканизации, причем с увеличением номера технического углерода усиливается эффект замедления процесса вулканизации из-за повышения степени его кислотности.

Несмотря на существенно более высокие значения внешней поверхности, технический углерод марок УМ-66, 76 и 85 имеет существенно меньшую структурность, что сказывается на упруго-прочностных характеристиках получаемого материала: резины, наполненные техническим углеродом марок УМ-66, 76 и 85, имеют более низкие значения напряжений при заданных удлинениях, но более высокие показатели условной прочности при растяжении.

Для электропроводных резин важнейшей характеристикой является уровень их удельного объемного электросопротивления в сочетании с высоким уровнем всего комплекса техно-

логических и физико-механических свойств.

Изучение этих свойств показало (табл. 5), что удельное объемное электросопротивление материала, главным образом, зависит от типа и содержания электропроводного наполнителя и типа эластомерного связующего. Более высокие значения удельной внешней поверхности позволяют техническому углероду марок УМ-66, 76 и 85 образовывать углерод-эластомерную структуру с большей проводимостью при меньшем наполнении. Это приводит к тому, что резины, наполненные этим техническим углеродом уже при содержании 20 и 30 масс.ч на 100 масс.ч. каучука, существенно превосходят по показателю удельного объемного электросопротивления резины, содержащие технический углерод марки ПЗ67Э при равном их наполнении. При более высоком наполнении, что вполне естественно, резины по своим электрическим характеристикам отличаются менее существенно. Следует отметить, что наименьшие значения показателя удельного объемного электросопротивления резин достигаются при использовании технического углерода марки УМ-85.

Таблица 5. Влияние типа электропроводного наполнителя на удельное объемное электросопротивление резин на основе различных каучуков.

Содержание технического углерода и его марка	Удельное объемное электросопротивление резин, Ом·м			
	СКН-18СМ	СКН-40КНТ	СКМС-30АРКМ15	СКЭПТ ЭНБ
20 мас.ч.				
ПЗ67Э	$> 10^4$	$1.6 \cdot 10^2$	$> 10^4$	$> 10^4$
УМ-66	$> 10^4$	2.7	3.6	$> 10^4$
УМ-76	$> 10^4$	2.4	2.4	$> 10^4$
УМ-85	$> 10^4$	2.1	2.1	$2.7 \cdot 10^2$
30 мас.ч.				
ПЗ67Э	$1.1 \cdot 10^2$	1.0	1.4	1.8
УМ-66	2.7	0.5	0.9	1.6
УМ-76	2.4	0.4	0.6	1.6
УМ-85	2.1	0.3	0.4	1.2
40 мас.ч.				
ПЗ67Э	3.0	0.3	0.5	0.4
УМ-66	0.7	0.2	0.5	0.3
УМ-76	0.6	0.2	0.3	0.25
УМ-85	0.5	0.15	0.2	0.2
60 мас.ч.				
ПЗ67Э	0.2	0.09	0.15	0.09
УМ-66	0.15	0.1	0.15	0.08
УМ-76	0.1	0.09	0.15	0.08
УМ-85	0.09	0.06	0.07	0.07

На основании приведенного обзора работ кафедры ХитПЭ и при непосредственном ее участии в создании электропроводных резин промышленность сегодня располагает достаточно большим арсеналом различных типов, марок и способов производства технического

углерода: ацетиленового Р1250 и АТГ-70, печного П234, ПМ-90Э, П267Э, ПЗ67Э, УМ-66, УМ-76 и УМ-85, которые могут быть использованы для получения электропроводных резин с различным уровнем показателя удельного объемного электро-

сопротивления (от 10^8 до 10^{-4} Ом·м).

Характеристики технического углерода: дисперсность, пористость, структурность; а также его содержание в композиции, как было показано, определяют уровень электрических характеристик получаемого эластомерного материала (резины).

Для получения резин с высокой электропроводностью в эластомерную матрицу необходимо вводить достаточно большие количества электропроводного наполнителя, что существенно ухудшает технологические свойства и перерабатываемость резиновых смесей. Использование пластификаторов (мягчителей) в этом случае, хотя и приводит к повышению технологических характеристик резиновых смесей, но снижает электрическую проводимость и упруго-прочностные характеристики готового материала – поэтому ограничено.

Научные исследования на кафедре ХиТПЭ в области создания высоко-технологичных электропроводных резин с требуемыми электрическими характеристиками и необходимым уровнем физико-механических показателей, а также с учетом экономических и экологических факторов в настоящее время проводятся в следующих направлениях:

- использование комбинаций каучуков, отличающихся вязкостью и степенью сродства к техническому углероду;
- использование комбинаций электропроводного технического углерода и графита;
- использование комбинированного наполнителя, содержащего электропроводный технический углерод и малоактивные наполнители (мел, каолин, П803) в различных соотношениях;

- исследование режимов приготовления резиновых смесей т.е. порядка введения наполнителей в эластомерную матрицу;

- физическое воздействие на сформировавшуюся углерод-эластомерную структуру после вулканизации.

В самое ближайшее время на кафедре ХиТПЭ для этой проблематики найдут применение новые углеродные наноразмерные материалы – фуллерены, углеродные нанотрубки, углеродные нановолокна и др., за которыми будущее.

Серьезным подтверждением положительных итогов работ в этих направлениях и достигнутых результатов явилась защита в 1977 году Корневым А.Е. докторской диссертации, посвященной теоретическому обоснованию и практическому воплощению создания эластичных антистатических, электропроводных, различного рода маскирующих материалов и изделий для оборонной и другой техники.

В последующие годы по этому направлению под руководством профессора А.Е. Корнева проводили исследования и защитили диссертации: д.т.н. А.Г. Алексеев, к.т.н. Т.Г. Безьязыкова, к.т.н. В.С. Журавлев, к.т.н. Р.А. Горелик, к.т.н. В.П. Квардашов, к.т.н. Е.В. Жукова, к.т.н. А.А. Блинов, к.т.н. В.А. Лебедев, к.т.н. В.Н. Анисеев, к.т.н. В.Н. Карелина, к.т.н. В.М. Оськин, к.т.н. Овсянников Н.Я., к.т.н. Ю.Г. Неклюдов

При кафедре была создана и функционировала «Отраслевая лаборатория электропроводных и магнитных резин» МИННЕФТЕХИМПРОМа СССР. Работы в этом период выполнялись в содружестве с Ленинградским филиалом ВНИИЭМИ, кафедрой Охраны труда МИТХТ, кафедрой ФХП МИТХТ, НИИР, с рядом предприятий – потребителей.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Блинов, А. А. Влияние ацетиленовой сажи и вулканизирующих агентов на получение электропроводных резин / А. А. Блинов, А. Е. Корнев, В. С. Журавлев // Ученые записки МИТХТ. – 1970. – Т. 1, вып. 2. – С. 174–178.
2. Замена Липецкой ацетиленовой сажи в обкладке конвейерных лент из электропроводящей резины на сажу ПМ-90Э / А. Е. Корнев [и др.] // Производство шин, РТИ и АТИ. – 1971. – № 6. – С. 3–4.
3. Исследование сажи ПМ-90Э в электропроводящих резинах / А. Е. Корнев, Е. М. Спиридонова, В. И. Ганкин, Т. И. Морозова // Труды МИТХТ. – 1974. – Т. 4, вып. 1. – С. 194–198.
4. Применение сажи ПМ-100 в электропроводящих резинах / Р. А. Горелик [и др.] // Производство шин, РТИ и АТИ. – 1969. – № 9. – С. 4–7.
5. Физико-химические показатели электропроводящих типов технического углерода ПМЭ-100В и ПМЭ-80В и свойства наполненных ими резин / С. В. Орехов [и др.] // Получение и свойства электропроводящего технического углерода. – М., 1981. – С. 27–34.
6. Применение печного электропроводящего технического углерода в рецептуре медицинских антистатических резин / С. С. Большакова [и др.] // Получение и свойства электропроводящего технического углерода. – М. – 1981. – С. 105–112.
7. Новые марки электропроводного технического углерода для эластомерных композиционных материалов / Н. Я. Овсянников, А. Е. Корнев, В. Н. Карелина, К. А. Степанов // Каучук и резина. – 2004. – № 3 – С. 35–38.

УДК 678. 742 – 944. 23(048)

НОВЫЕ ХЛОРСОДЕРЖАЩИЕ КАУЧУКИ ТВЕРДОФАЗНОЙ ГАЛОИДНОЙ МОДИФИКАЦИИ В РЕЦЕПТУРАХ ШИННЫХ РЕЗИН

*Ю.О. Андриасян, старший научный сотрудник, ** А.Е. Корнев, профессор,
***А.П. Бобров, зам. директора по технологии, * Т.Н. Дворяшина, аспирант,
*И.А. Михайлов, аспирант, *А.А. Попов, зам. директора
*Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН, Москва
** кафедра Химии и технологии переработки эластомеров им. Ф.Ф. Кошелева
МИТХТ им. М.В. Ломоносова
***ОАО Московский шинный завод
e-mail: andriasyan.49@mail.ru

С учётом современных требований создана новая альтернативная технология получения хлорсодержащих эластомеров, основанная на твердофазной (механохимической) галоидной модификации. Новые хлорсодержащие каучуки, произведённые по данной технологии, хорошо зарекомендовали себя в условиях резинового производства.

Ключевые слова: галоидная модификация, каучук, технология, механохимия, хлорсодержащий этиленпропилен-диеновый каучук (ХЭПДК), хлорсодержащий бутилкаучук (ХБК), эластомер, галоидсодержащий, резиновая смесь, резина, непердельность, сульфанизация.

Исторически галоидная модификация (ГМ) высокомолекулярного соединения была осуществлена в 1859 году, модификации был подвергнут натуральный каучук (НК), растворенный в четыреххлористом углероде, через который пропускали газообразный хлор. Модифицированный НК представлял собой порошкообразный продукт с содержанием связанного хлора до 62-68 % масс. который не обладал свойствами эластомера [1, 2]. Галоидную модификацию НК, без сомнения, можно отнести к одной из первых попыток предания новых свойств известному полимеру посредством осуществления химической модификации.

В настоящее время ГМ полимеров, наряду со способами получения галогенсодержащих полимеров посредством синтеза, является одним из интенсивно развивающихся направлений в области получения хлорсодержащих полимеров. В результате осуществления ГМ полимеров, имеющих технологически отлаженное, крупнотоннажное промышленное производство, удается получать эластомерные материалы и композиты с широким комплексом новых специфических свойств: высокой адгезией к различным субстратам, огне-, масло-, бензо-, тепло-, озоностойкостью, негорючестью, стойкостью к воздействию агрессивных сред и микроорганизмов, высокой прочностью, газонепроницаемостью и др.

К настоящему времени мировой полимерной промышленностью освоено производство таких широко распространенных полимеров галоидной модификации, обладающих свойствами эластомеров, как: хлорсульфированный полиэтилен (ХСПЭ), хлорированный полиэтилен (ХПЭ), хлорированный и бромированный бутилкаучуки (ХБК, ББК) и в небольшом объеме хлорированные этиленпропиленовые (ХЭПК) и этиленпропилендиеновые (ХЭПДК) каучуки.

В предлагаемой статье рассматриваются вопросы, касающиеся получения и переработки, перспективных с точки зрения применения в резиновой промышленности, хлорсодержащих каучуков галоидной модификации, таких как ХБК и ХЭПДК. Перспективность их производства и применения заключается в специфических свойствах этих каучуков (высокая газонепроницаемость ХБК и высокая тепло-, озоностойкость ХЭПДК). Эти свойства обусловлены структурой как исходных (БК и ЭПДК), так и хлорсодержащих каучуков (ХБК и ХЭПДК).

Первоначально, до осуществления галоидной модификации каучуков БК и ЭПДК, были предприняты попытки использования резин на основе этих каучуков с целью создания изделий из эластомерных материалов, отличающихся высокой газонепроницаемостью и высокой тепло- и озоностойкостью. В процессе изучения свойств резиновых смесей и

резин из этих каучуков было обнаружено, что по технологичности получения и переработки резиновые смеси имели неудовлетворительные характеристики. С целью улучшения технологических характеристик резиновых смесей была предпринята попытка совмещения каучуков БК и ЭПДК с диеновыми каучуками (натуральным каучуком, синтетическим изопреновым каучуком СКИ-3 и др.). Однако такое совмещение не привело к положительному решению данной проблемы. Если изготовление и переработка резиновых смесей на основе совмещенных систем каучуков с технологической точки зрения затруднений не вызывали, то создание резиновых изделий, способных к эксплуатации, не представлялось возможным. Причина заключалась в том, что при совмещении каучуков, отличающихся по своей неопределенности, в случае применения серной вулканизации отсутствовала совулканизация, между фазами совмещаемых каучуков [3]. Таким образом, в резинах на основе совмещенных систем отсутствовала единая пространственная вулканизационная сетка. В процессе вулканизации происходило перераспределение, посредством диффузии, ускорителя и вулканизирующего агента из фазы каучука с меньшей неопределенностью (БК, ЭПДК) в фазу каучука с высокой неопределенностью (НК, СКИ-3). Полученные резины не удовлетворяли по своим прочностным и динамическим характеристикам.

Было предложено множество решений данной проблемы, однако наиболее эффективным из предложенных решений оказалось решение, предусматривающее введение в макромолекулярную структуру каучука с малой неопределенностью небольшого количества галогена [4, 5]. Это придавало каучуку дополнительную функциональность, а, следовательно, и более высокую скорость вулканизации. Оптимальным содержанием галогена считали такое, при котором не происходило ухудшения специфических свойств исходных каучуков и дополнительно приобреталась способность галоидсодержащего каучука совулканизовываться с высоконепределенными эластомерами.

Исторически сложилось так, что наиболее востребованным в шинной промышленности оказался каучук ХБК. Каучук же ХЭПДК получил ограниченное применение по причине того, что в резиновой технологии требуемый уровень озоностойкости резин традиционно создавали введением химических антиоксидантов. Озоностойкость резин по

длительности совпадала со временем эксплуатации данного резинового изделия. Здесь необходимо заметить, что для изделий с длительным сроком эксплуатации такая защита весьма малоэффективна по причине выветывания антиоксидантов из резины. Следует отметить, что доля таких изделий в общей массе выпускаемой резиновой продукции весьма незначительна.

На первом этапе промышленного производства хлорсодержащих каучуков галоидной модификации особых проблем не возникло, потребность в последних постоянно росла, что способствовало пуску новых предприятий по производству этих каучуков. Однако здесь необходимо принять к сведению, что практически со времени осуществления галоидной модификации натурального каучука в 1859 году в технологии получения хлорсодержащих каучуков ничего практически не изменилось. С некоторыми несущественными изменениями эта технология сохранилась до настоящего времени. Суть данной технологии [6], или как ее называют специалисты «растворной технологии», заключается в том, что на первой стадии подлежащий модификации полимер растворяют в органическом растворителе. Из технологических соображений концентрация раствора не должна превышать 10%. Затем через полученный раствор полимера пропускается газообразный галоген (хлор или бром), после достижения заданного содержания галогена в полимере процесс приостанавливают. Далее следует стадия высадки полученного хлорсодержащего полимера, его промывка и нейтрализация, затем следует стадия сушки упаковки и складирования. В качестве побочного процесса здесь можно рассматривать рекуперацию растворителя. Всевозможные усовершенствования данной технологии заключались в замене газообразного галогена на галогенсодержащие органические соединения, что, в сущности, не способствовало упрощению и не делало его экологически более безопасным. В целом, растворная технология получения хлорсодержащих каучуков представляется многостадийным процессом, который с точки зрения современных достаточно жестких экологических требований не выдерживает никакой критики.

Принимая во внимание вышеприведенные недостатки растворной технологии получения хлорсодержащих каучуков, в конце 90-х годов прошлого столетия содружеством ученых и специалистов Московской государственной

академии тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова (МИТХТ), Института биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН, научно-производственного объединения фирм «Поликров» и Московского шинного завода была разработана и предложена альтернативная технология получения хлорсодержащих каучуков [7]. Отличительной особенностью новой технологии является техническая простота осуществления основного процесса получения хлорсодержащего каучука и его экологическая безопасность.

Разработанная технология основана на твердофазной (механохимической) модификации исходных каучуков хлорсодержащими органическими соединениями, являющимися экологически безопасными в процессе осуществления галоидной модификации. Разработанная технология имеет патентную защиту и предусматривает получение не только каучуков ХБК и ХЭПДК, но и других (предельных и непредельных) каучуков. В рамках вновь разработанной технологии освоен опытно-промышленный выпуск каучуков ХБК-2,5 и ХЭПДК-2,0 (цифра

указывает на содержание связанного хлора в каучуке).

На Московском шинном заводе было проведено лабораторно-промышленное опробование каучука ХБК-2,5 в рецептурах резин гермослоя радиальных шин бескамерной конструкции. Суть проведенных исследований заключалась в замене серийно применяемого в рецептуре резин гермослоя хлорсодержащего каучука НТ-1066 (производства США) на каучук ХБК-2,5. Проведенные исследования показали, что изготовление и переработка резиновых смесей с новым каучуком ХБК-2,5 на технологическом оборудовании затруднений не вызывали. Были изучены пластоэластические, физико-механические и некоторые специфические свойства серийных и опытных резиновых смесей и их вулканизатов, содержащих каучук ХБК-2,5. Результаты исследований представлены в табл. 1.

Из приведенных в табл. 1 данных видно, что по пластичности, вязкости по Муни и когезионной прочности опытная и серийные резины существенно не различались.

Таблица 1. Свойства резиновых смесей и резин для герметизирующего слоя радиальных шин с применением серийного хлорбутилкаучука ХБК НТ- 1066 и ХБК-2,5.

Показатели	НТ-1066	ХБК-2,5
Пластичность, усл. ед.	0.37	0.40
Когезионная прочность, МПа	3.49	3.45
Вязкость по Муни (100 °С), усл. ед.	58.5	66.0
Испытания на пластометре «Фаэрстон»		
Время истечения резиновой смеси, с	25.8	16.2
Усадка, %	62.0	58.5
Испытания на реометре «Монсанто»		
Крутящий момент, дН·м		
минимальный	9.0	9.8
максимальный	16.0	24.5
Время начала вулканизации, мин.	4.4	9.3
Скорость вулканизации, мин ⁻¹	7.9	9.4
Оптимальное время вулканизации, мин.	17.0	20.0
Физико-механические показатели		
Условное напряжение при удлинении 300 %, МПа	4.2	6.9
Условная прочность при растяжении, МПа	10.5	10.0
Относительное удлинение при разрыве, %	650	550
Соппротивление раздиру, кН/м	31	39
Газопроницаемость (по водороду), л/(м ² ·сут)	0.49	0.52

Испытание резиновых смесей на пластометре «Фаэрстон» выявило более высокую текучесть опытной резины с каучуком ХБК-2,5.

Изучение вулканизационных характеристик исследуемых резиновых смесей на

реометре «Монсанто» показало, что опытные смеси с каучуком ХБК-2,5 почти в два раза превосходят серийные по времени начала вулканизации и имеют более высокую скорость вулканизации в основном периоде, что весьма важно с технологической точки

зрения.

Изучение физико-механических характеристик исследуемых резин показало, что по условному напряжению при удлинении 300 % опытная резина намного превосходит серийную, а по прочности, относительному удлинению и прочности на раздир существенных различий между опытной и серийной резинами не наблюдается. Значения газопроницаемости (по водороду) опытной и серийной резин близки.

Таким образом, показано, что по своим характеристикам новый хлорсодержащий бутилкаучук ХБК-2,5 в полной мере соответствует требованиям к галогенсодержащим бутилкаучукам, применяемым в производстве резин гермослоя.

Следующий этап наших исследований был посвящён изучению возможности применения нового хлорсодержащего каучука ХЭПДК-2 в рецептурах резин для боковин радиальных шин и резин для производства диафрагм форматоров-вулканизаторов.

Как известно в процессе эксплуатации шин резина боковин подвергается деформациям, что является причиной интенсивного тепловыделения. Повышенная температура способствует преждевременному тепловому и озонному старению резины боковин шин. Для защиты резины боковин от теплового и озонного старения традиционно в рецептуру резин вводят химически синтезированные антиоксиданты [8].

В процессе эксплуатации шин происходит «выпотевание» защитных средств, поскольку они химически не связаны с эластомерной матрицей; всё это способствует преждевременному старению и разрушению боковин шин. Учитывая, что часть шин после эксплуатации может подвергаться восстановлению, представляет определённый практический интерес увеличение тепло- и озоностойкости боковин шин посредством введения защитного компонента, способного встраиваться в эластомерную матрицу с помощью химических связей. Роль такого компонента может выполнять новый хлорсодержащий каучук ХЭПДК-2, так как известно, что он обладает способностью совулканизовываться с высоконепредельными каучуками, входящими в состав рецепта резин для боковин. Известно также, что для увеличения озоностойкости резин из диеновых каучуков достаточно введения 20-30 масс. ч. каучука ХЭПДК-2 [9].

В данном конкретном случае нами изучена возможность применения каучука

ХЭПДК-2 в рецептурах резин для боковин радиальных шин, эластомерная часть которых содержит диеновые каучуки СКИ-3 и СКД в соотношении (50:50). Соотношение каучуков СКИ-3:СКД:ХЭПДК-2 в опытной резине составляло 50:20:30 и 50:30:20. Химические антиоксиданты в опытные резиновые смеси не вводили.

Было установлено, что изготовление и переработка резиновых смесей с каучуком ХЭПДК на технологическом оборудовании затруднений не вызывали. Были изучены пластоэластические, физико-механические и некоторые специфические свойства серийных и опытных резин. Экспериментальные данные, полученные в результате проведённых исследований, приведены в табл. 2.

Из приведенных в таблице данных видно, что пластоэластические характеристики серийной и опытных резин имеют близкие значения. Что касается физико-механических характеристик, то у опытных резин почти вдвое выше условное напряжение при удлинении 300 % и несколько выше условная прочность при растяжении и твердость по ТМ-2. Значение эластичности по отскоку, сопротивления разрастанию трещин и динамической выносливости при многократном растяжении опытных и серийной резины практически близки. Особо следует отметить, что по теплостойкости и озоностойкости опытные резины почти вдвое превосходят серийную резину, содержащую антиоксиданты.

Таким образом, проведенные исследования показали, что новый хлорсодержащий каучук ХЭПДК-2 в рецептурах резин для боковин шин может использоваться в качестве полимерного антиоксиданта.

Как показывает практика, основными причинами выхода из строя диафрагм форматоров-вулканизаторов является низкая способность к эластическому восстановлению резин на основе бутилкаучуков, приводящая к «разнашиваемости» диафрагмы, и высокая степень «осмоляемости» рабочей поверхности диафрагм. С целью устранения этих недостатков нами была изучена возможность замены каучука СКЭПТ-60 в рецептуре серийных резин (смоляной вулканизации) для диафрагм на новый хлорсодержащий этиленпропилен-диеновый каучук ХЭПДК-2.

В рецептуру серийной резины для изготовления диафрагм входят каучуки БК-1675 и СКЭПТ-60 в соотношении (85:15), в опытной резине СКЭПТ-60 заменяли на такое

же количество каучука ХЭПДК-2. Известно, что хлорсодержащие соединения способны активировать смоляную вулканизацию бутилкаучука, являющегося основным эластомерным компонентом диафрагменных резин [1].

Таблица 2. Свойства изученных серийных и опытных резиновых смесей и резин на основе каучуков СКИ-3, СКД и ХЭПД-2.

Показатель	Серийная резина*	Опытная резина	
		1**	2***
Вязкость по Муни (120 °С), усл. ед.	43	45	47
Пластичность	0.44	0.44	0.36
Условное напряжение при удлинении 300 %, МПа	3.7	7.2	6.0
Условная прочность при растяжении, МПа	15.7	20.5	18.4
Относительное удлинение при разрыве, %	770	600	610
Относительное остаточное удлинение после разрыва, %	14	15	13
Коэффициент теплового старения (100 °С, 72 ч)			
по прочности	0.56	0.85	0.82
по относительному удлинению	0.63	0.92	0.91
Коэффициент озоностойкости при динамических испытаниях ($\epsilon = 20\%$)	0.52	0.95	0.92
Твердость по ТМ-2, усл. ед.	56	60	62
Эластичность по отскоку, %			
при 20 °С	41	42	44
при 100 °С	47	50	52
Сопротивление разрастанию трещин, тыс. циклов	>252	>252	>252
Динамическая выносливость при многократном растяжении, тыс. циклов	>50	>50	>50

* На основе каучуков СКИ-3 – СКД (50:50),

** На основе каучуков СКИ-3 – СКД – ХЭПДК-2 (50:30:20),

*** На основе каучуков СКИ-3 – СКД – ХЭПДК-2 (50:20:30).

Проведенные исследования показали, что изготовление и переработка резиновых смесей с каучуком ХЭПДК-2 на технологическом оборудовании затруднений не вызывали.

Были изучены пластоэластические, физико-

механические и некоторые специфические характеристики серийной и опытных резиновых смесей и резин. Экспериментальные данные, полученные в результате проведенных исследований, приведены в табл. 3.

Таблица 3. Свойства изученных серийных и опытных резиновых смесей и резин для производства диафрагм форматоров-вулканизаторов.

Показатель	Серийная резина	Опытная резина
Пластичность, усл. ед.	0.41	0.42
Вязкость по Муни (140 °С), усл. ед.	37	36
Условное напряжение при удлинении 300 %, МПа	5.0	6.0
Условная прочность при растяжении, МПа	10.2	12.6
Относительное удлинение при разрыве, %	620	600
Относительное остаточное удлинение после разрыва, %	34	20
Сопротивление раздиру, кН/м	60	63
Коэффициент теплового старения по прочности (180 °С, 24 ч)	0.6	0.6
Коэффициент температуростойкости по прочности при 100 °С	0.7	0.62
Твердость по ТМ-2, усл. ед.	74	78
Динамическая выносливость при многократном растяжении ($\epsilon_{дин} = 50\%$; $\epsilon_{ст} = 37.5\%$), тыс. циклов	42	>50
Ползучесть (160 °С, 24 ч, 0.3 МПа), мм	119	53
Эластичность по отскоку*, %	13/18	18/32
Эластичность по отскоку*, после старения, %	16/28	18/30
Осмоляемость, %	1.2	0.6

* В числителе при 20 °С, в знаменателе при 100 °С.

Как видно из приведенных в табл. 3 данных, пластичность и вязкость (по Муни) опытной и серийной резиновых смесей имеют близкие значения. У опытной резины несколько выше значения условного напряжения при удлинении 300 %, условной прочности при растяжении, сопротивления раздиру, твердости, эластичности по отскоку и динамической выносливости.

Следует отметить, что по сравнению с серийной резиной у опытной резины в полтора раза ниже относительное остаточное удлинение после разрыва, тогда как значения относительного удлинения при разрыве почти одинаковы; «осмоляемость» и ползучесть при 160 °С ниже (в два и более раз).

Таким образом, на основании полученных результатов можно сделать вывод, что применение

нового хлорсодержащего каучука ХЭПДК-2 в рецептуре резин для изготовления диафрагм форматоров-вулканизаторов позволит увеличить время эксплуатации диафрагм.

В заключение следует отметить, что разработанная новая технология получения хлорсодержащих каучуков позволяет производить вполне конкурентоспособные хлорсодержащие каучуки ХБК-2,5 и ХЭПДК-2. Как показали проведенные исследования каучук ХБК-2,5, хорошо зарекомендовал себя в условиях резинового производства, а каучук ХЭПДК-2 не имеющий аналогов на рынке синтетических каучуков, может быть с успехом использоваться как полимерный антиоксидант в резинах на основе диеновых каучуков.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Донцов, А. А. Хлорированные полимеры / А. А. Донцов, Г. Я. Лозовик, С. П. Новицкая. – М. : Химия, 1979. – 232 с.
2. Ронкин, Г. М. Современное состояние производства и применения хлорированных полиолефинов. – М. : НИИТЭХИМ, 1979. – 81 с
3. Чиркова, Н. В. Резиновые смеси на основе комбинаций каучуков / Н. В. Чиркова, Н. Д. Захаров, С. В. Орехов. – М. : ЦНИИТЭнефтехим, 1974. – 62 с.
4. Morrissey, R. T. Halogenation of Ethylene Propylene Diene Rubbers / R. T. Morrissey // Rubber Chem. And Technol. – 1971. – Vol. 44, № 4. – P. 1025–1042.
5. Ронкин, Г. М. Исследование процесса хлорирования этиленпропилен-диеновых сополимеров и свойства полученных модификаций / Г. М. Ронкин [и др.] // Промышленность СК. – 1981, № 6. – С. 8–11.
6. Ронкин, Г. М. Хлорсульфированный полиэтилен. – М. : ЦНИИТЭнефтехим, 1977. – 101 с.
7. Андриасян, Ю. О. Эластомерные материалы на основе каучуков, подвергнутых механохимической галоидной модификации : дис...докт. тех. наук : 05. 17. 06 / Андриасян Юрий Оганесович. – М. , 2004. – 362 с.
8. Рагулин, В. В. Производство пневматических шин / В. В. Рагулин. – М. : Химия, 1965. – 504 с.
9. Андриасян, Ю. О. Исследование свойств резиновых смесей и вулканизаторов на основе совмещенных систем ненасыщенных каучуков с галогенированными этиленпропиленовыми каучуками : дис...канд. техн. наук : 05. 17. 12 / Андриасян Юрий Оганесович. – М. , 1981. – 212 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ МАССОПЕРЕНОСА ИЗОЦИАНАТОВ

*Д.А. Козулин, аспирант, С.В. Фомин, доцент, Г.А. Хлебов, профессор
кафедра Химии и технологии переработки эластомеров
Вятский государственный университет
e-mail: gibsonst@mail.ru*

В работе рассмотрен процесс массопереноса толуиленизоцианата (ТДИ), являющегося компонентом клеев на основе полиуретана, в дивинилстирольный термоэластопласт, а также механизм действия ТДИ при формировании адгезионного контакта.

Ключевые слова: Массоперенос, изоцианат, дивинилстирольный термоэластопласт, кинетика химической реакции, ИК-спектроскопия.

Клеящие материалы играют очень важную роль в народном хозяйстве. С помощью клеев удается надежно склеивать самые различные материалы, причем в ряде случаев склеивание является единственным способом их надежного соединения [1]. При этом широкое применение находят адгезивы, отверждаемые посредством химической реакции [2]. В обувной промышленности наиболее распространены полиуретановые клеи, отверждаемые путем введения изоцианатов. Полученные при этом адгезионные соединения высокопрочны, стойки к нагреванию, действию растворителей и масел [3, 4].

Высокую адгезионную способность полиуретановых клеев, отверждаемых изоцианатами, справедливо связывают с образованием сетки химических связей между адгезивом и субстратом. Однако протекание подобной химической реакции, несомненно, должно осуществляться только в условиях, когда концентрация реагента (в данном случае – изоцианата) на границе раздела между адгезивом и субстратом достаточно велика. Следовательно, при интерпретации результатов исследований следует учитывать роль диффузионных процессов. Значительное влияние массопереноса на формирование полимерных композиционных материалов на сегодняшний день не вызывает сомнений и подтверждена многочисленными исследованиями как отечественных, так и зарубежных авторов [5–10].

С учетом приведенных рассуждений, логично предположить, что, являясь компонентом адгезива, изоцианат способен проявлять диффузионную активность и диффундировать из клеевой пленки к границе раздела и в объем субстрата (в случае подошвы обуви – бутадиев-стирольного термоэластопласта). При этом диффузия

изоцианата, благодаря его высокой химической активности, может сопровождаться протеканием химической реакции как с полиуретаном – основой клея, так и с полимером субстрата – термоэластопластом.

В настоящей работе рассматривается влияние диффузии и реакционной способности изоцианатов на свойства адгезионных соединений. Для решения поставленных в исследовании задач в качестве химически активного соединения использовался технический продукт ТН-720 на основе смеси 2,4- и 2,6-толуилен-диизоцианатов, а в роли субстрата – дивинилстирольный термоэластопласт ДСТ-30Р.

В данной работе были проведены экспериментальные исследования по следующим направлениям:

1. Изучение диффузии изоцианата, оценка коэффициента диффузии и влияние температуры на данный процесс методом ИК-Фурье-спектроскопии;

2. Оценка кинетики химической реакции изоцианата с бутадиев-стирольным термоэластопластом по данным термического анализа.

Моделирование процесса массопереноса осуществляли на субстрате, составленном из дублированных пленок, что позволило определить после расслоения пленок градиент концентрации вещества, которое продиффундировало из адгезива в объем материала.

Подобный метод, названный авторами «методом пачек», был предложен коллективом под руководством профессора Потапова Е.Э. (МИТХТ им. М.В. Ломоносова). Ими проведены исследования диффузии низкомолекулярных компонентов резиновых смесей в процессе вулканизации [11–13].

Исследования процесса диффузии проводили при температурах 20 и 100 °С, варьируя время эксперимента. После выдержки в течение заданного времени пленки

расслаивали и снимали ИК-спектры на приборе Infracum-FT801 для каждой из пленок.

На основании полученных результатов были рассчитаны относительные площади пиков с частотой колебаний 2270 см^{-1} , соответствующей изоцианатной группе, и 1492 см^{-1} , соответствующей группе $-\text{NH}-$. В ИК-спектрах продуктов взаимодействия были также обнаружены полосы поглощения при 1207 см^{-1} ($-\text{CN}$). Вероятно, образуются и циклические структуры лактамов, о чем свидетельствуют полосы при 3435 см^{-1} ($-\text{CONHR}$ в лактамах). Анализ ненасыщенности по поглощению при 3024 см^{-1} ($=\text{CH}-$) позволяет предположить, что реакция протекает за счет взаимодействия с двойными связями в 1,2-положении (рис. 1).

Для сопоставления относительной площади пиков с частотами колебаний 2270 см^{-1} и 1492 см^{-1} выполнялось построение калибровочного графика в осях относительная концентрация (г изоцианата/г пленки) – относительная площадь пиков.

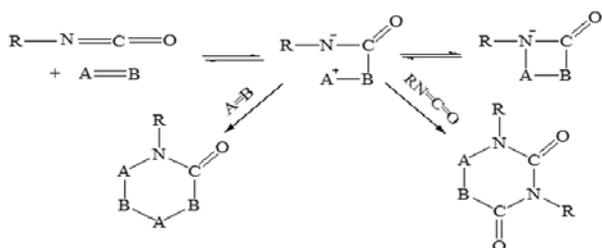


Рис. 1. 1,2-Циклоприсоединение изоцианатов по кратным связям.

По полученным данным были построены графические концентрационные профили, представленные на рис. 2, 3.

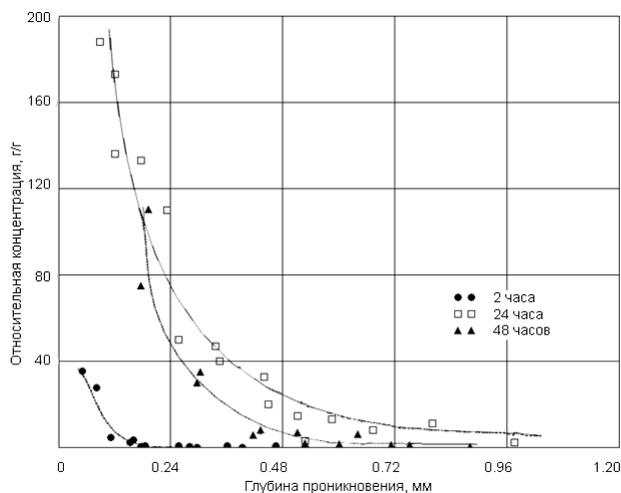


Рис. 2. Зависимость относительной концентрации от глубины проникновения (время контакта 2, 24, 48 часов, температура $20\text{ }^\circ\text{C}$).

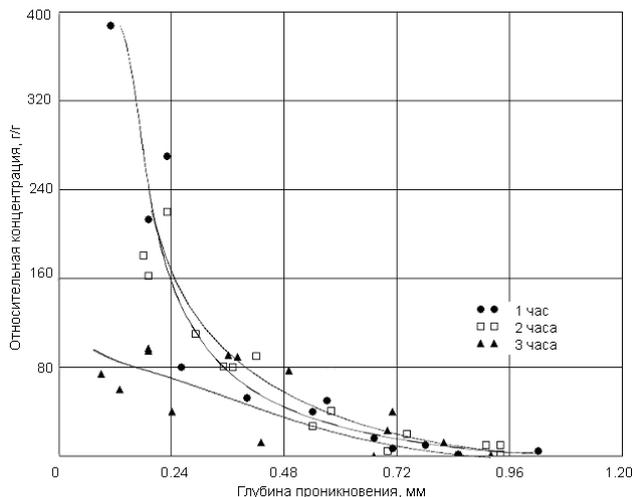


Рис. 3. Зависимость относительной концентрации от глубины проникновения (время контакта 1, 2, 3 часа, температура $100\text{ }^\circ\text{C}$).

Из полученных концентрационных профилей находили градиент концентрации (первую производную концентрации от глубины проникновения) dc/dx , являющийся тангенсом угла наклона касательной к кривой концентрационного профиля. Далее определяли зависимости «градиент концентрации dc/dx – глубина проникновения» и выводили уравнения для каждой кривой. Результаты представлены на рис. 4.

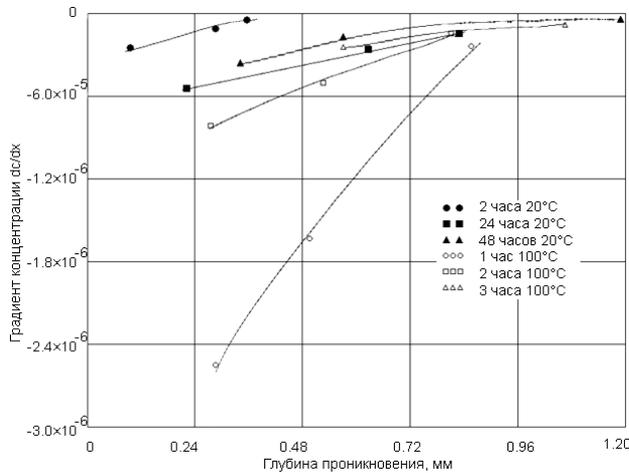


Рис. 4. Зависимость градиента концентрации от глубины проникновения.

По концентрационным профилям были найдены градиенты концентрации dc/dx для глубины проникновения $5 \times 10^{-4}\text{ м}$ и выведены уравнения для полученной кривой «относительная концентрация – время контакта». Производная от данного уравнения является первой производной концентрации по времени dc/dt .

По полученным из графиков значениям определяли зависимость первой производной

по времени dc/dt от второй производной по концентрации d^2c/dx^2 для образцов, испытанных при температуре 20 °С и 100 °С (рис. 5).

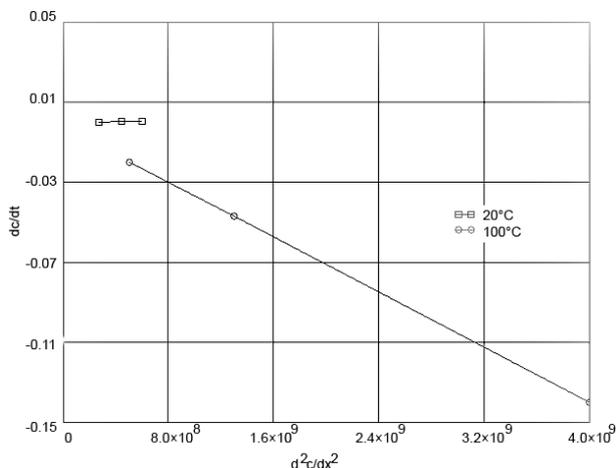


Рис. 5. Зависимость первой производной по времени dc/dt от второй производной по концентрации d^2c/dx^2 для образцов, испытанных при температуре 20 °С и 100 °С.

С помощью зависимости на рис. 4 был найден коэффициент диффузии при температуре 20 °С. Для температуры 20 °С коэффициент диффузии 2,4-толуилен-диизоцианата составил 2×10^{-13} м²/с. Значение коэффициента сопоставимо с литературными данными [4].

По полученным данным для температуры 100 °С найти коэффициент диффузии не представляется возможным, так как тангенс угла наклона полученной прямой в координатах « $dc/dt - d^2c/dx^2$ » имеет отрицательное значение. Объяснить полученные данные, по-видимому, можно тем, что при повышенных температурах преобладает химическая реакция 2,4-толуилен-диизоцианата с ДСТ – и весь продиффундировавший изоцианат реагирует полностью за малый промежуток времени.

Второй частью работы являлось определение кинетики реакции изоцианата с дивинилстирольным термоэластопластом. Как показано в предыдущем разделе химическая реакция между 2,4-толуилен-диизоцианатом и ДСТ протекает довольно интенсивно, а при 100 °С превалирует над диффузией. Оценку изменения вязкости системы изоцианат-ДСТ проводили на приборе «REOLOGICA» при следующих условиях: постоянная температура 20 °С, частота осцилляции 20 с⁻¹, система «плоскость-плоскость». Результаты исследования показаны на рис. 6.

Повышение вязкости в начальный период времени можно объяснить протеканием

реакции структурирования термоэластопласта при взаимодействии с изоцианатом. Понижение вязкости после прохождения максимума, соответствующего времени наблюдения 1000 с, предположительно можно объяснить протеканием релаксационных процессов в термоэластопласте после окончания структурирования.

Полученные данные реологических исследований позволяют оценить сам факт протекания химической реакции между 2,4-толуилен-диизоцианатом и ДСТ, но осуществить кинетический анализ по этим данным довольно сложно. В связи с этим проводили исследование по данным термического анализа.

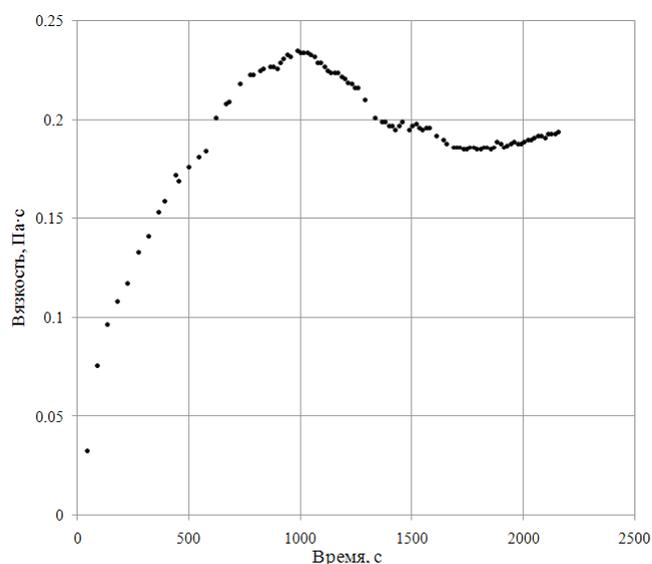


Рис. 6. График зависимости вязкости от времени для смеси растворов ДСТ и изоцианата (постоянная температура 20 °С, частота осцилляции 0.02 с).

Задачей работы являлось определение порядка реакции ДСТ с изоцианатом. Исследование проводили на дифференциально-сканирующем калориметре DSC-60 (Shimadzu). Были выполнены две серии опытов:

1. С избытком ДСТ (нахождение порядка реакции по изоцианату);
2. С избытком изоцианата (нахождение порядка реакции по ДСТ).

Перед тем как поместить в калориметр тигель герметично упаковывали с помощью кримпера для того, чтобы исключить побочную реакцию изоцианата с влагой воздуха. По результатам опыта был рассчитан порядок реакции. По уравнению Аррениуса были вычислены значения констант скорости химической реакции. Порядок реакции по ДСТ – составил 3.5. Константа скорости k

химической реакции для 20°C – 0.01 мин⁻¹; для 100°C – 0.95×10⁶ мин⁻¹.

Таким образом, по результатам опытов было выявлено, что изоцианат диффундирует в полимерные пленки, причем коэффициент диффузии зависит от времени контакта и от температуры. Параллельно с процессом диф-

фузии протекают химические реакции изоцианата с макромолекулами бутадиен-стирольного термоэластопласта. Увеличение вязкости смеси растворов ДСТ с изоцианатом с течением времени подтверждает протекание химических реакций, порядок которой по изоцианату составил 3.1, а по ДСТ – 3.5.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Петрова, А. П. Клеящие материалы: справочник / А. П. Петрова – М. : ЗАО «Редакция журнала «Каучук и резина», 2002. – 196 с.
2. Кинлок, Э. Адгезия и адгезивы / Э. Кинлок. – М. : Мир, 1991. – 484 с.
3. Кардашов, Д. А. Синтетические клеи / Д. А. Кардашов. – М. : Химия, 1976. – 504 с.
4. Притыкин, Л. М. Мономерные клеи / Л. М. Притыкин, Д. А. Кардашов, В. Л. Вакула. – М. : Химия, 1988. – 176 с.
5. Surface Flux Limited Diffusion of Solvent into Polymer / P. J. McDonald [et al.] // *Macromolecules*. – 2001. – Vol. 34 (4). – P. 1048–1057.
6. Self-Diffusion Anisotropy of Small Penetrant Molecules in Deformed Elastomers / D. E. Demco [et al.] // *Macromolecules*. – 2005. – Vol. 38 (13). – P. 5647–5653.
7. Katzenberg, R. Surface diffusion of metal atoms on polymer substrates during physical vapour deposition / R. Katzenberg, Janlewing, J. Petermann // *Colloid & Polymer Science*. – 2000. – Vol. 278, № 3. – P. 280–284.
8. Kinetics of swollen surface layer formation in the diffusion process of polymer dissolution / L. Lapcik [et al.] // *Progress in Colloid & Polymer Science*. – 1988. – Vol. 77. – P. 221–226.
9. On oxygen diffusion in poly(methyl methacrylate) films / Vladimir L. Vyazovkin [et al.] // *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*. – 2002. – Vol. 77, № 2. – P. 293–299.
10. Khozina, E. V. Adsorption and Mobility of Water and Benzene Molecules in Carbon and Polymer Adsorbents / E. V. Khozina, R. Sh. Vartapetyan // *Adsorption*. – 2005. – Vol. 11, № 3-4. – P. 341–356.
11. Исследование процессов массопереноса дифенилгуанидина в системе полиизопрен-полихлоропрен / Н. И. Грачева [и др.] // *Каучук и резина*. – 1979. – № 2. – С. 14–17.
12. Исследование процессов массопереноса продукта 4010 НА в системе полиизопрен-полихлоропрен / Н. И. Грачева, Е. Э. Потапов, А. Е. Корнев, В. А. Глаголев // *Каучук и резина*. – 1982. № 10. – С. 18–20.
13. Влияние технического углерода и оксида цинка на процессы массопереноса сульфенамида Ц в многослойных резиновых изделиях / Н. И. Грачева, Е. Э. Потапов, А. Е. Корнев, Д. В. Гинзбург // *Каучук и резина*. – 1984. – № 1. – С. 13–15.

УДК 678.043.046.2 + 678.07.074

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ЭЛАСТОМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ, НАПОЛНЕННЫХ МОДИФИЦИРОВАННЫМ ТЕХНИЧЕСКИМ УГЛЕРОДОМ В СОЧЕТАНИИ СО СВЯЗУЮЩИМ АГЕНТОМ

*Ю.В. Корнев, научный сотрудник, ** А.М. Буканов, профессор,

*О.Б. Юмашев, младший научный сотрудник, *В.А. Жогин, научный сотрудник,

*** Ю. А. Гамлицкий, заведующий лабораторией

*Институт Прикладной Механики РАН

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

МИТХТ им. М.В. Ломоносова

*** ООО «НТЦ «НИИШП»

e-mail: yurikornev@mail.ru

П оказана возможность взаимодействия связующего агента (силана) с модифицированным предложенным способом техническим углеродом, что позволяет оптимизировать гистерезисные свойства эластомерных композитов, в то время как модифицированный технический углерод позволяет улучшить их упруго-прочностные свойства.

Ключевые слова: технический углерод, модифицированный технический углерод, связующий агент, силан, эластомерные композиты, вулканизаты.

Возрастание требований к эксплуатационным характеристикам эластомерных материалов, расширение областей их применения, значительное повышение внимания вопросам экономики и экологии производства вызывает необходимость поиска новых путей получения эластомерных материалов и изделий. Наибольший вклад в формирование свойств эластомерных композитов вносят активные наполнители и, в первую очередь, широко применяемый в резиновой промышленности технический углерод [1, 2].

В связи с этим важное значение имеет получение новых типов технического углерода, направленных на улучшение технологических свойств резиновых смесей и обеспечение необходимого комплекса свойств эластомерных материалов и изделий. Одним из направлений для регулирования и повышения комплекса свойств наполненных эластомерных материалов является модификация поверхности активного наполнителя (как химическая, так и физическая), а также включение в их состав (рецептуру) различных технологических и модифицирующих добавок.

Литературные данные [2–5] говорят о возможности повышения активности (потенциала) поверхности технического углерода направленным регулированием на ней содержания функциональных групп, что ведёт к увеличению акцепторных и активных центров на поверхности технического углерода [2, 3], особенно это справедливо для хинонных групп [5]. Тем самым возможно смещение баланса

химических/физических связей техуглерод-эластомерная матрица в сторону химических, что придаёт вулканизатам преимущества в ряде свойств: улучшаются технологические и прочностные свойства, понижается температура смешения, уменьшается склонность резиновых смесей к подвулканизации [5].

Функциональные группы на поверхности технического углерода (при определённой их концентрации) могут взаимодействовать и со связующими агентами, например, такими соединениями как органосиланы [6, 7]. Через связующий агент макромолекулы каучука могут химически взаимодействовать с поверхностью технического углерода, что ведёт к увеличению взаимодействия техуглерод – эластомерная матрица. Применение окисленного технического углерода в сочетании со связующим агентом ведёт к улучшению физико-механических свойств вулканизатов. Улучшается диспергирование технического углерода в резиновых смесях. Вулканизаты обладают пониженным уровнем тепловыделения при многократном растяжении, а также пониженным уровнем гистерезисных потерь [6].

Целью данной работы являлось исследование возможности применения агента сочетания органосилана (бис-3-триэтоксилпропилтетрасульфид) – Struktol SCA 98 с модифицированным техническим углеродом и исследование влияния данного взаимодействия на технологические и физико-механические свойства эластомерных материалов.

В качестве исходного образца был выбран

технический углерод марки N220. В качестве модификатора использовали лапрамол 294 – *N,N,N',N'*-тетрагидроксипропилэтилендиамин – продукт взаимодействия окиси пропилен с этилендиамином. Процесс модификации проводили как по методике, разработанной в «НТЦ НИИШП», так и по методу, разработанному на кафедре ХитПЭ в МИТХТ. Суть методов заключается в нанесении модификатора на поверхность техуглерода, а затем проведении процесса его термообработки [8, 9].

В ходе процесса модификации технического углерода (ТУ) увеличивается количество функциональных групп на поверхности модифицированного технического углерода [8, 9], поэтому, интересно было проверить действие связующего агента в сочетании с модифицированным техническим углеродом. Данный эксперимент так же позволяет дополнительно подтвердить изменение химии поверхности модифицированного техуглерода по сравнению с исходным, т.к. известно, что органосилан – бифункциональное соединение и взаимодействует с функциональными группами на поверхности наполнителя и с макромолекулами каучука [3, 10].

Исходный технический углерод N220, модифицированный лапрамолем 294 техни-

ческий углерод N220, соединение лапрамол 294 и органосилан Struktol SCA 98 вводились в модельные резиновые смеси следующего состава (табл. 1.). Смеси сделаны на основе бутадиен-стирольного каучука растворной полимеризации, т. к. в нём мало примесей, которые могут дополнительно повлиять на взаимодействие наполнитель – эластомерная матрица. Это каучук SE SLR-4400 производства DOW-Chemical с содержанием стирола и виниловых звеньев, соответственно – 25% и 35%.

Вначале было исследовано влияние связующего агента на вязкость резиновых смесей при температуре смешения 150 °С по сравнению с температурой смешения 100 °С. В качестве сравнения, в том числе, был выбран канальный технический углерод, который отличается большим количеством функциональных групп на его поверхности.

Наблюдается увеличение вязкости при температуре смешения 150 С в смесях с модифицированным техническим углеродом со связующим агентом и канальным техническим углеродом со связующим агентом, по отношению к смешению при 100 °С (табл. 2). В смесях без связующего агента с увеличением температуры смешения наблюдается, наоборот, некоторое уменьшение вязкости.

Таблица 1. Составы резиновых смесей.

Наименование ингредиентов	Номер образца/ Содержание ингредиентов, масс. ч.				
	1	2	3	4	5
SE SLR-4400 (ДССК)	100	100	100	100	100
Стеариновая кислота	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
Сульфенамид Ц	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
Оксид цинка	3	3	3	3	3
Struktol SCA 98	-	-	3.5	-	3.5
Техн. углерод N220	50	-	-	-	-
Техн. углерод N220 модиф. лапрамолем	-	50	50	-	-
Техн. углерод канальный К-354	-	-	-	50	50
Сера	2	2	2	2	2
Всего	158	158	161.5	158	161.5

Таблица 2. Вязкость, определённая на визкозиметре Муни (ед. Муни) на 4-ой минуте при 100 °С для образцов № 1 – 5.

Температура смешения	Номер образца				
	1 Исходный ТУ	2 Мод. ТУ	3 Мод. ТУ с силаном	4 Канальный ТУ	5 Канальный ТУ с силаном
100 °С	126	118	100	110	90
150 °С	121	109	109	106	118

Добавление связующего агента в смеси с наполнителем, содержащим большее количество функциональных групп (модифицированный технический углерод, канальный технический углерод), чем исходный техни-

ческий углерод, как минимум, не приводит к уменьшению вязкости при температуре смешения 150 °С (табл. 2). А в случае с канальным техническим углеродом наблюдается увеличение вязкости.

Приведённые выше данные свидетельствуют о том, что связующий агент взаимодействует на стадии смешения при 150 °С с модифицированным техническим углеродом и с канальным техническим углеродом.

В представленных результатах (табл. 3)

можно отметить снижение стойкости к подвулканизации резиновых смесей со связующим агентом, также уменьшение скорости вулканизации, но большую степень сшивания (выше M_H), по сравнению с исходными смесями.

Таблица 3. Вулканизационные характеристики образцов № 1 – 5.

Наименование показателя	Номер образца				
	1 Исходный	2 Мод. ТУ	3 Мод.ТУ с силаном	4 Канальный ТУ	5 Канальный ТУ с силаном
Реометр Монсанто, 150 °С					
M_L , дН·м	8.0	7.0	6.0	6.0	7.0
t_s , мин	7.5	7.5	5.5	8	6.5
M_H , дН·м	47	47	49	39	43
t_{90} , мин	25	26	33	25	33
V , мин ⁻¹	5.7	5.4	3.6	5.8	3.7
Визкозиметр Муни, 120 °С					
t_5 , мин	41	47	34	51	33
t_{35} , мин	46	53	51	59	59

Для вулканизатов со связующим агентом (образцы 3, 5) характерно некоторое увеличение показателей условного напряжения при заданном удлинении, небольшое снижение прочности, уменьшение относительного удлинения, снижение количества циклов при испытании на изгиб с проколом, увеличение сопротивления истиранию, по отношению к исходным смесям с модифицированным техуглеродом (образец 2) и канальным ТУ (образец 4), табл. 4.

Так же можно отметить некоторое увеличение сопротивления раздиру в случае канального технического углерода со связующим агентом по отношению к исходной смеси (образец 4, табл. 4).

Удельное объёмное электрическое сопротивление для канального технического углерода практически не меняется, а для модифицированного технического углерода со связующим агентом данный показатель возрастает по отношению к смеси с модифицированным техуглеродом без связующего агента, что может говорить о несколько лучшем диспергировании модифицированного техуглерода со связующим агентом.

Также для образцов 1–5 был определён показатель удельной работы деформации на разрушение образца (рис. 1). Полученные зависимости $P(\epsilon)$ (нагрузка – деформация) на разрывной машине UTS-10 интегрировались. Найденный интеграл для зависимости нагрузка (в МПа) – деформация (%) является значением удельной работы деформации на разрушение образца (определяется в МДж/м³), которое характеризует способность материала сопротивляться действию ударных нагрузок.

Для вулканизатов с модифицированным техническим углеродом отмечается увеличение удельной работы деформации на разрушение образцов, по сравнению с вулканизатами с исходным техническим углеродом (рис. 1). В данном эксперименте для вулканизатов с модифицированным техуглеродом этот показатель является максимальным. Добавление связующего агента приводит к уменьшению удельной работы деформации на разрушение образцов как в случае модифицированного технического углерода, так и в случае канального технического углерода.

Относительный гистерезис в вулканизатах со связующим агентом уменьшается (табл. 4) как для канального, так и для модифицированного техуглерода. Однако в случае с последним относительный гистерезис снижается до уровня вулканизата с исходным техническим углеродом. В целом, представленные данные говорят о взаимодействии связующего агента как с модифицированным техническим углеродом, так и с канальным, а также с каучуком.

Однако можно отметить уменьшение прочности в вулканизатах с канальным техуглеродом и связующим агентом. В случае с модифицированным техуглеродом и связующим агентом прочность находится на близком уровне к образцу с модифицированным техуглеродом.

Возможно, связующий агент в вулканизатах с модифицированным техническим углеродом и с канальным техническим углеродом действует за счёт изменения параметров вулканизационной сетки, некоторого изменения степени диспергирования наполнителя, а также, помимо

указанных процессов, связующий агент, скорее всего, оказывает влияние на свойства эластомерной матрицы с ограниченной подвижностью вблизи поверхности наполнителя [3], изменяя баланс химических/физических связей наполнитель – эластомерная матрица. Косвенно

об этом говорит равное значение относительного гистерезиса для резин с исходным и модифицированным техническим углеродом со связующим агентом при различных значениях удельного объёмного электрического сопротивления (табл. 4).

Таблица 4. Результаты испытаний вулканизатов образцов № 1 – 5. (температура при смешении 150 °С).

Наименование показателя	Номер образца				
	1 Исходный ТУ	2 Мод. ТУ	3 Мод. ТУ с силаном	4 Канальный ТУ	5 Канальный ТУ с силаном
Твёрдость по Шору, усл. ед.	68	68	69	59	59
Эластичность по упругому отскоку, 20°С	30	28	31	40	40
Эластичность по упругому отскоку, 100°С	48	45	50	58	59
Условное напряжение при удлинении 100%, МПа	3.9	3.3	4.3	2.6	2.9
Условное напряжение при удлинении 200%, МПа	12.4	9.3	11.3	7.9	9.3
Условное напряжение при удлинении 300%, МПа	-	17.4	-	-	-
Условная прочность при растяжении, МПа	18.9	20.2	18.1	15.9	12.5
Относительное удлинение при разрыве, %	260	340	280	300	230
Сопротивление раздиру, кН/м	38.0	45.7	43.0	30.1	37.0
Изгиб с проколом, кол-во циклов	5400	5400	2700	64800	32400
Истираемость, м ³ /ТДж	106.5	112.8	73.7	65.5	58.5
Удельное объёмное сопротивление, Ом·м	7.0	2.4	12.7	6.2·10 ¹⁰	5.9·10 ¹⁰
Удельная работа деформации на разрушение образцов, МДж/м ³	20.0	30.2	22.1	12.5	16.5
Относительный гистерезис, %	12.7	17.0	12.8	6.7	5.3
Стандартное отклонение для показателя отн. гистерезиса	0.7	0.4	0.8	0.3	0.2

Таким образом, установлено взаимодействие модифицированного технического углерода со связующим агентом – органо-силаном, что также подтверждает наличие функциональных групп на поверхности модифицированного технического углерода. При этом модифицированный техуглерод взаимодействует с силаном подобно канальному техуглероду (в обоих случаях наблюдается уменьшение относительного гистерезиса по сравнению с исходными образцами). Наличие функциональных групп на поверхности модифицированного технического углерода делает его подобным канальному техническому углероду, что проявляется в увеличении

относительных удлинений, уменьшении модулей вулканизатов (табл. 4, рис. 1).

В то же время, вулканизаты с модифицированным техническим углеродом по ряду свойств отличаются от канального, например большей прочностью, твёрдостью, удельным электросопротивлением. Возможно, это связано с более высокой концентрацией функциональных групп на поверхности канального техуглерода по сравнению с модифицированным техническим углеродом. Также показано отличие в действии связующего агента в сочетании с исходным и модифицированным техническим углеродом, что проявляется в различном изме-

нении показателей относительного гистерезиса по сравнению с исходными образцами.

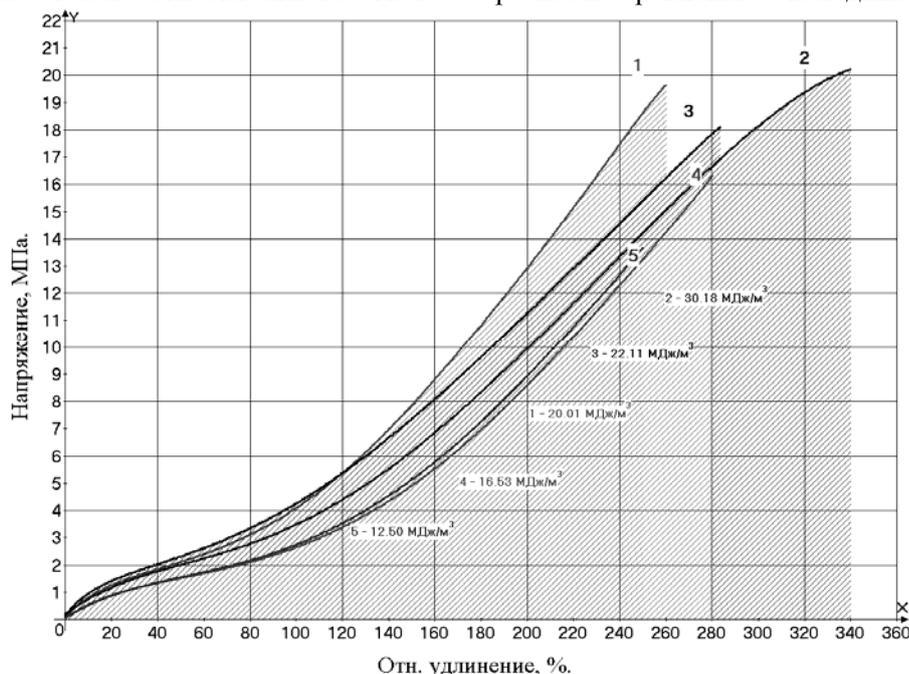


Рис. 1. Удельная работа деформации на разрушение вулканизатов для образцов 1 – 5 (1 – исх. ТУ, 2 – Мод. ТУ, 3 – Мод.ТУ с силианом, 4 – Канальный ТУ, 5 – Канальный ТУ с силианом).

Показано, что взаимодействие модифицированного технического углерода со связующим агентом – органосилианом обеспечивает снижение уровня гистерезисных потерь эластомерных материалов. В то же время применение модифицированного технического углерода без силиана позволяет улучшить их прочностные свойства, а также увеличить сопро-

тивление действию ударных нагрузок. Таким образом, модификация поверхности технического углерода, а также применение связующего агента открывают дополнительную возможность для направленного регулирования свойств эластомерных материалов, что важно при создании новых эластомерных композитов с заданным комплексом свойств.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Donnet, J.-V. Carbon Black physics, chemistry and Elastomer reinforcement / J.-V. Donnet, A. Voet – New York : Marcel Dekker, Inc., 1976. – 351 p.
2. Печковская, К. А. Сажа как усилитель каучука / К. А. Печковская – М. : Химия, 1967. – 216 с.
3. Wang, M.-J. Effect of Polymer-Filler and Filler-Filler Interactions on Dynamic Properties of Filled Vulcanizates/ M.-J. Wang // Rubber Chem. Technol., Rubber reviews. – 1998. – Vol. 71, № 3. – P. 520–589.
4. Орлов, В. Ю. Производство и использование технического углерода для резин / В. Ю. Орлов, А. М. Комаров, Л. А. Ляпина. – Яр. : Изд. Александр Рутман, 2002. – 512 с.
5. Влияние химической природы поверхности окисленного технического углерода на свойства резин/ В. А. Панкратов [и др.] // Каучук и резина. – 1984. – № 4. – С. 18–20.
6. Пат. 4820751 США, МПК⁴ А, С 08 К 3/04, С 08 К 9/00, С 08 L 21/00. Rubber composition for tires / Michitaka Takeshita Koganei, Uchu Mukai Kodaira, Toshio Sugawara Higashiyamato.: заявитель и патентообладатель Bridgestone Corporation (Tokyo, Japan). – № 07/185745 ; заявлено 25.04.88; опубл. 11.04.89, OPG. – Vol.1101. – № 2.
7. Пат. 6444727 США, МПК⁷ В1, С 08 К 9/06, С 08 К 3/04. Modified carbon black, process for producing the modified carbon black, rubber composition and pneumatic tire / Hiroshi Yamada, Tatsuhiko Ihara.: заявитель и патентообладатель Bridgestone Corporation (Tokyo, Japan). – № 09/670716 ; заявлено 28.09.2000 ; опубл. 3.09.2002, OPG. – Vol. 1262. – № 1.
8. Модификация поверхности технического углерода гидроксил-содержащим олигомером / Ю. В. Корнев [и др.] // Каучук и резина – 2006. – № 5. – С. 13–16.
9. Корнев, Ю. В. Влияние модификации технического углерода на свойства резин / Ю. В. Корневи [и др.] // Каучук и резина. – 2008. – № 1. – С. 14–18.
10. Dick, J. S. Characterizing silica's affect on cured, uncured tire treads/ J. S. Dick, H. Pawlowski // IPEC'96 Select. – 1996. – P. 111–124.

УДК 678 – 036(075.8)

АДГЕЗИОННЫЕ КОМПОЗИЦИИ С ПОСТОЯННОЙ ЛИПКОСТЬЮ НА ОСНОВЕ БУТАДИЕН-НИТРИЛЬНОГО КАУЧУКА

С.В. Строилов, аспирант, 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: kotovasv83@mail.ru

Рассмотрено влияние алкилфенолформальдегидной смолы, канифоли, диенстирольных термоэластопластов, сополимера этилена и винилацетата на адгезионные свойства клеевых композиций с постоянной липкостью на основе бутадиен-нитрильного каучука.

Ключевые слова: эластомер, адгезионная композиция, клей, бутадиен-нитрильный каучук, липкость, адгезионные свойства.

Липкие ленты находят широкое применение для промышленных и бытовых целей. Одной из наиболее сложных проблем разработки технологии изготовления адгезионных композиций с постоянной липкостью (липких клеев) является создание рецептуры липкого слоя. Не менее актуальным является вопрос оценки качества выпускаемой продукции.

Липкие клеи можно определить как материалы, обладающие следующими свойствами: активная и постоянная липкость; прилипание при небольшом давлении (например, с помощью руки); отсутствие воздействия какого-либо источника энергии; удовлетворительная способность удерживаться на поверхности субстрата; достаточная когезионная прочность, позволяющая удалить его с поверхности субстрата с помощью растворителя [1].

Хорошая липкость и хорошая адгезионная прочность являются взаимоисключающими условиями и не могут быть одновременно обеспечены. Изготовители липких лент используют самые различные способы, чтобы найти оптимальное соотношение этих параметров.

Чаще всего основой липкого слоя являются эластомеры (натуральный, хлоропреновый, бутадиен-нитрильный каучуки, тиокол, полиизобутилен) в сочетании с различными добавками, повышающими их липкость. К таким добавкам относятся, в первую очередь, смолы – алкилфенолоформальдегидные, перхлорвиниловая, политерпеновые, канифоль и ее производные. В некоторые составы входят также наполнители [2].

Под липкостью понимают способность вязкой жидкости прилипнуть к поверхности при соприкосновении с ней. Для удаления

этой жидкости с поверхности обычно требуется некоторое усилие, которое может характеризовать липкость жидкости. При этом, как правило, после удаления основной массы жидкости некоторая ее часть продолжает покрывать поверхность; иными словами, «отлипание» происходит не путем преодоления адгезионных сил, а в результате течения жидкости. Следует заметить, что липкость, по существу, идентична кинетическому прилипанию, т.е. силе, препятствующей разъединению двух погруженных в жидкость тел, находящихся друг с другом в тесном контакте [3].

Липкость представляет собой мгновенное смачивание субстрата при приложении незначительного давления или вообще без приложения давления, обеспечивающее быстрое достижение умеренной прочности. Так как липкость имеет место, когда клей ведет себя как жидкость, можно предположить, что в том случае, когда клеевая пленка становится слишком жесткой (обладает слишком высоким модулем упругости), у нее отсутствует липкость. Это следует учитывать при модификации эластомерных клеев смолами.

Липкость также зависит от материала субстрата, на который наносят ленту. Степень липкости возрастает с увеличением критического натяжения смачивания твердой поверхности.

Наиболее распространенными методами оценки липкости являются метод «петли» и метод «шарика». Первый метод заключается в том, что клей наносят на подложку, и далее на его поверхность помещают испытуемый материал, скрученный в форме петли. Далее с помощью траверсы, после того, как произойдет контакт клея и материала петли,

последнюю выдергивают. В качестве характеристики липкости используется нагрузка, которую требовалось приложить для того, чтобы отделить петлю от клея. По второму методу на поверхность подложки, которая установлена под определенным углом, наносят слой липкого клея и затем помещают на нее шарик. За характеристику липкости принимают расстояние, которое шарик прокатился по горизонтальной поверхности [3].

В некоторых случаях испытание на липкость проводят совсем субъективно, оценивая усилие, которое необходимо затратить, чтобы отделить палец от слоя клея. Несмотря на субъективность, последний метод часто используется на практике.

Для оценки адгезионных свойств липких лент также необходимо проводить испытания на прочность связи методом отслаивания (расслаивания) и определять ползучесть как при нормальных условиях, так и при воздействии различных факторов (температура, влажность и т.д.)

К полимерам, применяющимся в качестве основы клеев, предъявляется комплекс требований, согласно которым они должны быть когезионно прочными и иметь хорошие адгезионные свойства, при этом важно соотношение этих показателей.

Использование смесей полимеров в адгезионных композициях открывает новые перспективы в получении различных характеристик, в том числе и позволяет регулировать липкость адгезионного слоя.

В качестве основы слоя липкости в работе были исследованы бутадиен-нитрильные каучуки.

Бутадиен-нитрильные каучуки (БНК) обладают высокими адгезионными свойствами к различным субстратам и растворяются во многих органических растворителях, применяемых в производстве клеев. Кроме того, БНК являются перспективными и с экономической точки зрения, так как в мире наблюдается тенденция к сближению цен на БНК и каучуки общего назначения [4].

Характерной особенностью бутадиен-нитрильных каучуков является высокая маслобензостойкость, обусловленная наличием большого числа полярных групп, и термостабильность, что позволяет создавать на их основе адгезионные композиции специального назначения.

Бутадиен-нитрильные каучуки хорошо совмещаются с другими полярными и непо-

лярными полимерами (хлоропреновым, изопреновым, бутадиен-стирольным и другими каучуками).

Известно, что пленки на основе эластомеров, не содержащие модифицирующих добавок, хотя и обладают определенными липкостью и адгезионными свойствами, но не всегда достаточными.

Для этой цели клеи модифицируют различными добавками, влияющими на адгезионно-когезионные свойства и липкость. В первую очередь к ним относятся различные смолы.

Традиционно для повышения липкости клеев на основе эластомеров применяют канифоль и ее производные.

В качестве производных канифоли применяли смолы: Е-12, Е-14 (канифоль, модифицированная фенолоформальдегидными смолами), ПЭМАК (канифоль, модифицированная малеиновым ангидридом) и алкилфенолоформальдегидную смолу марки 101.

На рис. 1 приведены адгезионные свойства клеев на основе БНКС-28 АМН, содержащих 30 масс. ч. смолы и 30 масс. ч. дибутилфталата на 100 масс. ч. каучука. Прочность связи определяли методом расслаивания, в качестве подложки применялась пленка из полиэтилентерефталата (ПЭТФ).

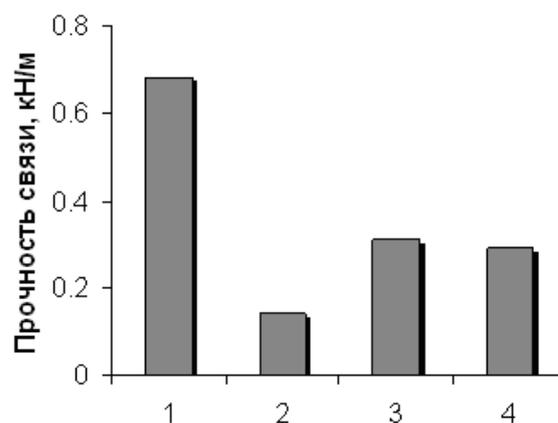


Рис. 1. Влияние различных смол на прочность связи.

(1 –смола 101; 2 – Е-12; 3 – Е-14; 4 – ПЭМАК).

Из рис. 1 видно, что адгезионные композиции, содержащие различные марки канифоли, значительно уступают адгезивам с алкилфенолоформальдегидной смолой марки 101.

Изучено влияние содержания смолы 101 на клейкость адгезивов на основе бутадиен-нитрильных каучуков марок БНКС-28 АМН и БНКС-40 АМН (рис. 2).

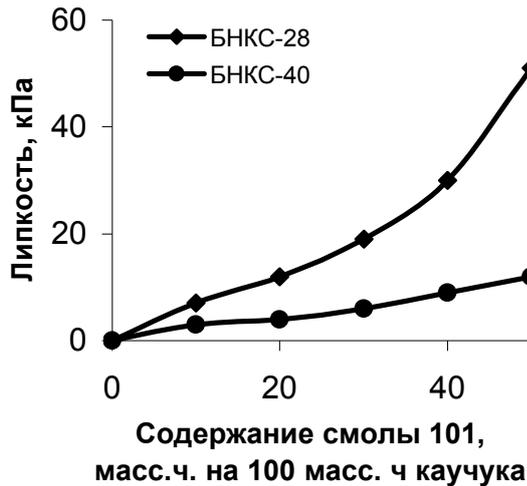


Рис. 2. Зависимость липкости от содержания смолы 101 в клеях на основе БНКС-28 АМН и БНКС-40 АМН.

Липкость адгезионных композиций определяли на приборе «TEL-TAK» (фирмы Monsanto). Метод основан на измерении усилия, требуемого для разделения двух контактирующих поверхностей полимерных пленок с липким слоем с постоянной скоростью в направлении, перпендикулярном поверхности контакта, осуществляемого предварительным действием заданной контактной нагрузки в течение установленного времени.

Как видно из рис. 2, липкость возрастает с увеличением содержания смолы 101 в составе липкого слоя. Без смолы данный показатель равен нулю. При содержании смолы 101 в количестве 50 масс. ч. на 100 масс. ч. каучука липкость адгезива на основе БНКС-28 АМН в 5 раз превосходит липкость композиции на основе БНКС-40 АМН.

При увеличении содержания смолы 101 также увеличивается прочность связи между склеенными полимерными пленками – подложками (рис. 3).

В производстве липких лент в качестве основы липкого слоя широко применяются диен-стирольные термоэластопласты [5], производство которых в России постоянно развивается.

Как следует из литературных данных, посвященных изучению свойств бутадиен-стирольных (ДСТ), изопрен-стирольных (ИСТ), бутадиен- α -метилстирольных ТЭП (ДМСТ), полимерной основой адгезивов (растворных клеев, клеев-расплавов) могут быть далеко не все промышленно выпускаемые ТЭП.

Известно также, что по адгезионным свойствам диен-стирольные ТЭП можно расположить в следующий ряд (по убыванию): ИСТ, ДСТ, ДМСТ [5].

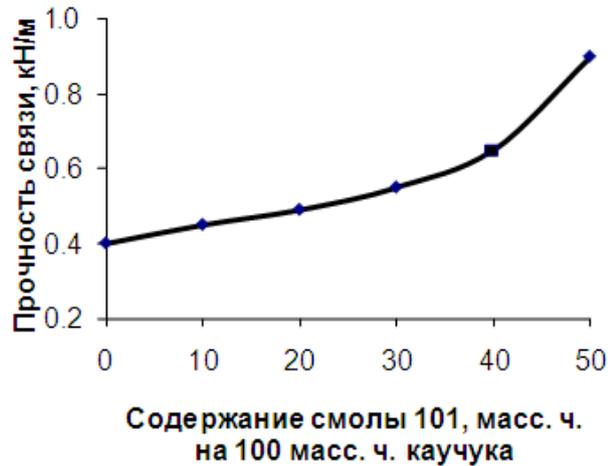


Рис. 3. Влияние содержания смолы 101 на прочность связи между полимерными пленками.

Свойства ТЭП, как и любого полимера можно варьировать в широких пределах введением в состав различных компонентов, т.е. модифицировать ТЭП путем смешения его с другими полимерами или олигомерными добавками.

Нами установлено, что бутадиен-нитрильные каучуки марок БНКС-28АМН и БНКС-40АМН технологически совместимы с термоэластопластами ИСТ-20 и ДСТ-30Р в растворах при определенных концентрациях.

Введение в состав липкого слоя ИСТ-20 в количестве от 10 до 30 масс.ч. на 100 масс.ч. каучука позволяет повысить прочность связи в случае БНКС-28АМН на 25-50%, а БНКС-40АМН – на 50%. Введение ДСТ-30Р в тех же соотношениях практически не влияет на адгезионные свойства данных клеевых композиций (табл. 1).

Таким образом, в качестве основы липкого слоя целесообразно использовать смесь бутадиен-нитрильного каучука марки БНКС-28 АМН и ИСТ-20, а в качестве подложки – пленку из ПЭТФ.

Кроме того, было рассмотрено влияние сополимера этилена и винилацетата марки Левамельт на адгезионные свойства липкого слоя на основе БНК. Выбор данной добавки был обусловлен следующим. Сополимеры этилена и винилацетата (в основном термопластичные материалы) широко используются как клеи-расплавы или в качестве основы липкого слоя. Левамельт имеет ряд преимуществ: он абсолютно прозрачный, устойчив к действию атмосферы, химикатов и старению; делает возможным производство пленок методом экструзии с высокой степенью однородности; образует адгезионные слои толщиной 5 мкм и более; показывает

начальную (мгновенную) клейкость, которая сохраняется на протяжении всего времени применения. Марки Левамельта, содержащие более 50% винилацетата, из-за их аморфности

устраняют их проблемы миграции. Особое (специфическое) ММР делает возможным приготовление высококачественных, прозрачных и гомогенных тонкостенных пленок.

Таблица 1. Зависимость прочности связи от типа полимерной основы липкого слоя.

Липкий слой на основе:	Прочность связи, кН/м			
	подложка - ПЭТФ		подложка - ПП	
	БНКС-28 АМН	БНКС-40 АМН	БНКС-28 АМН	БНКС-40 АМН
БНК	1.2	0.2	1.0	0.2
БНК + ИСТ-20	1.5	0.5	1.5	0.3
БНК + ДСТ-30Р	1.3	0.4	1.1	0.2

В работе исследовали два типа Левамельта с различным содержанием винилацетата 40 % (LT 500) и 80 % (LT 800). С увеличением содержания звеньев винилацетата меняются полярность, температура кристаллизации и стеклования, температура плавления; повышается термо- и маслостойкость; снижаются диэлектрические свойства. Сополимер этилена и винилацетата растворим в

алифатических, ароматических и хлорированных углеводородах.

Из табл. 2 видно, что значительное увеличение прочности связи (на 70%) между полимерными пленками достигается при использовании совместно с бутадиен-нитрильным каучуком Левамельта LT 800, а в качестве подложки – пленки из полипропилена.

Таблица 2. Зависимость прочности связи от типа полимерной основы липкого слоя.

Липкий слой на основе:	Прочность связи, кН/м			
	подложка - ПЭТФ		подложка - ПП	
	БНКС-28 АМН	БНКС-40 АМН	БНКС-28 АМН	БНКС-40 АМН
БНК	1.2	0.2	1.0	0.2
БНКС + LT 500	1.3	0.3	1.0	0.1
БНКС + LT 800	1.2	0,3	1.7	0.1

Исходя из полученных результатов, можно сделать вывод, что при правильном подборе ингредиентов и материала подложки

можно получить липкие ленты на основе бутадиен-нитрильного каучука с улучшенными адгезионными свойствами.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Поциус, А. Клеи, адгезия, технология склеивания / А. Поциус : под ред. Г. В. Комарова. – СПб. : Профессия, 2007. – 376 с.
2. Петрова, А. П. Клеящие материалы. Справочник / А. П. Петрова :отв. ред. Е. Н. Каблов, С. В. Резниченко. – М. : ЗАО Редакция журнала «Каучук и резина», 2002. – 196 с. – ISBN 5-900800-02-4.
3. Вильнав, Ж.-Ж. Клеевые соединения / Ж.-Ж. Вильнав. – М. : Техносфера, 2007. – 384 с. ISBN 978-5-94836-127-7
4. Корнев, А. Е. Технология эластомерных материалов / А. Е. Корнев, А. М. Буканов, О. Н. Шевердяев. – М. : Эксим, 2000. – 288 с.
5. Термоэластопласты / под. ред. В. В. Моисеева. – М. : Химия, 1985. – 184 с.

УДК 678.43;62 [075.8]

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА РАЗГЕРМЕТИЗАЦИИ КОНЦЕВОЙ АРМАТУРЫ РУКАВОВ ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ

Л.Н. Юрцев, профессор, А.В. Куракин, аспирант
кафедра Химии и технологии переработки эластомеров им. Ф.Ф. Кошелева
МИТХТ им. М.В. Ломоносова
e-mail: htpe@mitht.ru

Установлена взаимосвязь между давлением разгерметизации концевой арматуры рукавов высокого давления в местах расположения на них специально высверленных дренажных отверстий, временем теплового старения рукавов и сроком их эксплуатации.

Ключевые слова: рукава высокого давления, герметизация, резинотехнические изделия, расчет и конструирование.

Современная техника в большой степени насыщена резинотехническими изделиями. Это, прежде всего, подвижные и неподвижные уплотнения агрегатов различных систем, рукава, заделанные в наконечники (концевую арматуру), мембраны, шины и т.д.

Анализ эксплуатации техники показал, что наиболее частыми случаями отказов резиновых технических изделий являются случаи, связанные либо с разрушением материала, либо с изменением его физико-механических и других характеристик (в частности, последнее особенно характерно для рукавов с заделкой концов в арматуру).

Надежность рукавов высокого давления определяется, в основном, их разгерметизацией в концевой металлической арматуре по причине изменения свойств резины в процессе эксплуатации.

В настоящее время отсутствуют прямые методы измерения величины контактного

давления на границе резина внутреннего слоя – металл ниппеля в концевой арматуре рукава. Поэтому был предложен метод оценки работоспособности концевой арматуры рукава, основанный на сверлении в муфтах арматуры дренажных отверстий и определения давления, необходимого для выхода испытательной жидкости через эти отверстия (рис. 1).

Расстояния от края ниппеля (рис. 1), которое рабочая жидкость при определенном давлении пройдет по поверхности ниппеля, будет определяться величиной контактного давления на границе резина внутреннего слоя – поверхность ниппеля. Просверлив отверстия в стенках муфты концевой арматуры и рукава на глубину до наружной поверхности ниппеля, можно определить положение границы жидкости при определенном давлении и, таким образом, оценить характер изменения величины контактного давления по длине хвостовика ниппеля.

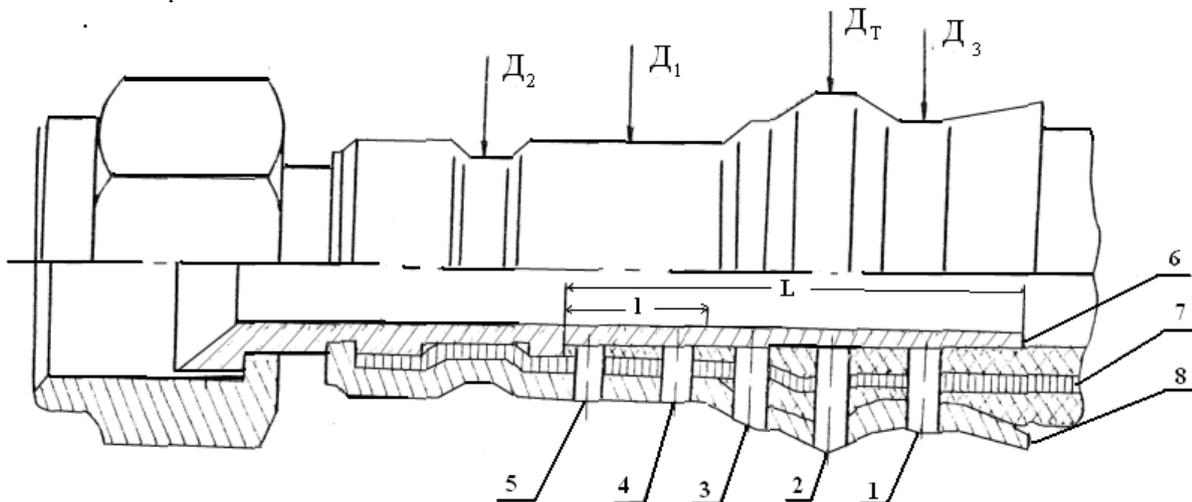


Рис. 1. Заделка рукава в концевую арматуру с расположением дренажных отверстий, высверленных в стенках муфты и рукава.

1, 2, 3, 4 и 5 – дренажные отверстия; 6 – хвостовик ниппеля; 7 – стенка рукава; 8 – муфта арматуры; D_1, D_2 и D_3 – диаметры поясов обжатия муфты арматуры; D_t – диаметр технологического выступа; L – длина обжатой части резины внутреннего слоя рукава; l – длина пояса обжатия D_1 .

Отверстия располагаются таким образом, что они охватывают пояса обжатия D_1 , D_3 , а также технологический выступ D_T . Кроме того, метод сверления дренажных отверстий позволяет оценивать продвижение фронта жидкости по всему периметру наружной поверхности хвостовика ниппеля концевой арматуры рукава.

Исследование процесса разгерметизации концевой арматуры проводилось на рукавах высокого давления с заделкой по нормам АН-

2050 в муфтах в которых были сделаны дренажные отверстия.

Расположение дренажных отверстий позволило оценить изменение давления разгерметизации поверхности уплотнения резина – металл по всей длине (L) хвостовика ниппеля, на который проходит обжатие резины внутреннего слоя рукава. На рис. 2 представлено изменение давления разгерметизации по длине заделки концевой арматуры рукава.

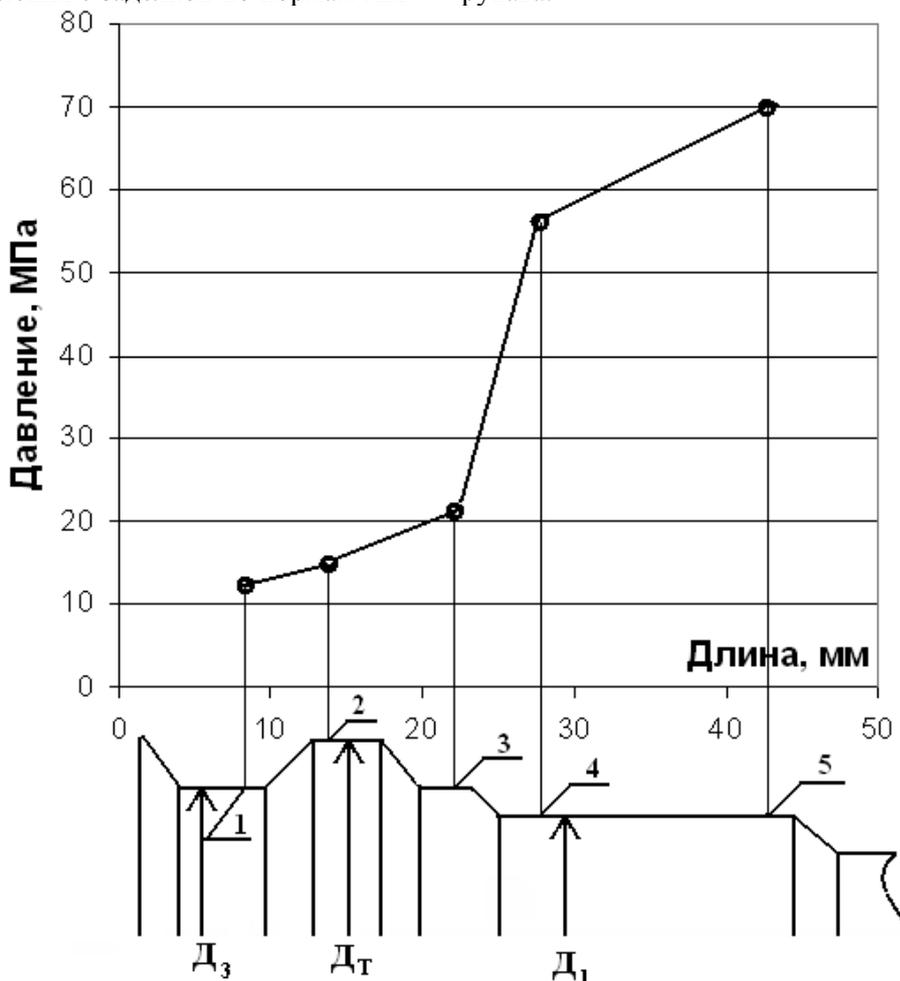


Рис. 2. Зависимость давления разгерметизации концевой арматуры в местах расположения дренажных отверстий по длине арматуры рукава: 1, 2, 3, 4, 5 – оси дренажных отверстий; D_1 , D_2 , D_T – диаметры поясов обжатия.

Как видно из рис. 2, по мере удаления от торца муфты арматуры давление разгерметизации заделки по длине поверхности контакта (L) резины внутреннего слоя – металл ниппеля возрастает. Резкое увеличение давления разгерметизации заделки в месте расположения дренажных отверстий №3 и №4 (при переходе от технологического выступа к поясу обжатия D_1) можно объяснить тем, что на длине пояса D_1 сжатия резины имеет максимальное значение ($\epsilon=40-50\%$). Следовательно, работоспособность заделки арматуры рукава будет определяться только длиной

(1) пояса обжатия (D_1).

Метод дренажных отверстий был использован для оценки продвижения фронта жидкости по длине контакта резина – металл концевой арматуры рукава в процессе их ускоренного теплового старения и эксплуатации в реальных условиях (рис. 3 и рис. 4).

Как видно из рис. 3 при ускоренном тепловом старении рукавов в воздушном термостате ($T=+100\text{ }^\circ\text{C}$) происходит падение давления разгерметизации заделки в местах расположения дренажных отверстий по всей длине арматуры.

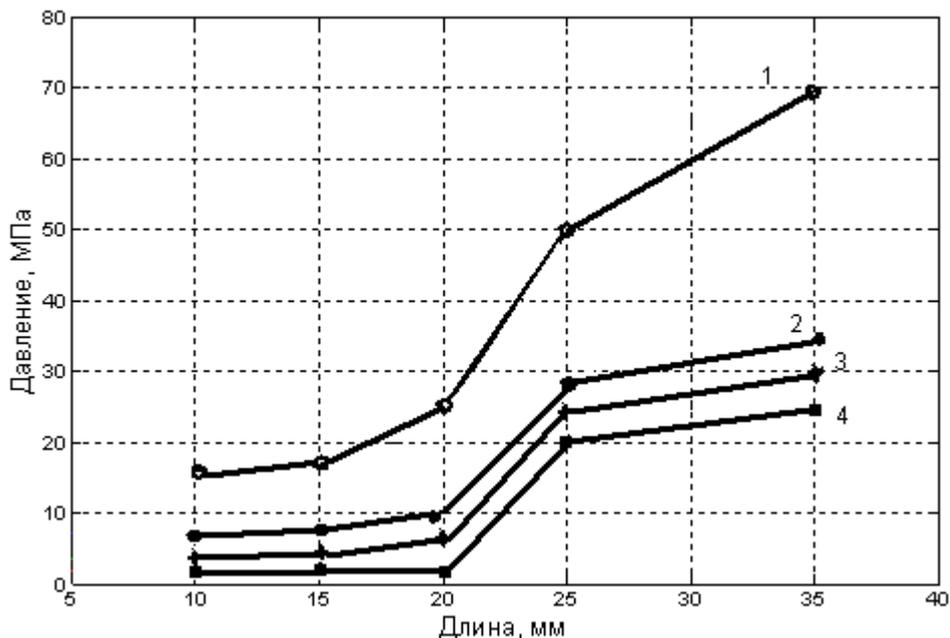


Рис. 3. Зависимость давления разгерметизации концевой арматуры в месте расположения дренажных отверстий по длине (L) арматуры (1) и после ускоренного теплового старения (2) – в течение 100 часов; (3) – в течение 200 часов; (4) – в течение 300 часов при T = +100 °C

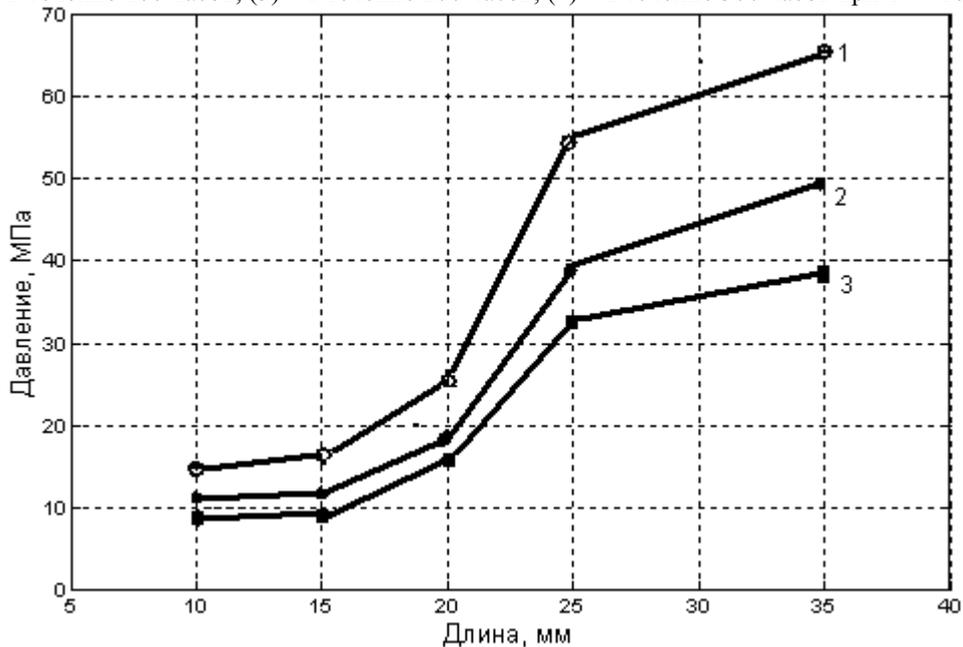


Рис. 4. Зависимость давления разгерметизации концевой арматуры в месте расположения дренажных отверстий по длине арматуры (1) и после различных сроков службы: (2) – в течение 4 лет; (3) – в течение 8 лет.

Аналогичная картина падения давления разгерметизации (рис. 4) наблюдается и у рукавов в условиях эксплуатации.

Представляло интерес определить зависимость между отношением $\lg \frac{P_{\tau}}{P_0}$ (где

P_0 – давление разгерметизации заделки в месте расположения дренажного отверстия рукава и P_{τ} – давление разгерметизации после определенного времени ускоренного теплового старения или эксплуатации рукавов)

временем до разгерметизации (τ) и коэффициентом K_p , характеризующим скорость падения разгерметизации дренажных отверстий в процессе эксплуатации или ускоренного теплового старения рис. 5.

На рис.5 представлена зависимость $\lg \frac{P_{\tau}}{P_0}$ от времени старения (τ) рукавов при ускоренном тепловом старении и в эксплуатации, полученная для случая разгерметизации концевой арматуры в месте расположения пятого дренажного отверстия.

Из рис. 5 можно найти линейную зависимость $\lg \frac{p_\tau}{p_0} = -K_p \tau$. Значение коэффициента K_p определяется тангенсом угла наклона прямой к оси абсцисс и для случая ускоренного теплового старения (рис. 5) будет равно:

$$K_p = (1/\tau) \cdot \lg \frac{p_\tau}{p_0} \text{ (час}^{-1}\text{)} = 4.5 \cdot 10^{-2} \text{ (сутки}^{-1}\text{)},$$

что достаточно близко к ранее найденным значениям коэффициента, характеризующим скорость изменения напряжения в обжатой резине в процессе ускоренного теплового старения при температуре +100 °С.

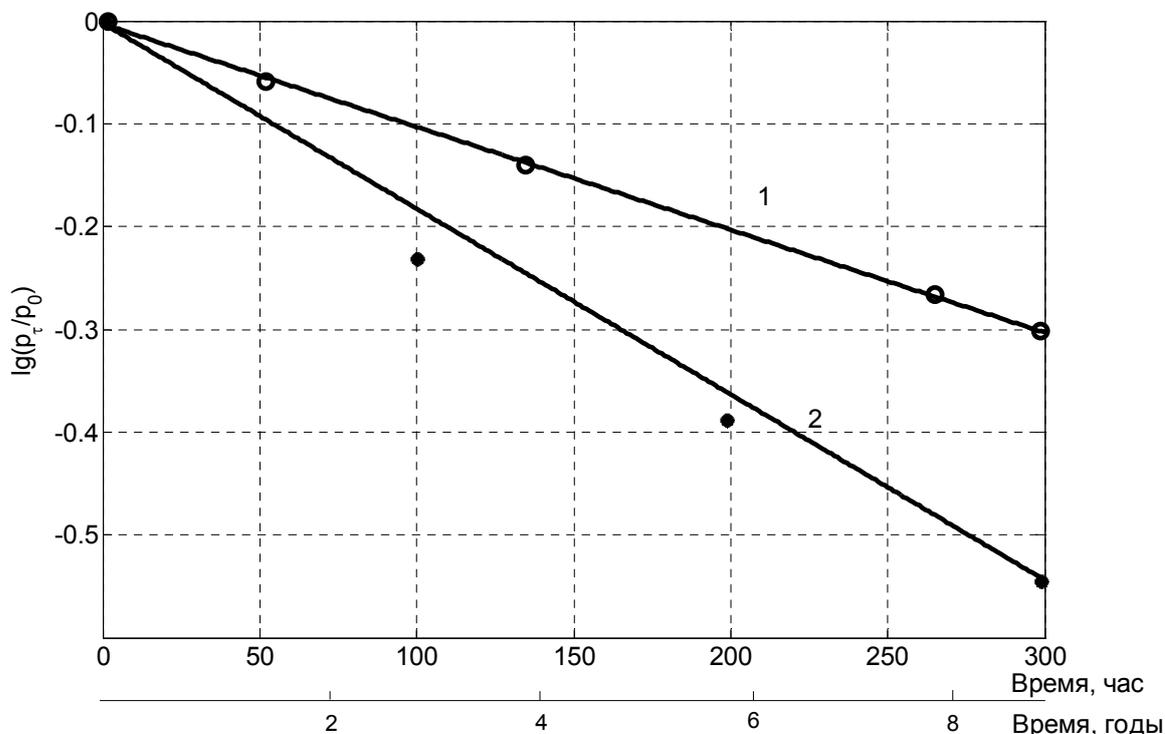


Рис. 5. Зависимость $\lg \frac{p_\tau}{p_0}$ от времени (τ) для случая разгерметизации концевой арматуры в месте расположения дренажного отверстия №5.

Для случая старения шлангов в процессе длительной эксплуатации (8 лет) (с учетом того, что наработка рукава за этот период составляет $\tau=1200$ ч) значение коэффициента будет равно $K_p=0.25/50=5 \cdot 10^{-3}$ (сутки⁻¹). Это значение коэффициента характеризующего скорость изменения напряжения в обжатой резине, соответствует температуре старения $T \approx +60$ °С.

Таким образом, падение давления разгерметизации в концевой арматуре рукавов в местах расположения дренажных отверстий как при ускоренном тепловом старении рукавов, так и после их эксплуатации определяется падением контактного давления

на границе внутренний резиновый слой – ниппель арматуры рукава.

Полученные закономерности могут быть использованы для количественной оценки работоспособности рукавов после различных сроков эксплуатации. В этом случае за основу берутся экспериментальные данные разгерметизации заделки в месте расположения дренажного отверстия №5 и определяется изменение давления в зависимости от сроков службы рукавов.

Данные по срокам эксплуатации рукавов высокого давления были представлены к.т.н. Подобой М.К.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Лепетов, В. А. Расчет и конструирование резиновых изделий и технологической оснастки / В. А. Лепетов, Л. Н. Юрцев. – М. : ИСТЕК, 2006. – 420 с.

РАЗДЕЛЕНИЕ БИНАРНЫХ СМЕСЕЙ ПУТЁМ СОЧЕТАНИЯ ПРОЦЕССОВ ФРАКЦИОННОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ И ФРАКЦИОННОГО ПЛАВЛЕНИЯ

Г.А. Носов, профессор, А.А. Бессонов, аспирант, В.В. Карасёв, доцент
кафедра Процессов и аппаратов химической технологии им. Н.И. Гельперина
МИТХТ им. М.В. Ломоносова
e-mail: 89265621474@mail.ru

Выполнен теоретический анализ разделения бинарных смесей путем сочетания процессов фракционной кристаллизации и фракционного плавления с рециркуляцией маточника со стадии плавления на стадию кристаллизации

Ключевые слова: кристаллизация, фракционное плавление, разделение смесей, очистка веществ, сочетание процессов.

Для разделения многих технологических смесей и очистки веществ (нафталина, бензола, дихлорбензолов, изомеров ксилола, парафина, монохлоруксусной кислоты и др.) от примесей довольно часто используются процессы фракционной кристаллизации и фракционного плавления [1]. При этом достигаемый эффект сильно зависит от равновесия фаз разделяемых смесей, ее состава, параметров разделения получаемых кристаллических суспензий и других факторов. Часто при использовании указанных выше процессов по отдельности все же не удается достичь требуемой степени разделения. В этом случае можно использовать

сочетание процессов фракционной кристаллизации и фракционного плавления в единой технологической схеме разделения, что часто позволяет существенно расширить диапазон возможного разделения или же повысить его эффективность [1, 2]. В данной статье нами теоретически рассмотрен один из возможных вариантов разделения бинарных смесей путем сочетания процессов однократной фракционной кристаллизации и непрерывного фракционного плавления. Используя полученные теоретические зависимости, проведен анализ влияния основных параметров рассматриваемого процесса на его эффективность.

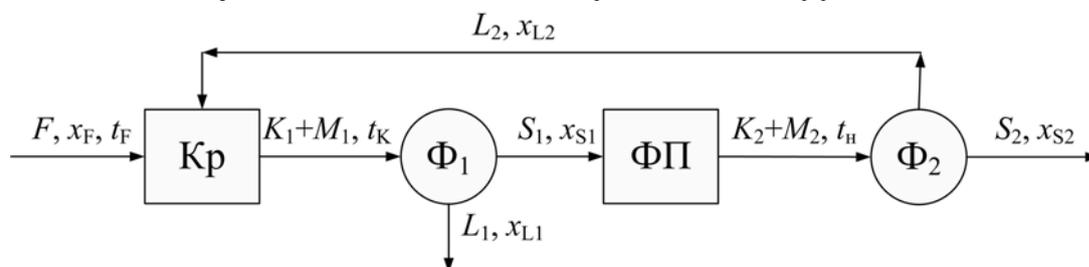


Рис. 1. Принципиальная схема процесса разделения путем сочетания фракционной кристаллизации и фракционного плавления с рециркуляцией маточника, получаемого на стадии плавления.

Принципиальная схема рассматриваемого процесса разделения представлена на рис. 1, а на рис. 2 показано его изображение на диаграмме равновесия фаз для бинарной смеси, образующей непрерывный ряд твердых растворов.

Процесс разделения осуществляется следующим образом. Первоначально исходная смесь F в жидком состоянии с концентрацией целевого компонента x_F при температуре t_F подается на стадию кристаллизации K_p , где она охлаждается до температуры t_K , лежащей между температурами ликвидуса t_L и солидуса t_C (рис. 2). При этом образуется

суспензия, состоящая из кристаллической фазы K_1 состава x_{K1} , обогащенной высокоплавким компонентом и маточника M_1 состава x_{M1} , обогащенного низкоплавким компонентом.

Полученная на стадии кристаллизации суспензия $K_1 + M_1$ поступает на стадию сепарации Φ_1 , где происходит отделение кристаллической фазы S_1 с концентрацией x_{S1} от маточника L_1 , имеющего концентрацию x_{L1} . Сепарация может осуществляться с помощью фильтров, фильтрующих центрифуг или другими способами.

Заметим, что полностью отделить кристаллы

от маточной жидкости на стадии сепарации обычно не удается из-за действия адсорбционных и капиллярных сил. В идеальном случае, когда достигается полное разделение кристаллов и маточника, потоки K_1 и S_1 , а также M_1 и L_1 равны между собой по массе и составу. В реальных же условиях потоки K_1 и S_1 , M_1 и L_1 , а также их составы могут значительно отличаться друг от друга.

Как правило, при проведении фракционной кристаллизации стремятся разделить суспензии проводить при температуре, равной или близкой к температуре охлаждения смеси на стадии кристаллизации t_k , чтобы исключить подплавление кристаллов или дополнительную кристаллизацию, имеющие место при разделении в неизотермических условиях.

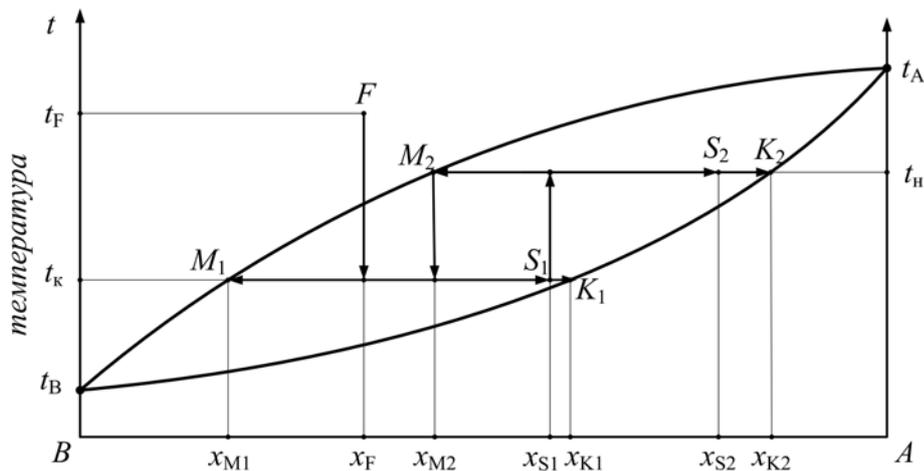


Рис. 2. Изображение процесса разделения на диаграмме равновесия фаз для бинарной смеси, образующей непрерывный ряд твердых растворов.

Полученный на стадии Φ_1 маточник L_1 с концентрацией x_{L1} целевого компонента A отбирается в качестве низкоплавкого продукта, обогащенного компонентом B . Кристаллическая же фаза S_1 далее подается на стадию фракционного плавления ФП, где она нагревается от температуры t_k до температуры t_n , также лежащей между температурами ликвидуса t_n и солидуса t_c . В результате этого часть кристаллической фазы S_1 подплавляется. При этом образуется суспензия, состоящая из кристаллической фазы K_2 состава x_{K2} и маточника M_2 состава x_{M2} .

Полученная на стадии фракционного плавления суспензия $K_2 + M_2$ поступает на стадию сепарации Φ_2 , где происходит отделение кристаллической фазы S_2 с концентрацией x_{S2} от маточника L_2 , имеющего концентрацию x_{L2} . Кристаллическая фаза S_2 является конечным продуктом, обогащенным высокоплавким компонентом A . Отделенный же на стадии сепарации Φ_2 маточник L_2 с концентрацией целевого компонента x_{L2} возвращается на стадию кристаллизации Кр в виде рециркулирующего потока.

Материальный баланс рассматриваемого процесса разделения описывается уравнениями:

$$F = L_1 + S_2 ; \quad (1)$$

$$Fx_F = L_1x_{L1} + S_2x_{S2} . \quad (2)$$

При совместном решении уравнений (1) и (2) можно получить зависимость для расчета выхода продуктов разделения. При этом выход высокоплавкого продукта φ_{S2} , обогащенного компонентом A , составляет

$$\varphi_{S2} = \frac{S_2}{F} = \frac{x_F - x_{L1}}{x_{S2} - x_{L1}} , \quad (3)$$

а выход низкоплавкого продукта φ_{L1} , обогащенного компонентом B , равен

$$\varphi_{L1} = \frac{L_1}{F} = 1 - \varphi_{S2} = \frac{x_{S2} - x_F}{x_{S2} - x_{L1}} . \quad (4)$$

Степень извлечения целевого компонента A с конечным высокоплавким компонентом S_2 составляет

$$\eta_{S2} = \frac{S_2x_{S2}}{Fx_F} = \varphi_{S2} \frac{x_{S2}}{x_F} = \frac{(x_F - x_{L1})x_{S2}}{(x_{S2} - x_{L1})x_F} \quad (5)$$

В зависимости (3) – (5) входят пока неизвестные концентрации x_{L2} и x_{S2} . Для их определения рассмотрим подробнее основные стадии разделения.

Стадия кристаллизации

Как уже отмечалось выше, на стадии кристаллизации Кр производится смешение потока исходной смеси F с потоком рециркулирующего маточника L_2 и охлаждение полученной смеси до заданной температуры t_k .

Уравнения материального баланса для данной стадии имеют вид:

$$F + L_2 = K_1 + M_1; \quad (6)$$

$$Fx_F + L_2x_{L2} = K_1x_{K1} + M_1x_{M1}. \quad (7)$$

При совместном рассмотрении уравнений (6) и (7) получается следующая зависимость для расчета массы (потока) получаемой кристаллической фазы

$$K_1 = \frac{F(x_F - x_{M1}) + L_2(x_{L2} - x_{M1})}{x_{K1} - x_{M1}} \quad (8)$$

При этом относительный выход кристаллической фазы K_1 на данной стадии составляет

$$\varphi_{K1} = \frac{K_1}{F} = \frac{(x_F - x_{M1}) + a_2(x_{L2} - x_{M1})}{x_{K1} - x_{M1}} \quad (9)$$

где $a_2 = \varphi_{L2} = L_2/F$ – коэффициент рециркуляции (относительный выход) маточника L_2 .

Для расчета потоков K_1 и M_1 с использованием зависимостей (6) – (8) необходимо располагать значениями концентраций x_F , x_{K1} , x_{M1} и x_{L2} . Концентрация x_F обычно задана. Состав же кристаллической фазы x_{K1} и маточника x_{M1} зависят от равновесия фаз разделяемой смеси и температуры её охлаждения на стадии кристаллизации t_k . Если принять, что при кристаллизации достигается полное равновесие фаз, то концентрации x_{K1} и x_{M1} можно установить по диаграмме равновесия фаз при выбранной температуре t_k .

В случае разделения смесей, не образующих твердых растворов (смесей эвтектического типа), концентрация кристаллической фазы равна $x_K = 1$.

Если же для эвтектикообразующей смеси к тому же линии ликвидуса близки к прямым, то для аналитического описания зависимости состава маточника от температуры охлаждения $x_M = f(t_k)$ можно использовать выражение

$$x_M = 1 - p(t_A - t_k), \quad (10)$$

где $p = (1 - x_E)/(t_A - t_E)$ – постоянный коэффициент, характерный для разделяемой смеси; t_A – температура кристаллизации (плавления) компонента A ; x_E и t_E – концентрация и температура кристаллизации эвтектики.

Для многих бинарных смесей линии ликвидуса хорошо описываются уравнением

Шредера, полученным для идеальных растворов

$$\ln(x_M) = b - \frac{a}{T}, \text{ или} \quad (11)$$

$$x_M = \exp\left(b - \frac{a}{T}\right),$$

где x_M – мольное содержание (концентрация) кристаллизирующегося компонента в маточнике при текущей температуре t ; $b = r_A/(R \cdot T_A)$; $a = r_A/R$; r_A – мольная теплота плавления кристаллизирующегося компонента; R – универсальная газовая постоянная; $T_A = 273 + t_A$ – температура плавления кристаллизирующегося компонента в градусах Кельвина; $T = 273 + t$ – текущая температура охлаждения смеси в градусах Кельвина.

Если равновесие рассматриваемой смеси сильно отличается от поведения идеальных растворов, то для описания зависимости $x_M = f(t)$ можно использовать уравнения полинома.

Для частного случая разделения эвтектикообразующих смесей с линиями ликвидуса, близкими к прямым, уравнение для расчета выхода кристаллической фазы (9) с учетом зависимости (10) имеет вид

$$\varphi_{K1} = \frac{x_F + a_2x_{L2} - (1 + a_2)[1 - p(t_A - t_k)]}{p(t_A - t_k)} \quad (12)$$

В выражение (12) входят неизвестная пока концентрация рециркулирующего маточника x_{L2} . Эта концентрация зависит от температуры нагрева смеси t_n на стадии фракционного плавления ФП, диаграммы равновесия фаз разделяемой смеси, а также от режимов стадии сепарации Ф₂. Если принять, что стадия сепарации Ф₂ производится при той же температуре t_n , что и стадия фракционного плавления ФП, то концентрацию x_{L2} для рассматриваемого случая можно представить как

$$x_{L2} = x_{M2} = 1 - p(t_A - t_k). \quad (13)$$

При подстановке зависимости (13) в выражение (12) получаем

$$\varphi_{K1} = \frac{x_F + a_2[1 - p(t_A - t_k)]}{p(t_A - t_k)} - \frac{(1 + a_2)[1 - p(t_A - t_k)]}{p(t_A - t_k)} \quad (14)$$

Аналогичные же зависимости можно получить для расчета выхода кристаллов φ_{K1}

и для случая, когда равновесие фаз описывается уравнением Шредера [1].

При проведении процессов кристаллизации и фракционного плавления важной характеристикой разделения является относительное содержание кристаллической фазы в получаемой суспензии. В процессах разделения без рециркуляции потоков содержание кристаллической и жидкой фаз в получаемой суспензии обычно совпадает с их выходами. В процессах же с рециркуляцией потоков относительный выход фаз обычно отличается от их содержания в суспензии. Это имеет место в рассматриваемом нами процессе.

В нашем случае содержание (доля) кристаллической фазы в получаемой суспензии β_{K1} составляет

$$\beta_{K1} = \frac{K_1}{F + L_2} = \frac{K_1}{K_1 + M_1}. \quad (15)$$

С учетом зависимости (9) выражение (15) можно представить в виде

$$\beta_{K1} = \frac{\varphi_{K1}}{1 + a_2} = \frac{(x_F - x_{M1}) + a_2(x_{L2} - x_{M1})}{(1 + a_2)(x_{K1} - x_{M1})} \quad (16)$$

В частном случае разделение эвтектикообразующих смесей, когда справедливыми являются зависимости (10) и (13), величину β_{K1} можно определить по выражению

$$b_{K1} = \frac{x_F + a_2[1 - p(t_A - t_K)]}{p(t_A - t_K)(1 + a_2)} - \frac{(1 + a_2)[1 - p(t_A - t_K)]}{p(t_A - t_K)(1 + a_2)} \quad (17)$$

Связь между потоками фаз и температурой охлаждения t_K на стадии кристаллизации можно установить, используя уравнение теплового баланса данной стадии

$$F c_F t_F + K_1 r_K + L_2 c_{L2} t_{L2} = K_1 c_{K1} t_K + M_1 c_{M1} t_K + Q_0, \quad (18)$$

где c_F , c_{K1} , c_{M1} , c_{L2} , – теплоемкость исходной смеси F , кристаллической фазы K_1 , маточника M_1 и рециркулирующего маточника L_2 ; r_K – удельная теплота кристаллизации вещества.

Из уравнения (18) можно определить количество тепла Q_0 , которое необходимо отвести от кристаллизирующейся смеси при ее охлаждении от температуры t_F до температуры t_K

$$Q_0 = F c_F t_F + K_1 (r_K - c_{K1} t_K) + L_2 c_{L2} t_{L2} - M_1 c_{M1} t_K \quad (19)$$

Значения теплоемкостей потоков и

теплота кристаллизации зависят от их состава и температуры. Их можно определить используя правило аддитивности.

Стадия сепарации Φ_1

Как уже отмечалось выше, на данной стадии производится разделение полученной на стадии кристаллизации суспензии. При этом из-за невозможности полностью отделить маточник от кристаллов масса отделенной кристаллической фазы S_1 обычно не совпадает с массой кристаллической фазы K_1 , содержащейся в суспензии. Соответственно также $L_1 \neq M_1$. В результате захвата маточника содержание целевых компонентов в отделенной кристаллической фазе x_{S1} , как правило, ниже равновесной концентрации x_{K1} , то есть $x_{S1} < x_{K1}$. В тоже время при проведении стадии сепарации при той же температуре, как и на стадии кристаллизации, концентрации x_{M1} и x_{L1} обычно близки между собой [1]. Поэтому в анализе рассматриваемого процесса можно принять $x_{L1} = x_{M1}$.

Материальный баланс стадии сепарации Φ_1 описывается уравнениями:

$$K_1 + M_1 = S_1 + L_1, \quad (20)$$

$$K_1 x_{K1} + M_1 x_{M1} = S_1 x_{S1} + L_1 x_{L1}. \quad (21)$$

При совместном рассмотрении уравнений (20) и (21) получается следующая зависимость для расчета массы отделенной кристаллической фазы

$$S_1 = K_1 \frac{x_{K1} - x_{M1}}{x_{S1} - x_{M1}} \quad (22)$$

При этом относительный выход отделенной кристаллической фазы составляет

$$\varphi_{S1} = \frac{S_1}{F} = \varphi_{K1} \frac{x_{K1} - x_{M1}}{x_{S1} - x_{M1}} \quad (23)$$

Выход отделенного маточника $\varphi_{L1} = L_1/F$ можно определить используя ранее полученную зависимость (4). Для расчета величин φ_{L1} можно также использовать зависимость, полученную при совместном рассмотрении уравнений (6) и (20)

$$\varphi_{L1} = \frac{L_1}{F} = 1 + a_2 - \varphi_{S1} \quad (24)$$

В уравнения (22) и (23) входит неизвестная пока величина x_{S1} . Она зависит от эффективности стадии сепарации (полноты отделения маточника от кристаллической фазы).

Для оценки эффективности стадии сепарации часто используют [1] коэффициент захвата маточника кристаллической фазой, который определяется по выражению

$$m = \frac{M'}{S} = \frac{x_K - x_S}{x_K - x_M}, \quad (25)$$

где M' – масса захватываемого маточника кристаллической фазой.

Применительно к рассматриваемой стадии выражение (25) будет иметь вид

$$m_1 = \frac{x_{K1} - x_{S1}}{x_{K1} - x_{M1}}, \quad (26)$$

Зная величину коэффициента захвата маточника m_1 из выражения (26) можно определить содержание целевого компонента в отделенной кристаллической фазе

$$x_{S1} = x_{K1} - m_1(x_{K1} - x_{M1}) \quad (27)$$

После подстановки x_{S1} из (27) в выражение (23) получается следующая зависимость для расчета выхода отделенной кристаллической фазы

$$\varphi_{S1} = \frac{\varphi_{K1}}{1 - m_1} \quad (28)$$

Стадия фракционного плавления

На данной стадии, как было показано в описании процесса, производится частичное подплавление кристаллической фазы S_1 . При этом образуется суспензия, состоящая из кристаллической фазы K_2 и маточника M_2 . Данному процессу соответствует следующие уравнения материального баланса:

$$S_1 = K_2 + M_2 \quad (29)$$

$$S_1 x_{S1} = K_2 x_{K2} + M_2 x_{M2} \quad (30)$$

Решая совместно (29) и (30), получаем следующую зависимость для расчета массы оставшейся после подплавления кристаллической фазы

$$K_2 = S_1 \frac{x_{S1} - x_{M2}}{x_{K2} - x_{M2}} \quad (31)$$

При этом выход кристаллической фазы составляет

$$\varphi_{K2} = \frac{K_2}{F} = \frac{S_1}{F} \cdot \frac{x_{S1} - x_{M2}}{x_{K2} - x_{M2}} = \varphi_{S1} \frac{x_{S1} - x_{M2}}{x_{K2} - x_{M2}} \quad (32)$$

С учетом зависимости (23) выражение (32) можно также представить как

$$\varphi_{K2} = \varphi_{K1} \frac{(x_{K1} - x_{M1})(x_{S1} - x_{M2})}{(x_{S1} - x_{M1})(x_{K2} - x_{M2})}, \quad (33)$$

а с учетом зависимости (27) и (28) выражение (32) будет иметь вид

$$\varphi_{K2} = \frac{\varphi_{K1}}{1 - m_1} \cdot \frac{(x_{K1} - x_{M2}) - m_1(x_{K1} - x_{M2})}{x_{K2} - x_{M2}} \quad (34)$$

Определим теперь выход маточника $\varphi_{M2} = M_2/F$. Разделив все члены уравнения (29) на F , имеем

$$\varphi_{M2} = \varphi_{S1} - \varphi_{K2} \quad (35)$$

После подстановки φ_{K2} из (32) в (35) получается зависимость

$$\varphi_{M2} = \varphi_{S1} \frac{x_{K2} - x_{S1}}{x_{K2} - x_{M2}} \quad (36)$$

С учетом зависимостей (27) и (28) выражение (36) будет иметь вид

$$\varphi_{M2} = \frac{\varphi_{K1}}{1 - m_1} \cdot \frac{x_{K1} - m_1(x_{K1} - x_{M1})}{x_{K2} - x_{M2}} \quad (37)$$

Входящие в уравнения (31) – (37) концентрации x_{K2} и x_{M2} можно определить, используя диаграмму равновесия фаз при выбранной температуре нагрева t_h . Для смесей, имеющих линии ликвидуса близкие к прямым для определения концентрации x_{M2} можно воспользоваться зависимостью (13). Если, к тому же в системе не происходит образования твердых растворов, то зависимость (35) для расчета φ_{K2} можно представить в виде

$$\varphi_{K2} = \frac{\varphi_{K1}}{1 - m_1} \cdot \frac{(t_A - t_h) - m_1(t_A - t_K)}{t_A - t_h} \quad (38)$$

Доля кристаллической фазы получаемой на стадии фракционного плавления суспензии составляет

$$\beta_{K2} = \frac{K_2}{S_1} = \frac{K_2}{K_2 + M_2} = \frac{x_{S1} - x_{M2}}{x_{K2} - x_{M2}} \quad (39)$$

При подстановке в (39) значения x_{S1} из выражения (27) получается зависимость

$$\beta_{K2} = \frac{(x_{K1} - x_{M2}) + m_1(x_{K1} - x_{M1})}{x_{K2} - x_{M2}} \quad (40)$$

В частном случае разделения эвтектикообразующих смесей величину β_{K2} с учетом зависимости (13) можно определить по выражению

$$\beta_{K2} = \frac{(t_A - t_h) - m_1(t_A - t_K)}{t_A - t_h} \quad (41)$$

Уравнение теплового баланса для стадии фракционного плавления имеет вид

$$S_1 c_{S1} t_K + Q_H = K_2 c_{K2} t_h + M_2 c_{M2} t_h + (K_1 - K_2) r_p, \quad (42)$$

где c_{K2} , c_{M2} и c_{S1} – теплоемкость кристаллической фазы K_2 , маточника M_2 и кристаллической фазы S_1 ; r_p – удельная теплота плавления вещества.

Из уравнения (42) можно определить количество тепла Q_n , которое необходимо затратить при проведении стадии ФП

$$Q_n = K_2 c_{K2} t_n + M_2 c_{M2} t_n + (K_1 - K_2) r_n - S_1 c_{S1} t_k \quad (43)$$

Значения теплоемкостей c_{K2} , c_{M2} и теплоты плавления r_n , входящие в уравнения (42) и (43), можно определить, используя правило аддитивности.

Стадия сепарации Φ_2

Уравнения материального баланса данной стадии имеют вид:

$$K_2 + M_2 = S_2 + L_2; \quad (44)$$

$$K_2 x_{K2} + M_2 x_{M2} = S_2 x_{S2} + L_2 x_{L2}. \quad (45)$$

Если стадия сепарации Φ_2 производится при той же температуре, что и стадия фракционного плавления ФП, то можно принять условие $x_{M2} = x_{L2}$. В этом случае при решении уравнений (44) и (45) получается следующая зависимость для расчета выхода кристаллической фазы

$$\varphi_{S2} = \frac{S_2}{F} = \varphi_{K2} \frac{x_{K2} - x_{M2}}{x_{S2} - x_{M2}}. \quad (46)$$

Заметим, что для расчета величины φ_{S2} можно также использовать ранее полученную зависимость (3).

В уравнении (46) входит значение концентрации отделяемой кристаллической фазы x_{S2} . Это значение можно определить, используя коэффициент захвата маточника m_2 на данной стадии

$$m_2 = \frac{x_{K2} - x_{S2}}{x_{K2} - x_{M2}}. \quad (47)$$

Из выражения (47) имеем

$$x_{S2} = x_{K2} - m_2 (x_{K2} - x_{M2}). \quad (48)$$

После подстановки значения x_{S2} из (48) в выражение (46) получается следующая зависимость для расчета выхода кристаллической фазы со стадии Φ_2

$$\varphi_{S2} = \frac{\varphi_{K2}}{1 - m_2}. \quad (49)$$

Для расчета процесса необходимо также знать массу или выход отделенного маточника L_2 или $\varphi_{L2} = L_2/F$.

При делении всех членов уравнения (44) на величину F имеем

$$\varphi_{K2} + \varphi_{M2} = \varphi_{S2} + \varphi_{L2}. \quad (50)$$

Выражение (50) с учетом зависимости (49) имеет вид

$$\varphi_{L2} = \varphi_{M2} - \frac{m_2}{1 - m_2} \varphi_{K2} \quad (51)$$

Используя полученные теоретические зависимости, нами был произведен анализ влияния различных технологических параметров на ход процесса разделения. Такой анализ был выполнен применительно к разделению бинарной смеси нафталин-дифенил, имеющей диаграмму равновесия фаз эвтектического типа [3]. При этом состав исходных смесей x_F был таким, чтобы процессы кристаллизации и плавления происходили в фазовом поле нафталина. Расчеты процесса разделения производили итерационным методом. При этом на базе полученных уравнений была разработана соответствующая расчетная программа.

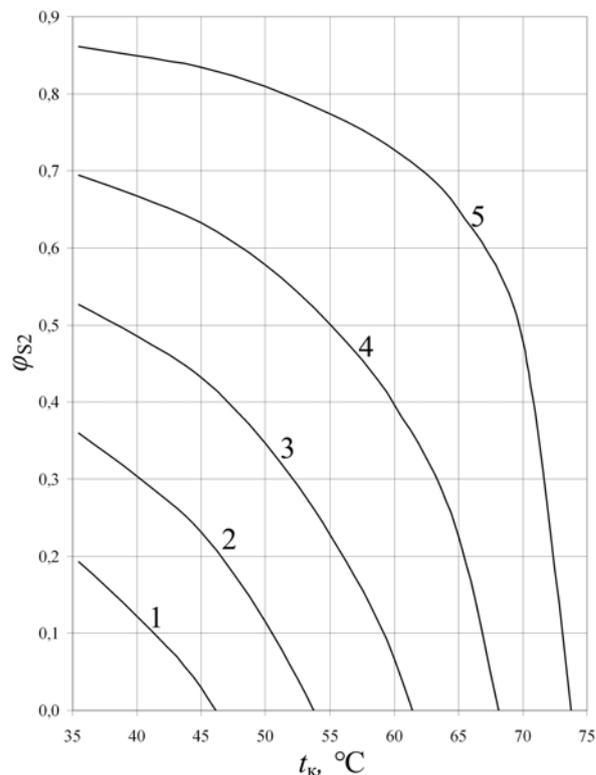


Рис. 3. Зависимость выхода высокоплавкого продукта φ_{S2} от температуры охлаждения смеси на стадии кристаллизации t_k (система нафталин-дифенил; $t_n = 70$ °C; $m_1 = m_2 = 0.1$); 1 - $x_F = 50$ % нафт.; 2 - 60 %; 3 - 70 %; 4 - 80 %; 5 - 90 %.

Произведенные расчеты показали, что на эффективность рассматриваемого процесса разделения наиболее сильное влияние оказывает температура охлаждения исходной смеси F на стадии кристаллизации t_k , температура нагрева кристаллической фазы S_1 на стадии фракционного плавления t_n , а также состав исходной смеси x_F .

При понижении температуры t_k снижается содержание нафталина в отделенном маточнике x_{L1} и возрастает выход кристаллической фазы φ_{S1} . При этом выход маточника φ_{L1} соответственно снижается. Повышение вы-

хода кристаллической фазы на стадии кристаллизации φ_{S1} при понижении температуры t_k приводит также к закономерному увеличению выхода кристаллической фазы на стадии фракционного плавления φ_{S2} (рис. 3) и коэффициента извлечения нафталина из исходной смеси η_{S2} . Однако при этом несколько снижается содержание целевого компонента (нафталина) в высокоплавком продукте x_{S2} .

Снижение температуры охлаждения на стадии кристаллизации t_k приводит также к увеличению количества тепла, отводимого на стадии кристаллизации Q_0 , и количества тепла, подводимого на стадии плавления.

Повышение содержания высокоплавкого компонента (нафталина) в исходной смеси x_F оказывает влияние на процесс разделения примерно такое же, как и понижение температуры t_k . С увеличением концентрации x_F при прочих равных условиях возрастает выход кристаллической фазы на стадиях кристаллизации φ_{S1} и фракционного плавления φ_{S2} , а также тепловые потоки Q_0 и Q_n . Характерно, что при постоянных значениях температуры t_k и t_n , а также коэффициентов захвата маточника на стадиях сепарации Φ_1 и Φ_2 изменение исходной концентрации x_F практически не отражается на составах конечных продуктов разделения x_{L1} и x_{S2} . Изменяется лишь их выход φ_{L1} и φ_{S2} .

Повышение температуры нагрева

кристаллической фазы на стадии фракционного плавления t_n приводит к некоторому снижению выхода высокоплавкого продукта φ_{S2} и увеличению выхода низкоплавкого продукта φ_{L1} . При этом концентрация x_{L1} остается неизменной, а концентрация x_{S2} несколько возрастает. Рост t_n приводит к повышению теплового потока Q_n и к повышению рециркулирующего потока φ_{L2} .

На процесс разделения оказывает определенное влияние полнота отделения маточника от кристаллической фазы на стадиях сепарации Φ_1 и Φ_2 . Увеличение коэффициента захвата маточника m_1 на стадии Φ_1 приводит к снижению концентрации x_{S1} и к увеличению потока кристаллической фазы φ_{S1} , поступающего на стадию фракционного плавления, а также затрат тепла на данной стадии Q_n . Повышение коэффициента захвата маточника m_2 на стадии Φ_2 снижает концентрацию высокоплавкого продукта x_{S2} . Поэтому при проведении рассматриваемого процесса разделения, как и при проведении других методов фракционной кристаллизации, следует стремиться к более полному отделению маточника от кристаллической фазы.

Проведенный теоретический анализ комбинированного разделения путем сочетания процессов фракционной кристаллизации и фракционного плавления показал, что при его использовании существенно возрастает выход очищенных продуктов и их качество.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Гельперин, Н. И. Основы техники фракционной кристаллизации / Н. И. Гельперин, Г. А. Носов. – М. : Химия, 1986. – 304 с.
2. Айнштейн, В. Г. Общий курс процессов и аппаратов химической технологии / В. Г. Айнштейн, М. К. Захаров, Г. А. Носов – М. : Химия, 2000. – 1760 с.
3. Макоткин, А.В. Исследование процесса кристаллизации расплавов на охлаждаемой поверхности вращающегося барабана : дис...канд. тех.наук : 05.17.08 : защищена 29.06.73 / Макоткин Александр Васильевич. – М., 1973. – 130 с.

РАСЧЕТ ПРОЦЕССОВ ФРАКЦИОННОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЭНТАЛЬПИЙНЫХ ДИАГРАММ

Г.А. Носов, профессор, А.А. Бессонов, аспирант, В.В. Карасёв, доцент

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

МИТХТ им. М.В. Ломоносова

e-mail: 89265621474@mail.ru

Рассмотрена возможность использования энтальпийных диаграмм для расчета процессов разделения бинарных смесей, образующих непрерывный ряд твердых растворов, методами фракционной кристаллизации.

Ключевые слова: кристаллизация, тепловые диаграммы, разделение веществ.

Для расчета ряда массообменных процессов (дистилляции, ректификации, сушки и др.) довольно часто используются так называемые «энтальпийные (тепловые) диаграммы», которые в графическом виде представляют зависимость энтальпии (теплосодержания) разделяемых смесей от температуры и их составов [1, 2]. Такие диаграммы часто дают возможность без проведения аналитических расчетов определять составы и выход получаемых продуктов, а также затраты тепловой энергии на различных стадиях разделения.

Учитывая это, нами в данной работе была проанализирована возможность использования энтальпийных диаграмм для анализа процессов разделения смесей методами фракционной кристаллизации. Такой анализ был выполнен применительно к разделению бинарных смесей, образующих непрерывный ряд твердых растворов. Типичная диаграмма равновесия фаз таких смесей приведена на рис. 1, а.

Бинарные смеси состоят из высокоплавкого *A* и низкоплавкого *B* компонентов. При этом температуры кристаллизации (плавления) компонентов *A* и *B*, соответственно, равны t_A и t_B . Переход вещества из жидкого состояния в кристаллическое для всех промежуточных составов рассматриваемой системы происходит в диапазоне температур. При охлаждении перегретого расплава (раствора) процесс кристаллизации начинается при температуре ликвидуса (начала кристаллизации) t_L , а заканчивается при температуре солидуса (полной кристаллизации) t_C . Эти температуры, соответственно, находятся на кривых ликвидуса и солидуса рассматриваемой системы. При этом расположение кривых ликвидуса и солидуса зависит

от температур кристаллизации чистых компонентов t_A и t_B и их физико-химических свойств [3]. Линиями ликвидуса $t_L = f(x)$ и солидуса $t_C = f(x)$ диаграмма равновесия разделена на три фазовых поля. Выше линии ликвидуса находится область перегретых расплавов, а ниже линии солидуса находится область твердых растворов. Между этими линиями располагается гетерогенная область, где в равновесии находятся кристаллическая *K* и жидкая *M* фазы.

На рис. 1, б приведено изображение энтальпийной диаграммы для рассматриваемой смеси. На этой диаграмме, также как и на диаграмме равновесия фаз, имеются отмеченные выше три области состояния фаз. Точки I_A и I_B на данной диаграмме соответствуют энтальпиям чистых компонентов *A* и *B*, находящихся в твердом состоянии при температуре их плавления, а точки I_a и I_b соответствуют энтальпиям чистых компонентов, находящихся в расплавленном состоянии при температурах t_A и t_B . При этом разность энтальпий I_a и I_A , а также энтальпий I_b и I_B равны теплоте плавления чистых компонентов r_A и r_B , то есть $r_A = I_a - I_A$ и $r_B = I_b - I_B$.

Линия $I_a I_b$ на тепловой диаграмме соответствует энтальпиям бинарных смесей при температурах начала их кристаллизации, а линия $I_A I_B$ энтальпии бинарных смесей при температурах – их полной кристаллизации. Для удобства расчета процессов кристаллизации и плавления бинарных смесей на диаграмме нанесены изотермы, которые позволяют проследить изменение энтальпии при варьировании состава смесей при различных температурах.

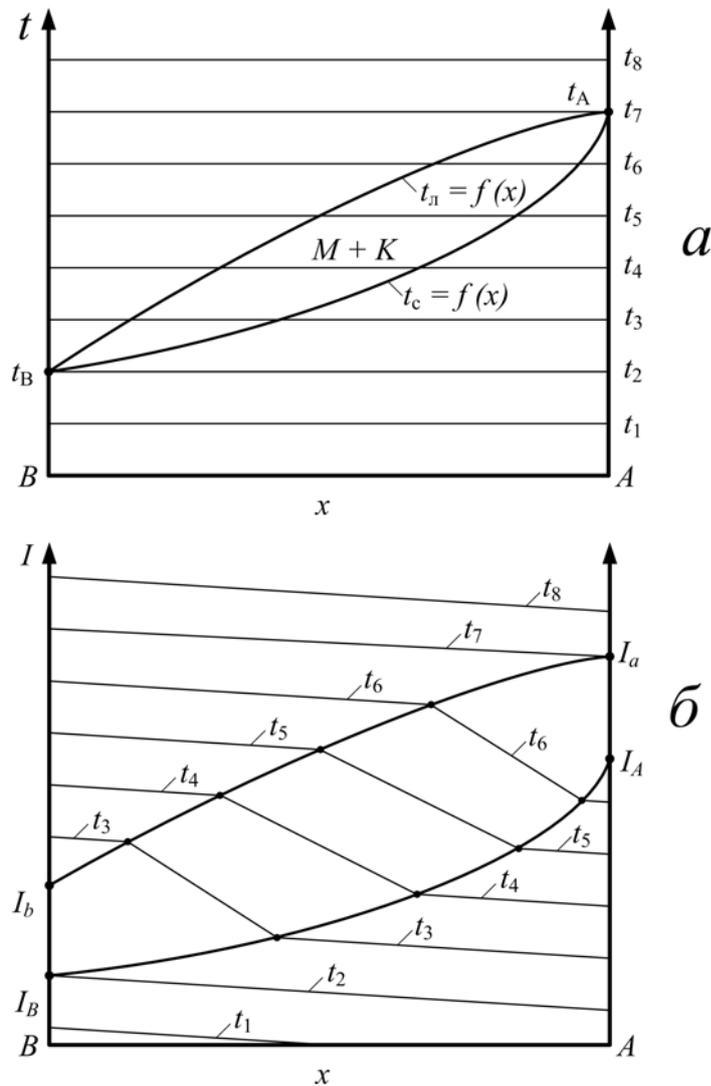


Рис. 1. Диаграмма равновесия фаз (а) и диаграмма энтальпия-состав (б) для бинарной смеси, образующей непрерывный ряд твердых растворов.

Энтальпийные диаграммы, как известно [2], могут быть построены на основе опытных данных. Однако это требует довольно значительного объема теплофизических экспериментов. Для технических расчетов в целом ряде случаев можно использовать диаграммы, построенные на основе расчетных данных теплосодержания системы в различных ее состояниях [2]. В основу таких расчетов могут быть положены известные теплофизические свойства чистых компонентов, а также данные равновесия «жидкость – твердая фаза» рассматриваемых систем. При этом следует учитывать, что ход изотерм может зависеть от теплоты смешения компонентов. Заметим, что для большинства бинарных смесей учет теплоты смешения компонентов слабо отражается на точности расчета в связи с ее малой значимостью. Это особенно характерно для органических смесей.

Если не учитывать теплоту смешения компонентов, то расчет энтальпии бинарных

смесей можно производить, используя правило аддитивности [2]. В этом случае изотермы на энтальпийной диаграмме будут представлять собой прямые линии. При этом ход изотерм в областях гомогенных жидких и кристаллических фаз зависит от теплоемкости чистых компонентов в жидком и кристаллическом состоянии. Ход же изотерм в гетерогенной области зависит от энтальпии кристаллической и жидкой фаз при рассматриваемых температурах и составах этих фаз. С учетом указанного выше допущения нами были рассчитаны и построены тепловые диаграммы для некоторых бинарных смесей. Используя эти диаграммы, были проведены расчеты процессов разделения рассматриваемых бинарных смесей с применением различных методов фракционной кристаллизации.

Как известно [3], фракционная кристаллизация широко используется для разделения и очистки веществ от примесей. При этом

имеется значительное число способов (методов) проведения данного процесса. Одним из простейших методов является однократная фракционная кристаллизация, принципиальная схема которой показана на рис. 2, а, а на рис. 2, б приведено изображение данного процесса

на энтальпийной диаграмме бинарной системы. Процесс состоит из двух стадий: кристаллизации Кр и сепарации (разделения) Ф полученной суспензии. При этом сепарацию суспензий, чаще всего, осуществляют методом фильтрации.

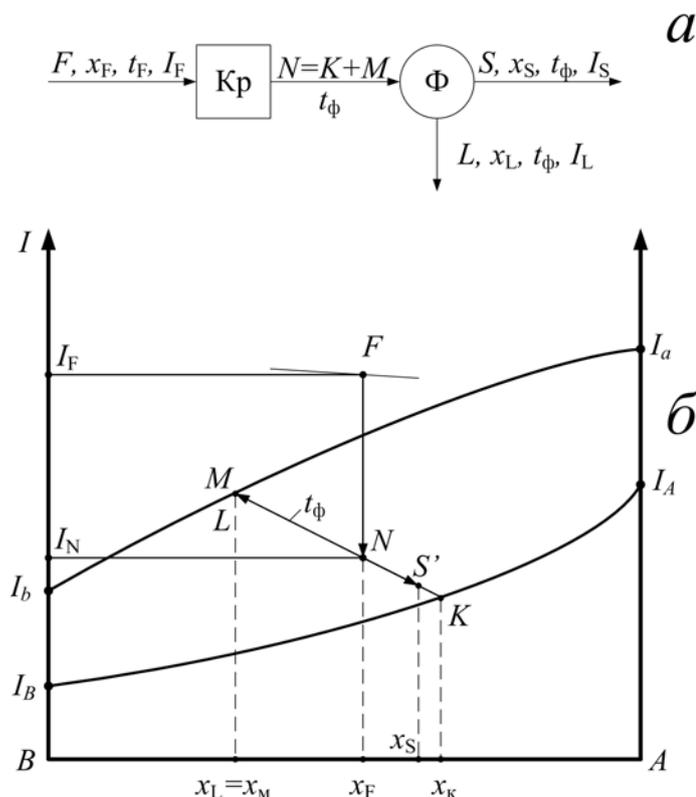


Рис. 2. Принципиальная схема (а) и изображение на энтальпийной диаграмме (б) процесса однократной фракционной кристаллизации.

На стадии кристаллизации Кр исходная смесь F с концентрацией x_F (точка F на тепловой диаграмме) охлаждается от исходной температуры t_F до температуры фракционирования t_ϕ . При этом происходит частичная кристаллизация исходной смеси с образованием суспензии N , состоящей из кристаллической фазы K состава x_K и маточника M состава x_M . При рассмотрении процесса было принято, что на стадии кристаллизации достигается полное равновесие фаз. Поэтому точки потоков K и M располагаются на равновесных кривых фазовых превращений. Содержание кристаллической фазы $\varphi_K = K/F$ в полученной суспензии можно определить из уравнения материального баланса рассматриваемой стадии [2]. При наличии же тепловой диаграммы разделяемой смеси значения φ_K можно установить, используя правило рычага. При этом значение φ_K равно

$$\varphi_K = \frac{K}{F} = \frac{\overline{NM}}{\overline{MK}}, \quad (1)$$

где \overline{NM} и \overline{MK} – длина соответствующих отрезков изотермы t_ϕ на тепловой диаграмме.

Количество отводимого тепла на стадии кристаллизации Q_0 в общем случае можно рассчитать, используя уравнение теплового баланса данной стадии [3]. При наличии же тепловой диаграммы расчет Q_0 существенно упрощается. При этом удельный тепловой поток q_0 , отводимый на стадии кристаллизации, можно представить как разность энтальпий исходной смеси I_F и энтальпии полученной суспензии I_N , то есть

$$q_0 = \frac{Q_0}{F} = I_F - I_N. \quad (2)$$

Рассмотрим теперь стадию сепарации. На данной стадии производится отделение кристаллической фазы от маточника. К сожалению, в реальных процессах разделения полностью отделить кристаллическую фазу от маточника обычно не удастся. Часть маточника остается в кристаллической фазе за счет действия капиллярных, адсорбционных и других сил [3]. Поэтому масса

отделенного маточника L не равна массе исходного маточника M и, соответственно, масса кристаллической фазы K , содержащейся в суспензии, не равна массе отделенной кристаллической фазы S .

Если стадия сепарации производится при той же температуре, что и стадия кристаллизации (то есть при t_{ϕ}), то точки, соответствующие конечным продуктам разделения (отделенной кристаллической фазы S и отделенного маточника L), будут также, как K и M , лежать на изотерме t_{ϕ} . Так как состав отделенного маточника x_L обычно равен составу маточника x_M в суспензии N , то положение точки L на энтальпийной диаграмме будет совпадать с положением точки M . Если бы на стадии сепарации удалось полностью отделить маточник от кристаллической фазы, то концентрация отделенной кристаллической фазы x_S была бы равна равновесной концентрации x_K . Так как в реальном процессе всегда происходит частичный захват маточника кристаллической фазы, то $x_S < x_K$. При этом концентрация x_S и положение точки S на диаграмме равновесия фаз зависят от полноты отделения маточника

от кристаллической фазы.

Зная состав кристаллического продукта x_S , с помощью энтальпийной диаграммы легко определить выход конечных продуктов разделения (L и S). При этом, используя правило рычага, имеем

$$\varphi_S = \frac{S}{F} = \frac{NM}{MS} \quad (3)$$

Для разделения органических смесей довольно часто используется процесс фракционного плавления [3]. Такой процесс обычно осуществляют следующим образом. Исходную смесь F с концентрацией x_F и температурой t_F первоначально обычно охлаждают до полного отверждения, а далее полученную кристаллическую фазу медленно нагревают до температуры t_n , лежащей в диапазоне между температурами ликвидуса и солидуса разделяемой смеси. При этом происходит частичное расплавление кристаллической фазы. Затем производится сепарация полученной суспензии. Такой процесс часто позволяет существенно упростить аппаратное оформление и интенсифицировать процесс разделения.

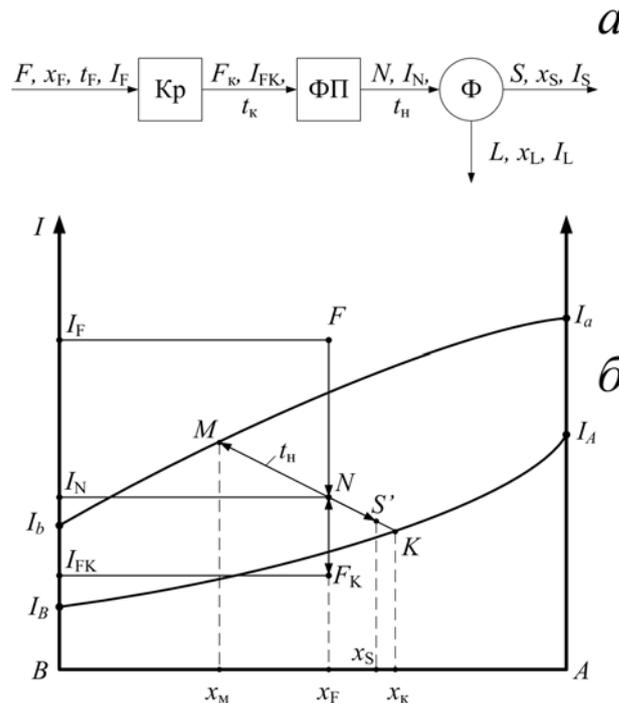


Рис. 3. Принципиальная схема (а) и изображение на энтальпийной диаграмме (б) процесса однократного фракционного плавления.

Фракционное плавление может быть осуществлено в виде однократного, последовательного, многостадийного и противоточного процессов. На рис. 3, а приведена принципиальная схема однократного фракционного плавления, а на рис. 3, б представлено его изображение на тепловой

диаграмме бинарной смеси. Процесс состоит из трех стадий: полной кристаллизации исходной смеси Кр, частичного плавления ФП и сепарации Ф.

Удельный поток, отводимого тепла на стадии кристаллизации при проведении фракционного плавления, составляет

$$q_0 = \frac{Q_0}{F} = I_F - I_{\text{FK}}, \quad (4)$$

где I_{FK} – энтальпия отвержденной исходной смеси.

При этом величина I_{FK} зависит от температуры охлаждения t_k исходной смеси на стадии Кр. Удельные затраты тепла на стадии плавления ФП равны

$$q_n = \frac{Q_n}{F} = I_N - I_{\text{FK}}, \quad (5)$$

где I_N – энтальпия суспензии полученной при частичном плавлении исходной смеси.

Величина I_N зависит от температуры нагрева t_n смеси на стадии плавления.

Если стадия сепарации Ф осуществляется при той же температуре t_n , что и стадия фракционного плавления, то точки, соответствующие равновесным составам кристаллической фазы K и маточника M , а также точки, соответствующие конечным продуктам разделения S и L , располагаются на изотерме t_n (рис. 3, б). При этом содержание кристаллической фазы в полученной на стадии плавления суспензии φ_k также, как и для процесса однократного фракционного плавления, можно рассчитать по выражению (1), а выход отделенной на стадии сепарации кристаллической фазы, можно определить, используя выражение (3).

Для повышения эффективности процесса

разделения часто однократную фракционную кристаллизацию сочетают с процессом фракционного плавления [3]. При этом исходную смесь F смешивают с маточником L_2 , поступающим со стадии фракционного плавления, и полученную смесь H подают на стадию кристаллизации Кр (рис. 4, а), где ее охлаждают до температуры t_ϕ . В результате охлаждения получается суспензия N_1 , состоящая из кристаллической фазы K_1 , и маточника M_1 . Далее суспензию N_1 направляют на стадию сепарации Ф₁, где производится ее разделение. Отделенный маточник L_1 отбирают в виде низкоплавкого продукта, а кристаллическую фазу S_1 подают на стадию фракционного плавления ФП, которая осуществляется при температуре t_n .

Полученную на стадии плавления суспензию $N_2 = K_2 + M_2$ передают на стадию сепарации Ф₂, в результате которой получают кристаллическую фазу S_2 и маточник L_2 . Фракцию S_2 отбирают в качестве конечного высокоплавкого продукта, а маточник L_2 возвращают на стадию кристаллизации.

Использование такого комбинированного процесса позволяет существенно расширить диапазон возможного разделения. Его изображение на энтальпийной диаграмме показано на рис. 4, б.

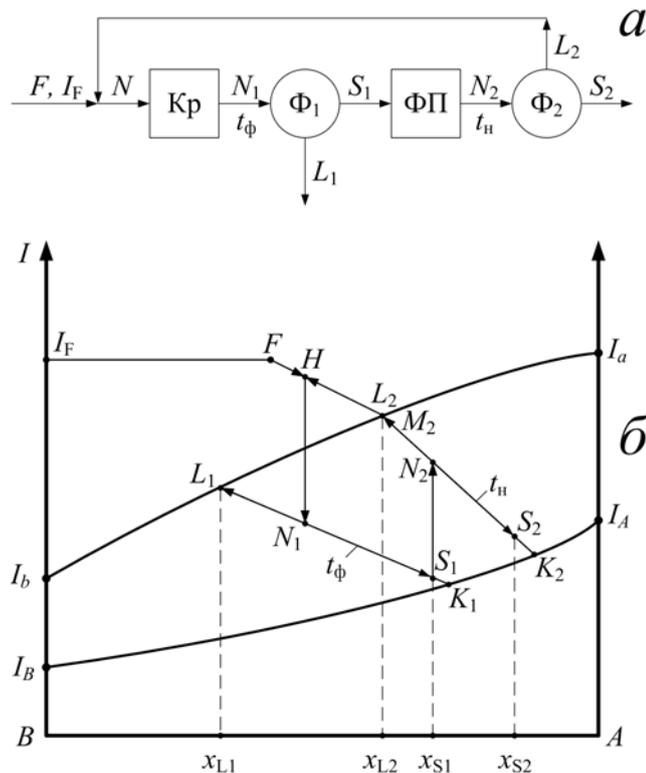


Рис. 4. Принципиальная схема (а) и изображение на энтальпийной диаграмме (б) разделения путем сочетания однократных процессов однократной фракционной кристаллизации и фракционного плавления.

Удельный поток фракции $\varphi_n = H/F$ смеси, подаваемой на стадию кристаллизации Кр, составляет

$$\varphi_n = \frac{F + L_2}{F} = 1 + \varphi_{L2}, \quad (6)$$

где $\varphi_L = L_2/F$ – удельный поток рециркулирующего маточника L_2 .

Выход низкоплавкого продукта разделения (маточника L_1) и кристаллической фазы S_1 можно установить, используя правило рычага:

$$\varphi_{L1} = \frac{L_1}{F} = \varphi_{N1} \frac{\overline{N_1 S_1}}{\overline{L_1 S_1}}; \quad (7)$$

$$\varphi_{S1} = \frac{S_1}{F} = \varphi_{N1} \frac{\overline{L_1 N_1}}{\overline{L_1 S_1}}, \quad (8)$$

где $\varphi_{N1} = \varphi_n = N_1/F$; $\overline{N_1 S_1}$; $\overline{L_1 S_1}$ и $\overline{L_1 N_1}$ – длина соответствующих отрезков на изотерме t_Φ .

Удельный тепловой поток, отводимый на стадии кристаллизации, для рассматриваемого варианта составляет

$$q_0 = \varphi_n (I_H - I_{N1}) = (1 + \varphi_{L2})(I_H - I_{N1}), \quad (9)$$

где I_H и I_{N1} – энтальпии смеси H и суспензии N_1 .

Затраты тепла, подводимого на стадии

плавления, равны

$$q_n = \varphi_{S1} (I_{N2} - I_{S1}), \quad (10)$$

где I_{S1} и I_{N2} – энтальпии кристаллической фазы S_1 и суспензии N_2 .

Выходы продуктов разделения S_2 и L_2 со стадии сепарации Φ_2 составляют:

$$\varphi_{L2} = \frac{L_2}{F} = \varphi_{S1} \frac{\overline{N_2 S_2}}{\overline{L_2 S_2}}; \quad (11)$$

$$\varphi_{S2} = \frac{S_2}{F} = \varphi_{S1} \frac{\overline{L_2 N_2}}{\overline{L_2 S_2}}; \quad (12)$$

Сопоставление результатов расчета рассмотренных выше вариантов фракционной кристаллизации с применением энтальпийных диаграмм с расчетными данными, полученными с использованием аналитических зависимостей, показало их достаточно хорошее совпадение.

В заключении отметим, что используя тепловые диаграммы, можно производить расчеты и более сложных процессов фракционной кристаллизации. Например, многостадийной перекристаллизации с рециркуляцией промежуточных фракций, фракционной кристаллизации с промывкой кристаллических фаз и др. При этом применение тепловых диаграмм существенно упрощает процедуру расчета таких процессов.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Айнштейн, В. Г. Общий курс процессов и аппаратов химической технологии / В. Г. Айнштейн, М. К. Захаров, Г. А. Носов. – М. : Химия, 2000. – 1760 с.
2. Бошнякович, Ф. Техническая термодинамика / Ф. Бошнякович. – М. : Госэнергоиздат, 1956. – 255 с.
3. Гельперин, Н. И. Основы техники фракционной кристаллизации / Н. И. Гельперин, Г. А. Носов. – М. : Химия, 1986. – 304 с.

ТАНГЕНЦИАЛЬНАЯ АЗЕОТРОПИЯ В БИНАРНЫХ СОСТАВЛЯЮЩИХ ТРЕХКОМПОНЕНТНЫХ АЗЕОТРОПНЫХ СМЕСЕЙ

Л.А. Серафимов, профессор, В.М. Раева, старший научный сотрудник,

Л.И. Черных, студент

кафедра Химии и технологии основного органического синтеза

МИТХТ им. М.В. Ломоносова

e-mail: raeva@wwcom.ru

Рассмотрены преобразования структур диаграмм парожидкостного равновесия трехкомпонентных систем с одним тройным азеотропом через граничную тангенциальную азеотропию в бинарных составляющих. Выявлены структуры, для которых такие преобразования принципиально невозможны.

Ключевые слова: азеотропия, тангенциальный азеотроп, трехкомпонентная система, структура диаграммы парожидкостного равновесия, индекс Пуанкаре.

Азеотропия играет особую роль в процессах ректификации, т.к. накладывает ограничения термодинамического характера на возможность выделения из смесей практически чистых компонентов. Исследования особенностей поведения азеотропов различной размерности в течение многих лет проводятся сотрудниками кафедры Химии и технологии основного органического синтеза МИТХТ им. М.В. Ломоносова. Выявлены термодинамические ограничения на концентрационные диапазоны, в которых может изменяться состав бинарного азеотропа при варьировании внешних условий [1–3].

Поведение трехкомпонентных смесей в условиях фазового равновесия жидкость–пар, в том числе при изменении давления (температуры), подробно исследовалось нашими коллегами из Санкт-Петербургского государственного университета [4, 5]. Подход к выявлению областей возможного существования бинарных азеотропов [3] был успешно применен и к трехкомпонентным системам. В результате определены концентрационные области расположения тройных азеотропов в системах с одноименными и разноименными отклонениями от идеального поведения [6, 7].

Правило азеотропии дает представление о структуре диаграммы парожидкостного равновесия (СДПЖР) в целом [8–12]. Топологическая структура фазовых диаграмм жидкость–пар (число и тип азеотропов) при изменении внешних условий может трансформироваться или оставаться неизменной. Структуры, которые существуют в некотором широком диапазоне внешних условий без изменений, называются грубыми. Переход от

одной грубой структуры к другой осуществляется только через тонкую структуру, существующую при единственном наборе параметров. Тонкие структуры были названы В.В. Свентославским тангенциальными азеотропами. Любые преобразования диаграммы фазового равновесия жидкость–пар происходят в соответствии с теорией тангенциальной азеотропии, которая определяет механизмы возникновения (исчезновения) азеотропов различной размерности [13].

Возможные преобразования СДПЖР, сопровождающиеся появлением (исчезновением) в системе тройного азеотропа через стадию образования однократно граничного тангенциального азеотропа при сохранении числа бинарных подробно рассмотрены в [6, 7, 13]. В качестве примера на рис. 1 представлены варианты трансформаций СДПЖР для закрепленного соотношения давлений насыщенных паров и температур кипения компонентов систем с положительными отклонениями от идеального поведения: $(T_1^0 < T_2^0 < T_3^0)$ [6, 13]. В работе [14] приведены термодинамически разрешенные преобразования СДПЖР трехкомпонентных смесей с двумя тройными азеотропами.

Возможные преобразования фазовых портретов трехкомпонентных смесей с одним тройным азеотропом, в ходе которых меняется число азеотропов в бинарных составляющих (переход от моно- к биазеотропии), ранее не обсуждались. Рассмотрение этого вопроса необходимо на этапе изучения физико-химических особенностей поведения азеотропной системы при синтезе принципиальных технологических схем разделения. Если при изменении давления азеотропы

«исчезают», то принципиально возможно разделение трехкомпонентных азеотропных смесей в ректификационных комплексах с варьированием давления. Это достигается путем целенаправ-

ленного преобразования исходной СДПЖР в структуру, предпочтительную, например, по энергетическим затратам на выделение индивидуальных компонентов [15].

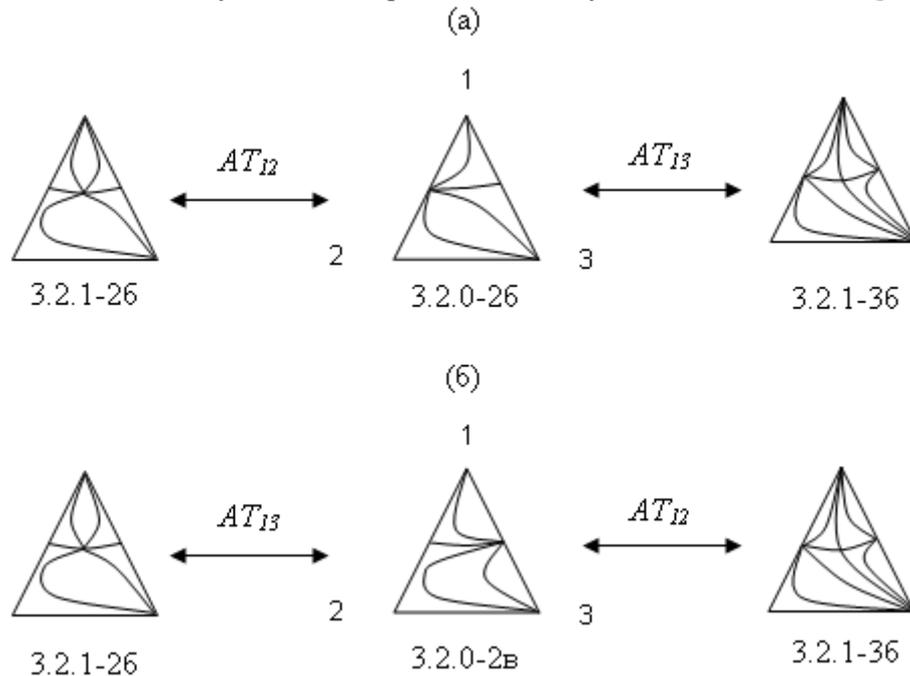


Рис. 1. Возможные преобразования СДПЖР трехкомпонентных систем с изменением числа тройных азеотропов: а) температура кипения азеотропа 1-2 минимальна; б) температура кипения азеотропа 1-3 минимальна; AT_{12} , AT_{13} – стадии реализации однократно граничного тангенциального азеотропа.

Нами были исследованы, в соответствии с теорией тангенциальной азеотропии, преобразования СДПЖР 14 трехкомпонентных смесей, имеющих один тройной азеотроп [16]. Последний присутствует в системе в широком диапазоне внешних параметров. Мы руководствовались следующими положениями:

1. Азеотроп с минимумом (максимумом) температуры кипения может слиться с точкой чистого компонента, который в бинарной смеси является легкокипящим (тяжелокипящим).

2. Образование граничного тангенциального бинарного азеотропа не должно противоречить правилу Шрейнемакера, т.е. исключаются преобразования, приводящие к образованию замкнутых дистилляционных линий.

3. Образование сложных двукратно тангенциальных азеотропов типа сложное седло C_2^* и седлоузел CN допускается, если дальнейшее изменение условий приводит к грубой структуре диаграммы с биазеотропной составляющей.

Из рассмотрения исключены системы с точками Банкрофта [1, 2], т.е. при всех значениях давления сохраняется постоянное

соотношение температур кипения индивидуальных компонентов: $T_1^0 < T_2^0 < T_3^0$.

Ниже приведены характерные преобразования СДПЖР трехкомпонентных систем с одним тройным азеотропом, сопровождающиеся изменением числа бинарных азеотропов.

Бинарный положительный азеотроп (седло C_2 в системах 3.1.1-1а и 3.1.1-1б) может исчезнуть в точке легколетучего компонента 1 с образованием на стадии двукратно граничной тангенциальной азеотропии сложной особой точки C^* . Данное преобразование возможно, т.к. соблюдается баланс топологических индексов особых точек (индексов Пуанкаре):

$$C_2 + C_1 = C^* \\ -1 + 0 = -1.$$

Сложная особая точка C^* затем распадается на два простых седла C_2 . Эти трансформации приводят к диаграмме 3.2.1-26 (рис. 2). Для данного преобразования также выполняется баланс топологических индексов особых точек:

$$C^* = C_2 + C_2 + N_1 \\ -1 = -1 + (-1) + 1, \\ -1 = -1.$$

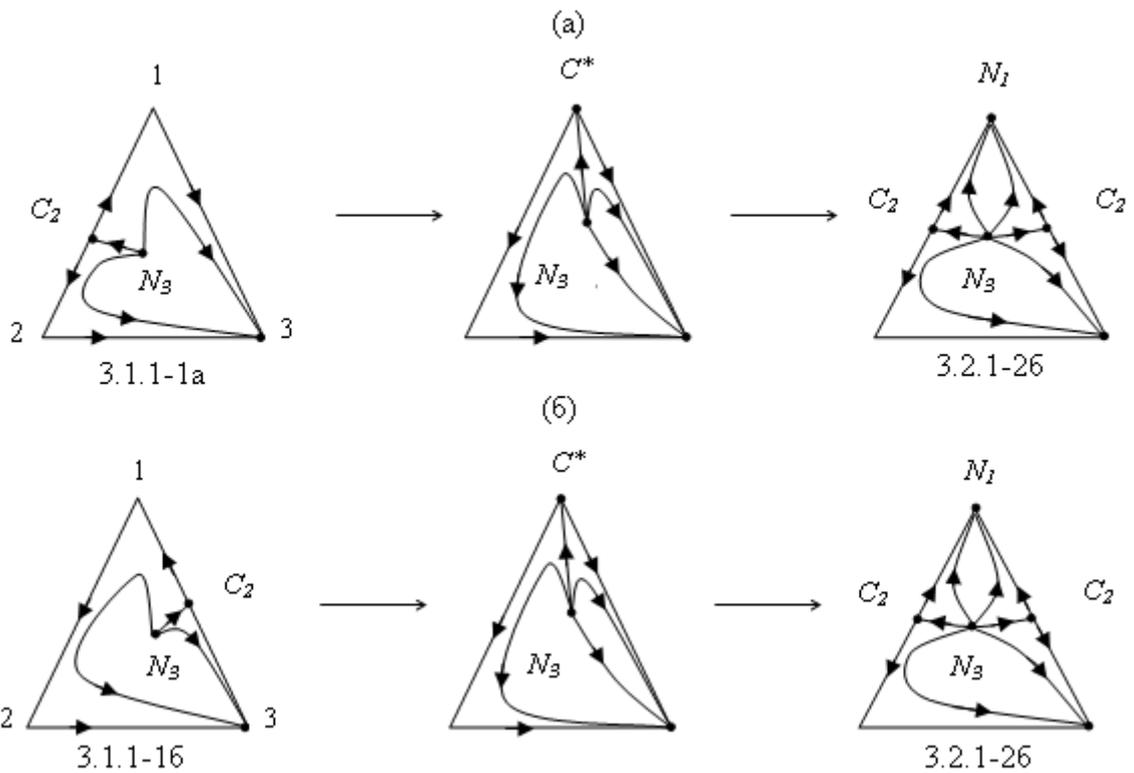


Рис. 2. Преобразования СДПЖР трехкомпонентных систем класса 3.1.1 через стадию образования двукратно граничных тангенциальных азеотропов: а) 3.1.1-1а; б) 3.1.1-16.

Здесь особые точки C – седло и N – узел; нижний индекс указывает размерность концентрационного симплекса, на котором расположена особая точка (1 – точка чистого компонента, 2 – бинарная смесь, 3 – трехком-

понентная смесь) [13]. Баланс топологических индексов соблюдается, следовательно, бинарный азеотроп C_2 в данных системах может исчезнуть раньше тройного азеотропа N_3 .

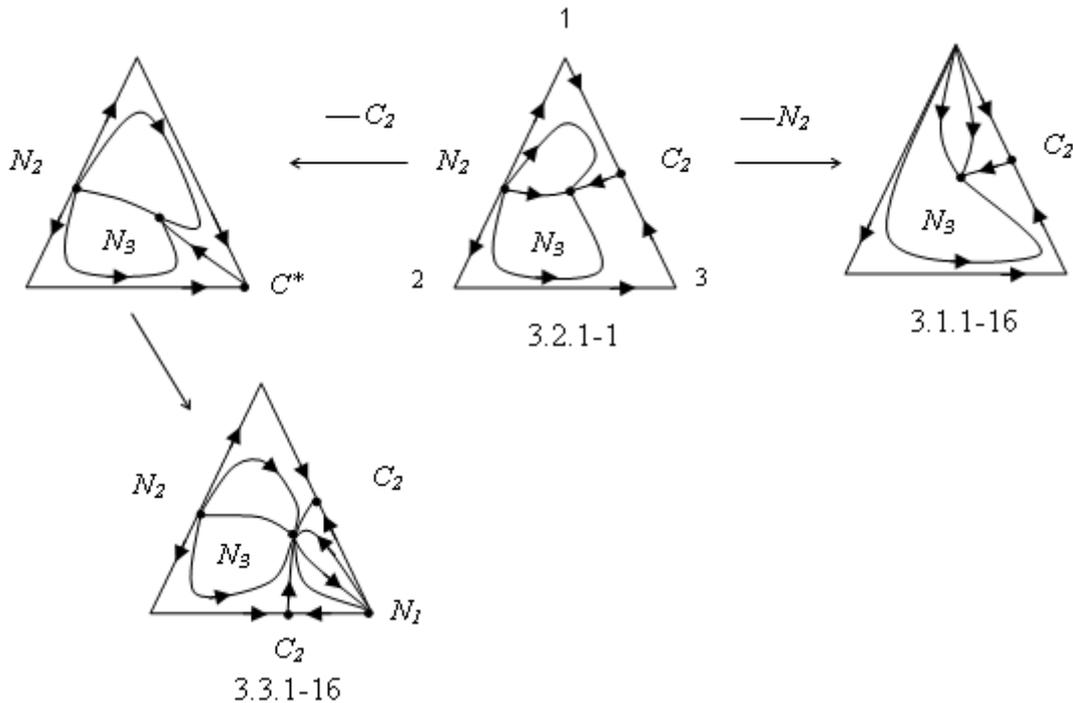


Рис. 3. Анализ возможных преобразований СДПЖР 3.2.1-1.

В системе класса 3.2.1-1 при изменении давления тангенциальная азеотропия возможна в двух бинарных составляющих (рис. 3). В данной диаграмме раньше тройного могут

исчезнуть оба бинарных азеотропа: положительный азеотроп (неустойчивый узел N_2) исчезает в точке легкокипящего компонента 1, образуется диаграмма 3.1.1-16; седло C_2

(отрицательный азеотроп в бинарной смеси 1-3) исчезает в вершине тяжелокипящего компонента 3, через стадию образования сложной особой точки C^* , которая затем распадается на два простых седла и узел. Приведем баланс индексов Пуанкаре:

$$\begin{aligned} C^* &= C_2 + C_2 + N_1 \\ -I &= -I + (-I) + I \\ -I &= -I. \end{aligned}$$

Однако в трехкомпонентной смеси возможность реализации различных типов граничных особых точек в одной из бинарных составляющих всегда зависит от двух соседних систем. Рассмотрим следующий пример (рис. 4). После слияния особых точек C_2 и $N_1^{(1)}$ возможен переход к структуре 3.1.0-1а (рис. 4а), поскольку

$$\begin{aligned} C_2 + N_1^{(1)} &= C_1 \\ -I + I &= 0. \end{aligned}$$

Азеотроп N_2 при изменении внешних условий не может исчезнуть раньше азеотропа C_2 . Это стало бы нарушением правила Шрейнемакера, которое запрещает существование замкнутых дистилляционных линий (рис. 4б). Наличие замкнутой дистилляционной линии означало бы, что в процессе равновесной дистилляции она пересекает изотерму – изобару дважды, т.е. на зависимости температура – состав есть экстремум. Однако в процессе равновесной дистилляции температура только возрастает. Правило Шрейнемакера составляет основу правил сопряжения особых точек в теории тангенциальной азеотропии [13]. В общей теории векторных полей слияние особых точек одного и того же индекса в двумерном пространстве допускается, а в векторных полях нод такое слияние исключено.

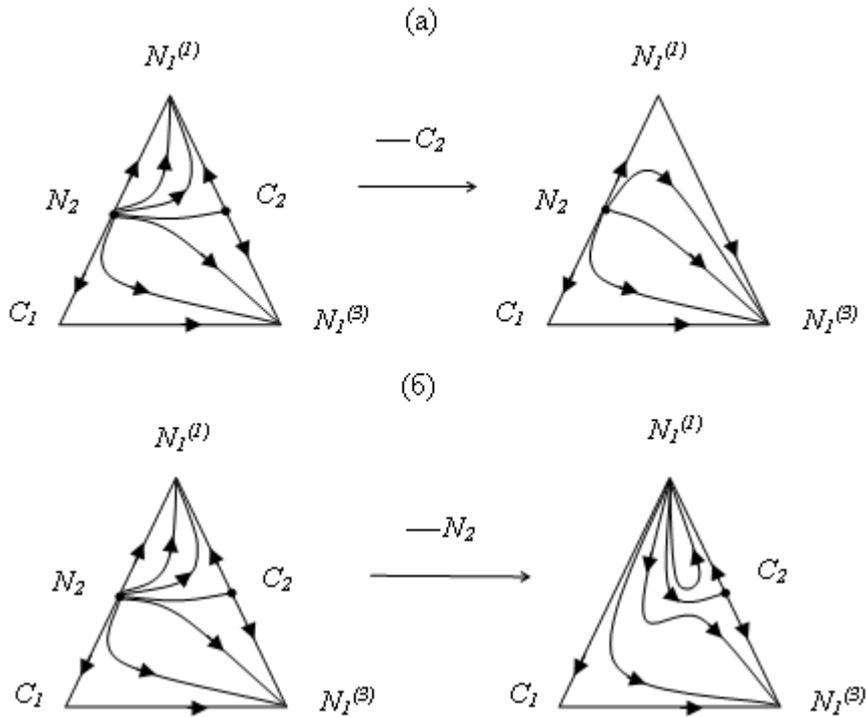


Рис. 4. Анализ преобразований системы 3.2.0-2б:
а) переход к структуре 3.1.0-1а; б) переход невозможен.

Таким образом, в трехкомпонентных системах классов 3.2.1 и 3.3.1 тангенциальная азеотропия в одной из бинарных составляющих может быть разрешена, а в других – запрещена. Например, в системе 3.3.1-4 только при слиянии особой точки N_2^+ (отрицательный азеотроп) с точкой тяжелокипящего компонента 3 диаграмма 3.3.1-4 преобразуется в диаграмму 3.2.1-3б (рис. 5):

$$\begin{aligned} C_1 + N_2^+ &= N_1 \\ 0 + 1 &= 1. \end{aligned}$$

Тангенциальная азеотропия в других бинарных составляющих запрещена правилом Шрейнемакера. На рис. 5а представлен один из нереализуемых переходов, а именно: слияние особой точки N_2'' с вершиной компонента 1 приводит к образованию замкнутых дистилляционных линий.

Для системы 3.3.1-3а исчезновение положительных бинарных азеотропов (особые точки типа узел) в вершине легкокипящего компонента 1 также термодинамически запрещено, т.к. это привело бы к

образованию замкнутых дистилляционных линий. Как и в предыдущем случае, на рис. 5б нарушение правила Шрейнемакера показано только для слияния вершины 1 и узла N_2'' . Слияние C_2 (положительный азеотроп в бинарной составляющей 2-3) и вершины компонента 2 (легкокипящий компонент в системе 2-3) с образованием сложной особой точки CN , которая затем распадается на седло C_2 и устойчивый узел N_2^+ , приводит к биазеотропии (система класса 3.4.1). Запишем для этого преобразования баланс индексов Пуанкаре:

$$\begin{aligned} CN &= C_2 + C_1 + N_2^+ \\ 0 &= -1 + 0 + 1 \\ 0 &= 0. \end{aligned}$$

В отдельно взятой бинарной системе биазеотропия может возникать по двум механизмам: через стадию образования граничного тангенциального азеотропа, когда один азеотроп уже присутствует в системе, или через стадию внутренней тангенциальной азеотропии, когда оба азеотропа появляются одновременно в точке, где система ведет себя как идеальная [3, 13, 17]. Рассмотренный переход 3.3.1-3а \rightarrow 3.4.1 (рис. 5 б) не является исключительным. В ходе анализа нами выявлено 6 преобразований, сопровождающихся появлением второго бинарного азеотропа в одной из бинарных составляющих трехкомпонентной азеотропной смеси.

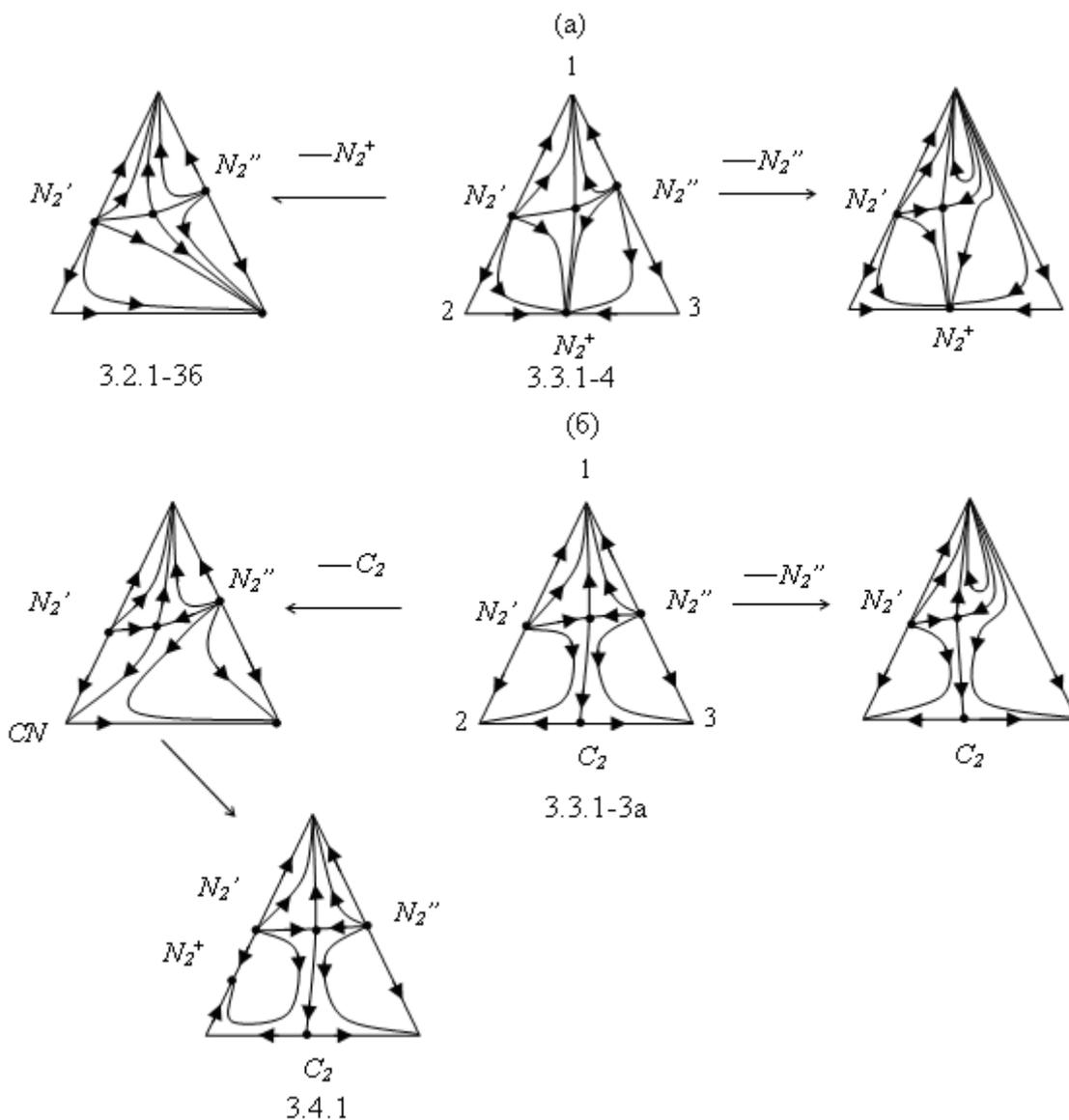


Рис. 5. Анализ преобразований СДПЖР: а) 3.3.1-4; б) 3.3.1-3а
 Особые точки: N_2' , N_2'' – неустойчивые узлы, N_2^+ – устойчивый узел, C_2 – седло; CN – седлоузел; седловидный тройной азеотроп не обозначен надписью.

Обычно би- и моноазетропию в трехкомпонентных системах рассматривают отдельно. Однако эти явления образуют единое множество структур с взаимными термодинамически разрешенными переходами, которые могут в каких-то реальных системах при изменении внешних условий (давление, температура) реализоваться на практике. На рис. 6 приведен пример таких преобразований.

Рассмотрим образование сложных особых точек: C^* при слиянии простого седла C_2 (отрицательный азеотроп в бинарной составляющей) с вершиной тяжелокипящего компонента 3 и CN – при слиянии C_2'' с вершиной 1 (положительный азеотроп в бинарной смеси может исчезать в точке легкокипящего компо-

нента). Запишем балансы топологических индексов Пуанкаре для распада этих особых точек:

$$\begin{aligned} C^* &= C_2 + C_2 + N_1 & CN &= C_2 + C_1 + N_2 \\ -I &= -I + (-I) + I & 0 &= -I + 0 + I \\ -I &= -I & 0 &= 0. \end{aligned}$$

В обоих случаях допускается образование сложных двукратно тангенциальных азеотропов, т.к. при дальнейшем изменении условий образуются устойчивые структуры диаграмм с биазеотропной составляющей.

Таким образом, бинарные азеотропы в системе 3.3.1-1в не могут исчезнуть раньше тройного. Исчезновение положительного азеотропа 1-2 (узловой точки N_2) запрещено правилом Шрейнемакера.

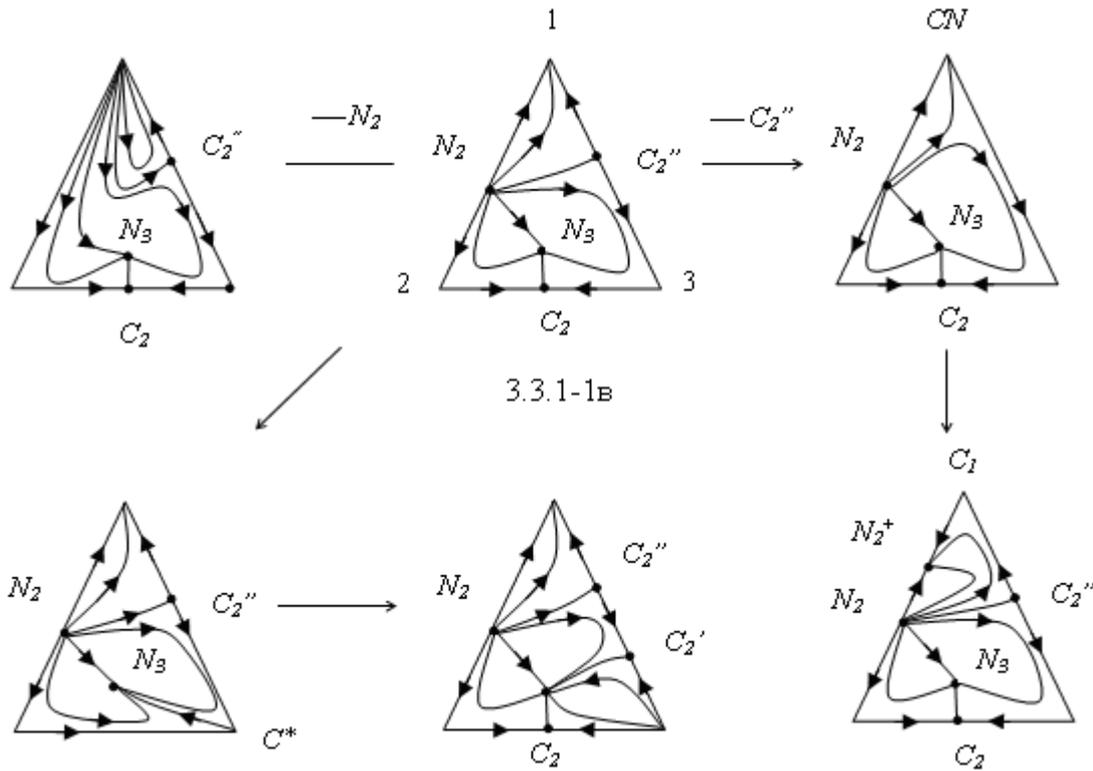


Рис. 6. Цепь топологических структур для системы 3.3.1-1в.

Особые точки трехкомпонентной системы: N_2 – неустойчивый узел, N_2^+ – устойчивый узел; C_2, C_2', C_2'' – седла; C^*, CN – сложные особые точки.

Особую группу составляют СДПЖР, которые мы назвали «жесткими», а именно: при варьировании внешних условий ни один из бинарных азеотропов в них не может исчезнуть раньше тройного. Стадия граничной тангенциальной азеотропии здесь термодинамически запрещена. Все СДПЖР, представленные на рис. 7, являются «жесткими». Слияние вершины компонента 1 и бинарного азеотропа типа узел в системах 3.2.1-3б и 3.1.1-1а невозможно в силу нарушения правила Шрейнемакера. При исчезно-

вании седла C_2 образуется либо двух-сегментное седло C^{**} , либо седлоузел CN^{**} , дальнейшее преобразование которых в рассматриваемом случае невозможно. Распад седлоузла CN^{**} не приведет к устойчивой структуре класса 3.4.1 с бинарной биазеотропной составляющей, т.к. существование двух положительных азеотропов (двух неустойчивых узлов N_2) в смеси 1-2 невозможно. Образование сложной особой точки C^{**} с последующим ее распадом на два седла также запрещено в теории танген-

циальной азеотропии: в бинарной составляющей 1-3 не может быть двух бинарных азеотропов одинакового типа.

Нами были рассмотрены возможности изменения числа бинарных азеотропов в 14 фазовых диаграммах трехкомпонентных смесей классов 3.1.1, 3.2.1, 3.3.1. В пределах моноазеотропии термодинамически разрешены 7 случаев. В 17 случаях преобразования СДПЖР через стадию образования тангенциальной азеотропии принципиально невозможны из-за нарушения правила

Шрейнемакера. Во многих системах структура является «жесткой» по отношению к одному из имеющихся бинарных азеотропов. Рассмотренные закономерности взаимных переходов диаграмм трехкомпонентных смесей показывают, что большинство преобразований СДПЖР может проходить через стадию образования тангенциальных азеотропов. Объединение различных переходов позволяет выделить цепи термодинамически разрешенных СДПЖР.

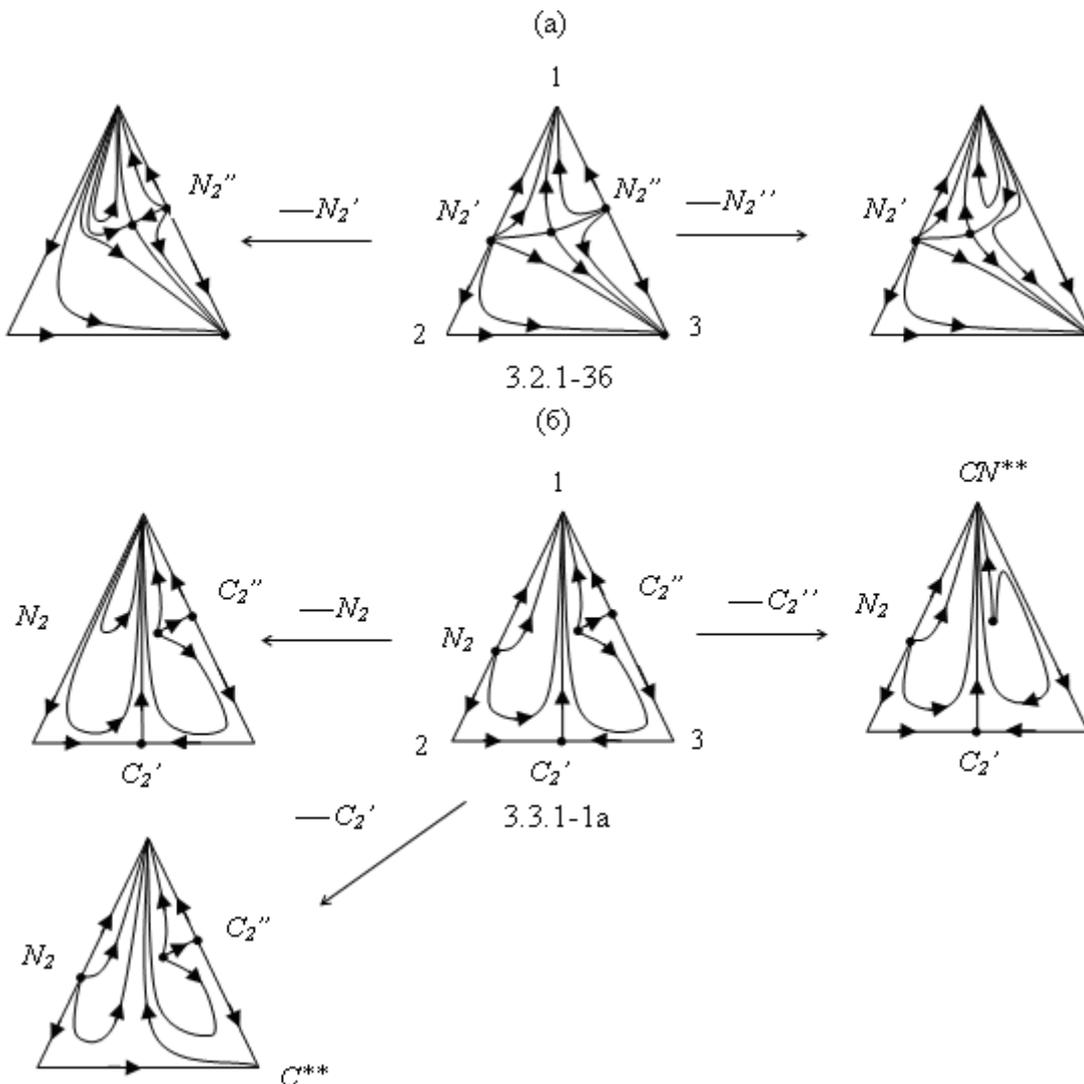


Рис. 7. Примеры «жестких» структур, когда ни один из бинарных азеотропов не может исчезнуть раньше тройного: а) 3.2.1-36; б) 3.3.1-1а.

C^{**} , CN^{**} – нереализуемые сложные особые точки;
тройные азеотропы не обозначены надписью.

ОБОЗНАЧЕНИЯ:

T – температура;

Особые точки:

C – седло;

N – узел;

C^* – сложное седло

CN – седлоузел

Индексы: 0 – чистый компонент; ** нереализуемая сложная особая точка.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Изменение состава азеотропов при варьировании внешних условий / В. М. Раева [и др.] // Теор. основы хим. технологии. – 1996. – Т. 30, № 1. – С. 27–33.
2. Правило Банкрофта и возможность его использования при разработке технологических схем ректификации / Е. В. Демусенко [и др.] // Теор. основы хим. технологии. – 1997. – Т. 31, № 5. – С. 491–494.
3. Локализация бинарных азеотропов в концентрационном симплексе / Л. А. Серафимов [и др.] // Теор. основы хим. технологии. – 2003. – Т. 37, № 3. – С. 272–277.
4. О влиянии температуры и давления на состав тройных азеотропов / А. В. Сторонкин [и др.] // Журн. физ. хим. – 1957. – Т. XXXI, вып. 2. – С. 395–402.
5. Сусарев, М. П. Тройные азеотропные системы / М. П. Сусарев, Л. С. Кудрявцева, А. М. Тойка. – Таллин : Валгус, 1973. – 144 с.
6. Выявление концентрационных областей существования тройных азеотропов. I. Системы с одноименными отклонениями от идеального поведения / Раева В. М. [и др.] // Теор. основы хим. технологии. – 2004. – Т. 38, № 6. – С. 683–692.
7. Концентрационные области существования тройных азеотропов в системах с разноименными отклонениями от идеального поведения / А. В. Фролкова [и др.] // Теор. основы хим. технологии. – 2006. – Т. 40, № 1. – С. 42–50.
8. Некоторые вопросы структуры диаграмм двухфазного равновесия жидкость – пар тройных гомогенных растворов / Ю. В. Гуриков [и др.] // Журн. физ. химии. – 1958. – Т. XXXII, № 9. – С. 1980–1995.
9. Правило азеотропии и классификация многокомпонентных смесей. VIII. Общие закономерности тангенциальной азеотропии / Л. А. Серафимов [и др.] // Журн. физ. химии. – 1971. – Т. XLV, № 5. – С. 1140–1144.
10. Новые формы правил азеотропии / Л. А. Серафимов [и др.] // Теор. основы хим. технологии. – 1996. – Т. 30, № 2. – С. 140–150.
11. Новые формы правил азеотропии для двухмерных концентрационных комплексов / Л. А. Серафимов [и др.] // Теор. основы хим. технологии. – 2000. – Т. 34, № 2. – С. 178–184.
12. Топологические закономерности фазовых диаграмм жидкость–пар / Ю.А. Писаренко [и др.] // Журн. физ. химии. – 2008. – Т.82, № 1. – С. 5–19.
13. Жаров, В.Т. Физико-химические основы дистилляции и ректификации / В. Т. Жаров, Л. А. Серафимов. – Л. : Химия, 1975. – 240 с.
14. Челюскина, Т. В. Термодинамико-топологический анализ трехкомпонентных систем с двумя тройными азеотропами : дис...канд. тех. наук : 05.17.04: защищена 16.10.01 : утв. 25.12.01 / Челюскина Татьяна Владимировна. – М., 2001. – 169 с.
15. Свентославский, В. В. Азеотропия и полиазеотропия / В. В. Свентославский. – М. : Химия, 1968. – 224 с.
16. Классификация фазовых портретов реальной периодической дистилляции / Л. А. Серафимов [и др.] // Теор. основы хим. технологии. – 2001. – Т. 35, № 3. – С. 252–256.
17. Эволюция диаграмм парожидкостного равновесия биазеотропных бинарных систем при изменении давления / Г. В. Шутова [и др.] // Вопросы термодинамики гетерогенных систем и теории поверхностных явлений / С.-Петербургский ун-т. – 1992 – Вып. 9. – С. 64–81.

АНАЛИЗ И РАЗРАБОТКА РЕКОМЕНДАЦИЙ ПО СОВЕРШЕНСТВОВАНИЮ ДЕЙСТВУЮЩЕЙ ИНТЕГРИРОВАННОЙ СИСТЕМЫ МЕНЕДЖМЕНТА ХИМИЧЕСКОГО ПРЕДПРИЯТИЯ

Е.В. Гуцин, аспирант, Е.Г. Хомутова, доцент,

В.В. Борисова, старший преподаватель

кафедра Стандартизации и сертификации МИТХТ им. М.В. Ломоносова

e-mail: homutova@mail.ru

П остроена процессная модель интегрированной системы менеджмента (ИСМ) ООО «Саратоворгсинтез», включающая подсистемы менеджмента качества, охраны окружающей среды, профессиональной безопасности и охраны труда. Показаны возможные области для улучшения системы ООО «Саратоворгсинтез» и разработаны рекомендации по совершенствованию ИСМ.

Ключевые слова: интегрированная система менеджмента, химическое предприятие

Создание интегрированных систем менеджмента (ИСМ) стало актуальным предметом в связи с разработкой систем, отвечающих требованиям нескольких международных стандартов на системы менеджмента – MSS (Management System Standards). К таковым относятся: стандарты ИСО серии 9000 на системы менеджмента качества, ИСО серии 14000 на системы экологического менеджмента, стандарты OHSAS (Occupational Health and Safety Assessment Series) серии 18000 на системы менеджмента промышленной безопасности и охраны труда [1–4]. К числу MSS относят также стандарты, разработанные на основе ИСО серии 9000 для применения в конкретных отраслях, а также стандарты на системы управления, базирующиеся на принципах ХАССП (Hazard Analysis and Critical Control Points – анализ рисков и критические контрольные точки) и на принципах GMP (Good Manufacturing Practice – надлежащая производственная практика), и стандарты на системы, базирующиеся на принципах FSC (Forest Stewardship Council – лесной попечительский совет) и т.п. [5].

Ряд предприятий, представляющих химический и нефтехимический комплекс, уже внедрили ИСМ и получили международные или отечественные сертификаты соответствия на эти системы. Это такие предприятия как: большинство предприятий холдинга «ЛУКОЙЛ»: ООО «ЛУКОЙЛ-Коми», ООО «ЛУКОЙЛ-Пермь», ООО «Лукойл-Нижегороднефтеоргсинтез»; ОАО «Саратовский НПЗ», а также предприятия группы компаний «ТНК-ВР»; ОАО «Татнефть»; ЗАО «Рязанская нефтеперерабатывающая компания»; ОАО «Нижекамскнефтехим»; ОАО «Казаньоргсинтез», ЗАО «Опытный завод Нефтехим» и др.

Постоянное улучшение является предпочтительным направлением любой ИСМ в соот-

ветствии с концепцией стандартов ИСО 9000. В связи с этим настоящая статья посвящена анализу и разработке рекомендаций по совершенствованию действующей интегрированной системы менеджмента химического предприятия

Предприятие ООО «Саратоворгсинтез» выпускает десятки наименований продукции органического синтеза. Выпускаемая продукция конкурентоспособна, благодаря высокому качеству и разнообразию ассортимента, имеет широкую известность и многочисленных потребителей как на внутреннем рынке, так и в странах СНГ и дальнего зарубежья: более 80% выпускаемой продукции идет на экспорт.

Система качества на предприятии внедрена и функционирует с 1995 г. За прошедшее годы система качества совершенствовалась, росла эффективность ее функционирования.

В 2005 г. ООО «Саратоворгсинтез» сертифицировало систему экологического менеджмента и управления промышленной безопасностью на соответствие стандартам ISO 14001:2004, OHSAS 18001:1999. В настоящее время на предприятии внедрена интегрированная система менеджмента (ИСМ), сертифицированная на соответствие стандартам ISO 9001:2000; ISO 14001:2004; и спецификации OHSAS 18001:2007.

Благодаря многолетнему опыту система менеджмента ООО «Саратоворгсинтез» работает эффективно, что позволяет управлять огромным предприятием, на котором реализуются производства, связанные с опасностями и рисками. ИСМ представляет собой совокупность процессов, правил, организационной структуры и ресурсов, необходимых для достижения целей предприятия в области качества, экологии и

промышленной безопасности.

В ИСМ ООО «Саратоворгсинтез» [6] выделены основные процессы:

1. «Закупки»;
2. «Производство, хранение и отгрузка продукции»;
3. «Техническое обслуживание и ремонт технологического оборудования»;
4. «Техническое обслуживание и ремонт контрольно-измерительного оборудования»;
5. «Техническое обслуживание и ремонт зданий и сооружений»;

6. «Обеспечение энергоресурсами»;

7. «Управление персоналом».

Организация и порядок осуществления процессов ИСМ документально определены в действующем Руководстве по интегрированной системе менеджмента и СТП на эти процессы.

Политика в области качества, промышленной безопасности, охраны труда и окружающей среды (рис. 1) определяет основную стратегическую цель ООО «Саратоворгсинтез».

Приложение 1
к приказу ЗАО «ЛУКОЙЛ-Нефтехим»
от 20 марта 2006 г. № 19

ПОЛИТИКА
в области качества, промышленной безопасности, охраны труда
и окружающей среды Группы ЛУКОЙЛ-Нефтехим

Основная стратегическая цель Группы ЛУКОЙЛ-Нефтехим – стать лидером на внутреннем и международном рынках, выпуская нефтехимическую и химическую продукцию конкурентоспособного качества и соответствующую требованиям потребителя, при этом обеспечивая экологическую и промышленную безопасность производства и безопасные условия труда.

Для достижения этой цели в ЗАО «ЛУКОЙЛ-Нефтехим» и производственных организациях Группы ЛУКОЙЛ-Нефтехим внедрена, поддерживается, и постоянно совершенствуется интегрированная система менеджмента качества, промышленной безопасности, охраны труда и окружающей среды.

Рис. 1. Извлечения из «Политики» ЗАО «Лукойл-Нефтехим», собственника ООО «Саратоворгсинтез».

Внедрение интегрированной системы менеджмента предусматривает определенную структуру предприятия для реализации принципов менеджмента и принятых обязательств по охране окружающей среды,

промышленной безопасности, уровню качества. Фрагмент структуры ООО «Саратоворгсинтез», представляющий интерес для дальнейшего рассмотрения, приведен на рис. 2.



Рис. 2. Фрагмент организационной структуры ООО «Саратоворгсинтез».

Структура предприятия построена таким образом, что Руководителю службы качества подчиняется отдел технического контроля (ОТК) и отдел управления качеством (ОУК). На отдел управления качеством (ОУК) возложена ответственность за обеспечение

функционирования и совершенствования системы менеджмента в соответствии с требованиями международных стандартов по интегрированной системе менеджмента – ISO 9001, ISO 14001, OHSAS 18001 [1–4].

Управление промышленной безопасности,

охраны труда и окружающей среды (УПБ, ОТ и ОС) осуществляет мониторинг в сфере СУОС и ПБ. Управление находится в подчинении главного инженера, который является представителем руководства по интегрированной системе менеджмента. Начальнику УПБ, ОТ и ОС также подчиняется Санитарная лаборатория.

Организационная структура, представленная на рис. 2, была нами обработана средства-

ми моделирования. Для моделирования ИСМ нами выбрана IDEF0-методология [7]. IDEF0-диаграммы на практике выражают процессный подход при описании деятельности предприятия. Представить в таком виде интегрированную систему менеджмента – означает установить всю иерархию процессов с учётом их обобщения и единой организационной структуры. Полученная контекстная диаграмма представлена на рис. 3.

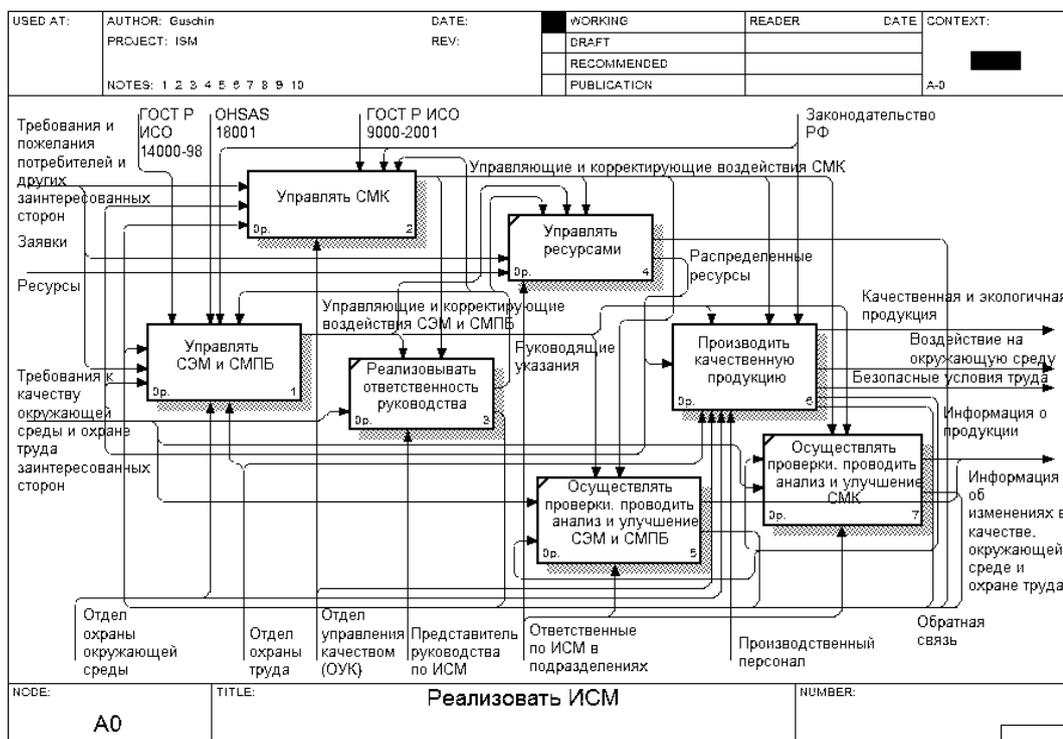


Рис. 3. IDEF0-декомпозиция ИСМ ООО «Саратоворгсинтез» «как есть».

С организационной точки зрения представляется структурно неоптимальным и экономически затратным то, что СМК, СМПБ и СЭМ, а также отдельные и раздельно функционирующие подразделения, занятые измерениями, контролем продукции и технологических процессов, которые функционируют в разных ветвях оргструктуры, подчиняются разным руководителям. Такое положение не может не сказываться как на функционировании предприятия, так и на выпускаемой продукции. Это не способствует интеграции систем менеджмента, а также требует раздельных затрат на поддержание функционирования подсистемы менеджмента качества, охраны окружающей среды, профессиональной безопасности и охраны труда, как составляющих ИСМ. Тем самым затруднено синергическое действие ИСМ, заключающееся в том, что общий результат от согласованных действий выше, чем простая сумма отдельных результатов (когда, согласно парадоксу Аристотеля, «один плюс один больше двух») [5, 8].

Тем не менее, по мнению руководства

предприятия [6], действующая на ООО «Саратоворгсинтез» ИСМ работает эффективно. С внедрением интегрированной системы менеджмента на ООО «Саратоворгсинтез» начала вестись планомерная работа для достижения целевых экологических показателей. ИСМ позволяет устанавливать цели, планировать мероприятия для их достижения и распределять инвестиции на эти мероприятия.

Для анализа информационных процессов ИСМ и их взаимодействия в системе, а также анализа информации, необходимой для функционирования ИСМ нами использован метод DFD, разработанный в [7]. Структура информационных потоков верхнего уровня приведена на рис. 4. Из рисунка следует, что уже на верхнем уровне потоки информации многочисленны и сложны для управления в неавтоматизированном исполнении.

К достоинствам системы можно отнести:

1. Хорошо проработаны процессы, функционирующие на предприятии. Участники и руководители точно знают свои обязанности, ресурсы необходимые для

проведения процесса, порядок проведения, а также порядок действия в чрезвычайной ситуации.

2. На предприятии проводится планомерная работа по улучшению показателей качества, ПБ, ОТ и ОС. Для реализации целей в области качества, ПБ, ОТ и экологии на ООО «Саратоворгсинтез» разрабатывается ежегодная инвестиционная программа, которая включает новые решения в области экологически чистого производства. Разработка эффективных методов утилизации отходов, и др.

Области для улучшения ИСМ ООО «Саратоворгсинтез»:

1. Оптимизация оргструктуры: полезно

сосредоточить подразделения, отвечающие за СМК, СМПБ и СЭМ, а также подразделения, занятые измерениями, контролем продукции и технологических процессов, в одной ветви оргструктуры.

2. Для улучшения управления информационными потоками начать внедрение информационной системы ИСМ на основе информационных технологий.

Таким образом, построена процессная модель ИСМ ООО «Саратоворгсинтез», включающая подсистемы менеджмента качества, охраны окружающей среды, профессиональной безопасности и охраны труда. Показаны возможные области для улучшения системы ООО «Саратоворгсинтез».

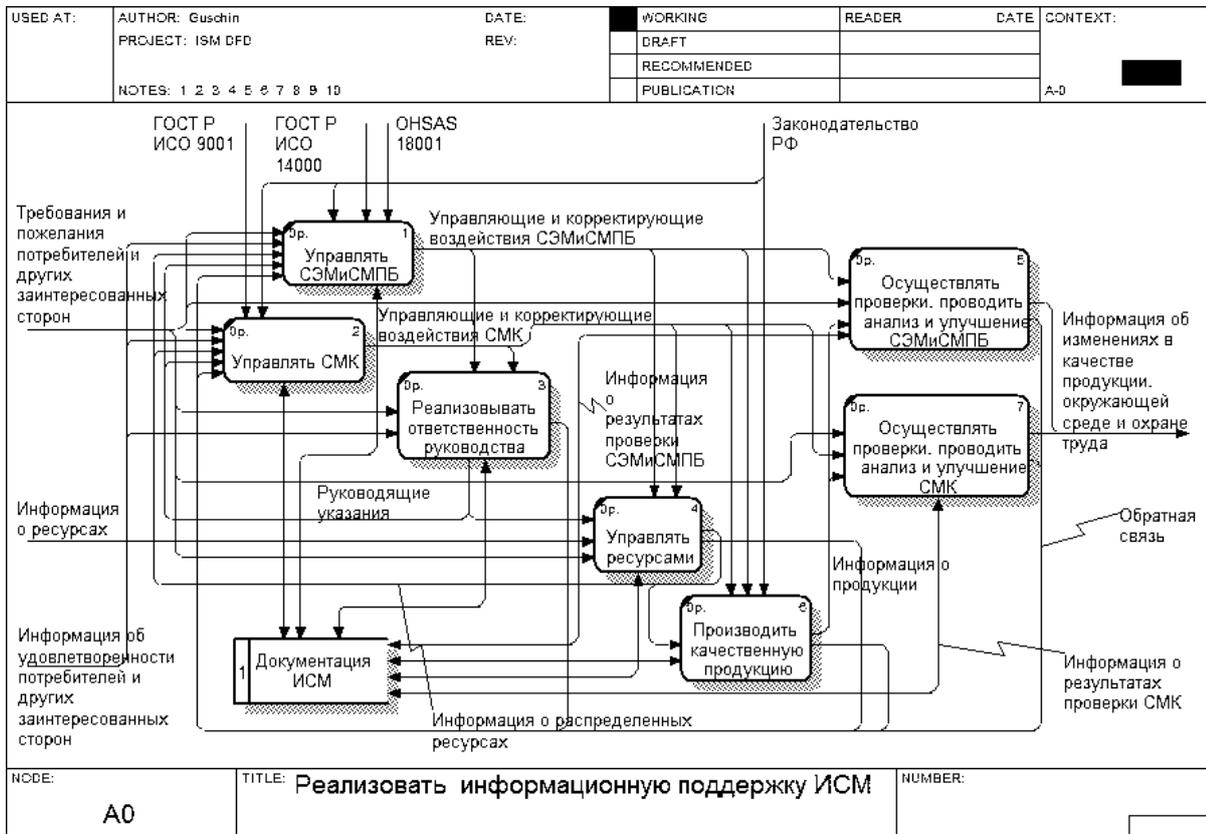


Рис 4. Информационные потоки верхнего уровня в ИСМ ООО «Саратоворгсинтез».

ЛИТЕРАТУРА:

1. МС ИСО 9001:2000 «Системы менеджмента качества. Требования»
2. МС ИСО 9000:2005 «Системы менеджмента качества. Основные положения и словарь»
3. МС ИСО 14001:2004 «Системы управления окружающей средой. Требования и руководство по применению»
4. OHSAS 18001:2007 «Системы менеджмента охраны здоровья и обеспечения безопасности труда. Требования»
5. Свиткин, М. З. Интегрированные системы менеджмента / М. З. Свиткин // Стандарты и качество. – 2004. – № 2. – С. 56–61.
6. Руководство по интегрированной системе менеджмента качества, промышленной безопасности, охраны труда и окружающей среды ООО «Саратоворгсинтез». – Саратов : Изд-во Саратоворгсинтез, 2007. – 72 с.
7. Маклаков, С. В. Моделирование бизнес-процессов с AllFusion Process Modeler (BPwin 4.1) / С. В. Маклаков. – М. : ДИАЛОГ-МИФИ, 2004. – 240 с.
8. Левинсон, У. Бережливое производство: синергетический подход к сокращению потерь / У. Левинсон, Р. Рерик. – М. : РИА «Стандарты и качество», 2007. – 272 с.

КРАЕВЫЕ ЗАДАЧИ НЕСТАЦИОНАРНОГО ПЕРЕНОСА ДЛЯ ОБОБЩЕННОГО УРАВНЕНИЯ ЭНЕРГИИ.

Э.М. Карташов, заведующий кафедрой, Л.М. Ожерелкова, доцент,

И.В. Антонова, старший преподаватель

кафедра Высшей и прикладной математики МИТХТ им. М.В.Ломоносова

e-mail: lilom@list.ru

В статье приводятся новые аналитические решения краевых задач переноса для уравнений гиперболического типа.

Ключевые слова: нестационарный теплоперенос, уравнения параболического типа, обобщенное уравнение энергии, гиперболические модели переноса, граничные условия интегрального вида.

Пусть D – конечная (или частично ограниченная) выпуклая область изменения $M(x, y, z)$, S – кусочно-гладкая поверхность, ограничивающая область D ; \vec{n} – внешняя нормаль к S ; $\Omega = (M \in D, t > 0)$ – цилиндрическая область в фазовом пространстве (x, y, z, t) с основанием D при $t = 0$. Уравнение энергии для изотропных твердых тел

$$c\rho \frac{\partial T(M, t)}{\partial t} = -\operatorname{div} \vec{q}(M, t) + F(M, t), \quad (1)$$

$$(M, t) \in \Omega,$$

где $\vec{q} = -\lambda \operatorname{grad} T$ – вектор плотности теплового потока в классической феноменологии Фурье [1], приводит к уравнению нестационарного теплопереноса параболического типа

$$\frac{\partial T(M, t)}{\partial t} = a\Delta T(M, t) + (1/c\rho)F(M, t), \quad (2)$$

$$(M, t) \in \Omega$$

и соответствующим краевым задачам для уравнения (2) с условиями

$$T(M, t)|_{t=0} = \Phi_0(M), \quad M \in \bar{D} \quad (3)$$

$$\beta_1 \frac{\partial T(M, t)}{\partial n} + \beta_2 T(M, t) = \varphi(M, t), \quad (4)$$

$$M \in S, \quad t > 0.$$

Для уравнений параболического типа (2) такого рода краевые задачи являются предметом практически необозримого числа исследований. С годами их поток не уменьшается, охватывая все новые содержательные математические объекты и все большее число самых разнообразных приложений, учитывая наличие хорошо разработанных аналитических методов, дающих точное решение задачи (1)–(4). Накопленные результаты в этой области приведены в книге [1] и обзоре [2].

В последние десятилетия в связи с изучением высокоинтенсивных (и других) процессов вырос интерес к гиперболическим моделям переноса (тепла, массы) на основе обобщенного закона Максвелла-Катанео-Лыкова [3]

$$\vec{q}(M, t) = -\lambda \operatorname{grad} T(M, t) - \tau_p \frac{\partial \vec{q}(M, t)}{\partial t}, \quad (5)$$

учитывающего конечную скорость распространения тепла; τ_p – время релаксации теплового потока, связанное со скоростью распространения тепла v_T соотношением $v_T = \sqrt{a/\tau_p}$, a – температуропроводность; смысл остальных параметров, входящих в (1)–(5), общеизвестен [1].

Закон (5) приводит к модификации уравнения теплопроводности, которое переходит из классического уравнения Фурье параболического типа (2) в уравнение гиперболического типа

$$\frac{\partial T}{\partial t} = a\Delta T - \tau_p \frac{\partial^2 T}{\partial t^2} + (\tau_p/c\rho) \left(\frac{\partial F}{\partial t} + \tau_p F \right), \quad (6)$$

$$(M, t) \in \Omega.$$

и соответствующим краевым задачам обобщенного типа, имеющим обширные практические применения в различных вопросах науки и техники [1]. Однако следует подчеркнуть, что достигнутые успехи в нахождении точных аналитических решений краевых задач для уравнения (6) весьма незначительны. Последнее объясняется рядом причин, одной из которых являются технические трудности вычислительного характера. В то же время найденные решения во многих случаях содержат неточности как в самих функциональных конструкциях этих решений, так и в исходной постановке задачи. Для уравнения (6) чаще используются

классические граничные условия (4), а не интегральная (или эквивалентная ей дифференциальная) форма записи граничных условий, вытекающая из обобщенного закона (5). Вследствие этого приводимые в ряде публикаций численные эксперименты по кинетике теплового процесса не могут считаться истинными.

Цель настоящей публикации – провести сравнительный анализ аналитических решений гиперболических моделей переноса, имеющих традиционную постановку и постановку, развитую одним из авторов в [3, 4].

Рассмотрим область $\Omega = (x > 0, t > 0)$; этот случай чаще всего встречается в приложениях и поэтому в наибольшей степени требует уточнения. Уравнение (6) для этой области имеет вид (при $F = 0$):

$$\frac{\partial T(x,t)}{\partial t} = a \frac{\partial^2 T(x,t)}{\partial x^2} - \tau_p \frac{\partial^2 T(x,t)}{\partial t^2}, \quad (7)$$

$(x,t) \in \Omega.$

Начальные условия

$$T(x,t)|_{t=0} = T_0, \quad \frac{\partial T(x,t)}{\partial t} \Big|_{t=0} = 0, \quad x \geq l. \quad (8)$$

Граничные условия в постановке (4) имеют вид:

первого рода (температурный нагрев)

$$T(x,t)|_{x=0} = T_C, \quad t > 0; \quad (9)$$

второго рода (тепловой нагрев)

$$\frac{\partial T(x,t)}{\partial x} \Big|_{x=0} = -\frac{1}{\lambda} T_C, \quad t > 0; \quad (10)$$

третьего рода (нагрев средой)

$$\frac{\partial T(x,t)}{\partial x} \Big|_{x=0} = h(T(x,t)|_{x=0} - T_C), \quad t > 0. \quad (11)$$

и, наконец, условие ограниченности решения в Ω :

$$|T(x,t)| < +\infty, \quad x \geq 0, \quad t \geq 0. \quad (12)$$

В безразмерных переменных

$$\tau = t/\tau_p, \quad z = x/\sqrt{a\tau_p}, \quad \beta = h\sqrt{a\tau_p},$$

$$W_C = \frac{T_C\sqrt{a\tau_p}}{\lambda(T_C - T_0)}, \quad W(z,\tau) = \frac{T(x,t) - T_0}{T_C - T_0} \quad (13)$$

задачи (7)-(12) имеют вид:

$$\frac{\partial W}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 W}{\partial z^2} - \frac{\partial^2 W}{\partial \tau^2}, \quad z > 0, \quad \tau > 0, \quad (14)$$

$$W(z,\tau)|_{\tau=0} = \frac{\partial W(z,\tau)}{\partial \tau} \Big|_{\tau=0} = 0, \quad z \geq 0 \quad (15)$$

$$W(z,\tau)|_{z=0} = 1, \quad \tau > 0, \quad (16)$$

$$\frac{\partial W(z,\tau)}{\partial z} \Big|_{z=0} = -W_C, \quad \tau > 0, \quad (17)$$

$$\frac{\partial W(z,\tau)}{\partial \tau} \Big|_{z=0} = \beta [W(z,\tau)|_{z=0} - 1], \quad \tau > 0, \quad (18)$$

$$|W(z,\tau)| < +\infty, \quad z \geq 0, \quad \tau \geq 0. \quad (19)$$

В пространстве изображений по Лапласу

$$\bar{W}(z,p) = \int_0^\infty \exp(-p\tau) W(z,\tau) d\tau \quad (20)$$

введем функцию

$$\bar{Q}(z,p) = \frac{1}{p} \exp[-z\sqrt{p(p+1)}], \quad (21)$$

где $\text{Re } p = \text{Re}(\sigma + i\omega) \geq \beta > 0, \quad |\arg p| < \frac{\pi}{2}.$

Покажем, что все три решения уравнения (14) могут быть выражены через эту функцию.

Операционные решения задач (14) – (20) имеют вид:

$$\bar{W}(z,p) = \begin{cases} \bar{Q}(z,p) - 1 \text{ задача : (14)–(16), (19)} \\ W_C \int_z^\infty \bar{Q}(z',p) dz' - 2 \text{ задача : (14), (15), (17), (19)} \\ \beta \int_z^\infty \exp[-\beta(z'-z)] \bar{Q}(z',p) dz' - 3 \text{ задача : (14), (15), (18), (19)} \end{cases} \quad (22)$$

Оригинал $Q(z,\tau)$ может быть найден на основе соотношений, развитых в [4], и имеет вид:

$$Q(z,\tau) = \left[\exp\left(-\frac{z}{2}\right) + \frac{z}{2} \int_z^\tau \exp\left(-\frac{z'}{2}\right) \frac{I_1\left(\frac{1}{2}\sqrt{z'^2 - z^2}\right)}{\sqrt{z'^2 - z^2}} dz' \right] \eta(\tau - z) = \Psi(z,\tau)\eta(\tau - z) \quad (23)$$

где $\eta(z)$ – импульсная функция, $I_1(z)$ – модифицированная функция Бесселя, $\Psi(z, \tau)$ – функция, записанная в квадратных скобках.

Теперь можно выписать решения всех трех задач:

первая краевая задача (14)-(16), (19):

$$W(z, \tau) = \Psi(z, \tau)\eta(\tau - z); \quad (24)$$

вторая краевая задача (14), (15), (17), (19):

$$W(z, \tau) = W_C \int_z^\tau \Psi(z', \tau) dz' \quad (z < \tau); \quad (25)$$

третья краевая задача (14), (15), (18), (19):

$$W(z, \tau) = \beta \int_z^\tau \exp[-\beta(z' - z)] \Psi(z', \tau) dz', \quad (26)$$

$$(z < \tau).$$

Рассмотрим теперь новую постановку краевых задач для уравнения (7). Условия (8)-(9) остаются неизменными.

Граничные условия 2 и 3 родов, согласно [3-4], следует записать в виде:

$$\frac{1}{\tau_p} \int_0^t \frac{\partial T(x, t')}{\partial x} \Big|_{x=0} \exp\left(-\frac{t-t'}{\tau_p}\right) dt' = -\frac{1}{\lambda} T_C, \quad (27)$$

$$t > 0;$$

$$\frac{1}{\tau_p} \int_0^t \frac{\partial T(x, t')}{\partial x} \Big|_{x=0} \exp\left(-\frac{t-t'}{\tau_p}\right) dt' =$$

$$= h(T(x, t)|_{x=0} - T_C), \quad t > 0; \quad (28)$$

В безразмерных переменных (13) задача заключается в нахождении решения $W(z, \tau)$ уравнения (14), удовлетворяющего начальным условиям (15), условию ограниченности (19) и одному из трех видов граничных условий:

первого рода (16);

второго рода

$$\int_0^\tau \frac{\partial W(z, \tau')}{\partial z} \Big|_{z=0} \exp[-(\tau - \tau')] d\tau' = W_C, \quad (29)$$

$$\tau > 0;$$

$$\bar{W}(z, p) = \beta \int_z^\infty [\bar{Q}(z', p) + \bar{Q}_1(z', p)] \exp[-\beta(z' - z)(p + 1)] dz'. \quad (37)$$

Для нахождения оригиналов нам понадобятся соотношения:

$$\bar{f}(p) \exp(-p\tau_0) \leftarrow f(\tau - \tau_0)\eta(\tau - \tau_0); \quad \delta(kz) = (1/k)\delta(z).$$

Находим оригиналы искомых решений.

Задача (14)-(16), (19):

$$W(z, \tau) = Q(z, \tau) \quad (z < \tau); \quad (38)$$

задача (14),(15),(29),(19):

$$\frac{W(z, \tau)}{W_C} = \exp(-\tau/2) + \int_z^\tau [\Psi(z', \tau) + \Psi_1(z', \tau)] dz' \quad (z < \tau) \quad (39)$$

третьего рода

$$\int_0^\tau \frac{\partial W(z, \tau')}{\partial z} \Big|_{z=0} \exp[-(\tau - \tau')] d\tau' =$$

$$= \beta [W(z, \tau)|_{z=0} - 1], \quad \tau > 0 \quad (30)$$

В пространстве изображений по Лапласу (20) нам понадобится оригинал изображения

$$\bar{Q}_1(z, p) = \exp[-z\sqrt{p(p+1)}], \quad (31)$$

отсутствовавший в известных справочниках по операционному исчислению. Как следует из (21) и (31) $\bar{Q}_1(z, p) = p\bar{Q}(z, p)$.

Последнее означает, что $Q_1(z, \tau) = \partial Q(z, \tau) / \partial \tau$. Равенство (23) перепишем далее в следующем виде:

$$Q(z, \tau) = \exp\left(-\frac{z}{2}\right) \eta(\tau - z) +$$

$$+ \frac{z}{2} \int_z^\tau \exp\left(-\frac{z'}{2}\right) \frac{I_1\left(\frac{1}{2}\sqrt{z'^2 - z^2}\right)}{\sqrt{z'^2 - z^2}} \eta(z' - z) dz' \quad (32)$$

Дифференцируя обе части (32) по τ , находим искомый оригинал:

$$Q_1(z, \tau) = \exp(-z/2) \delta(\tau - z) +$$

$$+ \Psi_1(z, \tau) \eta(\tau - z) \quad (33)$$

где $\delta(z)$ – дельта-функция Дирака, $\Psi_1(z, \tau) = \partial \Psi(z, \tau) / \partial \tau$,

$$\Psi_1(z, \tau) = \frac{z}{2} \exp\left(-\frac{\tau}{2}\right) \frac{I_1\left(\frac{1}{2}\sqrt{\tau^2 - z^2}\right)}{\sqrt{\tau^2 - z^2}} \quad (34)$$

Операционное решение сформулированных задач имеет вид:

1 задача – граничное условие (16):

$$\bar{W}(z, p) = \bar{Q}(z, p); \quad (35)$$

2 задача – граничное условие (29):

$$\bar{W}(z, p) = W_C \int_z^\infty [\bar{Q}(z', p) + \bar{Q}_1(z', p)] dz'; \quad (36)$$

3 задача – граничное условие (30):

задача (14), (15), (30), (19):

$$\frac{W(z, \tau)}{\beta(\beta+1)^{-1}} = \exp\left[-\frac{\tau + \beta(2\tau - z)}{2(\beta+1)}\right] + \int_z^\tau [\Psi(z', \tau - \beta(z' - z)) + \Psi_1(z', \tau - \beta(z' - z))] \exp[-\beta(z' - z)] dz' \quad (40)$$

где $\Psi(z, \tau)$ и $\Psi_1(z, \tau)$ представлены в (23), (34).

Сравнение полученных аналитических решений с численными конструкциями, принципиально отличным от них показывает, что использование граничных условий интегрального вида при тепловом нагреве и нагреве средой приводит к функциональной дениии соответствующих численных экспериментов.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Карташов, Э. М. Аналитические методы в теории теплопроводности твердых тел / Э. М. Карташов. – М. : Высшая школа, 2001. – 550 с.
2. Карташов, Э. М. Аналитические методы решения краевых задач нестационарной теплопроводности в областях с движущимися границами / Э. М. Карташов // Инженерно-физический журнал. – 2001. – Т. 74, № 2. – С. 171–195.
3. Карташов, Э. М. Краевые задачи для гиперболических моделей переноса / Э. М. Карташов // Вестник МИТХТ. – 2008. – Т. 3, № 3 – С.20–22.
4. Кудинов, В. А. Аналитические решения задач теплопереноса и термоупругости для многослойных конструкций / В. А. Кудинов, Э. М. Карташов, В. В. Калашников. – М. : Высшая школа, 2005. – 430 с.

АЛГОРИТМИЧЕСКИЕ ПРОГРАММЫ ПОДБОРА ОПТИМАЛЬНЫХ УСЛОВИЙ РОСТА ПРИ ВЫРАЩИВАНИИ ЭПИТАКСИАЛЬНЫХ СЛОЕВ НА ОСНОВЕ GaAs МЕТОДОМ МОС-ГИДРИДНОЙ ЭПИТАКСИИ

*А.А. Мармалюк, начальник отдела, Д.Е. Арбенин, аспирант,
Е.В. Бурляева, профессор
кафедра Информационные технологии МИТХТ им. М.В. Ломоносова,
* ООО «Сигм Плюс», Москва
e-mail: arbenina@mitht.ru

Разработан алгоритм, позволяющий при известных условиях проведения процесса МОГФЭ (металлоорганическая газофазная эпитаксия) определить характеристики получаемых слоев на основе GaAs и важнейшие технологические параметры процесса эпитаксии с использованием полуэмпирических зависимостей.

Ключевые слова: алгоритм, имитация, МОГФЭ, тренажер, эпитаксия.

Введение

Лидирующее положение в области создания полупроводниковых гетероструктур (ГС) на основе соединений $A^{III}B^V$ и их твердых растворов занимает газофазная эпитаксия с применением металлоорганических соединений (МОС) элементов третьей (A^{III}) и гидридов элементов пятой (B^V) групп – МОС-гидридная ГФЭ. Выращиваемые ГС являются основой для важнейших элементов большинства современных приборов оптоэлектроники и твердотельной электроники. Одно из самых востребованных на настоящий момент полупроводниковых соединений типа $A^{III}B^V$ – арсенид галлия (GaAs).

МОС-гидридная эпитаксия обладает следующими преимуществами по сравнению с другими методами эпитаксиальной технологии: гибкие условия для создания гетероперехода с требуемыми характеристиками, высокая чистота и однородность выращиваемых слоев по толщине и по составу, высокие скорость и селективность роста, относительно простая конструкция реактора, высокая производительность, возможный контроль процесса роста *in situ*.

Однако у метода имеется и ряд ограничений: дорогостоящие реагенты и др. расходные материалы, дорогостоящие установки, опасные реагенты, необходимость прецизионного контроля многих параметров процесса (давление и температура в реакционной зоне, расход реагентов и т.д.).

В [1] описана создаваемая компьютерная программная система-тренажер для установки «Сигмос-130», позволяющая в некоторой степени компенсировать влияние ограничивающих факторов. Разработка программы выполнена в связи с существующей необхо-

димостью обучения специалистов и студентов навыкам работы на эпитаксиальном оборудовании. Обучение не на реальной установке, а с помощью компьютерной программы, демонстрирующей основные возможности установки, позволяет не только в достаточной мере подготовить персонал к последующей работе в нормальном режиме, но и, благодаря возможности моделировать нестандартные ситуации и способы выхода из них, минимизировать потери для производства в экстренных случаях. При использовании тренажера в процессе обучения персонал не подвергается воздействию опасных реагентов, не расходуются дорогостоящие материалы и не подвергается износу и риску дорогостоящее оборудование.

Важную роль при проведении современных технологических процессов играет их теоретическое описание. Моделирование процессов и знание закономерностей влияния условий их проведения на характеристики получаемого продукта в значительной мере снижают расход времени и средств на выбор оптимальных режимов, а также позволяют эффективно совершенствовать последние. Однако моделирование технологического процесса, в том числе МОС-гидридной эпитаксии, основанное на термодинамическом и кинетическом расчетах, описании процессов газодинамики, тепло- и массообмена в системе, трудоемко, требует большого количества экспериментальных данных и детального знания механизмов химических реакций [2]. Отличительной особенностью программной системы является примененный в ней подход к имитации процесса эпитаксиального выращивания – без детализации физических и химических механизмов его протекания.

Такой подход позволяет на основе сравнительно простых полуэмпирических зависимостей, выявленных для данной модели установки, получать качественно и количественно верное описание закономерностей влияния технологических параметров процесса на характеристики эпитаксиальных слоев, с высокой точностью выбирать априори режимы выращивания структур разнообразных конструкций и оптимизировать используемые режимы при незначительных временных затратах.

В статье рассматривается алгоритм, реализованный в программной системе и позволяющий определить важнейшие технологические параметры процесса и характеристики выращиваемых эпитаксиальных слоев при известных условиях роста. Алгоритм предполагает выращивание эпитаксиальных слоев (ЭС) на основе GaAs – нелегированных или легированных одной из наиболее распространенных примесей (угле-

родом – С, цинком – Zn, кремнием – Si). На рис. 1 представлена схема установки «Сигмос-130», имеющая место при выращивании ЭС четырех указанных типов.

«Сигмос-130» имеет блочную структуру, включающую камеру подачи и смешения парогазовой смеси, камеру роста (с реакторным отсеком), модуль управления и блок с насосами для создания вакуума. Конструкция кварцевого реактора – горизонтальная; вращение дискообразного подложкодержателя происходит вокруг вертикальной оси. Парогазовые потоки с реагентами вводятся в реактор по центру: газообразные реагенты вводятся самостоятельно (AsH_3 – арсин, CCl_4 – тетрахлорметан, SiH_4 – силан), жидкие (TEGa – триэтилгаллий, DEZn – диэтилцинк) – захватываются отдельным потоком газа-носителя (высокоочищенный H_2); из реактора поток газа-носителя с остатками реагентов выходит по боковым каналам.

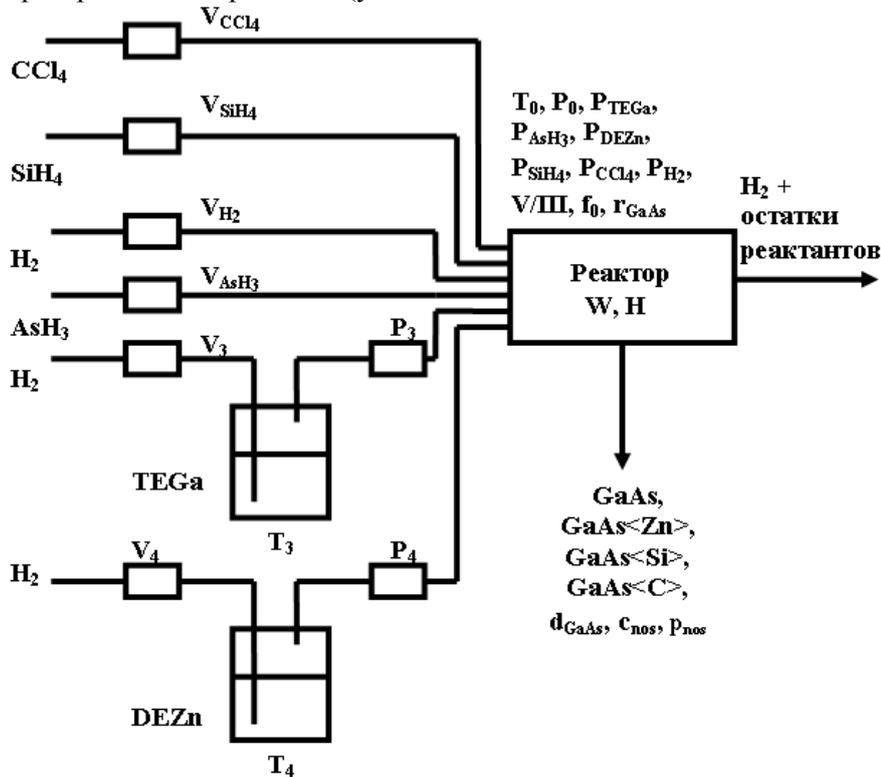


Рис. 1. Схема установки для выращивания ЭС методом МОГФЭ.

Входные параметры процесса задаются до начала процесса выращивания, в алгоритме учтены: давление (P_0) и температура (T_0) в реакторе, температуры в испарителях (T_3 , T_4) и давления в подводящих ветках (P_3 , P_4), объемные расходы веществ (V_{AsH_3} , V_{SiH_4} , V_{CCl_4} , V_{H_2} – основной поток газа-носителя; V_3 , V_4 – потоки H_2 , предназначенного для переноса соответствующих реагентов), размеры реакционной камеры (W , H – ширина и высота), время роста слоя (t). От входных параметров зависят ожидаемые рабочие

параметры процесса, к которым относятся: скорость роста эпитаксиального слоя (r_{GaAs}), объемные расходы TEGa (V_{TEGa}) и DEZn (V_{DEZn}), отношение V/III (отношение парциальных давлений соединений-поставщиков элементов V и III групп) в газовой фазе, скорость парогазовой смеси в реакторе (f_0), парциальные давления (P_i), мольные расходы (n_i) и мольные доли (x_i) веществ в парогазовой фазе. Характеристики выращенных ЭС (или выходные параметры процесса) находятся в зависимости от входных и

рабочих параметров: толщина слоя (d_{GaAs}), концентрация (c_{car}) и подвижность (p_{car}) носителей заряда в ЭС.

Результаты

Часто используемые режимы выращивания слоев заранее обработаны и введены в

память управляющего компьютера в виде таблиц. Работа при других режимах предполагает заблаговременный поиск необходимых входных параметров в соответствии с требуемыми выходными по следующему алгоритму действий (рис. 2).

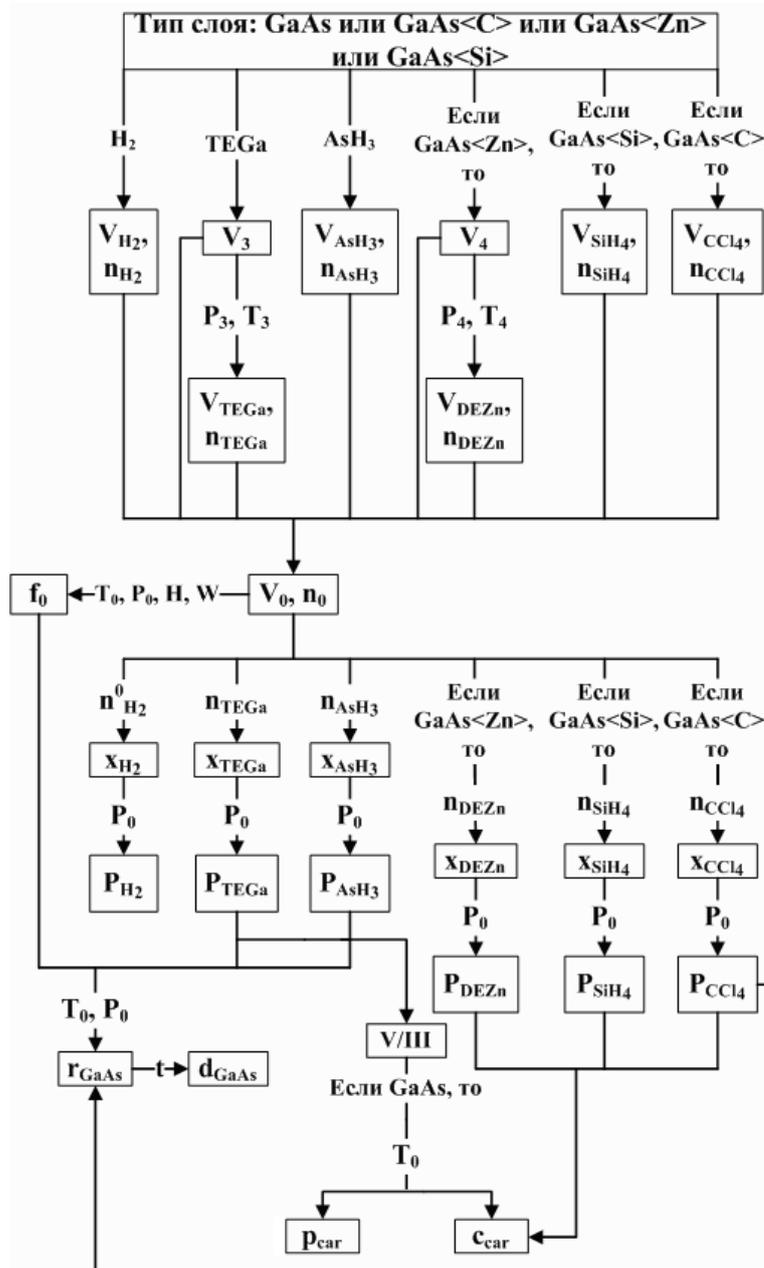


Рис. 2. Алгоритм действий по прогнозированию рабочих и выходных параметров процесса МОГФЭ на основе входных параметров.

План выполнения расчетов следующий:

1) Задаются исходные параметры процесса $T_0, T_3, T_4, P_0, P_3, P_4, V_{AsH_3}, V_{SiH_4}, V_{CCl_4}, V_{H_2}, V_3, V_4, W, H, t$. Для всех параметров, кроме t, W и H , определены оптимальные промежутки варьирования: $V_{H_2}=10-30, V_{AsH_3}=0.3-1.0, V_3=0.1-0.5, V_{CCl_4}=0.01-0.1, V_{SiH_4}=0.01-0.1, V_4=0.01-0.2$ (л/мин); $P_0=50-150, P_3=400-1000, P_4=400-1000$ (мбар), $T_3=10-20, T_4=10-20, T_0=600-770$ (°C). Размеры реактора являются конструктивными особенностями установки $W=0.15, H=0.015$

(м), время $t, (с)$ зависит от назначения конкретной структуры.

2) Расход $TEGa$ вычисляется по экспериментальной зависимости:

$$V_{TEGa} = \frac{V_3 \cdot 1.333 \cdot 10^{(8.083 - \frac{2162}{T_3})}}{P_3}, \quad (1)$$

где V_{TEGa} – (л/мин), V_3 – (л/мин), T_3 – (К), P_3 – (Па); постоянные величины в данной и последующих зависимостях, где такие величины имеют место и не оговорено

противного, определены из статистической обработки экспериментальных данных.

3) Если вводится примесь Zn, то расход DEZn вычисляется по экспериментальной зависимости:

$$V_{DEZn} = \frac{V_4 \cdot 1.333 \cdot 10^{(8.280 - \frac{2109}{T_4})}}{P_4}, \quad (2)$$

где V_{DEZn} – (л/мин), V_4 – (л/мин), T_4 – (К), P_4 – (Па).

4) Суммарный поток газа-носителя через реактор:

$$V_{H_2}^0 = \sum V_{H_2}^i, \quad (3)$$

где $V_{H_2}^0$ – суммарный объемный расход газа-носителя (л/мин), $V_{H_2}^i$ – объемный расход газа-носителя в каждой из веток, где он используется (л/мин); при выращивании нелегированного GaAs, легированного Si и C $V_{H_2}^i$: V_{H_2} , V_3 ; при выращивании легированного Zn $V_{H_2}^i$: V_{H_2} , V_3 , V_4 .

5) Суммарный поток парогазовой смеси через реактор:

$$V_0 = \sum V_i, \quad (4)$$

где V_0 – (л/мин), V_i – объемный расход каждого из веществ (л/мин); при выращивании нелегированного GaAs V_i : V_{TEGa} , V_{AsH_3} , $V_{H_2}^0$; при выращивании легированного Si V_i : V_{TEGa} , V_{AsH_3} , $V_{H_2}^0$, V_{SiH_4} ; при выращивании легированного C V_i : V_{TEGa} , V_{AsH_3} , $V_{H_2}^0$, V_{CCl_4} ; при выращивании легированного Zn V_i : V_{TEGa} , V_{AsH_3} , $V_{H_2}^0$, V_{DEZn} .

6) Мольный расход каждого из веществ в парогазовой смеси:

$$n_i = \frac{V_i}{22.4}, \quad (5)$$

где n_i – (моль/мин), V_i – объемный расход каждого из веществ (л/мин); при выращивании нелегированного GaAs V_i : V_{TEGa} , V_{AsH_3} , $V_{H_2}^0$, n_i : n_{TEGa} , n_{AsH_3} , n_{H_2} ; при выращивании легированного Si V_i : V_{TEGa} , V_{AsH_3} , $V_{H_2}^0$, V_{SiH_4} , n_i : n_{TEGa} , n_{AsH_3} , n_{H_2} , n_{SiH_4} ; при выращивании легированного C V_i : V_{TEGa} , V_{AsH_3} , $V_{H_2}^0$, V_{CCl_4} , n_i : n_{TEGa} , n_{AsH_3} , n_{H_2} , n_{CCl_4} ; при выращивании легированного Zn V_i : V_{TEGa} , V_{AsH_3} , $V_{H_2}^0$, V_{DEZn} , n_i : n_{TEGa} , n_{AsH_3} , n_{H_2} , n_{DEZn} ; сделано допущение об объеме одного моля 22.4 л, приемлемое в условиях процесса.

7) Суммарный мольный поток парогазовой смеси через реактор:

$$n_0 = \sum n_i, \quad (6)$$

где n_0 – (моль/мин), n_i – мольный расход каждого из веществ (моль/мин); при выращивании нелегированного GaAs n_i : n_{TEGa} , n_{AsH_3} , n_{H_2} ; при выращивании легированного Si

n_i : n_{TEGa} , n_{AsH_3} , n_{H_2} , n_{SiH_4} ; при выращивании легированного C n_i : n_{TEGa} , n_{AsH_3} , n_{H_2} , n_{CCl_4} ; при выращивании легированного Zn n_i : n_{TEGa} , n_{AsH_3} , n_{H_2} , n_{DEZn} .

8) Мольные доли каждого из веществ в парогазовой смеси:

$$x_i = n_i/n_0, \quad (7)$$

где x_i – (мол.дол), n_0 – суммарный мольный расход всех веществ (моль/мин), n_i – мольный расход каждого из веществ (моль/мин); при выращивании нелегированного GaAs x_i : x_{TEGa} , x_{AsH_3} , x_{H_2} , n_i : n_{TEGa} , n_{AsH_3} , n_{H_2} ; при выращивании легированного Si x_i : x_{TEGa} , x_{AsH_3} , x_{H_2} , x_{SiH_4} , n_i : n_{TEGa} , n_{AsH_3} , n_{H_2} , n_{SiH_4} ; при выращивании легированного C x_i : x_{TEGa} , x_{AsH_3} , x_{H_2} , x_{CCl_4} , n_i : n_{TEGa} , n_{AsH_3} , n_{H_2} , n_{CCl_4} ; при выращивании легированного Zn x_i : x_{TEGa} , x_{AsH_3} , x_{H_2} , x_{DEZn} , n_i : n_{TEGa} , n_{AsH_3} , n_{H_2} , n_{DEZn} .

9) Парциальные давления каждого из веществ парогазовой смеси в реакторе:

$$P_i = x_i \cdot P_0, \quad (8)$$

где x_i – мольная доля каждого из веществ (мол.дол), P_0 – общее давление в реакторе (Па), P_i – (Па); при выращивании нелегированного GaAs x_i : x_{TEGa} , x_{AsH_3} , x_{H_2} , P_i : P_{TEGa} , P_{AsH_3} , P_{H_2} ; при выращивании легированного Si x_i : x_{TEGa} , x_{AsH_3} , x_{H_2} , x_{SiH_4} , P_i : P_{TEGa} , P_{AsH_3} , P_{H_2} , P_{SiH_4} ; при выращивании легированного C x_i : x_{TEGa} , x_{AsH_3} , x_{H_2} , x_{CCl_4} , P_i : P_{TEGa} , P_{AsH_3} , P_{H_2} , P_{CCl_4} ; при выращивании легированного Zn x_i : x_{TEGa} , x_{AsH_3} , x_{H_2} , x_{DEZn} , P_i : P_{TEGa} , P_{AsH_3} , P_{H_2} , P_{DEZn} .

10) Отношение V/III в парогазовой смеси:

$$V/III = P_{AsH_3}/P_{TEGa}, \quad (9)$$

где P_{AsH_3} – (Па), P_{TEGa} – (Па).

11) Скорость парогазовой смеси в реакторе при условиях проведения процесса роста определяется на основе экспериментальной зависимости:

$$f_0 = \frac{V_0 \cdot T_0}{60 \cdot H \cdot W \cdot 273 \cdot P_0}, \quad (10)$$

где f_0 – (м/с), V_0 – (л/мин), T_0 – (К), P_0 – (Па), H – м, W – м; 273 – температура при стандартных условиях, К; 60 – коэффициент перехода к системе единиц СИ.

12) Скорость роста эпитаксиального слоя определяется на основе экспериментальных зависимостей: во-первых, без учета скорости парогазовой смеси в реакторе [3]:

$$r_{GaAs_1} = 2.8 \cdot P_{TEGa}^{0.99} \cdot P_{AsH_3}^{0.06} \cdot \left(\frac{T_0}{298}\right)^{1.8}, \quad (11)$$

где r_{GaAs_1} – скорость роста по первому варианту (нм/мин), T_0 – (К), P_{AsH_3} – (Па), P_{TEGa} – (Па), 298 – температура при нормальных

условиях, К;

13) и корректировкой по скорости парогазовой смеси и общему давлению в реакторе:

$$r_{\text{GaAs}_1\text{ed}} = r_{\text{GaAs}_1} \cdot \left(\frac{f_0 \cdot P_{*0}}{P_0 \cdot f_{*0}} \right)^{1/2}, \quad (12)$$

где $r_{\text{GaAs}_1\text{ed}}$ – скорость роста по первому варианту с корректировкой (нм/мин), r_{GaAs_1} – (нм/мин), f_0 – (м/с) и P_0 – (Па) – действительные параметры состояния в реакторе, $f_{*0} = 8.464$ (м/с) и $P_{*0} = 7874$ (Па) – стандартные параметры состояния в реакторе, при которых была получена зависимость (11);

14) во-вторых, с учетом скорости парогазовой смеси, но без явного учета температуры роста и давления AsH_3 [3]:

$$r_{\text{GaAs}_2} = 1000 \cdot P_{\text{TEGa}} \cdot (f_0/P_0)^{1/2}, \quad (13)$$

где r_{GaAs_2} – скорость роста по второму варианту (нм/мин), f_0 – (м/с), P_0 – (Па), P_{TEGa} – (Па), 1000 – коэффициент пересчета давления из мбар в Па;

15) и корректировкой по температуре роста в реакторе:

$$r_{\text{GaAs}_2\text{ed}} = r_{\text{GaAs}_2} \cdot (T_0/T_{*0})^{1/2}, \quad (14)$$

где $r_{\text{GaAs}_2\text{ed}}$ – скорость роста по второму варианту с корректировкой (нм/мин), r_{GaAs_2} – (нм/мин), T_0 – (К) действительная средняя температура в реакторе, $T_{*0} = 1023$ (К) – стандартная средняя температура в реакторе, при которой получена зависимость (13);

16) усредненное значение скорости роста определяется из уравнения:

$$r_{\text{GaAs}} = (r_{\text{GaAs}_1\text{ed}} + r_{\text{GaAs}_2\text{ed}})/2, \quad (15)$$

где r_{GaAs} – усредненная по двум вариантам расчета скорость роста слоя (нм/мин), $r_{\text{GaAs}_2\text{ed}}$ – скорость роста по второму варианту с корректировкой (нм/мин), $r_{\text{GaAs}_1\text{ed}}$ – скорость роста по первому варианту с корректировкой (нм/мин).

17) Процесс легирования GaAs углеродом осложняется протеканием побочных реакций травления (т.к. в качестве соединения-поставщика атомов С выступает CCl_4); в этом случае определение скорости роста слоев

$$p_{\text{car}} = p_0 \cdot \left(1 + \left(\frac{T_0}{T_{0(1)}}\right)^{-a}\right)^{-b} \cdot \left(1 + \left(\frac{T_0}{T_{0(2)}}\right)^{a_1}\right)^{-b_1} \cdot \left(1 + \left(\frac{P_{\text{AsH}_3}}{P_{\text{AsH}_3(1)}}\right)^{-a_2}\right)^{-b_2}, \quad (19)$$

где p_{car} – подвижность носителей заряда в слое, ($\text{см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$); T_0 (К); $p_0 = 7188$, $T_{0(1)} = 900.0$, $T_{0(2)} = 1275$, $a = 300.0$, $b = 0.007260$, $a_1 = 10.20$, $b_1 = 3.870$, $P_{\text{AsH}_3(1)} = 220.0$, $a_2 = 13.20$, $b_2 = 0.001520$ – постоянные коэффициенты уравнения, полученные путем обработки экспериментальных данных [3] в

$$c_{\text{car}} = K_X \cdot P_X^{y_X} \cdot P_{\text{TEGa}}^{a_X} \cdot P_{\text{AsH}_3}^{b_X} \cdot \exp\left(\frac{E_X}{k_b \cdot T_0}\right), \quad (20)$$

осуществляется на основе соотношения (15) за вычетом компоненты, определяемой травлением [4]:

$$r_{e(\text{GaAs})} = k_e \cdot n_{\text{CCl}_4}^{a_e} \cdot r_{\text{GaAs}}^{b_e} \times n_{\text{AsH}_3}^{c_e} \cdot \exp\left(\frac{E_{a_e}}{k_b \cdot T_0}\right), \quad (16)$$

где r_{GaAs} – скорость роста GaAs, нм/мин; $r_{e(\text{GaAs})}$ – снижение скорости роста за счет травления, нм/мин; n_{CCl_4} , n_{AsH_3} – мольные расходы четыреххлористого углерода и арсина, соответственно, мкмоль/мин; k_e , a_e , b_e , c_e , E_{a_e} – константы (экспериментально определены значения, соответственно: 1150, 0.42, 1, -0.05, 0.77); k_b – константа Больцмана.

18) Толщина выращиваемого эпитаксиального слоя:

$$d_{\text{GaAs}} = r_{\text{GaAs}} \cdot t, \quad (17)$$

где d_{GaAs} – (нм); t – (мин); r_{GaAs} – усредненная по двум вариантам расчета скорость роста слоя (нм/мин).

19) Фоновая концентрация носителей заряда, при выращивании нелегированного эпитаксиального слоя GaAs может быть определена на основе функциональной зависимости

$$c_{\text{car}} = c_0 \cdot \left(1 + \left(\frac{T_0}{T_{0(1)}}\right)^{-a}\right)^b \times \left(1 + \left(\frac{T_0}{T_{0(2)}}\right)^{a_1}\right)^{b_1} \cdot \left(1 + \left(\frac{1 + P_{\text{AsH}_3}}{P_{\text{AsH}_3(1)}}\right)^{-a_2}\right)^{b_2}, \quad (18)$$

где c_{car} – концентрация носителей заряда в слое, (см^{-3}); T_0 (К); $c_0 = 5.140 \cdot 10^{14}$, $T_{0(1)} = 856.0$, $T_{0(2)} = 973.0$, $a = 92.80$, $b = 0.05950$, $a_1 = 64.80$, $b_1 = 0.2130$, $P_{\text{AsH}_3(1)} = 15.00$, $a_2 = 1.500$, $b_2 = 0.4840$ – постоянные коэффициенты уравнения, полученные из обработки экспериментальных данных [3] в программном пакете Microsoft Excel.

20) Подвижность носителей заряда, при выращивании нелегированного эпитаксиального слоя GaAs может быть определена на основе функциональной зависимости:

программном пакете Microsoft Excel..

21) Концентрация носителей заряда при использовании легирующих примесей (в предположении равенства концентраций носителей заряда и атомов легирующей примеси) определяется по экспериментальной зависимости [4]:

где c_{car} – концентрация атомов легирующей примеси в эпитаксиальном слое ($см^{-3}$); P_{AsH_3} – (Па), P_{TEGa} – (Па); P_X – парциальное давление лигатуры, возможные значения P_X : P_{SiH_4} , P_{DEZn} , P_{CCl_4} ; k_b – константа Больцмана; T_0 , (К) – абсолютная средняя температура роста; энергия активации внедрения примеси E_X , константа K_X и показатели степени (a_X , b_X , u_X) зависят от используемой примеси и представлены в таблице (1):

Таблица 1. Постоянные величины в уравнении для расчета концентрации легирующей примеси в ЭС GaAs.

Примесь	K_X	a_X	b_X	u_X	E_X , эВ
Si	$9.6 \cdot 10^{25}$	-0.4	-0.02	0.9	-1.4
Zn	$1.3 \cdot 10^6$	0.002	0.5	1.1	2.4
C	$2.7 \cdot 10^8$	3.9	-0.2	0.6	2.1

Проверка адекватности описания предлагаемыми моделями экспериментальных данных может быть оценена на основе следующих графических зависимостей:



Рис. 3. Сравнение расчетных значений скорости роста эпитаксиальных слоев на основе GaAs с экспериментальными значениями скорости роста.

Совпадение экспериментальных и расчетных значений одной и той же величины отражает биссектриса прямого угла. Точками отмечены смещения, вызванные приближением моделей. Каждая точка на графиках получена при различных условиях, однако обе составляющие отдельной точки –

расчетная и экспериментальная – получены при одинаковых условиях. Точность определения экспериментальных величин составляет 5%, адекватность моделей подтверждается вхождением расчетных точек в диапазон погрешности измерений. Такой вариант проверки использован в связи с влиянием на исследуемые величины большого числа факторов и, соответственно, возникновением затруднений при оценке другими методами.

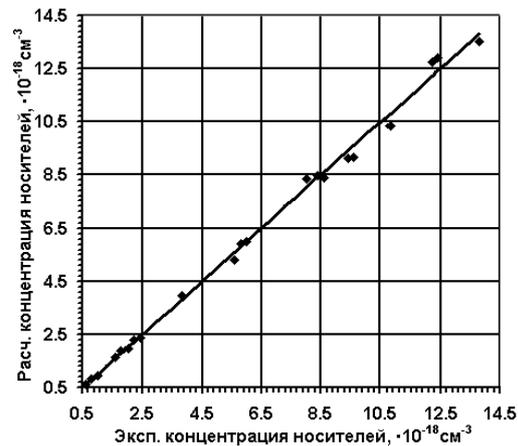


Рис. 4. Сравнение расчетных значений концентрации носителей заряда в легированных слоях GaAs с экспериментальными значениями концентрации носителей заряда.

Сравнение полученных моделей с используемыми в [2] позволяет сделать вывод о значительно большей простоте первых, что в совокупности с положительными результатами проверки адекватности позволяет сделать заключение о достижении поставленных при разработке алгоритма целей.

Выводы

Разработан алгоритм, позволяющий при известных условиях проведения процесса выращивания определить характеристики получаемых слоев на основе GaAs и важнейшие технологические параметры процесса МОС-гидридной эпитаксии с использованием относительно простых полуэмпирических зависимостей. Проверена адекватность важнейших зависимостей.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Бурляева, Е. В. Создание программного комплекса на базе имитационного моделирования процесса МОС-гидридной эпитаксии полупроводниковых структур / Е. В. Бурляева, Д. Е. Арбенкин // Теория и практика имитационного моделирования и создания тренажеров : сб. статей Юбилейной Междунар. научно-практической конф., Пенза, Россия, 22–24 мая 2007. – Пенза, 2007. – С. 106–108.
2. www.Aixtron.com. Growth of nitride films.
3. Мармалюк, А. А. Получение GaAs методом МОС-гидридной эпитаксии / А. А. Мармалюк // Известия вузов. Материалы электронной техники. – 2004. – № 4. – С. 21–26.
4. Мармалюк, А. А. Легирование GaAs в условиях МОС-гидридной эпитаксии / А. А. Мармалюк // Известия вузов. Материалы электронной техники. – 2004. – № 3. – С. 14–19.

ДИНАМИКА НЕНЬЮТОНОВСКОГО ОСЦИЛЛЯТОРА

Л.Ю. Мартынов, студент, Е.С. Савин, доцент

кафедра Высшей и прикладной математики

e-mail: martynov_leonid@mail.ru

Для объяснения наблюдаемых кривых вращения спиральных галактик предложена измененная форма второго закона Ньютона. С целью возможной экспериментальной проверки в земных условиях справедливости предлагаемого закона движения рассматривается модель неньютоновского осциллятора. Точно и в различных приближениях решена задача о колебаниях неньютоновского осциллятора.

Ключевые слова: темная материя, законы классической механики, осциллятор, колебания, трение, эллиптические интегралы.

Полученные в последние годы астрономические данные [1–2] требуют существенного дополнения современных представлений о структуре материи и энергии Вселенной. Так данные наблюдений и результаты теоретических расчетов показывают, что доля обычного вещества (протоны, атомные ядра, электроны) в суммарной энергии Вселенной составляет всего 5%. Наблюдаемое распределение галактик во Вселенной согласуется с расчетами, только если предположить, что помимо обычного вещества во Вселенной имеется другой тип вещества – темная материя, вклад которой в полную плотность энергии сегодня составляет около 25%. Современные астрономические наблюдения свидетельствуют о том, что сегодня Вселенная расширяется с ускорением – темп расширения растет со временем. Причиной этого считается наличие темной энергии, природа которой не известна. Вклад темной энергии в суммарную энергию Вселенной равен 70%.

Изучение вращения спиральных галактик показало, что все эти галактики вращаются с большей скоростью, чем способна обеспечить их видимая масса, что свидетельствовало о существовании скрытой (темной) массы [3–7]. Непосредственно наблюдать темную материю не удается, поскольку она не взаимодействует с электромагнитным излучением, не испускает его и не поглощает.

В объяснении природы темной материи рассматривается три различных способа: барионная темная материя, небарионная темная материя или возможное непонимание законов Ньютона (второго закона и закона тяготения). Темная барионная материя – обыкновенное вещество, состоящее из хорошо известных частиц, но ее излучение недостаточно для обнаружения. Небарионная тем-

ная материя состоит из частиц, отсутствующих в известном на сегодняшний день списке, обладающих массой покоя элементарных частиц (фотино, гравитино, аксионы, кварковые «самородки» и т.д. [8–12]).

К проблеме скрытой массы подходили и с другой стороны. Само существование темной материи устанавливается в результате не только наблюдений, но и использования законов движения классической механики. Однако для галактик, которые представляют в виде скопления частиц, подчиняющихся законам ньютоновской динамики, эти законы могут быть не применимы. Действительно, применение к звездам галактик обычных законов движения приводит к неправильному описанию кривых вращения (наблюдаемой зависимости скорости вращения от радиуса) спиральных галактик. Именно это обстоятельство и послужило в свое время обоснованием необходимости введения темной массы. В работе [13], чтобы не связываться с темной массой и добиться совпадения с наблюдаемыми данными, предлагается изменение второго закона Ньютона. В [14] для решения проблемы темной массы предлагается считать гравитационную постоянную в законе тяготения Ньютона зависящей от времени.

В настоящей работе для описания наблюдаемых кривых вращения галактик предлагается измененная форма второго закона Ньютона. Для возможной экспериментальной проверки измененного закона движения в земных условиях рассматривается модель неньютоновского осциллятора.

С хорошим приближением можно считать, что звезды в спиральных галактиках вращаются вокруг центра галактики по круговым орбитам. Скорость v звезды массы m , находящейся на расстоянии r от центра

определяется из условия равенства центробежной и гравитационной сил

$$F_{ц} = F_{г}, \quad (1)$$

Гравитационная сила определяется законом тяготения Ньютона

$$F_{г} = G \frac{M(r) \cdot m}{r^2}, \quad (2)$$

где G – гравитационная постоянная, $M(r)$ – масса в галактике, заключенная внутри радиуса r (ее распределение считается сферически симметричным)

Для нахождения центробежной силы определим закон движения в виде, отличном от ньютоновского закона

$$ma \cdot \mu(a) = F, \quad (3)$$

где $\mu(a)$ – функция, зависящая от ускорения a . В качестве такой функции примем выражение

$$\mu(a) = 1 - e^{-\left(\frac{a}{a_0}\right)^2} \quad (4)$$

где a_0 – константа, имеющая размерность ускорения. В случае $a \gg a_0$ из (4) и (3) следует обычное уравнение движения. В случае малых ускорений $a \ll a_0$ уравнение движения принимает вид

$$\frac{m}{a_0^2} a^3 = F \quad (5)$$

Учитывая, что $a = v^2/r$, для центробежной силы получаем

$$F_{ц} = \frac{mv^6}{a_0^2 r^3} \quad (6)$$

Принимая во внимание выражения (1), (2), и (6) для скорости вращения звезд в галактике находим

$$v = (a_0^2 GM(r)r)^{\frac{1}{6}} \quad (7)$$

Следующая отсюда функциональная зависимость $v(r)$ (скорость медленно растет с расстоянием) подтверждается данными наблюдений для ряда спиральных галактик (рис. 1) [4].

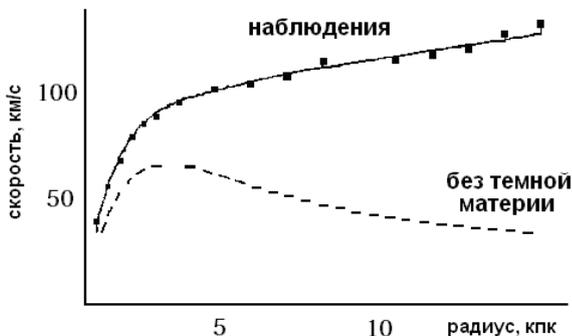


Рис. 1. Зависимость скорости вращения звезд от радиуса спиральных галактик.

Из выражения (7), используя данные, характеризующие нашу Галактику, можно произвести оценку ускорения a_0 . Скорость

движения Солнечной системы при ее вращении в Галактике $v \approx 2.5 \cdot 10^7$ см/с, расстояние от Солнца до центра Галактики $r \approx 3 \cdot 10^{22}$ см, масса Галактики $M \approx 10^{12} M_c$, где $M_c \approx 2 \cdot 10^{33}$ г – масса Солнца, $G = 6.67 \cdot 10^{-8}$ см³/г·с². Из (7) получаем

$a_0 = v^3 / (GMr)^{\frac{1}{2}} \approx 7.8 \cdot 10^{-9}$ см/с². Эта оценка близка к величине $a_0 = 10^{-8}$ см/с², полученной в [13]. Если исходить из предположения о справедливости обычных классических законов движения, то, зная из наблюдения зависимость $v(r)$, можно найти массу $M_{кл}(r) = v^2 r / G$. Из такого анализа следует, что невидимой является примерно 90% всей массы [4]. При условии, что будет выполняться неньютоновский закон движения, учитывая выражение (7), получим для массы галактики $M_{нн}(r) \approx 7 \cdot M_{кл}(r)$, т.е. невидимой будет уже только 30% всей массы.

С целью возможной экспериментальной проверки в земных условиях измененного закона рассмотрим модель неньютоновского осциллятора. Колебательное движение такого осциллятора в потенциальном поле $V = kx^2/2$ описывается неньютоновским уравнением (полагаем массу осциллятора $m=1$)

$$\frac{1}{a_0^2} \left(\frac{d^2 x}{dt^2} \right)^3 = -kx, \quad (8)$$

где k – упругая постоянная. Извлекая кубический корень из левой и правой части выражения (8), получаем «обычное» уравнение движения

$$\frac{d^2 x}{dt^2} = -A x^{\frac{1}{3}}, \quad (9)$$

где $A = (a_0^2 k)^{\frac{1}{3}}$. Уравнение (9) описывает движение нелинейного осциллятора в потенциальном поле

$$U(x) = \frac{3}{4} A x^{\frac{4}{3}} \quad (10)$$

Интегрируя уравнение (9) один раз, получаем

$$\frac{1}{2} \left(\frac{dx}{dt} \right)^2 + \frac{3}{4} A x^{\frac{4}{3}} = E, \quad (11)$$

где $E = const$ – полная энергия, $T = (dx/dt)^2/2$ – кинетическая энергия. Первый интеграл уравнения (9) является выражением закона сохранения энергии. В данном случае потенциальная энергия (10) является однородной функцией координаты со

степенью однородности функции $k=4/3$. Поскольку движение в потенциальном поле $U(x)$ происходит в ограниченной области пространства, то, согласно теореме о вириале [15], $2\bar{T} = k\bar{U}$, где \bar{T} и \bar{U} – средние по времени значения кинетической и потенциальной энергии. Т.к. $\bar{T} + \bar{U} = E$, то $\bar{T} = 0.4E$, $\bar{U} = 0.6E$.

Отсюда следует, что для неньютоновского осциллятора, в отличие от классического, не выполняется условие равнораспределения энергии по степеням свободы.

Уравнение движения, если потенциальная энергия системы является однородной функцией k -й степени от координат, допускают геометрически подобные траектории, причем все времена движения (между собственными точками траектории) относятся как [15]

$$\frac{t'}{t} = \left(\frac{l'}{l}\right)^{1-\frac{k}{2}},$$

где l'/l – отношение линейных размеров двух траекторий. В нашем случае $k=4/3$ и

$$\frac{t'}{t} = \left(\frac{l'}{l}\right)^{\frac{1}{3}} \quad (12)$$

Отсюда следует, что период колебаний неньютоновского осциллятора зависит от его амплитуды. Для скоростей и энергий имеем

$$\frac{v'}{v} = \left(\frac{l'}{l}\right)^{\frac{2}{3}}, \quad \frac{E'}{E} = \left(\frac{l'}{l}\right)^{\frac{4}{3}} \quad (13)$$

Перепишем уравнение (9) в виде системы уравнений первого порядка

$$\frac{dx}{dt} = y, \quad \frac{dy}{dt} = -Ax^{\frac{1}{3}} \quad (14)$$

Приравнивая правые части уравнений (14) нулю, находим особые точки на фазовой плоскости $(x, \frac{dx}{dt})$. В нашем случае имеется лишь одна особая точка ($x = y = 0$) – центр. Центр соответствует минимальной энергии осциллятора: $E=0$ при $x = \frac{dx}{dt} = 0$, отвечающей его равносному состоянию. Фазовые траектории, соответствующие различным энергиям, остаются замкнутыми, окружая особую точку.

Воспользовавшись уравнением (11), запишем связь координаты частицы и ее

скорости:

$$\frac{dx}{dt} = \pm \sqrt{2E - \frac{3}{2}Ax^{\frac{4}{3}}}, \quad (15)$$

которая задает фазовые траектории на плоскости $(x, \frac{dx}{dt})$. Интегрируем выражение (15)

$$\int_{u_1}^{u_2} \frac{dx}{\sqrt{2E - \frac{3}{2}Ax^{\frac{4}{3}}}} = \pm \int_{t_0}^t dt \quad (16)$$

Пределы интегрирования u_1, u_2 выбираются из условия положительности подкоренного выражения. В результате замены переменной $2E - \frac{3}{2}Ax^{\frac{4}{3}} = z^2$ выражение (16) преобразуется к виду

$$\left(\frac{3E}{A^3}\right)^{\frac{1}{4}} \int_0^z \frac{dz}{\sqrt{4} \sqrt{1-z^2}} = \pm(t-t_0) \quad (17)$$

Интеграл в левой части (17) выражается в эллиптических функциях Якоби [16]:

$$\sqrt{2} \left(\frac{3E}{A^3}\right)^{\frac{1}{4}} [2E_*(\beta, \frac{1}{\sqrt{2}}) - F(\beta, \frac{1}{\sqrt{2}})] = \pm(t-t_0) \quad (18)$$

где $\beta = \arccos(x^{\frac{1}{3}} \sqrt{\frac{3A}{4E}})$, $F(\beta, \frac{1}{\sqrt{2}})$ и $E_*(\beta, \frac{1}{\sqrt{2}})$ – эллиптические интегралы 1-го и 2-го рода, соответственно. Выражение (18) представляет собой точное решение поставленной задачи в неявном виде.

Период колебаний неньютоновского осциллятора в зависимости от энергии при движении в поле с потенциальной энергией (10)

$$T(E) = \sqrt{2} \int_{x_1(E)}^{x_2(E)} \frac{dx}{\sqrt{E - \frac{3}{4}Ax^{\frac{4}{3}}}}, \quad (19)$$

причем пределы интегрирования x_1 и x_2 являются корнями уравнения $U(x)=E$. Учитывая четность потенциальной функции, находим

$$T(E) = 2^{\frac{5}{2}} \left(\frac{3E}{A^3}\right)^{\frac{1}{4}} [2\bar{E}(\frac{1}{\sqrt{2}}) - \bar{K}(\frac{1}{\sqrt{2}})], \quad (20)$$

где \bar{K} и \bar{E} – полные эллиптические интегралы. Учитывая определение $T = 2\pi / \Omega_0$, из (20) получаем точное выражение для частоты колебаний

$$\Omega_0(E) = \frac{\pi}{2^{\frac{3}{2}}} \left(\frac{A^3}{3E}\right)^{\frac{1}{4}} \frac{1}{2\bar{E}(\frac{1}{\sqrt{2}}) - \bar{K}(\frac{1}{\sqrt{2}})} \quad (21)$$

Выражения (20) и (21) показывают, что движение, в отличие от динамики клас-

сического осциллятора, уже неизохронное: из формулы (21) следует, что с ростом энергии E частота колебаний Ω_0 уменьшается. Зависимость частоты колебаний от энергии является характерным свойством ангармонических колебаний.

Рассмотрим выражение (18) при малых значениях параметра β (смещение $x < \left(\frac{4E}{3A}\right)^{3/4}$). В этом случае разложение в ряд

эллиптических интегралов имеет вид [16]:

$$\begin{aligned} F\left(\beta, \frac{1}{\sqrt{2}}\right) &\approx \frac{2}{\pi} K\left(\frac{1}{\sqrt{2}}\right) \beta, \quad \bar{E}\left(\frac{1}{\sqrt{2}}\right) \approx \frac{\pi}{2} \\ E_*\left(\beta, \frac{1}{\sqrt{2}}\right) &\approx \frac{2}{\pi} \bar{E}\left(\frac{1}{\sqrt{2}}\right) \beta, \quad \bar{E}\left(\frac{1}{\sqrt{2}}\right) \approx \frac{\pi}{2} \end{aligned} \quad (22)$$

С учетом (22) для решения (18) получаем выражение:

$$x = B \cos^3(\Omega t - \delta), \quad (23)$$

в котором B – амплитуда колебаний:

$$B = \left(\frac{4E}{3A}\right)^{3/4}; \quad (24)$$

Ω и δ – частота колебаний и начальная

фаза колебаний, соответственно

$$\Omega = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\frac{A^3}{3E}\right)^{1/4}, \quad \delta = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\frac{A^3}{3E}\right)^{1/4} t_0 \quad (25)$$

Существенной особенностью полученного решения (23), отличающего его от обычного осциллятора, является зависимость смещения при малых временах (рис. 2) $x(t) \sim const \cdot t^3$. Рассмотрим влияние внешней среды на колебание неньютоновского осциллятора. Считая, что на осциллятор действует сила трения, зависящая от его скорости, уравнение движения будет иметь вид ($m=1$):

$$\frac{1}{a_0} \left(\frac{d^2x}{dt^2}\right)^3 = -kx - \alpha \frac{dx}{dt}, \quad (26)$$

где α – положительный коэффициент, связанный с коэффициентом затухания $\lambda = \alpha/2$. Рассмотрим случай малого трения, когда $\alpha < \kappa^{1/2}$. Из (26) следует

$$\frac{d^2x}{dt^2} + Ax^{1/3} = -\frac{\varepsilon}{x^{2/3}} \frac{dx}{dt}, \quad (27)$$

где $A = (a_0^2 \kappa)^{1/3}$, $\varepsilon = \frac{\alpha A}{3\kappa} \ll 1$.

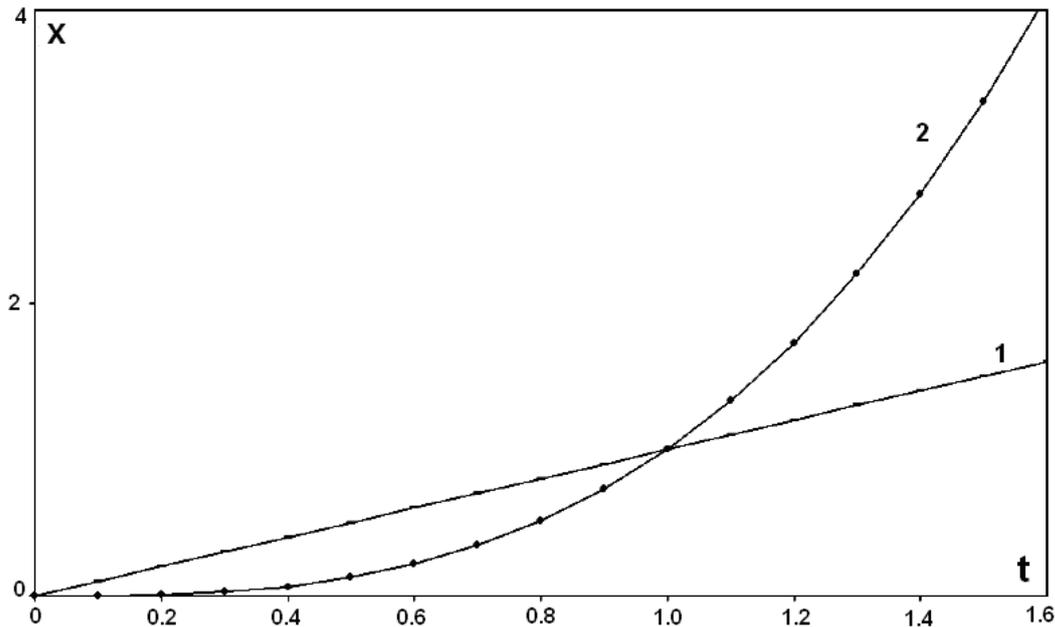


Рис. 2. Зависимость смещения (отн. ед.) осциллятора от времени (отн. ед.) (1 – ньютоновский, 2 – неньютоновский осцилляторы).

Будем решать уравнение (27) методом Ван дер Поля и Крылова-Боголюбова [17]. Порождающее уравнение, следующее из (27) при $\varepsilon=0$,

$$\frac{d^2x}{dt^2} + Ax^{1/3} = 0, \quad (28)$$

как мы установили выше, имеет перио-

дические во времени решения, зависящие от двух произвольных констант – амплитуды B и фазы $\Psi = \Omega(t - t_0)$. Таким образом, общее решение уравнения (28) может быть записано в виде $x = x(B, \Psi)$. Учитывая определение фазы колебания, скорость движения $dx/dt = \Omega x_\Psi$ (здесь и

далее нижний индекс обозначает частную производную: $x_\Psi = \partial x / \partial \Psi$) и уравнение движения (28) в новых переменных имеет вид

$$\Omega^2 x_{\Psi\Psi} + Ax^{1/3} = 0 \quad (29)$$

Т.к. уравнение (28) описывает колебательное движение, то естественно предположить, что при $\varepsilon \ll 1$ исходное уравнение (27) также описывает процесс, близкий к колебательному, но амплитуда и фаза этих колебаний не могут быть постоянными, они медленно изменяются со временем. Следуя [17], предполагаем, что решение исходного уравнения (27) и выражения для скорости dx/dt имеет тот же функциональный вид, что и для порождающего уравнения (28):

$$x = x(B, \Psi), \quad (30)$$

$$\frac{dx}{dt} = \Omega x_\Psi(B, \Psi), \quad (31)$$

но амплитуда (a , следовательно, и частота $\Omega = \Omega(B)$) становится медленной функцией времени. Дифференцируя (30) по времени и приравнявая к правой части (31), получаем следующее уравнение

$$\frac{dB}{dt} x_B + \frac{d\Psi}{dt} x_\Psi = \Omega x_\Psi \quad (32)$$

Дифференцируя по времени соотношение (31) и подставляя результат в исходное уравнение (27), получаем другое уравнение

$$\begin{aligned} \frac{dB}{dt} (\Omega_B x_\Psi + \Omega x_{\Psi B}) + \Omega x_{\Psi\Psi} \frac{d\Psi}{dt} = \\ = -Ax^{1/3} - \frac{\varepsilon}{x^{2/3}} \Omega x_\Psi \end{aligned} \quad (33)$$

Обозначив детерминант левых частей системы уравнений (32), (33):

$$\Delta = \Omega (x_B x_{\Psi\Psi} - x_\Psi x_{\Psi B}) - \Omega_B x_\Psi^2 \quad (34)$$

и воспользовавшись соотношением (29), перепишем эту систему уравнений в виде:

$$\frac{dB}{dt} = \frac{\varepsilon}{\Delta x^{2/3}} \Omega x_\Psi^2, \quad (35)$$

$$\frac{d\Psi}{dt} = \Omega - \frac{\varepsilon}{\Delta x^{2/3}} \Omega x_B x_\Psi \quad (36)$$

Выразим детерминант Δ через частоту колебаний Ω , представив выражение (34) в виде

$$\Delta = [\Omega (x_B x_{\Psi\Psi} - x_\Psi x_{\Psi B}) - \Omega_B x_\Psi^2] \frac{dE}{dB}$$

Продифференцируем по E выражение для энергии

$$E = \frac{1}{2} \Omega^2 x_\Psi^2 + \int Ax^{1/3} dx$$

и, заменив $Ax^{1/3}$ на $-\Omega^2 x_{\Psi\Psi}$, получим

$$\Delta = -\frac{1}{\Omega} \frac{dE}{dB} \quad (37)$$

Правые части уравнений (35), (36) являются периодическими функциями фазы Ψ с периодом 2π . По этой причине можно перейти от точных уравнений к усредненным по фазе, укороченным уравнениям. Введя обозначения для средних величин

$$C_1 = \langle x_\Psi^2 \frac{1}{x^{2/3}} \rangle, \quad C_2 = \langle \frac{x_B x_\Psi}{x^{2/3}} \rangle, \quad (38)$$

представим укороченные уравнения в виде:

$$\frac{dB}{dt} = -\frac{\varepsilon \Omega^2}{dE/dB} C_1(B) \quad (39)$$

$$\frac{d\Psi}{dt} = \Omega - \frac{\varepsilon \Omega^2}{dE/dB} C_2(B) \quad (40)$$

Для решения укороченных уравнений (39), (40) используем приближенное решение $x(B, \Psi)$ (23), уравнения (28) и зависимость $\Omega(E)$ (25). Для величин C_1 и C_2 получим

$$C_1(B) = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} \frac{9B^2 \cos^4 \Psi \sin^2 \Psi}{B^{2/3} \cos^2 \Psi} d\Psi = \frac{9}{8} B^{4/3} \quad (41)$$

$$C_2(B) = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} \frac{3B \cos^2 \Psi \sin \Psi \cos^3 \Psi}{B^{2/3} \cos^2 \Psi} d\Psi = 0$$

Подставляя (41) в уравнение (39) и учитывая, что $dE/dB = AB^{1/3}$, получаем выражение для скорости изменения амплитуды

$$\frac{dB}{dt} = -\frac{3\varepsilon}{8} B^{1/3} \quad (42)$$

Уравнение (42) легко проинтегрировать и получить зависимость $B(t)$

$$B(t) = B_0 \left[1 - \frac{\varepsilon}{4B_0^{2/3}} t \right]^{3/2} \quad (43)$$

Учитывая связь амплитуды B и энергии E (24), получаем закон изменения со временем энергии колебания

$$E(t) = E_0 \left[1 - \frac{9\varepsilon}{32} \left(\frac{A}{E_0} \right)^{1/2} t \right]^2 \quad (44)$$

Функциональная зависимость амплитуды (43) и энергии колебания (44) от времени отличается от соответствующих зависимостей обычного осциллятора [15].

В заключение отметим, что, несмотря на трудности, связанные с необходимостью измерять ускорения $a \leq 7.8 \cdot 10^{-9}$ см/с², можно надеяться на то, что удастся непосредственно проверить предположение об изменении законов движения при малых ускорениях.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Рубаков, В. А. Большие и бесконечные дополнительные измерения / В. А. Рубаков // Успехи физических наук. – 2001. – Т. 171. – С.913–938.
2. Беттини, А. Физика за пределами Стандартной модели. Эксперименты в Лаборатории Гран Сассо / А. Беттини // Успехи физических наук. – 2001. – Т. 171. – С. 977–989.
3. Крупномасштабная структура Вселенной : сб. статей. – М. : Мир, 1981. – 324 с.
4. Пиблс, Ф. Дж. Структура Вселенной в больших масштабах / Ф. Дж. Пиблс. – М. : Мир, 1983. – 267 с.
5. Bergstrom, L. Cosmology and Particle Astrophysics / L. Bergstrom, A. Goobar. – N.-Y. : John Willey and Sons., 1999. – 217 p.
6. Гинзбург, В. Л. О физике и астрофизике / В. Л. Гинзбург. – М. : Наука, 1985. – 400 с.
7. Уиггинс, А. Пять нерешенных проблем науки / А. Уиггинс, Ч. Уинн. – М. : Фаир-Пресс, 2005. – 303 с.
8. Новиков, И. Д. Эволюция Вселенной / И. Д. Новиков. – М. : Наука, 1983. – 197 с.
9. Вейнберг, С. Гравитация и космология / С. Вейнберг. – Bergstrom, . : Мир, 1973. – 209 с.
10. Пиблс, П. Физическая космология / П. Пиблс. – М. : Мир, 1975. – 190 с.
11. Силк, Дж. Большой взрыв / Дж. Силк. – М. : Мир, 1982. – 163 с.
12. Гиревич, Л. Э. Происхождение звезд и галактик / Л. Э. Гуревич, А. Д. Чернин. – М. : Наука, 1983. – 235 с.
13. Milgrom, M. A Modification of The Newtonian Dynamics : Implications for Galaxies / M. Milgrom //Astrophys. J. – 1983. – Vol. 270. – P. 371-383.
14. Дирак, П. А. Воспоминания о необычной эпохе / П. А. Дирак. – М. : Наука, 1990. – 208 с.
15. Ландау, Л. Д. Механика / Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц. – М. : Наука, 1988. – 215 с.
16. Градштейн, М. С. Таблицы интегралов, сумм, рядов и произведений / М. С. Градштейн, И. М. Рыжик. – М. : Наука, 1971. – 1108 с.
17. Боголюбов, Н. Н. Асимптотические методы в теории нелинейных колебаний / Н. Н. Боголюбов, Ю. А. Митропольский. – М. : Физматгиз, 1963. – 273 с.

α-ТИОУРЕИДОАЛКИЛИРОВАНИЕ НАТРИЕВОГО ЕНОЛЯТА 2-ФОРМИЛ-γ-БУТИРОЛАКТОНА

*М.М. Давуди, аспирант, А.Д. Шуталев, заведующий кафедрой
кафедра Органической химии им. И.Н. Назарова*

МИТХТ им. М.В. Ломоносова

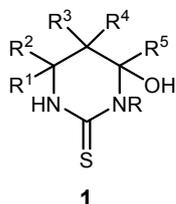
e-mail: leonard143@rambler.ru

Изучена реакция α-тиоуреидоалкилирования енолятов циклических β-оксоэфиров на примере взаимодействия N-[(тозил)(фенил)метил]тиомочевины с натриевым енолятом 2-формил-γ-бутиролактона, приводящая к образованию спироциклического 6-гидрокси-8-тиоксо-10-фенил-2-окса-7,9-диазаспиро[4.5]декан-1-она.

Ключевые слова: α-Теоуреидоалкилирование, β-оксоэфиры, α-тозилзамещенные N-алкил-тиомочевины, 6-гидрокси-8-тиоксо-10-фенил-2-окса-7,9-диазаспиро[4.5]декан-1-он.

ВВЕДЕНИЕ

4-Гидроксигексагидропиримидин-2-тионы **1** вот уже более 50 лет являются объектами интенсивных исследований. Прежде всего, это связано с разнообразными практически полезными свойствами, проявляемыми этими соединениями и их производными. Так, например, отмечалась их гербицидная [1], иммуностимулирующая [2], фунгицидная [3, 4] и бактерицидная активности [4], описано также их использование для импрегнирования текстиля [5].



Следует также отметить, что гидрокси-пиримидинтионы **1** вследствие наличия ряда высокоактивных и взаимосвязанных функциональных групп обладают исключительно высоким синтетическим потенциалом. Так, например, они широко использовались в синтезе частично и полностью гидрированных пиримидинов [6, 7], 1,3-тиазинов [8], пиридинов [9], конденсированных гетероциклов [10, 11] и т.д.

В настоящее время разработаны простые и надежные методы получения 4-гидрокси-гексагидропиримидин-2-тионов. Однако с использованием этих методов невозможно получить гидроксипиримидинтионы **1**, содержащие также другие функциональные группы, в частности, при атоме углерода C₅. Вследствие этого 5-функционализированные 4-гидроксигексагидропиримидин-2-тионы являются практически неизвестными, а их

биологическая активность остается не изученной.

Ранее мы разработали эффективный метод синтеза 5-функционально замещенных гидроксипиримидинтионов **1**, основанный на реакции α-тиоуреидоалкилирования енолятов разнообразных α-замещенных ациклических альдегидов и кетонов, в частности, ациклических β-оксоэфиров [12, 13]. С целью дальнейшего выяснения синтетических возможностей этого способа получения пиримидинов представляло интерес изучить тиоуреидоалкилирование енолятов циклических β-оксоэфиров. В настоящем сообщении описываются полученные нами результаты на примере использования в качестве нуклеофильного реагента натриевого енолята 2-формил-γ-бутиролактона.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Натриевый енолят 2-формил-γ-бутиролактона (**2**) был получен нами с выходом 83% сложноэфирной конденсацией Кляйзена γ-бутиролактона (**3**) и этилформиата в присутствии гидрида натрия в сухом бензоле (Схема 1).

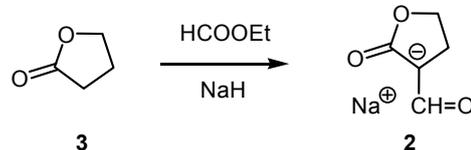


Схема 1. Синтез натриевого енолята 2-формил-γ-бутиролактона (**2**).

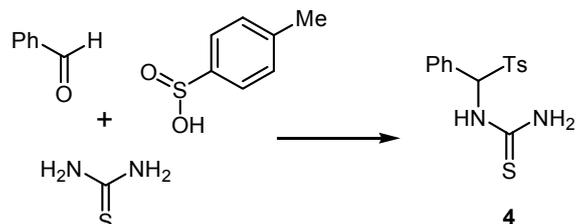


Схема 2. Синтез N-[(тозил)(фенил)-метил]тиомочевины (**4**).

В качестве электрофильного тиоуреидоалкилирующего реагента мы использовали *N*-[(тозил)(фенил)метил]тиомочевину (**4**), которая была синтезирована по разработанному нами ранее методу [14] с выходом 90% трехкомпонентной конденсацией тиомочевины, бензальдегида и *n*-толуолсульфиновой кислоты в воде при комнатной температуре в течение 24 ч (Схема 2).

Реакцию натриевого енолята 2-формил- γ -

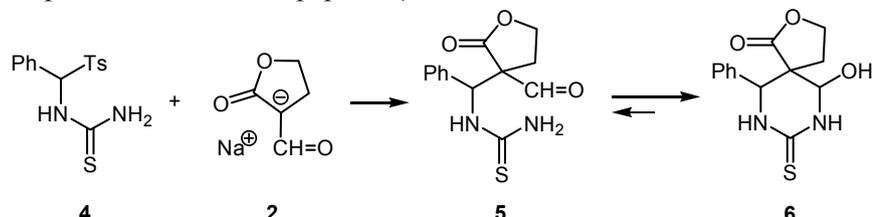
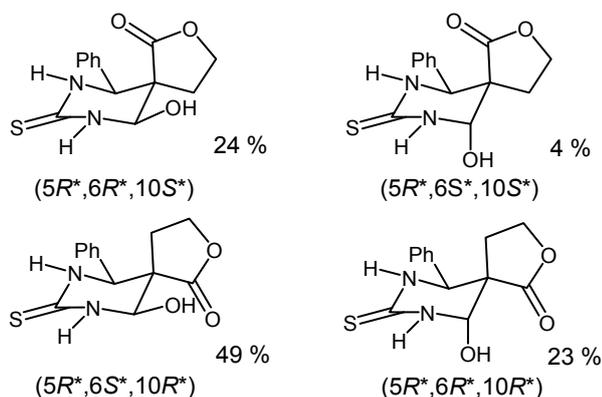


Схема 3. Синтез 6-гидрокси-8-тиоксо-10-фенил-2-окса-7,9-дiazаспиро[4.5]декан-1-она (**6**).

Очевидно, что на первой стадии реакции происходит нуклеофильное замещение тозильной группы в соединении **4** с образованием продукта тиоуреидоалкилирования **5**. Последний далее подвергается самопроизвольной гетероциклизации с образованием целевого спироциклического соединения **6**.

Следует отметить, что соединение **6** имеет три хиральных атома углерода, вследствие чего оно может получаться в виде четырех диастереомеров. На основании ¹H-ЯМР-спектра полученного соединения нами сделано заключение о том, что оно образуется в виде смеси всех четырех стереоизомеров в соотношении 49:24:23:4. Нами проведен детальный анализ химических сдвигов и вицинальных констант спин-спинового взаимодействия протонов 6-Н, 10-Н, N₍₇₎-Н, N₍₉₎-Н и ОН с использованием разработанного нами ранее критерия [15], основанного на особенностях пространственного строения гексагидропиримидин-2-тионов. В результате были определены относительные конфигурации и предпочтительные конформации всех полученных диастереомеров.



бутиролактона (**2**) и *N*-[(тозил)(фенил)метил]тиомочевину (**4**) мы проводили в сухом ацетонитриле при комнатной температуре. При этом с выходом 92% был получен ожидаемый 6-гидрокси-8-тиоксо-10-фенил-2-окса-7,9-дiazаспиро-[4.5]декан-1-он (**6**) (Схема 3), строение которого было подтверждено данными ИК-, ¹H- и ¹³C-ЯМР-спектроскопии и результатами элементного анализа.

На основании полученных данных можно сделать заключение, что первая стадия образования соединения **6** – реакция тиоуреидоалкилирования протекает с достаточно высокой степенью стереоселективности. Действительно, промежуточно получающееся соединение **5** образуется в виде смеси (*R**,*R**)- и (*R**,*S**)-диастереомеров в соотношении 72:28. На стадии гетероциклизации соединения **5** в спироциклический продукт **6** каждый из изомеров **5** дает по два диастереомера соединения **6** с преобладанием диастереомера с экваториальной ориентацией гидроксильной группы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК-спектры записывали на Фурье-спектрофотометре Bruker Equinox 55/S для образцов в виде таблеток в KBr. Спектры ¹H-ЯМР регистрировали на спектрометре Bruker DPX 300 (300.13 МГц) для растворов образцов в ДМСО-*d*₆. Химические сдвиги измеряли по отношению к центральному сигналу остаточных протонов растворителя (δ 2.50 м.д.). Контроль за ходом реакций и чистотой получающихся продуктов осуществляли методом тонкослойной хроматографии на пластинках Silufol UV-254 (Kavalier, Чехия), Sorbfil (Россия) и Kieselgel F₂₅₆ (Merck, Германия) в системах хлороформ–метанол, 9:1 и 5:1, пятна визуализировали в парах иода или в ультрафиолетовом свете.

n-Толуолсульфиновую кислоту выделяли из ее натриевой соли, полученной по литературной методике [16], подкислением насыщенного водного раствора последней

соляной кислотой при 0 °С с последующей фильтрацией выпавшего осадка, промывкой его ледяной водой и высушиванием над P₂O₅. Ацетонитрил высушивали кипячением над пентаоксидом фосфора в течение 5-6 ч с последующей перегонкой и повторной перегонкой над гидридом кальция. Гидрид натрия (60%-ная суспензия в масле) перед использованием тщательно промывали сухим петролейным эфиром и высушивали в вакууме. Бензальдегид перегоняли в вакууме. Все другие реактивы использовали без дополнительной очистки.

6-Гидрокси-8-тиоксо-10-фенил-2-окса-7,9-диазаспиро[4.5]декан-1-он (6)

Смесь 1.297 г (9.53 ммоль) натриевого енолята 2-формил-γ-бутиролактона (2) [17], 2.527 г (7.89 ммоль) тиомочевинны 4 [14] и 11 мл сухого ацетонитрила перемешивают на магнитной мешалке при комнатной температуре в течение 7.5 ч, затем выдерживают дополнительно 16 ч без перемешивания. Растворитель удаляют в вакууме, к твердому остатку добавляют 8 мл насыщенного водного раствора бикарбоната натрия, смесь выдерживают в течение 48 ч при комнатной температуре и в течение 6 ч при температуре 35-40 °С. Далее смесь охлаждают, осадок отфильтровывают, промывают ледяной водой, петролейным эфиром, высушивают. Получают 2.011 г (91.6%) соединения 6, представляющего собой смесь (5*R**,6*S**,10*R**)-, (5*R**,6*R**,10*S**)-, (5*R**,6*R**,10*R**)- и (5*R**,6*S**,10*S**)-диастереомеров в соотношении 49:24:23:4. После его очистки перекристаллизацией из ацетонитрила соотношение диастереомеров составляет 35:2:24:39 соответственно. Найдено, %: С, 56.15; Н, 5.21; N, 10.07. C₁₃H₁₄N₂O₃S.

Вычислено, %: С, 56.10; Н, 5.07; N, 10.07. ¹H-ЯМР-спектр (5*R**,6*S**,10*R**)-диастереомера, δ, м.д.: 8.55 (1H, д, ⁴J_{N(7)H,N(9)H} = 1.7, ³J_{N(7)H,6-H} ~ 0 Гц, N(7)H), 8.47 (1H, д, ⁴J_{N(9)H,N(7)H} = 1.7, ³J_{N(9)H,10-H} ~ 0 Гц, N(9)H), 6.99 (1H, д, ³J_{OH,6-H} = 6.1 Гц, OH), 5.18 (1H, д, ³J_{6-H,OH} = 6.1, ³J_{6-H,N(7)H} ~ 0 Гц, 6-H), 4.83 (1H, с, ³J_{10-H,N(9)H} ~ 0 Гц, 10-H). ¹H-ЯМР-спектр (5*R**,6*R**,10*S**)-диастереомера, δ, м.д.: 8.25 (1H, д, ⁴J_{N(7)H,N(9)H} = 1.6, ³J_{N(7)H,6-H} ~ 0 Гц, N(7)H), 8.10 (1H, д, ⁴J_{N(9)H,N(7)H} = 1.6, ³J_{N(9)H,10-H} ~ 0 Гц, N(9)H), 6.89 (1H, д, ³J_{OH,6-H} = 5.8 Гц, OH), 5.01 (1H, д, ³J_{6-H,OH} = 5.8, ³J_{6-H,N(7)H} ~ 0 Гц, 6-H), 4.73 (1H, с, ³J_{10-H,N(9)H} ~ 0 Гц, 10-H). ¹H-ЯМР-спектр (5*R**,6*R**,10*R**)-диастереомера, δ, м.д.: 8.78 (1H, д.д., ³J_{N(7)H,6-H} = 3.9, ⁴J_{N(7)H,N(9)H} = 1.8 Гц, N(7)H), 8.56 (1H, д.д., ⁴J_{N(9)H,N(7)H} = 1.8, ³J_{N(9)H,10-H} = 1.7 Гц, N(9)H), 6.69 (1H, д, ³J_{OH,6-H} = 5.7 Гц, OH), 4.62 (1H, д.д., ³J_{6-H,OH} = 5.7, ³J_{6-H,N(7)H} = 3.8 Гц, 6-H), 4.63 (1H, д, ³J_{10-H,N(9)H} = 1.7 Гц, 10-H). ¹H-ЯМР-спектр (5*R**,6*S**,10*S**)-диастереомера, δ, м.д.: 8.94 (1H, д.д., ³J_{N(7)H,6-H} = 4.2, ⁴J_{N(7)H,N(9)H} = 1.7 Гц, N(7)H), 8.66 (1H, д.д., ⁴J_{N(9)H,N(7)H} = 1.7, ³J_{N(9)H,10-H} ~ 0.9 Гц, N(9)H), 6.58 (1H, д, ³J_{OH,6-H} = 5.4 Гц, OH), 4.68 (1H, д.д., ³J_{6-H,OH} = 5.4, ³J_{6-H,N(7)H} = 4.2 Гц, 6-H), 4.95 (1H, д, ³J_{10-H,N(9)H} ~ 0.9 Гц, 10-H). Сигналы остальных протонов для всех изомеров, δ, м.д.: 7.22-7.42 (5H, м, Ph), 3.87-4.13, 3.51-3.59 и 2.81-3.14 (2H, три м, ОСН₂), 2.22-2.55, 1.94-2.16 и 1.71-1.80 (2H, три м, 4-H). ИК-спектр, ν, см⁻¹: 3395 с, 3275 с, 3217 с.шир (ν NH), 3067 сл (ν СН в Ph), 1761 о.с (ν С=O), 1584 сл (ν СС в Ph), 1549 с, 1529 с, 1511 с (тиоамид II), 1494 ср (ν СС в Ph), 1200 о.с, 1081 с, 1029 с (ν С-O), 768 ср, 704 с (δ СН в Ph).

ЛИТЕРАТУРА:

1. Пат. 3951976 США (1976), МКИ С 07D 239/00. 1-Thiadiazolyl-6-carbamoyloxytetrahydro-pyrimidinones / J. Krenzer. – № 05/507043; заявлено 18.09.74.
2. 3-Гликозил-4-оксигексагидропиримидин-2-тионы и их ациклические предшественники - гликозилтиомочевинны как стимуляторы неспецифической резистентности к инфекции / Л. А. Игнатова, А. Д. Шуталев, Б. В. Унковский, Н. Г. Синилова, А. П. Дуплищева // Хим.-фарм. журн. – 1985. – № 12. – С. 1447–1453.
3. А. с. 1392864 СССР (1988), МКИ С 07 D 239/10, А 01 N 43/54. транс-4-н.-Бутилтио-3,6-диметилгексагидропиримидин-2-тион, проявляющий фунгицидную активность / Е. И. Андреева, Т. С. Пронченко, О. Ю. Молчанов, М. Т. Пагаев, А. Д. Шуталев, Л. А. Игнатова, Б. В. Унковский. – № 4151599; заявлено 30.07.86.
4. А. с. 1637252 СССР (1990), МКИ С 07 D 239/10, А 01 N 43/54. 6-Метил-4-(2-фенил-гидразино)гексагидропиримидин-2-тион, проявляющий фунгицидную и бактерицидную активность / Г. В. Бобкова, В. Н. Медведь, Е. Е. Пономарева, М. Т. Пагаев, А. Д. Шуталев, Л. А. Игнатова, Б. В. Унковский. – № 4759793; заявлено 17.11.89.

5. Евр. пат. 33115 (1981), МКИ D 06M 15/54. Process for finishing textiles / Н. Petersen, P. Pai, M. Reichert. – № 81100364.9; заявлено 19.01.81.
6. Синтез, строение и реакционная способность 1,2,3,6-тетрагидропиримидин-2-тионов / А. Д. Шуталев, Е.Н. Комарова, М.Т. Пагаев, Л.А. Игнатова // Химия гетероцикл. соед. – 1993. – № 9. – С. 1259–1270.
7. Шуталев, А. Д. Восстановление 4-гидрокси(алкокси)гексагидропиримидин-2-тионов и 1,2,3,6-тетрагидропиримидин-2-тионов системой $\text{NaBH}_4 - \text{CF}_3\text{COOH}$. Синтез гексагидропиримидин-2-тионов / А. Д. Шуталев, Е. Н. Комарова, Л. А. Игнатова // Химия гетероцикл. соед. – 1993. – № 10. – С. 1378–1388.
8. Унковский, Б. В. О внутримолекулярной перегруппировке замещенных 4-оксигексагидропиримидинтионов-2 / Б. В. Унковский, Л. А. Игнатова // Химия гетероцикл. соед. – 1969. – № 5. – С. 896–899.
9. Ueber 4-Alkylamino- bzw. 4-Arylamino-5,6-dihydro-2(1H)-pyridinthione / G. Zigeuner, W.-B. Lintsching, A. Fuchsgruber, K. Kollmann // Monatsh. Chem. – 1976. – Bd. 107. – S. 155–170.
10. Singh, S. Steric control on the mode of reactions of β -isothiocyanato ketones with amino acids / Н. Singh, S. Kumar // Tetrahedron. – 1987. – Vol. 43. – P. 2177–2180.
11. Kondensierte Heterocyclen aus β -Isothiocyanatoketonen und Aminocarbonsauren / G. Zigeuner, K. Kollmann, W.-B. Lintschinger W.-B., A. Fuchsgruber // Monatsh. Chem. – 1976. – Bd. 107. – S. 183–193.
12. Шуталев, А. Д. Новый метод синтеза 4-гидроксигексагидропиримидин-2-тионов / А. Д. Шуталев, В. А. Кукса // Химия гетероцикл. соед. – 1995. – № 1. – С. 97–103.
13. Шуталев, А. Д. Использование реакции амидоалкилирования в синтезе гидрированных пиримидин-2-тионов / А. Д. Шуталев, В. А. Кукса // Химия гетероцикл. соед. – 1997. – № 1. – С. 105–109.
14. A new convenient synthesis of 5-acyl-1,2,3,4-tetrahydropyrimidine-2-thiones/ones / A. D. Shutalev, E. A. Kishko, N. V. Sivova, A. Yu. Kuznetsov // Molecules. – 1998. – Vol. 3. – P. 100–106.
15. Реакционная способность и пространственное строение 4-окси(алкокси)гексагидропиримидин-2-тионов / Л. А. Игнатова, А. Д. Шуталев, А. Г. Шингареева, С. Ф. Дымова, Б. В. Унковский // Химия гетероцикл. соед. – 1985. – № 2. – С. 260–266.
16. Титце, Л. Препаративная органическая химия / Л. Титце, Т. Айхер. – М. : Мир, 1999. – 704 с.
17. Беккер, Х. Органикум: В 2-х т. Т. 2 / Х. Беккер [и др.] – М. : Мир, 1992. – 472 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИСИАЛИРОВАННОГО 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 МИТХТ им. М.В. Ломоносова

**Институт биоорганической химии

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

e-mail: korchagnikova@mail.ru

Н а примере полисиалированного генно-инженерного инсулина человека разработан способ определения структуры гликозилированных рекомбинантных пептидов и белков, имеющих применение в медицине.

Ключевые слова: рекомбинантный инсулин человеческий, модифицированный инсулин, полисиаловая кислота.

ВВЕДЕНИЕ

Сахарный диабет является одним из наиболее распространенных заболеваний на сегодняшний день. Вследствие этого интерес к антидиабетическим препаратам чрезвычайно высок. Для лечения инсулинозависимого диабета 1 типа чаще всего используют генно-инженерный инсулин человека (ГИИЧ), представляющий собой двухцепочечный пептид, состоящий из 51 аминокислотного остатка и имеющий 3 дисульфидные связи (рис. 1). В последнее время наблюдается повышенный интерес к химически модифицированным производным инсулина. По сравнению с обычным ГИИЧ, они отличаются повышенной устойчивостью, благоприятными фармакокинетическими параметрами и рядом других свойств. Известны производные инсулина, полученные химической модификацией инсу-

лина низкомолекулярными (уксусной, сиаловой кислотами, олигосахаридами) или полимерными (полиэтиленгликолем) соединениями [1]. Имеются указания на возможность использования в качестве химически модифицирующего агента полисиаловой кислоты – природного биополимера, входящего в состав молекул адгезии нервных клеток млекопитающих и являющегося компонентом клеточной стенки некоторых бактерий [2]. Полисиалированные производные инсулина лучше связываются с клеточными мембранными рецепторами и обладают большей устойчивостью к протеолитическим ферментам [3]. На данный момент схема простого анализа модифицированных инсулинов не разработана. Вполне возможно, что это связано со сложностью их строения и особенностями физико-химических свойств.

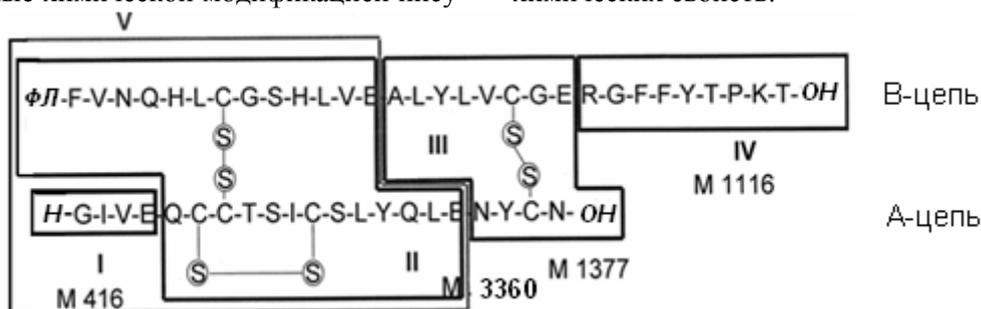


Рис. 1. Структура ФЛ-инсулина человека и продуктов его гидролиза протеиназой V8 из *Staphylococcus aureus*.

Цель данной работы – исследование структуры конъюгата инсулина с полисиаловой кислотой (ПСА) с известной средней молекулярной массой 14.5 кДа (ПСА-инсулин).

Для определения строения указанного конъюгата использовали метод пептидного картирования [4, 5]. В основе его лежит сопоставление хроматографических пептид-

ных карт анализируемого образца и принимаемого за образец сравнения. В качестве последнего был выбран флуоресцеинил-тиокарбамаил-инсулин (ФЛ-инсулин). Вначале выбранная методика была отработана на ФЛ-инсулине и затем уже применена к исследуемому образцу конъюгата ПСА-инсулина. Пептидное картирование осуществляли протеиназой V8 из *Staphylococcus*

aureus, которая специфически и количественно расщепляет связи Glu-X при pH 7.0-8.5.

Для анализа полученных при гидролизе фрагментов использовали обращенно-фазовую хроматографию с фотометрическим детектированием и масс-спектрометрию. Различие в хроматографическом поведении гидролитических фрагментов ФЛ-инсулина и ПСА-инсулина было положено в основу определения места связывания инсулина с ПСА.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Микроколоночная офВЭЖХ гидролизатов ФЛ-инсулина и его конъюгата с ПСА

Продукты гидролиза ФЛ-инсулина показаны на рис. 1. Хроматограммы пептидных карт ФЛ-инсулина и конъюгата инсулина

с ПСА приведены на рис. 2. Номера I, II, III и IV соответствуют фрагментам, образующимся при гидролизе. Различие времен удерживания фрагмента II ФЛ-инсулина и фрагмента IIa ПСА-инсулина указывает на возможность связывания инсулина и полисиаловой кислоты в конъюгате по N-концевому фенилаланину В-цепи инсулина. В пользу этого свидетельствует также наличие в пептидной карте ПСА-инсулина уширенного пика фрагмента IIa при отсутствии его в таковой ФЛ-инсулина. Причиной наблюдаемого различия, очевидно, является присутствие углевода в составе фрагмента IIa.

Фрагменты IIIa и IVa конъюгата и III и IV ФЛ-инсулина имеют близкие времена удерживания.

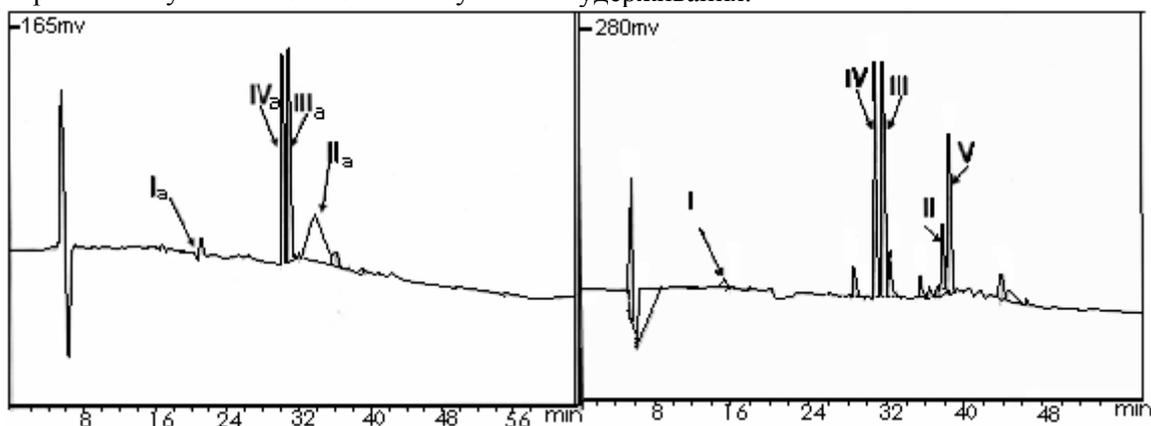


Рис. 2. ОфВЭЖХ гидролизатов конъюгата инсулина с ПСА (А) и ФЛ-инсулина (Б).

Отсутствие фрагмента Va в пептидной карте конъюгата с ПСА свидетельствует о полноте его гидролиза.

Интерпретация масс-спектров

Фрагменты гидролизатов ФЛ-инсулина и ПСА-инсулина изучали методом MALDI-масс-спектрометрии (МС). Результаты МС-анализа приведены в табл. 1. Видно, что значения m/z для молекулярных ионов I и Ia, III и IIIa, IV и IVa ФЛ-инсулина и ПСА-инсулина, соответственно, не отличаются, что указывает на их идентичность.

В масс-спектре фрагмента II гидролизата ФЛ-инсулина имеется три компонента. Одна из них, с m/z 3360, соответствует расчетным значениям массы фрагмента II ($A^5-A^{17} + \text{флуоресценилтиокарбамоил-В}^1-\text{В}^{13}$). Две другие, с m/z 1489 и 1873, очевидно, обусловлены образованием двух пептидных фрагментов: A^5-A^{17} (Pept-2a) и флуоресценилтиокарбамоил- B^1-B^{13} (Pept-2b), что связано с разрывом межцепочечной дисульфидной связи. Сумма масс этих двух фрагментов соответствует расчетной массе фрагмента II ($A^5-A^{17} + \text{флуоресценилтиокарбамоил-В}^1-\text{В}^{13}$) ФЛ-инсулина.

Из данных табл. 1 следует, что масс-спектры ФЛ- и ПСА-инсулина отличаются в области фрагментов II и IIa. Присоединение ПСА к полипептидам делает невозможным получение пиков молекулярных ионов в их масс-спектре MALDI в использованном нами режиме положительных ионов. Причиной этого может быть большое количество отрицательно заряженных карбоксильных групп на остатке ПСА. В редких случаях удается зарегистрировать лишь фрагментные ионы, содержащие не более двух углеводных остатков.

В спектрах фрагментов II и IIa присутствует пик молекулярного иона с m/z 1489, соответствующего Pept-2a (A^5-A^{17}). Вместо пика молекулярного иона с m/z 1873 в случае ФЛ-инсулина в спектре ПСА-инсулина наблюдается пик молекулярного иона с m/z 2000. Можно предположить, что появление иона с m/z 2000 связано с существованием фрагмента B^1-B^{13} с двумя остатками сиаловой кислоты (Pept-2b + 2SA), соответствующего формуле $\text{Sia}_2\text{-FVNQHLCSHLE}$, где $(\text{Sia})_2$ – дисахаридный фрагмент полисиаловой кислоты.

Таблица 1. Характеристика пептидных фрагментов ФЛ-инсулина и ПСА-инсулина.

Образец	Номер пика на рис. 2	t_R , мин	m/z , [M + H ⁺]	M расч., Да	Фрагмент в структуре инсулина
ФЛ-инсулин	I	16.26	417	416	A ¹ -A ⁴
	II	37.94	3360	3360	A ⁵ -A ¹⁷ + ФЛ-В ¹ -В ¹³
	-	-	1489	1488	Pept-2a
	-	-	1873	1872	Pept-2b
	III	31.86	1378	1377	A ¹⁸ -A ²¹ + B ¹⁴ -B ²¹
Конъюгат инсулина с ПСА	IV	30.97	1117	1116	B ²² -B ³⁰
	V	38.61	-	3357	A ¹ -A ¹⁷ + B ¹ -B ¹³
Конъюгат инсулина с ПСА	Ia	21.11	417	416	A ¹ -A ⁴
	IIa	33.92	-	-	-
	-	-	1489	1488	Pept-2a
	-	-	2000	1999	Pept-2b +2SA
ПСА	IIIa	31.17	1378	1377	A ¹⁸ -A ²¹ + B ¹⁴ -B ²¹
	IVa	30.47	1117	1116	B ²² -B ³⁰

Из полученных данных следует, что:

- в процессе МС-анализа происходит разрыв дисульфидной связи во фрагментах II и IIIa;

- очевидно, также происходит разрыв гликозидных связей в ПСА, в результате которого только 2 остатка сиаловой кислоты остаются связанными с пептидным фрагментом инсулина;

- присоединение ПСА к инсулину происходит через N-концевой остаток фенилаланина В-цепи инсулина.

Таким образом, совместное использование офВЭЖХ и МС-анализа оказывается весьма эффективным для установления первичной структуры полисиалированного инсулина человека. Данная методика может быть основой для исследования других гликозилированных пептидов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы ФЛ-инсулина и ПСА-инсулина любезно предоставлены лабораторией оксипептинов ИБХ РАН.

Расщепление ФЛ-инсулина и его конъюгата с ПСА Glu-протеиназой из St. aureus

К растворам ПСА-инсулина и ФЛ-инсулина (200 мкг) в 50 мМ фосфатном буфере (рН 7.8) добавляли эндопротеиназу Glu-C (*Staphylococcus aureus* V8-протеаза, Sigma, США) в том же буфере (соотношение фермент-субстрат 1 : 50). Полученные растворы термостатировали при 37 °С в течение 5 ч. Продукты гидролиза анализировали методом офВЭЖХ как указано далее.

Микроколоночная офВЭЖХ фрагментов гидролиза.

Реакционные массы разделяли методом офВЭЖХ на хроматографе Gilson (колонка Vydac 218TP (C18) 300Å, 4.6 x 250 мм). Система элюентов: А – 0.1% трифторуксусная кислота (Россия), Б – ацетонитрил (Криохим, Россия). Градиент Б от 5 до 50% за 50 мин, скорость потока 0.5 мл/мин, детектирование при 220 нм.

Масс-спектрометрический анализ

Продукты гидролиза изучали методом лазерного возбуждения молекул вещества с последующей времяпролетной регистрацией ионов (MALDI-TOF-MS) на приборе Bruker, Германия.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Byrne, B. Sialic acids: carbohydrate moieties that influence the biological and physical properties of biopharmaceutical proteins and living cells / B. Byrne, G. G. Donohoe, R. O'Kennedy // Drug Discovery Today. – 2007. – Vol. 12. – P. 319–326.
2. Polysialic acids: potential in drug delivery / G. Gregoriadis [et al.] // FEBS Lett. – 1993. – Vol. 315. – P. 271–276.
3. Valuev, L. New possibilities for biospecific chromatography / L. Valuev, N. A. Platé // Appl. Biochem. and Microbiol. – 2003. – Vol. 39, № 4. – P. 22–42.
4. 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 // Биоорг. химия. – 2000. – Т. 26, № 1. – С. 25–30.
5. Grau, U. Fingerprint analysis of insulin and proinsulins / U. Grau // Diabetus. – 1985. – Vol. 33. – P. 1174–1180.
6. Дарбре, А. Практическая химия белка / А. Дарбре. – М. : Мир, 1989. – 623 с.

УПРАВЛЕНИЕ ФЕРМЕНТАТОРОМ АЭРОБНЫХ МИКРООРГАНИЗМОВ

Г.И. Лапшенков, профессор, М.С. Ленский, доцент,

А.А. Сумбаева, ассистент

кафедра Систем управления и автоматизации химико-технологических процессов

МИТХТ им. М.В. Ломоносова

e-mail: lenskymc@yandex.ru

Изучена работа ферментатора аэробных микроорганизмов непрерывного действия. Установлено, что процесс может иметь до четырех стационарных состояний. Исследована работа системы управления ферментатора. Выявлено влияние параметров настройки регулятора на качество переходного процесса системы.

Ключевые слова: ферментатор, моделирование, система управления, переходный процесс.

Ферментация аэробных микроорганизмов является основной стадией производства белков, витаминов, биологически активных добавок, аминокислот и других соединений. Микроорганизмы выращивают в емкостных биореакторах (ферментаторах) с мешалкой при непрерывной подаче питательной среды и воздуха и отводе ферментационной среды.

1. Математическая модель процесса ферментации

При изучении процесса ферментации были сделаны следующие допущения: на одном субстрате выращивается одна популяция микроорганизмов; процесс происходит при идеальном перемешивании ферментационной среды в аппарате; средний возраст клеток соответствует экспоненциальному участку кривой роста культуры микроорганизмов; образуются только первичные метаболиты; экономические коэффициенты по субстрату, кислороду и метаболиту имеют постоянные значения; удельная скорость протекания процесса ограничена ингибированием по субстрату, растворенному кислороду и метаболиту.

Математическая модель динамического режима процесса ферментации при принятых допущениях представляет собой систему взаимозависимых нелинейных уравнений [1, 2]:

$$\begin{cases} \frac{dX}{dt} = -DX + \mu X \\ \frac{dS}{dt} = D(S_0 - S) - \frac{1}{Y_S} \mu X \\ \frac{dC}{dt} = K_L a(C^p - C) - \frac{1}{Y_C} \mu X \\ \frac{du}{d\tau} = -DP + \frac{1}{Y_P} \mu X, \end{cases} \quad (1)$$

$$\mu = \mu_m \cdot \frac{S}{K_S + S + S^2 / K_{IS}} \times \frac{C}{K_C + C + C^2 / K_{IC}} \cdot \frac{K_P}{K_P + P}, \quad (2)$$

где: C и C^p – текущая и равновесная концентрации кислорода в ферментационной среде, кг/кг; D – массовая скорость потока, кг/с; K_C и K_S – константы полунасыщения по кислороду и субстрату, кг/кг; K_{IC} и K_{IS} – константы ингибирования роста культуры кислородом и субстратом, кг/кг; K_{La} – коэффициент массопередачи, с⁻¹; K_P – константа ингибирования метаболитом, кг/кг; P – концентрация метаболита в ферментационной среде, кг/кг; S и S_0 – концентрации субстрата в ферментационной среде и в питательном потоке, кг/кг; t – время, с; X – концентрация биомассы в ферментационной среде, кг/кг; Y_C и Y_S – экономические коэффициенты по кислороду и субстрату, кг/кг; Y_P – коэффициент выхода по метаболиту, кг/кг; μ_m – максимальная удельная скорость образования биомассы, кг/(кг·с); μ – удельная скорость образования биомассы, кг/(кг·с).

Для упрощения последующих вычислений и сокращения числа параметров удобно использовать указанную математическую модель в безразмерном виде:

$$\begin{cases} \frac{dx}{d\tau} = -\delta x + mx \\ \frac{dy}{d\tau} = \delta y_0 - \delta y - mx \\ \frac{dw}{d\tau} = \varepsilon k(w^p - w) - mx \\ \frac{du}{d\tau} = -\delta u + bmx \end{cases}, \quad (3)$$

$$m = \frac{\mu}{\mu_m} = \frac{y}{1 + y + \gamma_y \cdot y^2} \cdot \frac{w}{1 + w + \gamma_w \cdot w^2} \cdot \frac{1}{1 + u}, \quad (4)$$

где: $b = \frac{Y_S K_S}{Y_P K_P}$ – коэффициент ингибирования

метаболизмом; $k = \frac{1}{\mu_m} K_L a$ – объемный коэффициент массопередачи по кислороду;

$u = \frac{P}{K_P}$ – концентрация метаболита; $w = \frac{C}{K_C}$

и $w^P = \frac{C^P}{K_C}$ – концентрации кислорода, растворенного в ферментационной среде и равно-

весная; $x = \frac{X}{Y_S K_S}$ – концентрация биомассы

микроорганизмов; $y = \frac{S}{K_S}$ и $y_0 = \frac{S_0}{K_S}$ – кон-

центрация субстрата в рабочем объеме ферментатора и питательном потоке;

$\gamma_y = \frac{K_S}{K_{IS}}$ и $\gamma_w = \frac{K_C}{K_{IC}}$ – коэффициенты инги-

бирования процесса избытком субстрата и кислорода; $\delta = \frac{1}{\mu_m} D$ – скорость разбавления;

$\varepsilon = \frac{K_C Y_C}{K_S Y_S}$ – физиологический коэффициент,

зависящий от кинетики роста и стехиометрии биореакции популяции микроорганизмов; m – безразмерная удельная скорость образования биомассы; $\tau = \mu_m t$ – безразмерное время.

Процесс ферментации представляет собой нелинейную динамическую управляемую систему, в которой переменными состояниями являются концентрация биомассы x , субстрата y и метаболита u , а управляющими воздействиями – скорость разбавления (протока) δ и произведение εk , пропорциональное объемному коэффициенту массопередачи кислорода в ферментационную среду через границу воздух – жидкая среда.

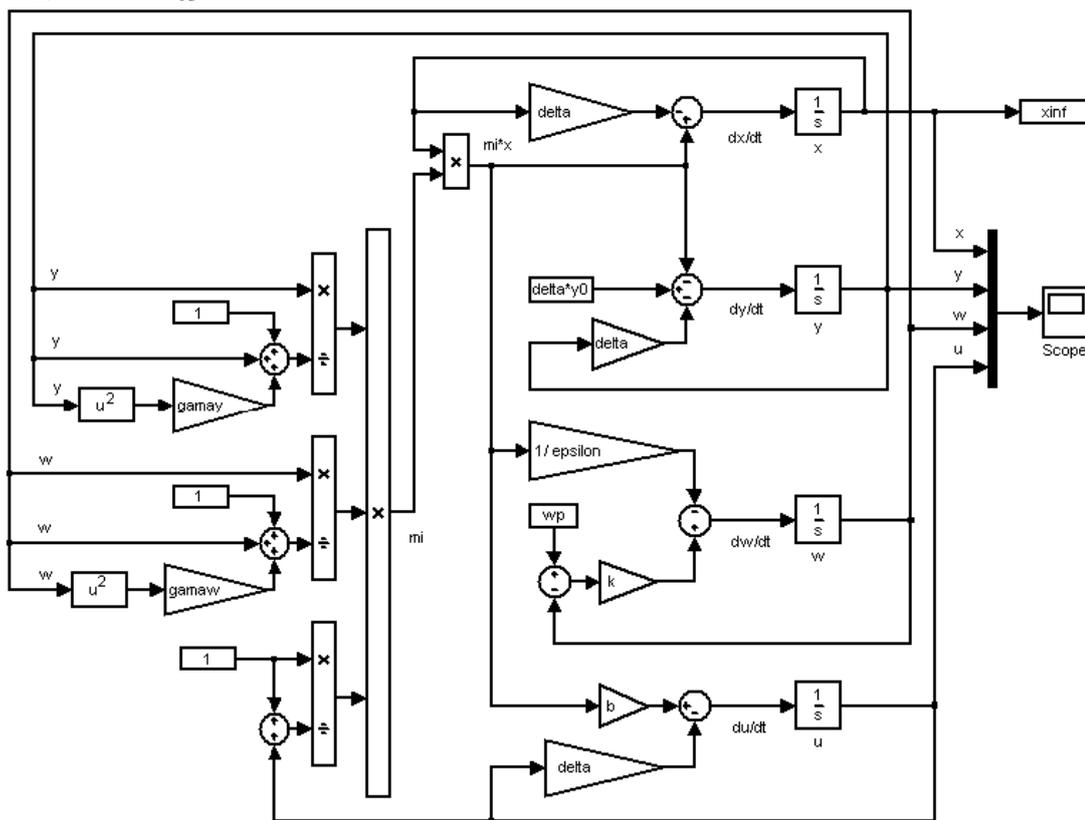


Рис. 1. Структурная схема математической модели ферментатора.

2. Режимы работы ферментатора

Динамический режим работы ферментатора изучали с использованием программного продукта MATLAB 6.5 – SIMULINK 4/5. Структурная схема модели, составленная в SIMULINK, представлена на рис. 1. В расчетах мы задавали значения параметров,

входящих в систему (3-4), и фиксировали изменение выходных величин ферментатора во времени, пока последние не достигали равновесия.

Процесс рассчитывали при следующих значениях параметров: $y_0 = 10$; $w^P = 10$; $\gamma_y = \gamma_w = 0.5$; $b = 0.3$. Устойчивые стационарные

состояния были получены из переходного процесса системы, а неустойчивые – путем расчетов по специальной программе в среде MATLAB, разработанной в Университете г. Пардубице аспирантом П. Шкрабанеком.

Было установлено, что процесс может иметь до четырех стационарных состояний; естественно, в каждый конкретный момент процесс может быть только в одном из устойчивых стационарных состояний. Были установлены четыре области протекания процесса с разным числом стационарных состояний в зависимости от скорости разбавления δ . Границы этих областей определяются бифуркационными значениями δ : $0 < \delta_2 < \delta_1 < \delta_B < \infty$, δ_B – скорость вымы-

вания микроорганизмов, δ_1 и δ_2 – значения δ , для которых $d\delta/dx = 0$. В интервале $0 < \delta < \delta_2$ имеется два стационарных состояния: первое, в котором наблюдается режим вымывания, является неустойчивым; второе соответствует постоянному режиму образования биомассы. В промежутке $\delta_2 - \delta_1$ имеется четыре стационарных состояния, два из которых являются устойчивыми, другие два – неустойчивыми. В промежутке $\delta_1 - \delta_B$ зафиксировано два стационарных состояния, одно из которых является устойчивыми, а другое – неустойчивым. При скоростях разбавления $\delta > \delta_B$, т.е. при малом времени пребывания внутри аппарата, биомасса устойчиво вымывается из ферментатора.

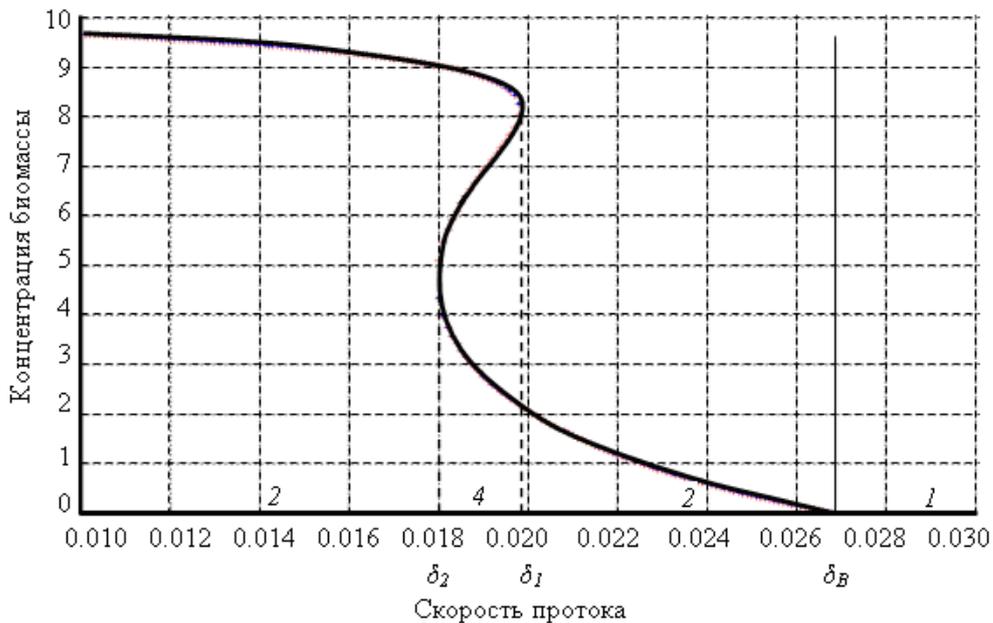


Рис. 2. Зависимость концентрации биомассы от скорости разбавления:

$$y_0 = 10; w^p = 10; \gamma_y = \gamma_w = 0.5; b = 0.3; \epsilon k = 0.5;$$

цифры курсивом – количество стационарных состояний в каждой из 4-х областей протекания процесса.

Влияние второго управляющего воздействия ϵk на процесс является неоднозначным. Стационарные зависимости $x = f(\delta)$, соответствующие различным значениям управляющего воздействия ϵk , полностью повторяют друг друга, но при этом области с различным количеством стационарных состояний трансформируются. С ростом управления ϵk значения δ_1 и δ_2 уменьшаются, но таким образом, что область режима процесса с 4-мя стационарными состояниями постепенно уменьшается.

Зависимость $x = f(\epsilon k)$ при скорости разбавления $\delta_2 < \delta < \delta_1$ носит складкообразный характер (рис. 3). Мы зафиксировали три области протекания процесса с различным количеством стационарных состояний, границы которых определяются бифуркационными значениями $(\epsilon k)_1$ и $(\epsilon k)_2$, при которых $d(\epsilon k)/dx = 0$. При переходе через

значения $(\epsilon k)_1$ или $(\epsilon k)_2$ процесс претерпевает катастрофу типа «сборки» и количество стационарных состояний изменяется на два.

Это необходимо принимать во внимание при эксплуатации ферментатора. Если установить управляющее воздействие ϵk выше, чем бифуркационное значение $(\epsilon k)_1$, пока процесс находится во втором устойчивом стационарном состоянии, тогда процесс переходит в четвертое стационарное состояние с низкой производительностью. Чтобы вернуть его обратно во второе стационарное состояние с высокой производительностью, необходимо уменьшить управление ϵk до значения меньшего, чем бифуркационное значение $(\epsilon k)_2$.

При других значениях концентрации субстрата в питательном потоке y_0 тип исследованных зависимостей меняется незначительно. Концентрация биомассы x изменяется пропорционально величине y_0 .

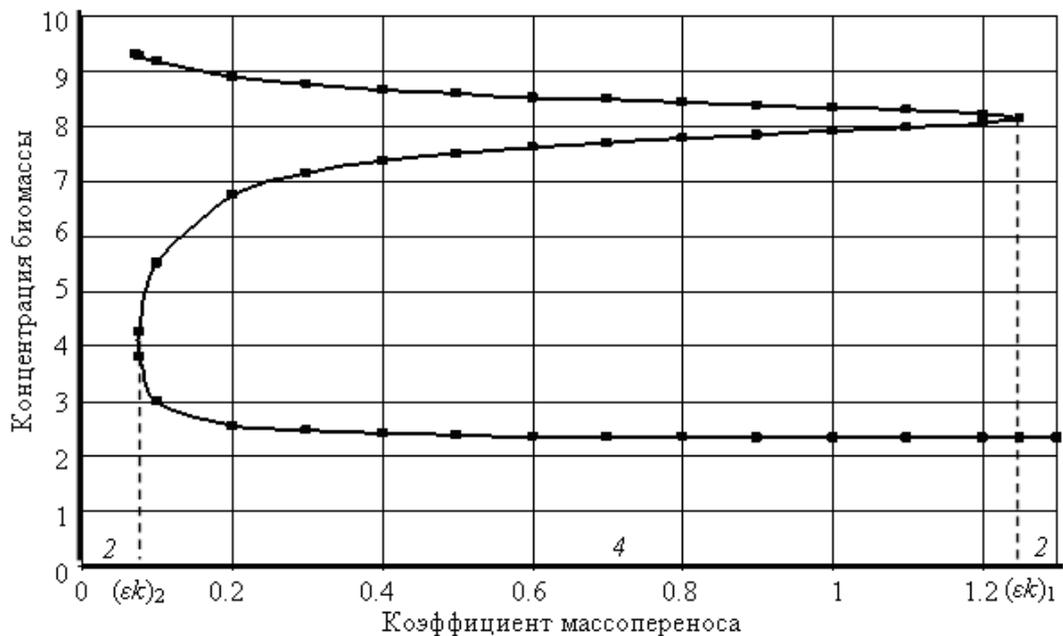


Рис. 3. Зависимость концентрации биомассы от коэффициента массопереноса:

$$y_0 = 10; w^p = 10; \gamma_y = \gamma_w = 0.5; b = 0.3; \delta = 0.0195.$$

цифры курсивом – количество стационарных состояний в каждой из 3-х областей протекания процесса.

3. Работа системы управления ферментатора

В производственных условиях и под воздействием возмущений уменьшение производительности процесса по биомассе довольно распространено. Динамика такого

перехода при ступенчатом увеличении δ от 0.015 до 0.025 в момент времени t_1 показана на рис. 4. Как правило, оператор-технолог не может вернуть процесс в первоначальное состояние, и ферментатор продолжает работу с пониженной продуктивностью.

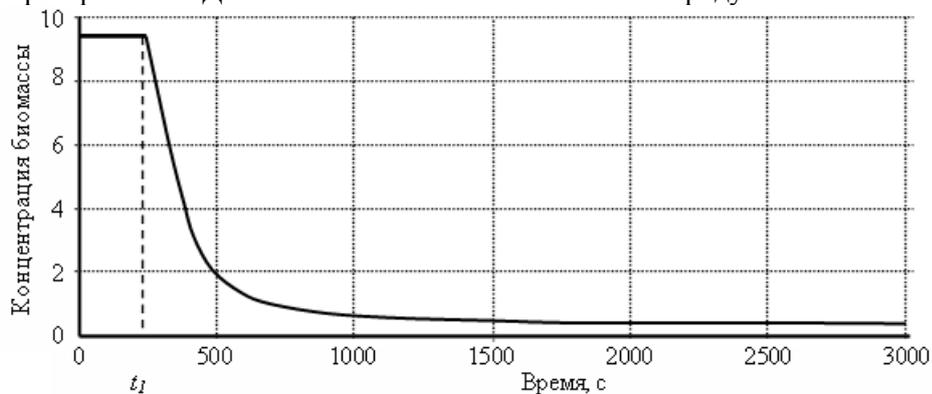


Рис. 4. Изменение концентрации биомассы при ступенчатом возмущении по δ в момент времени t_1 .

В таких ситуациях система управления ферментатором позволяет решить проблему. Согласно расчетам, использование автоматического регулятора с управляющим воздействием по δ позволяет справиться с различными возмущающими воздействиями и предотвратить снижение концентрации биомассы x . В расчетах был использован пропорционально-интегральный регулятор; коэффициент усиления регулятора k_p варьировали в пределах от 0.1 до 20, а время интегрирования $T_{и}$ – от 3 до 50 с. Некоторые результаты приведены на рис. 5–8. Все

переходные процессы системы управления были получены при ступенчатом увеличении δ от 0.015 до 0.025 в момент времени $t_1 = 10$ с.

Было установлено, что переходный процесс в системе управления носит колебательный характер. При увеличении k_p динамическая ошибка регулирования немного снижается, а частота колебаний увеличивается. С уменьшением $T_{и}$ время регулирования и динамическая ошибка регулирования изменяются незначительно, но при малых значениях $T_{и}$ в системе возникают расходящиеся колебания, что делает ее неустойчивой.

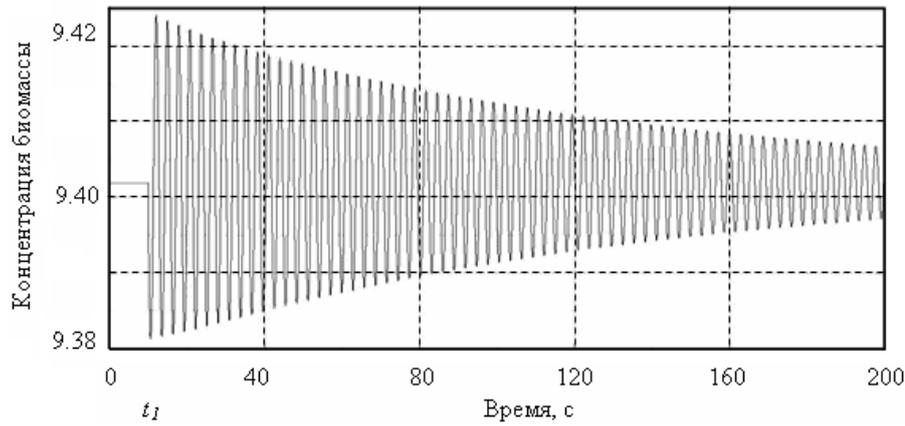


Рис. 5. Переходный процесс в системе управления при $k_p = 0.5$; $1/T_n = 0.05$.

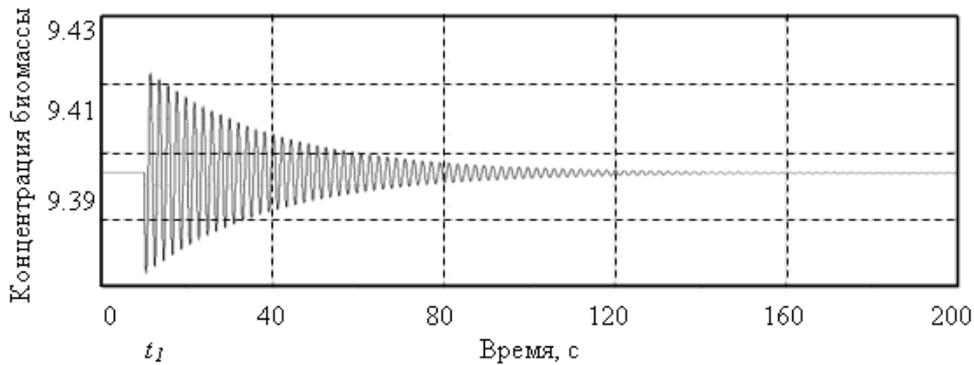


Рис. 6. Переходный процесс в системе управления при $k_p = 1.0$; $1/T_n = 0.05$.

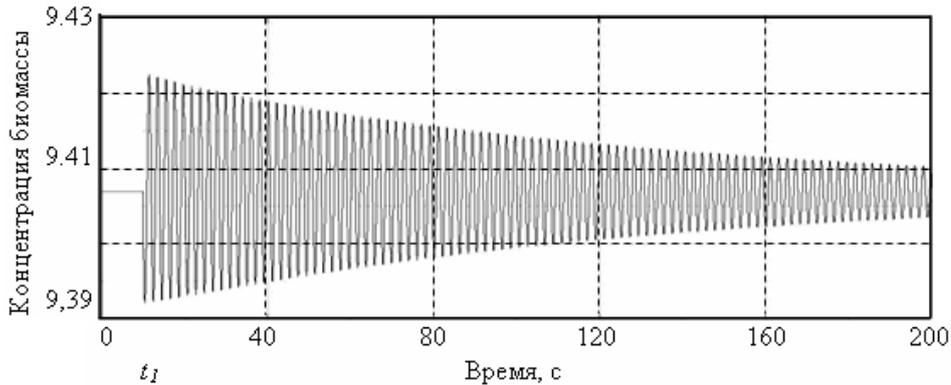


Рис. 7. Переходный процесс в системе управления при $k_p = 1.0$; $1/T_n = 0.1$.

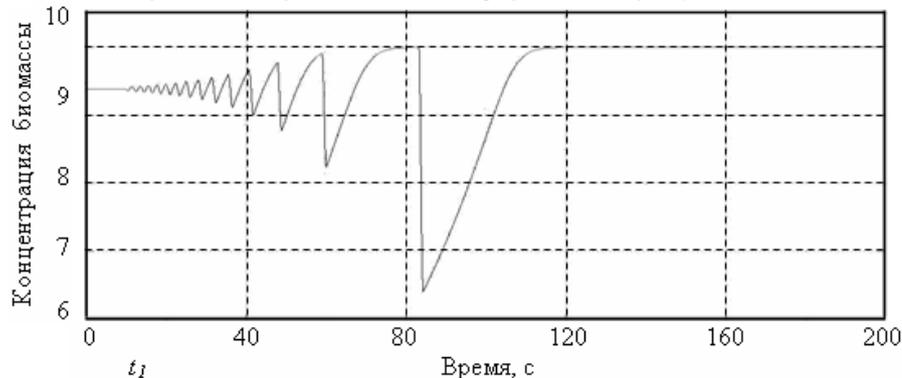


Рис. 8. Переходный процесс в системе управления при $k_p = 1.0$; $1/T_n = 0.3$.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Ryder, D. N. Model for the growth of aerobic microorganisms under oxygen limiting conditions D. N. Ryder, C. G. Sinclair // *Biotechnology and Bioengineering*. – 1972. – Vol. 14, № 5. – P. 787–798.
2. Романовский, Ю. М. Математическое моделирование в биофизике. Введение в теоретическую биофизику. Изд. 2 / Ю. М. Романовский, Н. Д. Степанова, Д. С. Чернавский. – М. : Наука, 2004. – 472 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ФЕРМЕНТАЦИИ В АППАРАТАХ С РЕЦИРКУЛЯЦИЕЙ БИОМАССЫ

Г.И. Лапшенков, профессор, М.С. Ленский, доцент,

А.А. Сумбаева, ассистент

кафедра Систем управления и автоматизации химико-технологических процессов

МИТХТ им. М.В. Ломоносова

e-mail: lenskymc@yandex.ru

Исследована работа ферментатора аэробных микроорганизмов непрерывного действия с рециркуляцией биомассы в условиях ингибирования субстратом, кислородом и метаболитом. Выявлены области его устойчивых состояний и влияние параметров процесса ферментации на работу ферментатора.

Ключевые слова ферментатор, ингибирование, аэробные микроорганизмы, статический и динамический режим.

В данной статье исследована работа ферментатора аэробных микроорганизмов непрерывного действия с рециркуляцией биомассы в условиях ингибирования субстратом, кислородом и метаболитом.

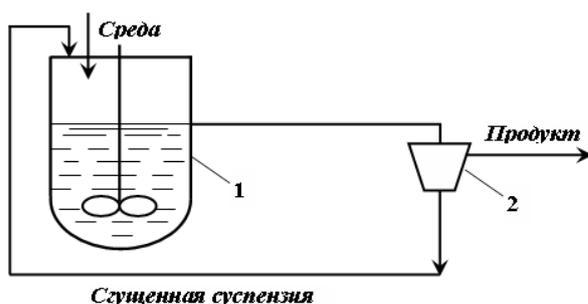


Рис. 1. Технологическая схема процесса ферментации с рециркуляцией:
1 – ферментатор; 2 – сепаратор непрерывного действия.

Ферментация аэробных микроорганизмов является основной стадией производства многих биологически активных соединений. Микроорганизмы выращивают в ферментаторах емкостного типа с мешалкой при непрерывном подводе потоков питательной среды и воздуха и отводе ферментационной среды. При этом нередко часть образовавшейся биомассы возвращают обратно, чтобы увеличить концентрацию продукта (например, при выращивании активного ила) (рис. 1).

Математическая модель ферментатора с протекающим в нем процессом с рециркуляцией биомассы в условиях ингибирования субстратом, кислородом и метаболитом представляет систему четырех нелинейных взаимосвязанных уравнений [1, 2]:

$$\begin{cases} \frac{dX}{dt} = -rDX + \mu X \\ \frac{dS}{dt} = D(S_0 - S) - \frac{1}{Y_S} \mu X \frac{1}{r} \\ \frac{dC}{dt} = K_L a(C^p - C) - \frac{1}{Y_C} \mu X \frac{1}{r} \\ \frac{du}{d\tau} = -rDP + \frac{1}{Y_P} \mu X, \end{cases} \quad (1)$$

$$\mu = \mu_m \cdot \frac{S}{K_S + S + S^2 / K_{IS}} \times \frac{C}{K_C + C + C^2 / K_{IC}} \cdot \frac{K_P}{K_P + P} \quad (2)$$

где r – степень рециркуляции; остальные обозначения и сделанные допущения см. в нашей предыдущей статье «Управление ферментатором аэробных микроорганизмов» в этом же номере «Вестника МИТХТ».

Для упрощения последующих вычислений и сокращения числа параметров используем математическую модель в безразмерном виде (все обозначения также см. в предыдущей статье).

$$\begin{cases} \frac{dx}{d\tau} = -r\delta x + mx \\ \frac{dy}{d\tau} = \delta y_0 - \delta y - mx \frac{1}{r} \\ \frac{dw}{d\tau} = \varepsilon k(w^p - w) - mx \frac{1}{r} \\ \frac{du}{d\tau} = -r\delta u + bmx \end{cases} \quad (3)$$

$$m = \frac{\mu}{\mu_m} = \frac{y}{1 + y + \gamma_y \cdot y^2} \times \frac{w}{1 + w + \gamma_w \cdot w^2} \cdot \frac{1}{1 + u} \quad (4)$$

Исследование динамического режима работы ферментатора проводилось компьютерным методом с использованием программного продукта MATLAB 6.5 – SIMULINK 4/5. Структурная схема модели, составленная с использованием SIMULINK, приведена на рис. 2.

Она включает в себя четыре инерционных элемента (интегратора), на выходе которых

формируются сигналы переменных состояния. Входы интеграторов находятся под воздействием сигналов прямых каналов, по которым поступают управляющие воздействия, и сигналов обратных связей. В расчетах задавали числовые значения параметров, входящих в систему (3–4), и фиксировали изменение выходных величин ферментатора во времени до достижения стационарного состояния.

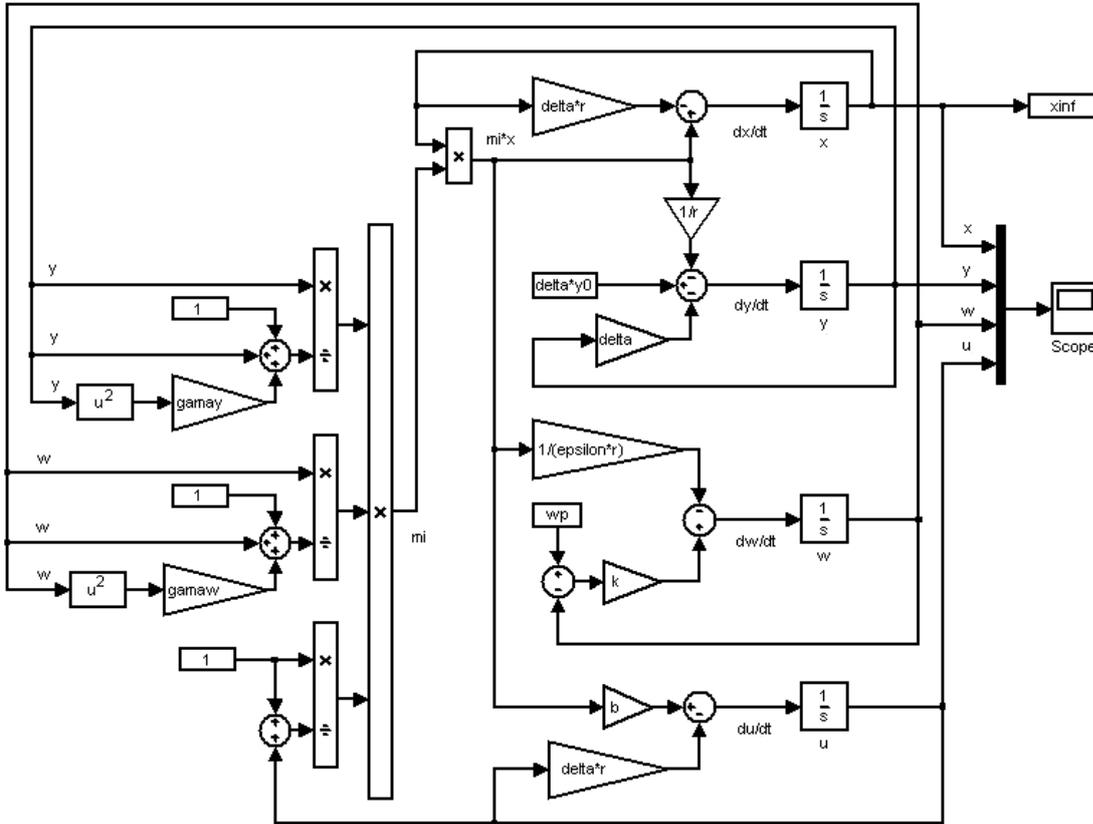


Рис. 2. Структурная схема математической модели ферментатора с рециркуляцией биомассы.

В информационном отношении процесс ферментации представляет собой нелинейную управляемую динамическую систему, переменными состояния которой являются концентрации биомассы x , субстрата y , кислорода w и метаболита u , а управляющими воздействиями – скорость разбавления δ и произведение ϵk , пропорциональное объемному коэффициенту массопередачи кислорода в ферментационную среду через границу воздух – жидкая среда.

Процесс рассчитывали при следующих числовых значениях параметров: $y_0 = 10$; $w^p = 10$; $\gamma_y = \gamma_w = 0.5$; $\epsilon k = 0.5$. При этом устойчивые стационарные состояния получали из переходного процесса системы, а неустойчивые – путем расчета по специальной программе в среде MATLAB, что позволило оптимизировать расчеты и

сократить их продолжительность.

В предыдущей работе [3] (а также см. статью «Управление ферментатором аэробных микроорганизмов») было найдено, что процесс может иметь четыре стационарных состояния; естественно, в каждый конкретный момент времени он может находиться только в одном из устойчивых стационарных состояний. Как показали исследования, в процессах с рециркуляцией биомассы наблюдается аналогичная картина. На рис. 3 приведена зависимость концентрации биомассы x от скорости протока δ при различных значениях степени рециркуляции r . Видно, что при увеличении r вид кривых зависимости $x = f(\delta)$ не изменяется, а график смещается влево. При этом уменьшаются и значения δ_B – скорости вымывания микроорганизмов (показаны вертикальными прямыми на рис. 3).

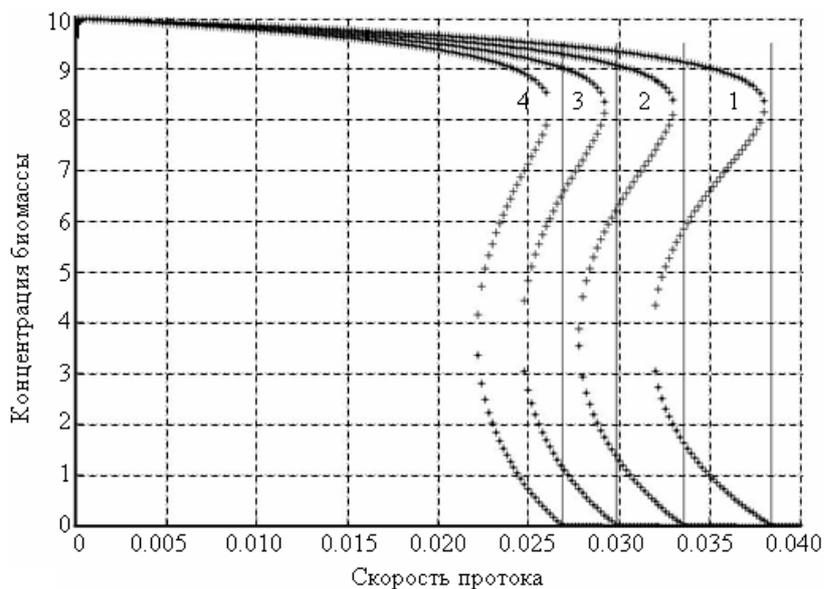


Рис. 3. Зависимость концентрации биомассы от скорости протока:
 $y_0 = 10; w^p = 10; \gamma_y = \gamma_w = 0.5; b = 0.2; \epsilon k = 0.5;$
 1 – $r = 0.7$; 2 – $r = 0.8$; 3 – $r = 0.9$; 4 – $r = 1$.

Исследования показали, что коэффициент ингибирования метаболитом b оказывает заметное влияние на процесс ферментации. На рис. 4 показаны зависимости $x = f(\delta)$ для разных значений b . Видно, что при малом b (линия 1 на рис. 4) максимальное значение δ заметно превышает величину δ_B , а при $b > 0.2$ становится меньше δ_B . При этом сама величина δ_B остается постоянной.

На рис. 5 приведена зависимость производительности ферментатора $\pi = \delta x$ от скорости протока δ для различных значений степени рециркуляции r . При увеличении r произво-

дительность ферментатора снижается, а общий вид кривых остается неизменным.

При других значениях концентрации субстрата в питательном потоке y_0 вид рассмотренных зависимостей качественно не меняется. Концентрация биомассы x изменяется пропорционально величине y_0 .

Приведенные результаты следует учитывать при выборе диапазона управляющих воздействий, соответствующего оптимальному режиму процесса ферментации аэробных микроорганизмов, протекающего в условиях ингибирования субстратом, кислородом и метаболитом.

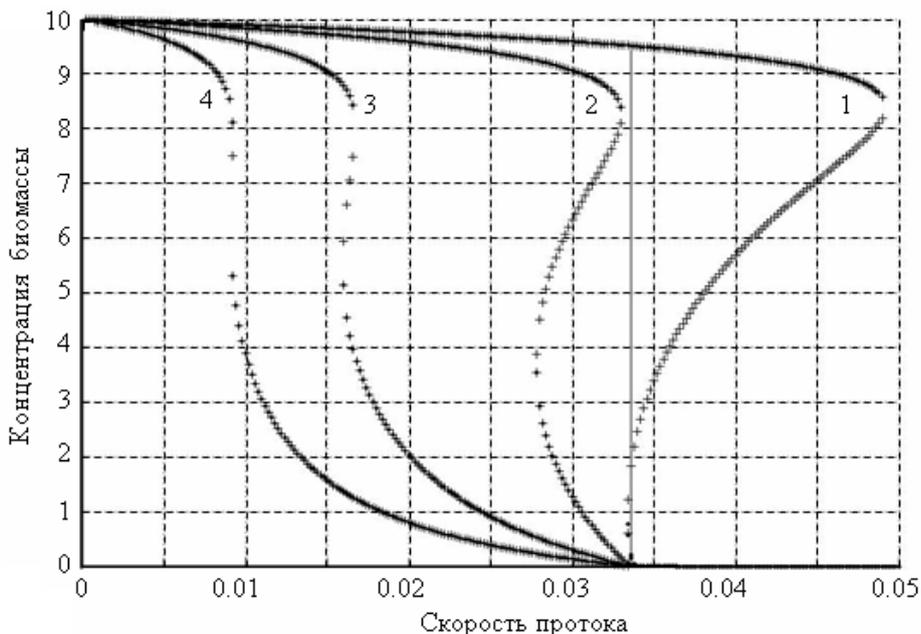


Рис. 4. Зависимость концентрации биомассы от скорости протока:
 $y_0 = 10; w^p = 10; \gamma_y = \gamma_w = 0.5; \epsilon k = 0.5; r = 0.8;$
 1 – $b = 0.1$; 2 – $b = 0.2$; 3 – $b = 0.5$; 4 – $b = 1$.

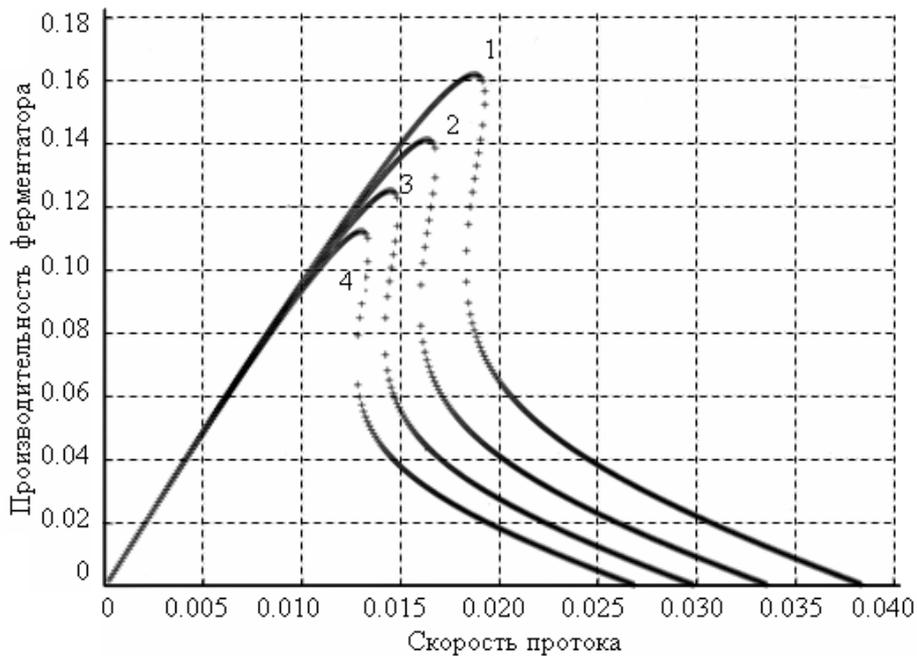


Рис. 5. Зависимость производительности ферментатора от скорости протока:

$$y_0 = 10; w^p = 10; \gamma_y = \gamma_w = 0.5; b = 0.5; \varepsilon k = 0.5;$$

$$1 - r = 0.7; 2 - r = 0.8; 3 - r = 0.9; 4 - r = 1.$$

ЛИТЕРАТУРА:

1. Ryder, D. N. Model for the growth of aerobic microorganisms under oxygen limiting conditions / D. N. Ryder, C. G. Sinclair // *Biotechnology and Bioengineering*. – 1972. – Vol. 14, № 5. – P. 787–798.

2. Романовский, Ю. М. Математическое моделирование в биофизике. Введение в теоретическую биофизику. Изд. 2 / Ю. М. Романовский, Н. Д. Степанова, Д. С. Чернавский. – М. : Наука, 2004. – 472 с.

3. Лапшенков, Г. И. Влияние управлений при полистационарности процесса ферментации аэробных микроорганизмов / Г. И. Лапшенков, М. С. Ленский, А. А. Сумбаева // *Сб. трудов XIX МТК «Математические методы в технике и технологиях (ММТТ-19)»*, т. 1, Воронеж, 30 мая – 1 июня 2006. – Воронеж, 2006. – С. 97.

ИССЛЕДОВАНИЕ БИОХИМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ПРОДУКТОВ ФЕРМЕНТАТИВНОГО ГИДРОЛИЗА СОЕВОЙ МУКИ

Е.В. Милорадова, доцент, С.Е. Траубенберг, профессор,

Е.А. Бадичко, аспирант, П.А. Иванушкин, аспирант

Московский государственный университет пищевых производств

кафедра Аналитической химии

e-mail: lena_badichko@mail.ru

В работе представлены результаты исследований фракционного состава и дана характеристика аминокислотного состава продуктов гидролиза соевой муки ферментными препаратами Бирзим П7 и Бирзим Чилл.

Ключевые слова: соевая мука, фракционный белковый состав, аминокислотный состав, гидролиз ферментными препаратами.

ВВЕДЕНИЕ

Соевая обезжиренная и полуобезжиренная мука является наиболее дешевым белок-содержащим вторичным продуктом переработки сои на масло, содержащим, в соответствии с литературными данными, 38–54% ценного белка [1]. Вследствие этого соевая мука является ценным сырьем, модификация которого, в том числе ферментативная, позволяет получать на ее основе продукты, содержащие 30–90% белка и отличающиеся по функциональным свойствам, что, несомненно, расширяет области ее использования в пищевой промышленности.

Для ферментативной модификации соевой муки наиболее часто используют протеолитические ферменты растительного, микробного и животного происхождения [2, 3]. Эти ферменты различаются по субстратной специфичности, избирательности гидролиза пептидных связей в зависимости от вида аминокислот, образующих пептидную связь, а также оптимальными условиями, обеспечивающими высокую скорость реакции. В результате модификации компонентов соевой обезжиренной муки ферментными препаратами могут быть получены гидролизаты с определенным профилем пептидов и набором аминокислот и обладающие уникальными свойствами, такими как высокая растворимость, низкая вязкость, термостабильность и др., что позволяет их рассматривать как универсальную добавку при производстве широкого ассортимента продуктов питания [3].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для проведения исследований нами были выбраны ферментные препараты Бирзим Чилл и Бирзим П7. Бирзим Чилл является препаратом растительного происхождения и получен из латекса фрукта Карика папайя, а

Бирзим П7 – микробный препарат, полученный из специально отобранного штамма *Bacillus subtilis*.

В работах [3–5] приведены данные по выбору оптимальных условий действия ферментных препаратов для гидролиза белков соевой муки, которые были использованы в данной работе (см. Экспериментальную часть).

Установлено, что при оптимальных концентрациях веществ в реакции ферментативного гидролиза и оптимальных условиях их взаимодействия максимальное накопление аминного азота – 700–1000 мг% – в гидролизатах достигается за первые 8 ч гидролиза (за количество продуктов реакции принимали разность $N_i - N_0$ между количеством аминного азота в опытной пробе N_i и количеством аминного азота в муке N_0) (рис. 1).

Изучено совместное действие ферментных препаратов Бирзим Чилл и Бирзим П7 на соевую полуобезжиренную муку [4].

Показано, что создание мультэнзимной композиции (МЭК), состоящей из Бирзим Чилл с концентрацией 0.015 ед. ПС*/г муки и Бирзим П7 с концентрацией 0.25 ед. ПС/г муки, позволяет интенсифицировать процесс гидролиза и повысить степень биоконверсии растительного белка, по сравнению с использованием каждого препарата в отдельности, на 10–50% (рис. 1).

Принимая во внимание тот факт, что выбранные нами ферментные препараты являются эндопептидазами, действующими на глубокие пептидные связи, расщепляя белковые молекулы на более мелкие фрагменты, то для оценки степени протеолиза белков и характеристики фракционного состава использовали метод гель-хроматографии.

* ПС – протеолитическая активность

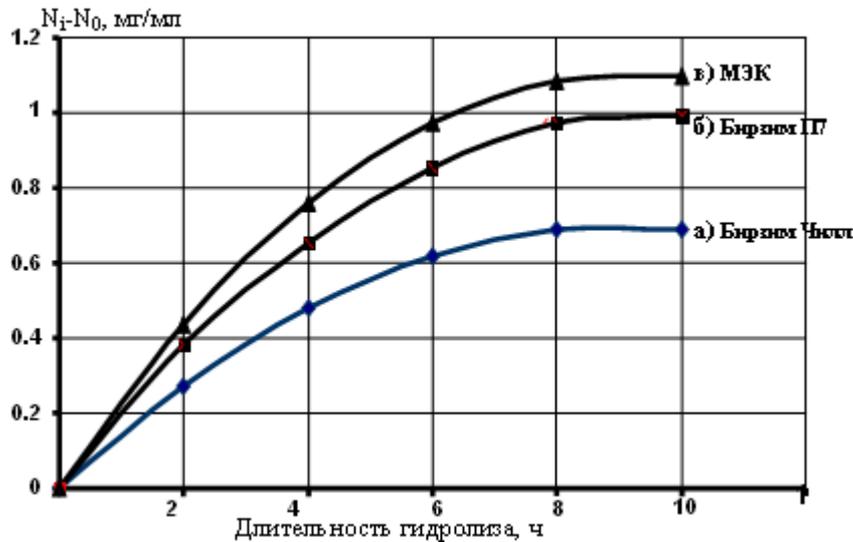


Рис. 1. Динамика накопления аминного азота при использовании ферментных препаратов: а) Бирзим Чилл; б) Бирзим П7; в) МЭК (Бирзим Чилл + Бирзим П7).

Модификацию белков полуобезжиренной соевой муки проводили ферментными препаратами Бирзим Чилл, Бирзим П7 и их МЭК при ранее выбранных оптимальных условиях [4].

В качестве контроля использовали водный экстракт из полуобезжиренной соевой муки, полученный при соотношении мука – вода 1 : 10. Гель-хроматографию осуществляли на колонке с TSK-gel Toyopearl HW-55F, элюцию проводили водой со скоростью 30 мл/ч, отбор проб осуществляли по 4 мл. Для определения молекулярной массы белковых фракций колонку калибровали стандартными метчиками – белками с известной молекулярной массой. Профили элюции белков полуобезжиренной соевой муки представлены на рис. 2.

В результате гель-хроматографии белки исследуемого образца соевой муки разделя-

ются на три основные фракции. Анализ распределения водорастворимых белков соевой муки по фракциям показывает, что значительную часть анализируемых белков составляют агрегаты белков с молекулярной массой 700000 Да и более (I пик), и, вероятно, этот пик соответствует белкам 15S- и α -конглицинину. На долю этих белков приходится 30.77% от общего количества. Фракция, соответствующая пику II, с молекулярной массой 55000–8000 Да, выходящая с объемом элюции 84–108 мл, скорее всего представлена β -конглицинином и глицинином, а также в нее входят пептиды, включающие в среднем до 40-50 аминокислотных остатков. На ее долю приходится 47.25%. Доля низкомолекулярной фракции, выходящей с общим объемом колонки, составляет 21.98% (табл. 1, рис. 2).

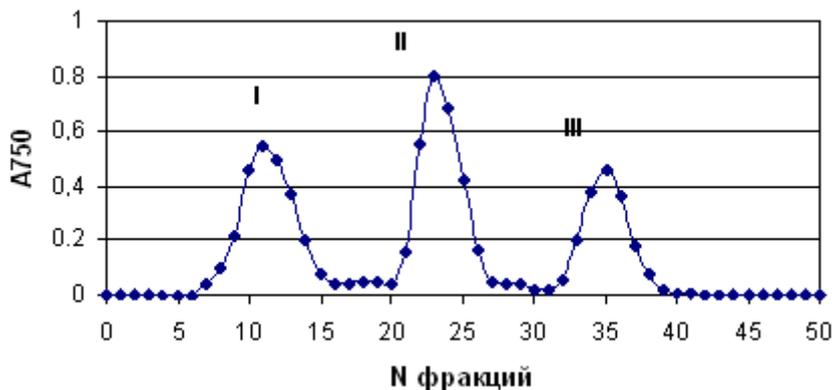


Рис. 2. Гель-хроматограмма белков полуобезжиренной соевой муки.

Таблица 1. Молекулярная масса белков полуобезжиренной соевой муки.

Фракции	Объем элюата, мл	Молекулярная масса, Да	% от общего количества
I пик	32–60	Больше 700000	30.77
II пик	84–108	55000–8000	47.25
III пик	128–156	Низкомолекулярные азотсодержащие соединения	21.98

При фракционировании белков соевой муки, подвергнутой модификации ферментным препаратом Бирзим Чилл, обнаруживается 6 фракций, ферментным препаратом Бирзим П7 – 7 фракций, а при использовании МЭК – 8 фракций. При этом во всех опытных образцах увеличивается не только общее количество водорастворимых белков по сравнению с соевой мукой, но и количество высоко-, средне- и низкомолекулярных фракций (рис.3–5; табл. 2–4).

Следует отметить, что рост общего содер-

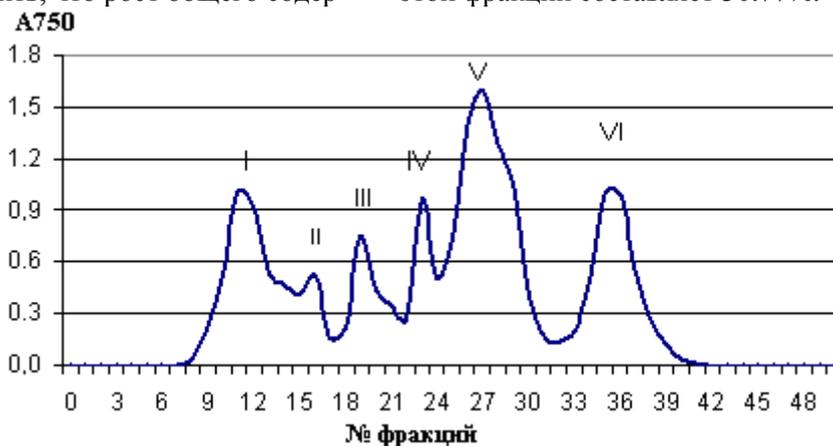


Рис. 3 . Гель-хроматограмма белков соевой муки после ее модификации ферментным препаратом Бирзим Чилл.

Таблица 2. Молекулярная масса белков соевой полуобезжиренной муки после ее модификации ферментным препаратом Бирзим Чилл.

Фракции	Объём элюата, мл	Молекулярная масса, Да	% от общего количества
I пик	32–56	Более 700000	19.96
II пик	60–68	260000–160000	5.87
III пик	72–88	90000–35000	10.86
IV пик	92–96	25000–10000	7.88
V пик	100–124	9000–1000	35.51
VI пик	132–160	Менее 1000	19.92

При фракционировании 3-х опытных образцов модифицированной соевой муки появляются фракции с молекулярной массой 260000–160000 Да (II пик) и 90000–35000 Да (III пик). На их долю приходится 16.73% белка в случае использования ферментного препарата Бирзим Чилл, 19.5% – Бирзим П7, и 14.41% – МЭК.

При этом во всех образцах гидролизованной муки доля низкомолекулярных азотсодержащих соединений (аминокислот и низкомолекулярных пептидов) возрастает в 2.5-3 раза (пики IV–VI, VII, VIII) по сравнению с аналогичной фракцией соевой муки (пик III на рис. 2). По мнению ряда исследователей, β-конглицинин сои хорошо поддается атаке протеолитических ферментных препаратов, а глицинин более устойчив к протеолиту [8, 9]. Основной полипептид глицинина гидролизуетс хуже, чем кислотный, и это связано

жания растворимого белка в опытных образцах свидетельствует о том, что в процессе гидролиза часть белков соевой муки переходит из нерастворимого в растворимое состояние, что согласуется с работами [6, 7]. Кроме того, установлено, что во всех опытных образцах доля высокомолекулярной фракции белков снижается и составляет 19.96% при действии ферментного препарата Бирзим Чилл, 17.22% – Бирзим П7 и 12.97% – МЭК, в то время как в контрольном образце доля этой фракции составляет 30.77%.

с его способностью образовывать нерастворимые высокомолекулярные комплексы [8].

Таким образом, анализ распределения водорастворимых белков полуобезжиренной соевой муки и муки, подвергнутой гидролизу ферментными препаратами Бирзим П7, Бирзим Чилл и их МЭК, по фракциям, показывает, что под действием ферментных препаратов протеолитического действия происходит глубокий гидролиз белков соевой муки. При этом фермент активно гидролизует как высокомолекулярные белки, переводя их из нерастворимого в растворимое состояние, так и средне- и низкомолекулярные белки, а также пептиды с накоплением значительного количества промежуточных продуктов гидролиза и низкомолекулярных азотсодержащих соединений. Это свидетельствует о том, что протеазы, содержащиеся в данных ферментных препаратах, обладают широкой специфичностью действия.

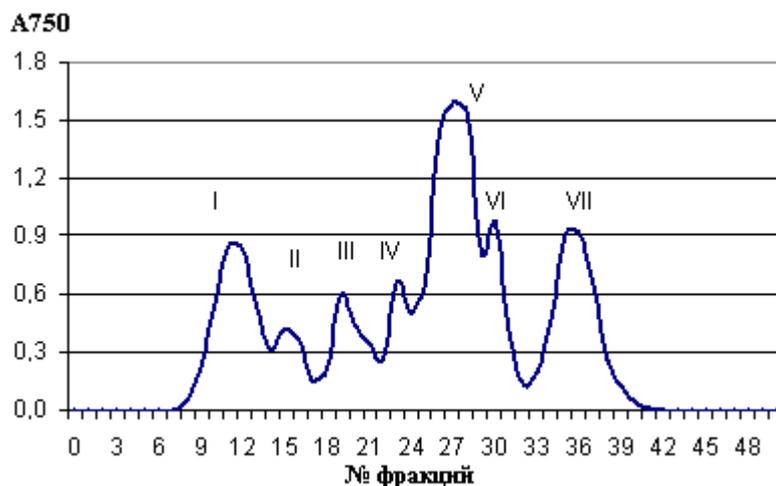


Рис. 4. Гель-хроматограмма белков соевой муки после ее модификации ферментным препаратом Бирзим П7.

Таблица 3. Молекулярная масса белков соевой полуобезжиренной муки после ее модификации ферментным препаратом Бирзим П7.

Фракции	Объём элюата, мл	Молекулярная масса, Да	% от общего количества
I пик	32–56	Более 700000	17.22
II пик	60–68	260000–160000	4.90
III пик	72–88	90000–35000	14.60
IV пик	92–96	25000–10000	6.05
V пик	100–116	9000–3000	31.13
VI пик	120–124	3000–1000	7.04
VII пик	128–160	Менее 1000	19.06

Для более полной характеристики белковой части продуктов гидролиза соевой муки под действием ферментных препаратов Бирзим П7, Бирзим Чилл и их МЭК

исследовали состав свободных аминокислот, содержащихся в гидролизатах, методом ВЭЖХ на хроматографе Agilent 1100 (США). Результаты исследований представлены в табл. 5.

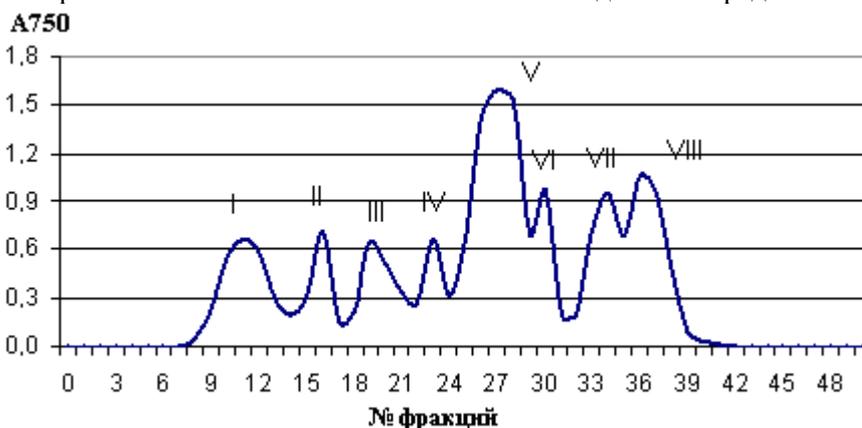


Рис. 5. Гель-хроматограмма белков соевой муки после её модификации с применением МЭК (Бирзим Чилл и Бирзим П7).

Таблица 4. Молекулярная масса белков соевой муки после ее модификации МЭК.

Фракции	Объём элюата, мл	Молекулярная масса, Да	% от общего количества
I пик	32–56	Более 700000	12.97
II пик	60–68	260000–160000	5.83
III пик	72–88	90000–35000	8.58
IV пик	92–96	25000–10000	6.25
V пик	100–116	9000–3000	29.31
VI пик	120–124	3000–1000	5.74
VII–VIII пики	128–160	Менее 1000	31.32

Таблица 5. Содержание свободных аминокислот в соевой муке, подвергнутой ферментативному гидролизу.

Аминокислота	Содержание аминокислот в % к общему количеству свободных аминокислот в гидролизатах соевой муки, полученных под действием ферментных препаратов		
	Бирзим Чилл	Бирзим П7	МЭК
Аспарагиновая кислота	5.34	4.61	9.78
Глутаминовая кислота	6.43	7.36	6.60
Серин	2.59	2.23	5.37
Гистидин	0.63	0.92	2.03
Глицин	3.78	3.51	3.28
Треонин	0.74	0.81	1.44
Аланин	2.89	3.38	5.51
Аргинин	7.86	7.31	7.57
Тирозин	6.46	5.99	3.80
Цистин	31.76	29.26	14.94
Валин	3.93	3.56	4.01
Метионин	7.09	7.36	4.22
Фенилаланин	5.84	6.15	5.34
Триптофан	0.48	1.47	4.64
Изолейцин	4.48	5.89	9.69
Лейцин	4.61	5.45	7.29
Лизин	5.09	4.74	4.49
Сумма аминокислот	100	100	100

В результате проведенных исследований установлено, что все образцы муки, подвергнутые ферментативному воздействию, содержат одинаковый набор аминокислот, однако их распределение в образцах различно, что, вероятно, обусловлено действием ферментных препаратов на пептидные связи, образованные различными аминокислотными остатками

Наиболее интересными являются результаты по аминокислотному составу гидролизата муки, полученного при действии МЭК. Так, содержание гистидина, аланина, триптофана, изолейцина, серина, аспарагиновой кислоты в нем выше в 1.6-3.2 раза по сравнению с содержанием этих аминокислот в гидролизатах, полученных с использованием отдельных ферментных препаратов.

Содержание незаменимых аминокислот в полученных гидролизатах составляет 58.5–70%, что свидетельствует об их высокой пищевой ценности.

Таким образом, в результате проведенных исследований установлено, что ферментные препараты Бирзим Чилл и Бирзим П7 и их МЭК целесообразно использовать для модификации белков соевой муки, что способствует повышению ее пищевой ценности, изменению ее функциональных свойств и расширяет пути ее использования в различных отраслях пищевой промышленности.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали муку соевую дезодорированную полуобезжиренную (ГОСТ 3898-56), произведенную из генетически немодифицированной сои, предоставленную компанией «Техномол» (г. Москва); ферментные препараты Бирзим П7 и Бирзим Чилл фирмы «Erbsloeh» (Германия).

Гидролиз соевой муки ферментными препаратами проводили при следующих условиях: концентрация соевой муки в суспензии 100 мг/мл; Бирзим П7 – 0.5 ед. ПС/г муки, pH 6.3, температура 45°C, время гидролиза 8 ч; Бирзим Чилл – 0.03 ед. ПС/г муки, pH 8, температура 50°C, время гидролиза 8 ч; МЭК (Бирзим Чилл – 0.015 ед. ПС/г муки и Бирзим П7 – 0.25 ед. ПС/г муки), pH 8, температура 50°C, время гидролиза 10 ч.

Аминный азот определяли методом формольного титрования [10].

Для исследования фракционного состава растворимых белков использовали метод гель-фильтрации. Фракционирование осуществляли на колонке 2.2×35 мм, заполненной гелем Toyopearl gel HW-55F (Япония), позволяющем разделять белки с молекулярной массой от 1000 до 700000 Да. Элюцию проводили дист. водой со скоростью 30 мл/ч, отбор проб осуществляли по 4 мл. Каждую отобранную фракцию дополнительно исследовали на содержание в ней белка по методу

Лоури, затем рассчитывали процентное содержание каждой фракции по отношению к общему числу компонентов. Поглощение элюата определяли при длине волны 280 нм. Свободный объем определяли по выходу декстрана синего (молекулярная масса около 2 млн. Да). Общий объем определяли по выходу тирозина. Для определения молекулярной массы белковых фракций колонку маркировали стандартными метчиками – белками с известной молекулярной массой. Определение молекулярной массы вели по калибровочной кривой [11].

Определение свободных аминокислот в гидролизатах соевой муки проводили методом ВЭЖХ на хроматографе Agilent 1100 (США), оборудованном диодно-матричным спектрофотометрическим детектором и флуориметрическим детектором, а также системой

для сбора и обработки хроматографических данных Agilent.

Образцы гидролизатов без разведения фильтровали через бумажный фильтр «синяя лента», затем через тefлоновый фильтр с размером пор 0.45 мкм. Разделение проводили на колонке 200×2.1 мм (силикагель С18) Agilent Hypersil AA-ODS с размером частиц 5 мкм со скоростью потока 0.45 мл/мин при температуре 40°C. Подвижными фазами являлись: раствор, содержащий 0.36 г ацетата натрия, 90 мкл триэтиламина, 1.5 мл тетрагидрофурана и уксусную кислоту до 7.2% в 500 мл воды и смесь раствора 1.36 г ацетата натрия, уксусной кислоты до 7.2% в 100 мл воды, 200 мл метанола и 200 мл ацетонитрила. Обнаружение аминокислот проводили по поглощению в УФ-области при длине волны 338 и 262 нм.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Бегулов, М. Ш. Основы переработки семян сои / М. Ш. Бегулов. – М. : ДеЛи принт, 2006. – 181 с.
2. Римарева, Л. В. Перспективы использования протеолитических ферментных препаратов / Л. В. Римарева // Пищевая промышленность. – 1996. – № 3. – С.44–45.
3. Милорадова, Е.В. Применение соевых ферментативных гидролизатов при производстве продуктов питания / Е. В. Милорадова // Индустрия продуктов питания – третье тысячелетие (человек, наука, технология, экономика). Ч. 1. – М., 1999. – С. 132–134.
4. Ферментативный гидролиз как инструмент для повышения пищевой ценности продуктов растениеводства / С. Е. Трауберберг, Е. В. Милорадова, Е. В. Алексеенко, Е. А. Бадичко // Хранение и переработка сельхозсырья. – 2007. – № 5. – С. 62–65.
5. Кинетика гидролиза соевой обезжиренной муки ферментным препаратом Бирзим П7 / С. Е. Трауберберг, И. В. Вяльцева, Е. В. Милорадова, А. А. Козлова // Пищевая технология. Изв. вузов. – 2005. – № 2-3. – С.54–56.
6. Экстракция растворимых белков из продуктов переработки соевого зерна с применением ферментативного гидролиза / В. А. Шишков, Л. В. Римарева, В. Л. Кудряшов, В. А. Поляков // Хранение и переработка сельхозсырья. – 2007. – № 1. – С.19–21.
7. Enzymatic extractability of soybean meal proteins and carbohydrates: heat and humidity effects / M. Fischer [et al.] // J. Agric. Food Chem. – 2001. – Vol. 49. – P. 4463–4469.
8. Voragen, A. G. J. Structural studies of plant cell-wall polysaccharides using enzymes / A. G. J. Voragen, H. A. Schols, H. Gruppen // In Plant polymeric carbohydrates / Ed. F. Meuser. – Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK, 1993. – P. 3–15.
9. Positional effect on protein and oil content and composition of soybeans / J. O. Bennett [et al.] // J. Agric. Food Chem. – 2003. – Vol. 51. – P. 6882–6886.
10. Петров, К. П. Практикум по биохимии пищевого растительного сырья / К. П. Петров. – М. : Пищевая промышленность, 1965. – 330 с.
11. Методы биохимического исследования растений / А. И. Ермаков, В. В. Арасимович, Н. П. Ярош, Ю. В. Перуанский, Г. А. Луковников, М. И. Иконникова / под ред. А. И. Ермакова. – Л. : Агропромиздат, 1987. – 430 с.

ПОЛИМЕР-СТАБИЛИЗИРОВАННЫЕ НАНОЧАСТИЦЫ РУТЕНИЯ КАК КАТАЛИЗАТОРЫ СЕЛЕКТИВНОГО ОКИСЛЕНИЯ D-ГЛЮКОЗЫ

Л.Ж. Никошвили, инженер, В.Ю. Долуда, старший преподаватель,

Э.М. Сульман, профессор

кафедра Биотехнологии и химии

ГОУ ВПО Тверской государственной технической университет, Тверь

e-mail: alexsim@ineos.ac.ru

Исследованы физико-химические и каталитические свойства Ru – содержащих наночастиц диаметром 1.2 нм, стабилизированных в матрице сверхсшитого полистирола. Полученные наноконкомпозиты проявляют высокую стабильность, активность и селективность (до 99.8% при 99.5%-ной конверсии) в реакции окисления D-глюкозы.

Ключевые слова: сверхсшитый полистирол, рутений, жидкофазное каталитическое окисление, D-глюкоза, D-глюконовая кислота.

ВВЕДЕНИЕ

Наночастицы металлов и их соединений обладают свойствами, отличными от свойств объемных материалов [1]. Отклонение поверхностных и межфазных свойств от свойств в объеме может приводить к неожиданным поверхностным эффектам, включающим каталитическую активность [2, 3]. Однако наноразмерные частицы нестабильны и стремятся к агрегации.

Предотвратить подобное явление можно посредством электростатической и/или стерической стабилизации. В настоящее время широкое применение в качестве стабилизаторов наночастиц благородных металлов находят сверхсшитые полимерные матрицы, обладающие большой внутренней поверхностью (обычно около 1000 м²/г) и способные контролировать процессы нуклеации и роста частиц за счет наличия наноразмерных пустот высокой степени монодисперсности [4–6].

В настоящей работе показана возможность использования сверхсшитого полистирола (СПС) для получения активных, селективных и стабильных рутениевых катализаторов процесса окисления D-глюкозы до D-глюконовой кислоты. Эта реакция имеет не только важное научное, но и прикладное значение, поскольку объем производства лекарственного препарата D-глюконата кальция составляет 60 тыс. тонн/год [7].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Рутенийсодержащие наноконкомпозиты на основе СПС (MN-270-3861, Purolite Ltd) синтезировали путем импрегнации СПС гидротрихлоридом рутения Ru(OH)Cl₃, TU-6-09-1599-72, квалификации «ч», с последующим кипячением в растворе NaOH и обработкой

пероксидом водорода. Полученные образцы содержали 0.05, 0.74 и 2.71 масс.% Ru.

Исследования синтезированных образцов проводили методами: рентгенофлуоресцентного анализа – РФА (СПЕКТРОСКАН МАКС); рентгенофотоэлектронной спектроскопии – РФЭС (ЭС 2403 М-Т СКБ АП РАН с анализатором энергий RHOIBOS 100, SPECS); низкотемпературной сорбции азота (BECKMAN COULTER™ SA 3100™); просвечивающей электронной микроскопии – ПЭМ (JEOL 100 CXII UHR, предоставленный Laboratoire de Réactivité de Surface, Université Pierre et Marie Curie, Париж, Франция); инфракрасной спектроскопии диффузного отражения адсорбции CO – DRIFT (NICOLET «Protégé» 460, предоставленный Институтом органической химии им. Н.Д. Зелинского); EXAFS и XANES (EXAFS станция X1 лаборатории HASYLAB в центре синхротронного излучения DESY, Гамбург, Германия).

Каталитическую активность изучали в термостатируемом стеклянном реакторе, оснащенном обратным холодильником, штуцером для подвода кислорода из баллона, ротаметром, магнитной мешалкой и автоматическим дозатором для поддержания постоянной pH добавлением NaHCO₃. В ходе реакции отбирали 5 – 6 проб катализата для анализа методом ВЭЖХ (Waters 410).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование катализаторов методом низкотемпературной сорбции азота показало, что нами получены микро-мезопористые рутенийсодержащие материалы на основе СПС с максимумом распределения пор по размерам около 3–5 нм, причем все они обладают сходными характеристиками. Необхо-

димо отметить, что увеличение содержания рутения в композите от 0.05 до 2.71% сопровождается некоторым снижением объема мезопор диаметром 3–5 нм.

Обнаружено, что увеличение содержания рутения приводит к усилению искажения петли гистерезиса (рис. 1). Это обычно характерно для взаимосвязанных пор в случае, когда имеет место блокирование части

каналов, связывающих внутренние поры с внешней поверхностью гранулы образца, приводящее к затруднению испарения капиллярного конденсата [8].

Таким образом, увеличение количества вносимого прекурсора приводит к блокированию части пор, расположенных на внешней поверхности твердой полимерной матрицы СПС.

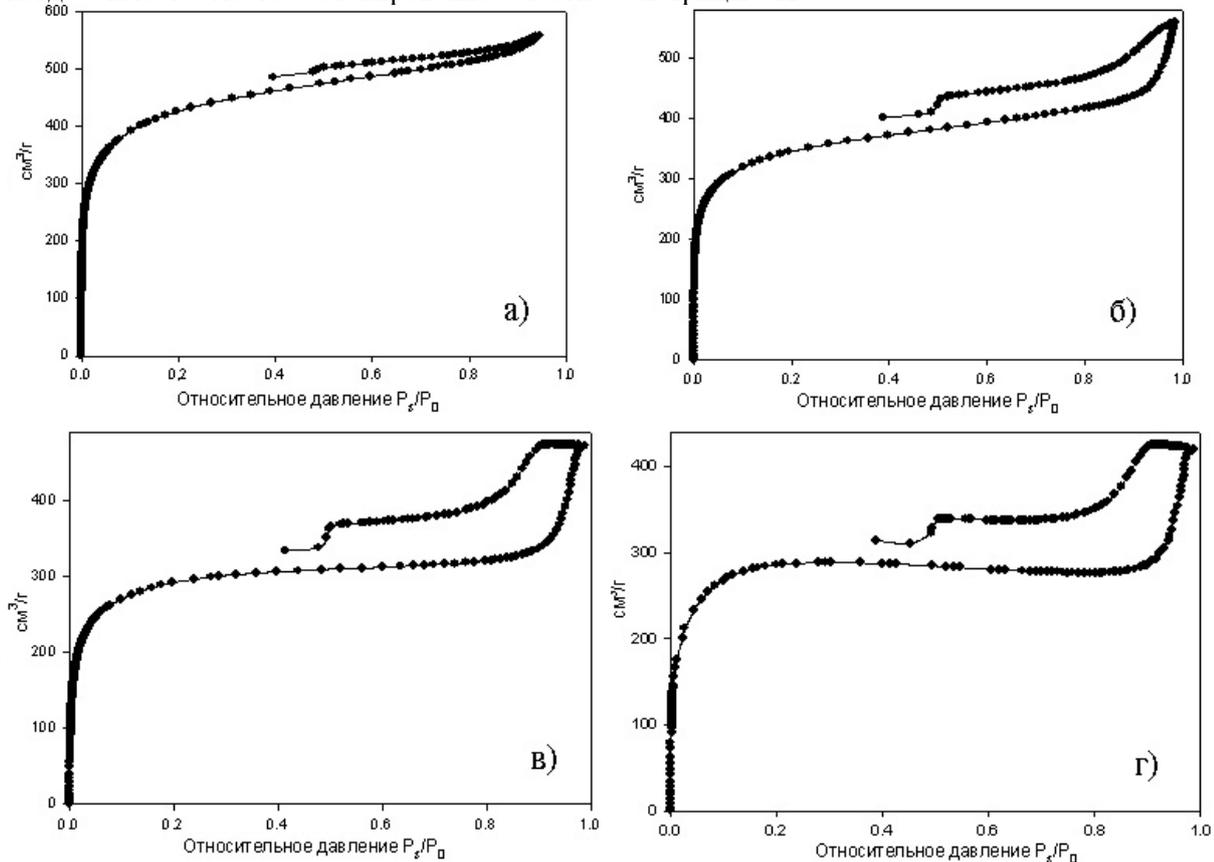


Рис. 1. Изотермы адсорбции–десорбции: СПС (а); СПС-Ru-0.05% (б); СПС-Ru-0.74% (в); СПС-Ru-2.71% (г).

ПЭМ показала, что средний размер кластеров диоксида рутения для всех образцов составляет 1.1–1.3 нм. Однако указанные частицы распределены в матрице СПС неравномерно: наблюдается формирование большего числа наночастиц ближе к поверхности гранул полимера, что, вероятно, связано с некоторым затруднением диффузии относительно гидрофильного прекурсора внутрь СПС (рис. 2). Полученные результаты согласуются с данными по определению удельной поверхности и пористости методом низкотемпературной сорбции азота.

По данным РФЭС проведено моделирование Зр-подуровня Ru и установлено, что рутений на поверхности всех образцов находится в основном в форме каталитически активного оксида Ru(II) с разной степенью гидратации.

Исследование методом DRIFT CO пока-

зало наличие смешанной валентной структуры Ru-содержащих наночастиц. На рис. 3 представлены ИК-спектры диффузного отражения, зарегистрированные в процессе адсорбции–десорбции CO при комнатной температуре. В приведенном спектре образца СПС-Ru-0.74% наблюдается наиболее интенсивная полоса CO при 2062 см^{-1} и две менее интенсивные при 2002 и 2147 см^{-1} . Первые две полосы принадлежат валентным колебаниям молекул CO, адсорбированным в линейной форме на катионах Ru^{2+} , а последняя – ионам Ru в более высокой степени окисления. При десорбции CO в вакууме при комнатной температуре в спектре сохраняется лишь одна полоса, соответствующая CO, адсорбированному в линейной форме на Ru^0 . В спектре образца СПС-Ru-2.71% наблюдаются две интенсивные полосы CO при 2002 и 2053 см^{-1} , соответствующие Ru^{2+} .

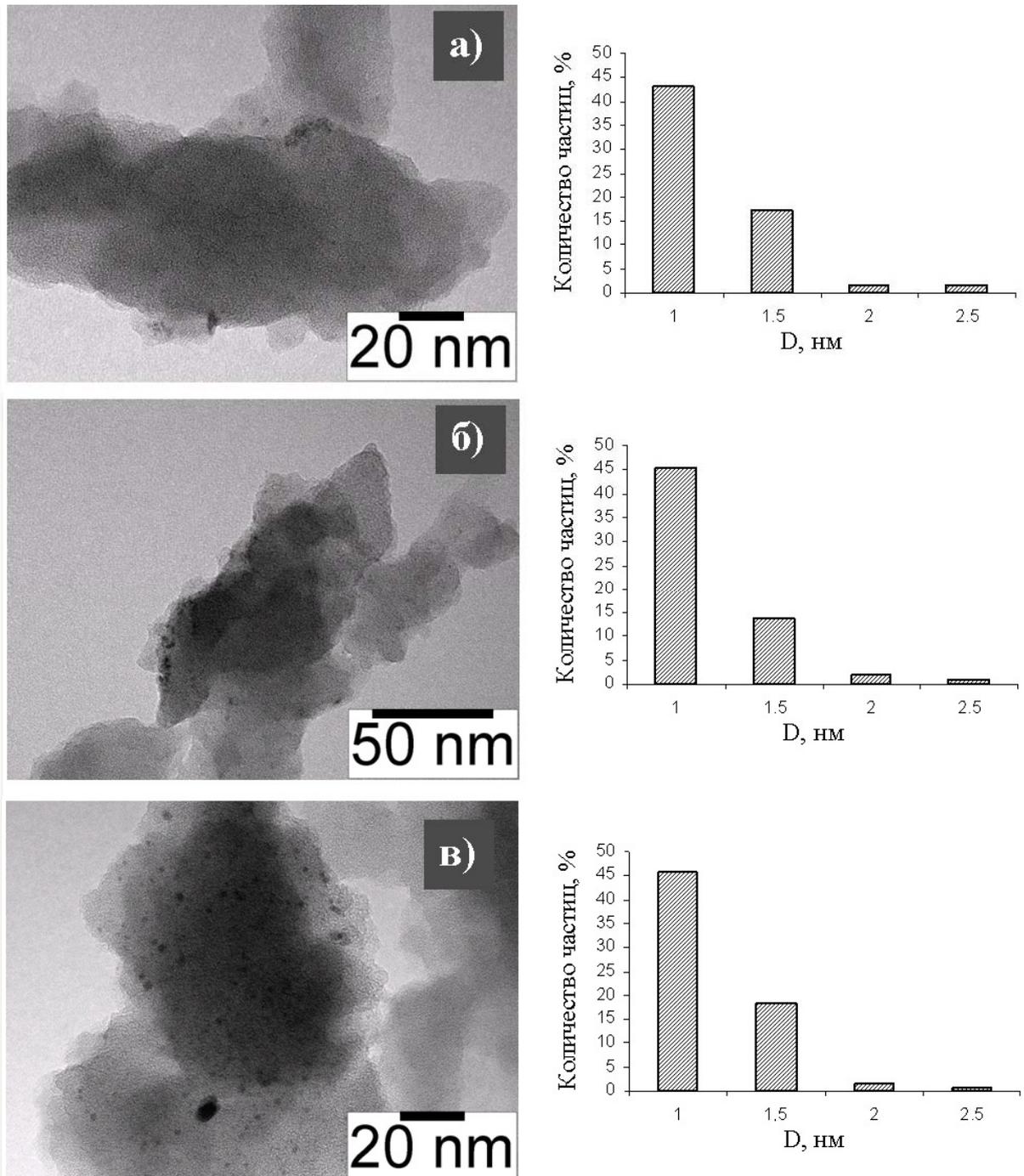


Рис. 2. Микрофотографии образцов и гистограммы распределения наночастиц композита по размерам: а) СПС-Ru-2.71%; б) СПС-Ru-0.74%; в) СПС-Ru-0.05%.

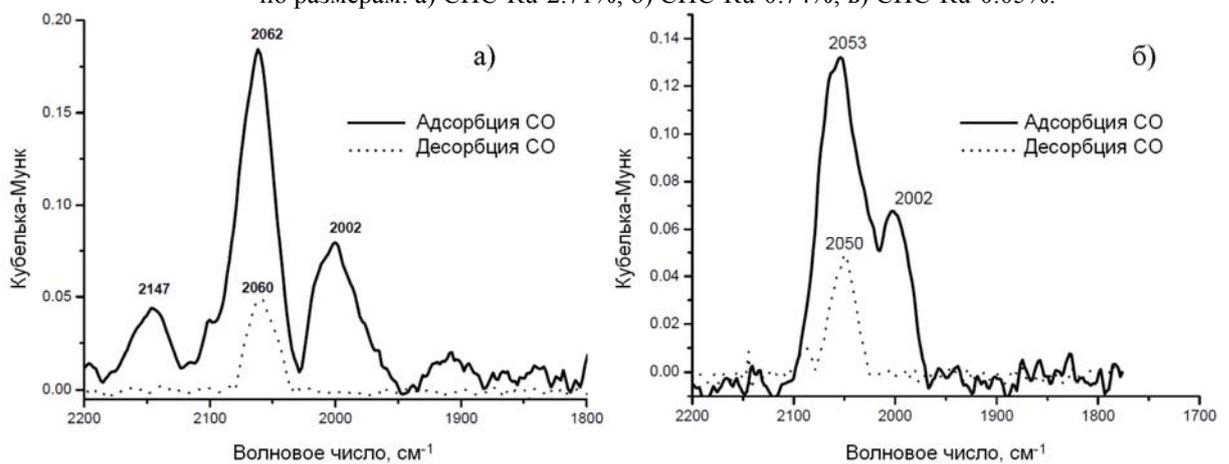


Рис. 3. ИК-спектры диффузного отражения СО: а) СПС-Ru-0.74%; б) СПС-Ru-2.71%.

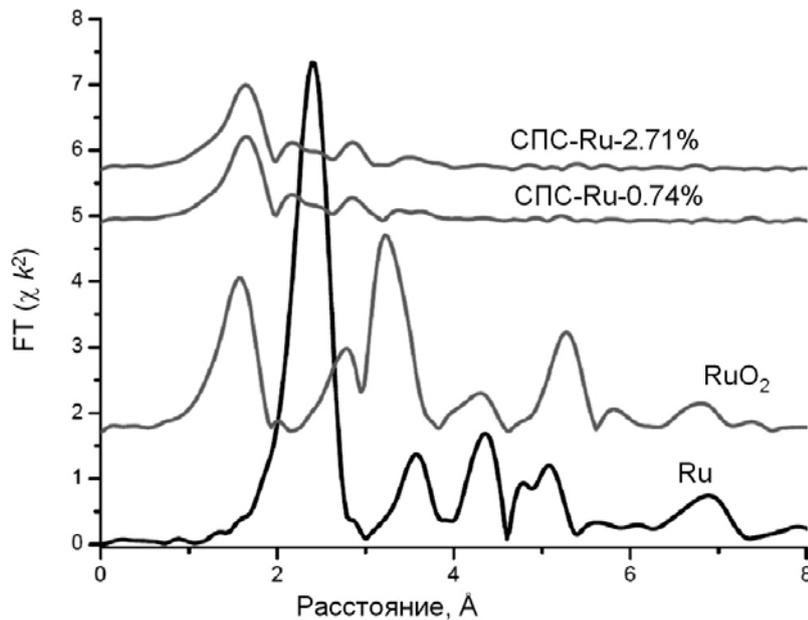


Рис. 4. Фурье-преобразование Ru К EXAFS спектров нанокмпозитов СПС-Ru и стандартных соединений рутения.

Изучение протяженной тонкой структуры (EXAFS) и ближней тонкой структуры (XANES) рентгеновского поглощения свидетельствует о том, что центры наночастиц в системах СПС-Ru-2.71% и СПС-Ru-0.74% в основном являются ионами Ru(IV).

На рис. 4 представлены Фурье-преобразования осциллирующей части Ru К EXAFS спектров образцов СПС-Ru-2.71% и СПС-Ru-0.74%, полученных после однократного использования в модельной реакции окисления, и эталонов рутения.

В спектре металлического рутения первый пик соответствуют первой и второй координационным сферам, содержащим по 6 атомов Ru на реальном расстоянии 2.649 и 2.704 Å от центрального атома Ru. В спектре RuO₂ первый пик соответствует первой и второй координационным сферам, содержащим 2 и 4 атома O на реальном расстоянии 1.913 и 2.011 Å от центрального атома Ru. Второй пик в спектре оксида рутения(II) соответствует третьей и четвертой координационным сферам, содержащим 2 и 4 атомов рутения на расстоянии 3.110 и 3.287 Å.

В спектрах нанокмпозитов преобладает

первый пик на нескорректированном по фазе и амплитуде расстоянии около 1.5 Å. Кроме того, в спектрах обоих образцов на нескорректированном расстоянии около 2.0 Å наблюдается пик, имеющий плечо на расстоянии около 2.5 Å, что может свидетельствовать о присутствии других атомов рутения вблизи центрального атома рутения, т.е., вероятно, можно говорить о вкладе в спектр сигнала от небольшой доли металлических частиц. Поскольку интенсивность этих пиков незначительна, металлические кластеры, по всей видимости, имеют очень маленький размер.

Таким образом, на основании спектров образцов СПС-Ru-0.74% и СПС-Ru-2.71% была предложена модель нанокластеров ядро-раковина: оболочка – оксид рутения(II); центр – в основном Ru(IV) и небольшие вкрапления Ru⁰.

В ходе каталитического тестирования синтезированных нанокмпозитов в реакции окисления D-глюкозы (ГЛ) установлено, что наибольшей селективности при достаточно высокой активности позволяет достичь система СПС-Ru-0.74% (табл. 1).

Таблица 1. Результаты тестирования каталитической активности систем СПС-Ru.

Образец	TOF* · 10 ³ , моль ГЛ/(моль Ru·с)	Селективность (конверсия), %
СПС-Ru-2.71%	4.0	99.0 (97.4)
СПС-Ru-0.74%	4.1	99.8 (99.5)
СПС-Ru-0.05%	3.3	98.3 (79.5)

*TOF (turnover frequency) = $\frac{C_{ГЛ} \cdot \alpha}{C_{Ru} \cdot \tau \cdot 100}$, где α – конверсия, %; τ – время опыта, с.

В результате кинетических исследований, проведенных для образца СПС-Ru-0.74%, определены оптимальные условия протекания реакции: $t = 60^\circ\text{C}$, pH 6.5, отношение концентрации глюкозы к концентрации рутения 37.4 моль/моль. Рассчитана кажущаяся энергия активации, которая составила 40 кДж/моль.

Важно подчеркнуть, что для данной реакции наиболее часто используется катализатор Bi-Pd/C (5% Pd, Bi/Pd = 0.1), который, хотя и обладает высокой (99.3%) селективностью [9], однако, содержание благородного металла в нем достаточно высоко. Кроме того, металл-модификатор (Bi) более чувствителен к выщелачиванию в ходе реакции, чем Pd, поэтому увеличение содержания Bi ухудшает качество целевого продукта, хотя и способствует повышению селективности до 100%. В свою очередь, использование угля в качестве носителя

ухудшает механические свойства каталитической системы.

ВЫВОДЫ

В результате проведенных исследований показано, что полимерная матрица СПС может служить реактором для формирования рутенийсодержащих наночастиц высокой степени монодисперсности. Физико-химические исследования полученных нанокомпозитов позволили выявить значительное влияние химической природы прекурсора активного металла на морфологию синтезируемой каталитической системы. Обнаружено, что нанокатализаторы на основе СПС обладают высокой стабильностью, активностью, селективностью в реакции жидкофазного окисления *D*-глюкозы до *D*-глюконовой кислоты, получаемой в виде натриевой соли. Синтезированные каталитические системы не нуждаются в использовании дополнительных модификаторов.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Minelli, C. Bottom-up approaches for organizing nanoparticles with polymers : Diss. Doctor of Chem. Sciences: ETH № 3092 / Caterina Minelli. Lausanne, EPFL, 2004. –159 p.
2. The appropriateness of existing methodologies to assess the potential risks associated with engineered and adventitious products of nanotechnologies: Report of Scientific Committee on Emerging and Newly Identified Health Risks / D. Williams, J. Bridges, W. De Jong, T. Jung, K. Ryzdzynski, M. Amman, H. Autrup, F. Cassee, K. Donaldson, E. Fattal, C. Janssen, J.-P. Marty, 2006. – 79 p.
3. Schwerdtfeger, P. Gold goes nano - From small clusters to low-dimensional assemblies / P. Schwerdtfeger // *Angew. Chem., Int. Ed.* – 2003. – Vol. 42. – P. 1892–1895.
4. Sulman, E. Polymer stabilized Pd and Pt nanoparticles: Structure and catalytic properties / E. Sulman [et al.] // *Nanocatalysis* (Ed: D.Yu. Murzin). – Research signpost, Kerala, India, 2006. – P. 51–98.
5. Bronstein, L. M. Nanoparticulate catalysts based on nanostructured polymers / L. M. Bronstein, V. G. Matveeva, E. M. Sulman // *Nanoparticles and Catalysis* (Ed.: D. Astruc). – Wiley-VCH GmbH & Co. KgaA, Weinheim, 2007. – P. 93–127.
6. Structure and catalytic properties of Pt-modified hyper-cross-linked polystyrene exhibiting hierarchical porosity / L. Bronstein [et al.] // *J. Phys. Chem. B.* – 2004. – Vol. 108. – P. 18234–18242.
7. Is the biochemical route always advantageous? The case of glucose oxidation / M. Comotti, C. Della Pina, E. Falletta, M. Rossi // *J. Catal.* – 2006. – Vol. 244, № 1. – P. 122–125.
8. Grosman, A. Capillary condensation in porous materials. Hysteresis and interaction mechanism without pore blocking/percolation process / A. Grosman, C. Ortega // *Langmuir.* – 2008. – Vol. 24, № 8. – P. 3977–3986.
9. Catalytic oxidation of glucose on bismuth-promoted palladium catalysts / M. Besson [et al.] // *J. Catal.* – 1995. – Vol. 152. – P. 116–121.

ПОЛУЧЕНИЕ 1-(β -НАФТИЛ)-3-ФЕРРОЦЕНИЛПИРАЗОЛ-4-КАРБАЛЬДЕГИДА И СИНТЕЗЫ НА ЕГО ОСНОВЕ

*Е.Ю. Осипова, студент, **А.А. Сименел, научный сотрудник,

А.Н. Родионов, аспирант, *В.В. Качала, научный сотрудник,

*К.Я. Жеребкер, старший лаборант

*кафедра Химии и технологии биологически активных соединений

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

**Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН

***Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН

e-mail: alexsim@ineos.ac.ru

Синтезирован 1- β -нафтил-3-ферроценил-4-формилпиразол из гидразона ацетилферроцена и β -нафтилгидразина, взаимодействием с комплексом Вильсмейера. Изучена реакция прямого восстановительного аминирования альдегида с первичными и вторичными алифатическими аминами и метиловыми эфирами аминокислот.

Ключевые слова: ацетилферроцен, реагент Вильсмейера, пиразолы, восстановительное аминирование, триацетоксиборгидрид.

ВВЕДЕНИЕ

Производные пиразола проявляют широкий спектр фармакологической активности [1]. Замещение ароматического заместителя на ферроценовый фрагмент часто приводит к появлению или изменению биологической активности по сравнению с исходной молекулой. Так, ферроценосодержащие пиразолы проявляют антибактериальную [2], противоопухолевую активность [3] в сочетании с низкой токсичностью, являются регуляторами роста растений. Кроме того, оптически активные производные ферроценпиразолов интересны как лиганды в асимметрическом

катализе. Они эффективно катализируют реакции гидрирования, силилирования и цианирования карбонильных соединений [4].

1-(β -Нафтил)-3-ферроценил-4-формилпиразол

Метиларилкетоны – одни из наиболее доступных реагентов для получения пиразолаальдегидов. Метод синтеза последних основан на конденсации кетонов с арилгидразинами и последующей внутримолекулярной циклизации полученных гидразинов в условиях реакции формилирования Вильсмейера-Хаака (Схема 1).

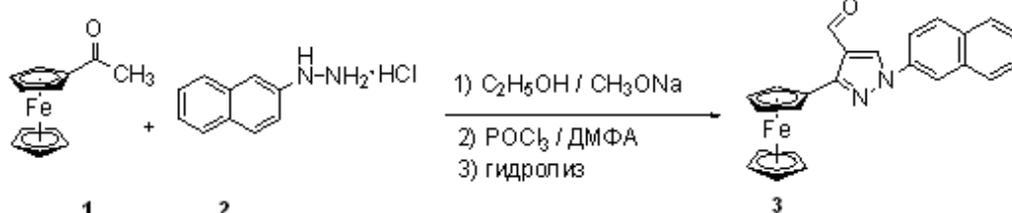


Схема 1. Схема синтеза 1-(β -нафтил)-3-ферроценил-4-формилпиразола.

При реакции ацетилферроцена (1) с β -нафтилгидразином (2) был получен соответствующий гидразон, который был введен в реакцию с тремя эквивалентами комплекса Вильсмейера-Хаака (ДМФА/ POCl_3) в диметилформамиде при комнатной температуре. Гидролизом водным раствором Na_2CO_3 был получен 1-(β -нафтил)-3-ферроценил-4-формилпиразол (3) с выходом 65%.

Синтез производных 1-(β -нафтил)-3-ферроценил-4-формилпиразола

1-(β -Нафтил)-3-ферроценил-4-гидроксиметилпиразол (4) был получен восстановлением альдегида 3 алюмогидридом лития в

диэтиловом эфире по стандартной методике с выходом 92%. Оксим 1-(β -нафтил)-3-ферроценилпиразол-4-карбальдегида (5) получали взаимодействием альдегида 3 с гидрохлоридом гидроксилamina в смеси этанола и хлороформа (Схема 2).

Восстановительное аминирование 1-(β -нафтил)-3-ферроценилпиразол-4-карбальдегида

Реакция альдегидов и кетонов с аммиаком, первичными и вторичными аминами в присутствии восстановителей, приводящая к образованию, соответственно, первичных, вторичных и третичных аминов, известна как

реакция восстановительного аминирования карбонильных соединений или восстановительного алкилирования аминов. Она может осуществляться в двух вариантах – прямом и поэтапном. В первом случае карбонильное соединение и амин смешивают с подходящим восстановителем без выделения промежуточного имина или иминиевой соли; во втором –

реакция включает стадию образования промежуточного имина и его последующее восстановление. Причём вторичные амины из пиразолальдегидов получали по второму варианту с использованием борогидрида натрия в качестве восстановителя [5], тогда как реакция прямого восстановительного аминирования диарилформилпиразолов ранее не проводилась.

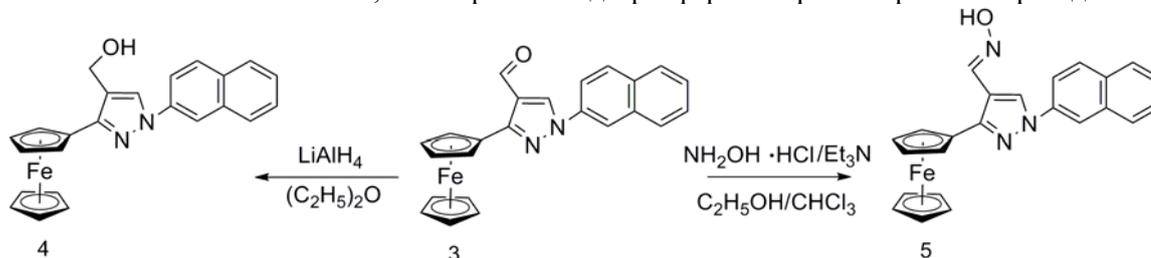


Схема 2. Получение производных 1-(β-нафтил)-3-ферроценалпиразол-4-карбальдегида.

При использовании борогидрида натрия в качестве восстановителя в реакции прямого восстановительного аминирования 1-β-нафтил-3-ферроценил-4-формилпиразола, проведенной при разных температурах и в различных растворителях, нами был выделен только соответствующий спирт. Введение в структуру борогидрида электроноакцепторных циано- или ацетоксигрупп позволяют увеличить селективность восстанавливающего реагента. Так, из литературы известно, что триацетоксиборогидрид натрия эффективно используется при восстановлении карбонильных соединений в присутствии С-С кратных связей, циано- и нитрогрупп, ацеталей и кеталей. Более того, этот реагент селективно восстанавливает альдегиды в присутствии кетонов. Селективность реакции обусловлена стерическими и электроноакцепторными свойствами трех ацетоксигрупп, которые стабилизируют борогидридную связь [6]. Поэтому в реакции восстановительного

аминирования 1-арил-3-ферроценил-4-формилпиразолов в качестве восстановителя мы использовали триацетоксиборогидрид натрия.

Таблица 1. Синтез аминотетильных производных 1-β-нафтил-3-ферроценилпиразола

Амин	№	Продукты	
		Выход, %	Т.пл., °С
<i>n</i> -Бутиламин	6a	60	55-57
<i>tert</i> -Бутиламин	6b	55	171-173
Бензиламин	6c	58 ^a	131-133 ^b
Дипропиламин	6d	65	масло
Морфолин	6e	67	144-146
Пиперидин	6f	33 ^a	120 ^b
4-Метилпиперидин	6g	73	182-184 ^b
4-Вос-аминопиперидин	6h	30 ^a	104-105 ^b
1-Метилпиперазин	6i	50	146-148 ^b
Пирролидин	6j	64	91-92
Метилловый эфир глицина	6k	36 ^a	133-134 ^b
Метилловый эфир пролина	6l	38	122-123

^a гидроклорид; ^b плавится с разложением

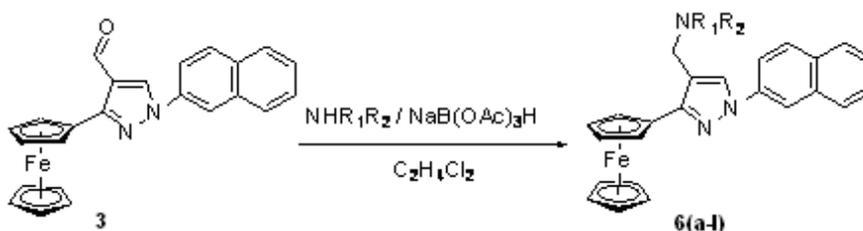


Схема 3. Восстановительное аминирование 1-(β-нафтил)-3-ферроценил-4-формилпиразола.

Полученные результаты, представленные в табл. 1, показывают, что реакция с различными первичными и вторичными (циклическими и ациклическими) пространственно незатрудненными аминами приводит к образованию целевых продуктов с выходами 30-73% (Схема 3).

Иногда в качестве побочного продукта

образовывался спирт, который отделяли с помощью колоночной хроматографии. При использовании стерически затруднённого диизопропиламина основным продуктом являлся соответствующий спирт.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР регистрировали на спектрометре «Bruker DRX-500» с рабочими

частотами 500.13 и 125.76 МГц для протонов и ядер ^{13}C соответственно для растворов веществ в CDCl_3 при 30 °С. Для калибровки были взяты сигналы ^{13}C и остаточных протонов хлороформа. Масс-спектры электронного удара получены на спектрометре «FINNIGAN POLARIS Q» при 70 эВ. Ацетилферроцен, $\text{NaBH}(\text{OAc})_3$ и амины (Acros Organics) использовались без дополнительной очистки. Гидрохлориды метиловых эфиров аминокислот были получены взаимодействием аминокислот и SOCl_2 в метаноле [7]. Гидрохлорид β -нафтилгидразина синтезирован диазотированием β -нафтиламина NaNO_2 в HCl с последующим восстановлением $\text{SnCl}_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$ в HCl [8].

Синтез исходных соединений

1-(β -Нафтил)-3-ферроценилпиразол-4-карбальдегид (3)

К раствору ацетилферроцена (1) (2.28 г, 10.00 ммоль) и гидрохлорида β -нафтилгидразина (2) (1.95 г, 10.65 ммоль) в этаноле (10 мл) добавляли метилат натрия (0.57 г, 10.6 ммоль). Смесь кипятили с обратным холодильником в течение 1.5 ч, после чего охлаждали до комнатной температуры. Осадок отфильтровывали, промывали холодным этанолом (5 мл), сушили в течение часа в вакуумном эксикаторе над CaCl_2 . Получившийся осадок растворяли в ДМФА (15 мл), через раствор барботировали аргон в течение 20 мин и охлаждали на ледяной бане. К смеси добавляли POCl_3 (2.25 мл, 27.22 ммоль). Реакционную массу нагревали до комнатной температуры и перемешивали в течение 18 ч. Смесь выливали в стакан со льдом (30 г) и H_2O (30 мл), полученный раствор медленно гидролизывали раствором Na_2CO_3 (40 г в 100 мл воды). Осадок отфильтровывали, промывали водой. Продукт очищали с помощью колоночной хроматографии (SiO_2 , элюент бензол). Выход: 2.63 г (65% в расчете на исходный ацетилферроцен), темно-оранжевые кристаллы. R_f 0.28 (бензол). Т.пл. 190–192 °С. Найдено, %: С 70.69, Н 4.44, Fe 13.50. $\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{FeN}_2\text{O}$. Вычислено, %: С 70.90, Н 4.43, Fe 13.79. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн.}}$, %): 406 (100%) $[\text{M}]^+$, 341.2 (75) $[\text{M} - \text{Cp}]^+$, 285.1 (5) $[\text{M} - \text{CpFc}]^+$, 127.1 (5) $[\text{Nf}]^+$, 121 (15) $[\text{CpFe}]^+$, 55.9 (2) $[\text{Fe}]^+$. ^1H -ЯМР-спектр (δ , м.д.): 4.23 (с, 5H, Fc), 4.50 (с, 2H, Fc), 5.04 (с, 2H, Fc), 7.62 (м, 2H, Nf), 7.95 (м, 4H, Nf), 8.28 (с, 1H, Nf), 8.65 (с, 1H,

Pz), 10.41 (с, 1H, CHO). ^{13}C -ЯМР-спектр (δ , м.д.): 69.14, 69.41, 69.99, 76.17, 117.69, 118.56, 123.23, 126.95, 127.74, 128.31, 130.23, 132.06, 132.80, 133.84, 136.80, 142.42, 185.00.

1-(β -Нафтил)-3-ферроценил-4-гидроксиметилпиразол (4)

К раствору 1-(β -нафтил)-3-ферроценилпиразол-4-карбальдегида (3) (0.1 г, 0.25 ммоль) в абс. диэтиловом эфире добавляли 0.01 г (0.25 ммоль) литийалюмогидрида, нагревали до температуры кипения растворителя при перемешивании. После охлаждения в реакционную массу добавляли 5 мл этилацетата, промывали водой, насыщенным раствором NaCl , органический слой сушили безводным MgSO_4 . Растворители удаляли в вакууме водоструйного насоса. Получили кристаллы желтого цвета. Выход: 0.09 г (92%). R_f 0.77 (бензол). Т.пл. 135–137 °С. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн.}}$, %): 408 (100) $[\text{M}]^+$, 341.1(35) $[\text{M} - \text{Cp}]^+$, 225 (12) $[\text{M} - \text{Fc}]^+$, 127.3 (8) $[\text{Nf}]^+$, 121 (15) $[\text{CpFe}]^+$, 56 (16) $[\text{Fe}]^+$, $\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{FeN}_2\text{O}$. ^1H -ЯМР-спектр (δ , м.д.): 2.33 (с, 1H, OH), 4.18 (с, 5H, Cp), 4.38 (с, 2H, Fc), 4.89 (с, 2H, CH_2), 4.93 (с, 2H, Fc), 7.50 (т, 1H, Nf), 7.55 (т, 1H, Nf), 7.87–7.97 (м, 4H, Nf), 8.05 (с, 1H, Nf), 8.12 (с, 1H, Pz). ^{13}C -ЯМР-спектр (δ , м.д.): 56.20, 67.39, 68.88, 69.38, 77.65, 115.61, 118.21, 121.20, 125.66, 126.92, 127.27, 129.79, 127.88, 129.43, 131.67, 133.67, 137.39, 150.56.

Оксим 1-(β -нафтил)-3-ферроценилпиразол-4-карбальдегида (5)

К раствору 0.017 г (0.025 ммоль) гидроксиламина гидрохлорида в минимальном количестве этанола добавили 0.035 мл (0.25 ммоль) триэтиламина и 0.1 г (0.25 ммоль) 1-(β -нафтил)-3-ферроценилпиразол-4-карбальдегида (3), растворенного в минимальном количестве этанола и хлороформа, перемешивали при кипячении с обратным холодильником. После охлаждения растворитель удаляли в вакууме водоструйного насоса. Образовавшееся масло суспендировали в диэтиловом эфире. Получили кристаллы желтого цвета. Выход 0.073 г (73%). R_f 0.43 (CHCl_3 -MeOH, 50 : 1). Т.пл. 151–153 °С. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн.}}$, %): 421 (32) $[\text{M}]^+$, 403.2 (100) $[\text{M} - \text{H}_2\text{O}]^+$, 340.2 (17) $[\text{M} - \text{Cp}]^+$, 121 (15) $[\text{CpFe}]^+$, 127.7 (5) $[\text{Nf}]^+$, 121 (15) $[\text{CpFe}]^+$, 56 (15) $[\text{Fe}]^+$, $\text{C}_{24}\text{H}_{19}\text{FeN}_3\text{O}$. ИК-спектр (табл. KBr) ν , cm^{-1} : 3250–3450 (O-H), 1631 (C=N). ^1H -ЯМР-спектр (δ , м.д.): 2.24 (с, 1H, OH) 4.21(с, 5H, Cp), 4.44 (с, 2H, 2CH), 4.98 (с, 2H, 2CH), 6.80 (с, 1H, CH), 7.59 (м, 2H, 2CH), 7.98 (м, 4H, 4CH), 8.19 (с, 1H, CH (Nf)); 8.40 (с, 1H, CH (Pz)).

* Здесь и далее использованы сокращения: Cp – цикlopentadiенид анион (C_5H_5^-); Fc – ферроценил; Nf – нафтил; Pz – пиразолил.

Общая методика восстановительного аминирования ферроценилпиразол-карбальдегидов

Раствор альдегида **3** (0.5 ммоль, 0.203 г) и соответствующего амина (0.75 ммоль) перемешивали в 1,2-дихлорэтано (35 мл) в течение 1 ч при комнатной температуре, затем добавляли триацетоксиборгидрид натрия (0.16 г, 0.75 ммоль). Реакционную массу кипятили с обратным холодильником в течение 30 мин. Смесь нейтрализовали добавлением насыщенного водного раствора NaHCO_3 , продукт экстрагировали 2x30 мл дихлорэтано. Органические слои объединяли и промывали небольшим количеством рассола. После высушивания Na_2SO_4 растворитель удаляли. Осадок очищали с помощью колоночной хроматографии (силикагель, элюент $\text{CHCl}_3\text{--MeOH}$, 9 : 1).

1-(Нафтилин-2-ил)-3-ферроценил-4-(н-бутиламинометил)пиразол (6a). Жёлтый порошок. Выход: 0.12 г (60%). R_f 0.14 ($\text{CHCl}_3\text{--MeOH}$, 50 : 1). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 463 (100) $[M]^+$, 406.2 (50) $[M - n\text{Bu}]^+$, 396 (35) $[M - \text{NH}n\text{Bu}]^+$, 377 (25) $[M - \text{CH}_2\text{NH}n\text{Bu}]^+$, 208 (50) $[M - \text{Nf-NH}n\text{Bu}]^+$, 127.1 (15) $[\text{Nf}]^+$, 121 (15) $[\text{CpFe}]^+$, 127 (15) $[\text{Nf}]^+$, 56 (15) $[\text{Fe}]^+$, $\text{C}_{28}\text{H}_{29}\text{FeN}_3$. ^1H -ЯМР-спектр (δ , м.д.): 0.86 (м, 3H, CH_3), 1.32 (м, 2H, CH_2), 1.63 (м, 2H, CH_2), 2.89 (м, 2H, CH_2), 3.48 (с, 2H, CH_2), 4.24 (с, 5H, Cp), 4.42 (с, 2H, Fc), 4.83 (с, 2H, Fc), 7.50-7.59 (м, 2H, Nf), 7.87-7.99 (м, 5H, Nf), 8.15 (с, 1H, Pz). ^{13}C -ЯМР-спектр (δ , м.д.): 13.89, 20.61, 32.12, 44.12, 49.53, 67.34, 68.52, 69.25, 78.31, 96.40, 117.92, 118.35, 120.02, 125.73, 126.57, 127.21, 127.60, 128.11, 131.43, 133.78, 139.29, 149.20.

1-(Нафтилин-2-ил)-3-ферроценил-4-(трет-бутиламинометил)пиразол (6b). Жёлтый порошок. Выход: 0.11 г (55%). R_f 0.22 ($\text{CHCl}_3\text{--MeOH}$, 50 : 1). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 463 (100) $[M]^+$, 406.2 (48) $[M - t\text{Bu}]^+$, 396.2 (30) $[M - \text{NH}t\text{Bu}]^+$, 378.3 (25) $[M - \text{CH}_2\text{NH}t\text{Bu}]^+$, 208.4 (48) $[M - \text{Nf-NH}t\text{Bu}]^+$, 121 (15) $[\text{CpFe}]^+$, 127 (15) $[\text{Nf}]^+$, 56 (15) $[\text{Fe}]^+$, $\text{C}_{28}\text{H}_{29}\text{FeN}_3$. ^1H -ЯМР-спектр (δ , м.д.): 1.36 (с, 9H, CH_3), 4.09 (с, 2H, CH_2), 4.22 (с, 5H, Cp), 4.39 (с, 2H, Fc), 4.87 (с, 2H, Fc), 7.49-7.60 (м, 2H, Nf), 7.89-7.97 (м, 4H, Nf), 8.17 (с, 1H, Nf), 8.39 (с, 1H, Pz). ^{13}C -ЯМР-спектр (δ , м.д.): 26.58, 35.86, 39.54, 67.30, 68.11, 68.60, 77.52, 95.50, 117.62, 118.23, 120.65, 125.53, 126.52, 127.31, 127.80, 128.06, 131.38, 133.74, 139.34, 149.16.

1-(Нафтилин-2-ил)-3-ферроценил-4-(бензиламинометил)пиразол (HCl) (6c). Тёмно-жёлтый порошок. Выход: 0.12 г (58%).

R_f 0.10 ($\text{CHCl}_3\text{--MeOH}$, 100 : 1). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 497 (100) $[M]^+$, 432 (80) $[M - \text{Cp}]^+$, 391 (40) $[M - \text{NHC}_6\text{H}_5]^+$, 326 (45) $[M - \text{NHC}_6\text{H}_5\text{Cp}]^+$, 143 (20) $[\text{CpPzCH}_2]^+$, 127 (8) $[\text{Nf}]^+$, 121 (15) $[\text{CpFe}]^+$, 127 (28) $[\text{Nf}]^+$, 57.1 (52) $[\text{Fe}]^+$, $\text{C}_{31}\text{H}_{27}\text{FeN}_3$. ^1H -ЯМР-спектр (δ , м.д.): 4.01 (с, 2H, CH_2), 4.03 (с, 2H, CH_2), 4.10 (с, 5H, Cp), 4.35 (с, 2H, Fc), 4.86 (с, 2H, Fc), 7.27-7.56 (м, 7H), 7.87-7.95 (м, 4H), 8.05 (с, 1H, CH, Nf), 8.15 (с, 1H, Pz). ^{13}C -ЯМР-спектр (δ , м.д.): 43.62, 53.90, 67.34, 68.73, 69.36, 78.13, 115.31, 118.21, 119.89, 125.54, 126.89, 126.98, 127.22, 127.81, 128.19, 128.42, 128.59, 129.41, 131.53, 133.72, 137.54, 140.21, 150.09.

1-(Нафтилин-2-ил)-3-ферроценил-4-(дипропиламинометил)пиразол (6d). Тёмное масло. Выход: 0.13 г (65%). R_f 0.49 (CH_2Cl_2). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 491 (84) $[M]^+$, 391.1 (100) $[M - \text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)]^+$, 313.1 (15) $[M - \text{CpN}(\text{C}_3\text{H}_7)\text{CH}_2]^+$, 243.1 (40) $[M - \text{FeCpNf}]^+$, 129.1 (35) $[\text{CpPz}]^+$, 127.1 (5) $[\text{Nf}]^+$, 121 (15) $[\text{CpFe}]^+$, 56.1 (5) $[\text{Fe}]^+$, $\text{C}_{30}\text{H}_{33}\text{FeN}_3$. ^1H -ЯМР-спектр (δ , м.д.): 0.95 (м, 6H, 2CH_3), 1.16 (м, 4H, 2CH_2), 2.57 (м, 4H, 2CH_2), 3.77 (с, 2H, CH_2), 4.17 (с, 5H, Cp), 4.35 (с, 2H, Fc), 4.92 (с, 2H, Fc), 7.48-7.53 (м, 2H, Nf), 7.87-8.08 (м, 5H, Nf), 8.14 (с, 1H, Pz). ^{13}C -ЯМР-спектр (δ , м.д.): 12.06, 20.01, 49.59, 56.10, 67.38, 68.57, 68.89, 77.55, 115.20, 115.53, 118.19, 120.78, 125.47, 126.85, 127.29, 127.78, 128.36, 131.48, 133.64, 137.32, 150.56.

1-(Нафтилин-2-ил)-3-ферроценил-4-(морфолинометил)пиразол (6e). Жёлтый порошок. Выход: 0.15 г (67%). R_f 0.38 ($\text{CHCl}_3\text{--MeOH}$, 100 : 1). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 477 (100) $[M]^+$, 412 (8) $[M - \text{Cp}]^+$, 392.1 (30) $[M - \text{C}_4\text{H}_8\text{NO}]^+$, 313.2 (10) $[\text{CpFeNfPz}]^+$, 127.2 (10) $[\text{Nf}]^+$, 121 (15) $[\text{CpFe}]^+$, 57 (5) $[\text{Fe}]^+$, $\text{C}_{28}\text{H}_{27}\text{FeN}_3\text{O}$. ^1H -ЯМР-спектр (δ , м.д.): 2.66 (м, 4H, CH_2), 3.70 (с, 2H, CH_2), 3.83 (м, 4H, CH_2), 4.18 (с, 5H, Cp), 4.38 (с, 2H, Fc), 5.05 (с, 2H, Fc), 7.48-7.59 (м, 2H, Nf), 7.89-8.01 (м, 5H, Nf), 8.16 (с, 1H, Pz). ^{13}C -ЯМР-спектр (δ , м.д.): 52.89, 53.40, 66.80, 67.74, 68.53, 69.20, 78.11, 115.30, 118.22, 125.54, 126.87, 127.80, 127.81, 128.05, 129.31, 129.49, 131.55, 133.74, 137.32, 150.12.

1-(Нафтилин-2-ил)-3-ферроценил-4-(пиперидинометил)пиразол (HCl) (6f). Жёлтый порошок. Выход: 0.07 г (33%). R_f 0.08 ($\text{CHCl}_3\text{--MeOH}$, 50 : 1). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 475 (100) $[M]^+$, 392.2 (70) $[M - \text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}]^+$, 313.2 (10) $[\text{CpFeNfPz}]^+$, 121 (15) $[\text{CpFe}]^+$, 127 (15) $[\text{Nf}]^+$, 84.1 (8) $[\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}]^+$, 57.1 (5) $[\text{Fe}]^+$, $\text{C}_{28}\text{H}_{27}\text{FeN}_4$. ^1H -ЯМР-спектр (δ , м.д.): 1.53 (м, 2H, CH_2), 1.71 (м, 4H, 4CH), 2.61 (м, 4H, 4CH), 3.68 (с, 2H, CH_2), 4.16 (с, 5H, Cp), 4.34 (с, 2H, Fc), 4.95 (с, 2H, Fc), 7.47 (т, 1H, Nf), 7.55 (т,

1H, Nf), 7.86 (д, 1H, Nf, $J = 8$ Гц), 7.90 (д, 1H, Nf, $J = 8$ Гц), 7.92-7.97 (м, 2H, Nf), 8.08 (с, 1H, Nf), 8.14 (с, 1H, Pz). ^{13}C -ЯМР-спектр (δ , м.д.): 22.69, 24.30, 29.36, 53.31, 54.51, 67.86, 68.96, 69.40, 78.31, 115.28, 118.20, 125.50, 126.83, 127.78, 127.86, 128.17, 129.36, 129.96, 131.51, 133.69, 137.49, 150.98.

1-(Нафтилин-2-ил)-3-ферроцинил-4-(4-метилпиперидинометил)пиразол (6g). Жёлтый порошок. Выход: 0.15 г (73%). R_f 0.12 (CHCl₃-MeOH, 100 : 1). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 489 (100) $[M]^+$, 424.2 (70) $[M - \text{Cp}]^+$, 326 (55) $[M - \text{Cp} - \text{C}_4\text{H}_8\text{CH}_3\text{N}]^+$, 313.2 (10) $[\text{CpFeNfPz}]^+$, 126.9 (10) $[\text{Nf}]^+$, 121 (15) $[\text{CpFe}]^+$, 98 (10) $[\text{C}_4\text{H}_8\text{CH}_3\text{N}]^+$, 56 (5) $[\text{Fe}]^+$, C₂₉H₃₀FeN₄. ^1H -ЯМР-спектр (δ , м.д.): 0.99 (д, 3H, CH₃, $J = 6.5$ Гц), 1.38 (м, 2H, CH₂(a)), 1.47 (м, 1H, CH), 1.70 (д, 1H, CH₂(e), $J = 12.5$ Гц), 2.09 (т, H, CH₂(a), $J = 11$ Гц), 3.10 (д, 2H, CH₂(e), $J = 11$ Гц), 3.66 (с, 2H, CH₂), 4.17 (с, 5H, Cp), 4.35 (с, 2H, Fc), 4.99 (с, 2H, Fc), 7.47-7.57 (м, 2H, Nf), 7.87-7.99 (м, 4H, Nf), 8.00 (с, 1H, Nf), 8.14 (с, 1H, Pz). ^{13}C -ЯМР-спектр (δ , м.д.): 21.87, 30.98, 34.47, 53.21, 54.15, 67.87, 68.60, 69.33, 78.49, 115.24, 118.25, 125.47, 126.84, 127.27, 127.80, 127.87, 129.34, 129.46, 131.55, 133.78, 137.66, 150.96.

1-(Нафтилин-2-ил)-3-ферроцинил-4-(4-Вос-аминопиперидинометил)пиразол (HCl) (6h). Жёлтый порошок. Выход: 0.07 г (30%). R_f 0.05 (CHCl₃-MeOH, 100 : 1). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 590 (35) $[M]^+$, 516.3 (60) $[M - \text{OtBu}]^+$, 490.2 (65) $[M - \text{COOtBu}]^+$, 425.3 (100) $[M - \text{COOtBu} - \text{Cp}]^+$, 313.2 (10) $[\text{CpFeNfPz}]^+$, 199.4 (8) $[\text{Вос} - \text{C}_5\text{H}_9]^+$, 127 (10) $[\text{Nf}]^+$, 121 (15) $[\text{CpFe}]^+$, 56 (5) $[\text{Fe}]^+$, C₃₄H₃₈FeN₄O₂. ^1H -ЯМР-спектр (δ , м.д.): 1.46 (с, 9H, 3CH₃), 1.53 (м, 2H, CH₂), 1.99 (д, H, CH₂, $J = 11.5$ Гц), 2.23 (м, H, CH₂), 3.04-3.05 (м, H, CH₂), 3.56-3.58 (м, 1H, CH), 3.66 (с, 2H, CH₂), 4.14 (с, 5H, Cp), 4.34 (с, 2H, Fc), 4.95 (с, 2H, Fc), 7.47 (т, 1H, Nf), 7.53 (т, 1H, Nf), 7.85 (д, 1H, Nf, $J = 8$ Гц), 7.89 (д, 1H, Nf, $J = 8$ Гц), 7.91-7.96 (м, 2H, Nf), 8.00 (с, 1H, Nf), 8.12 (с, 1H, Pz). ^{13}C -ЯМР-спектр (δ , м.д.): 28.45, 29.70, 32.54, 47.81, 52.37, 52.64, 67.82, 68.68, 69.32, 78.20, 115.29, 118.17, 125.54, 126.88, 127.78, 127.85, 128.10, 129.39, 129.48, 131.54, 133.68, 137.44, 151.04, 155.21.

1-(Нафтилин-2-ил)-3-ферроцинил-4-(4-метилпиперазинометил)пиразол (6i). Жёлтый порошок. Выход: 0.10 г (50%). R_f 0.12 (CHCl₃-MeOH, 100 : 1). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 490 (100) $[M]^+$, 392.1 (25) $[M - \text{C}_4\text{H}_8\text{CH}_3\text{N}_2]^+$, 313.2 (10) $[\text{CpFeNfPz}]^+$, 127 (15) $[\text{Nf}]^+$, 121 (15) $[\text{CpFe}]^+$, 99.1 (8) $[\text{C}_4\text{H}_8\text{CH}_3\text{N}_2]^+$, 56.2 (5) $[\text{Fe}]^+$, C₂₉H₃₀FeN₄. ^1H -ЯМР-спектр (δ ,

м.д.): 2.40 (с, 3H, CH₃), 2.64-2.72 (м, 8H), 3.70 (с, 2H, CH₂), 4.14 (с, 5H, Cp), 4.34 (с, 2H, Fc), 4.98 (с, 2H, Fc), 7.47-7.55 (м, 2H, Nf), 7.85-7.98 (м, 5H, Nf), 8.12 (с, 1H, Pz). ^{13}C -ЯМР-спектр (δ , м.д.): 45.67, 52.58, 52.64, 55.02, 67.76, 68.61, 69.25, 78.18, 115.26, 117.49, 118.15, 125.51, 126.85, 127.77, 127.82, 128.01, 129.36, 131.54, 133.69, 137.46, 151.05.

1-(Нафтилин-2-ил)-3-ферроцинил-4-(пирролидинометил)пиразол (6j). Жёлтый порошок. Выход: 0.12 г (64%). R_f 0.14 (CHCl₃-MeOH, 100 : 1). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 461 (100) $[M]^+$, 392.4 (75) $[M - \text{C}_4\text{H}_8\text{N}]^+$, 313.2 (10) $[\text{CpFeNfPz}]^+$, 127.1 (10) $[\text{Nf}]^+$, 121 (15) $[\text{CpFe}]^+$, 70 (15) $[\text{C}_4\text{H}_8\text{N}]^+$, 56 (15) $[\text{Fe}]^+$, C₂₈H₂₇FeN₃. ^1H -ЯМР-спектр (δ , м.д.): 1.97 (м, 4H), 2.98 (м, 4H), 3.88 (с, 2H, CH₂), 4.09 (с, 5H, Cp), 4.36 (с, 2H, Fc), 4.77 (с, 2H, Fc), 7.46-7.56 (м, 2H, Nf), 7.86-8.00 (м, 5H, Nf), 8.17 (с, 1H, Pz). ^{13}C -ЯМР-спектр (δ , м.д.): 23.42, 49.13, 53.18, 68.01, 68.74, 69.51, 115.73, 118.23, 125.70, 126.89, 127.78, 127.88, 127.98, 129.44, 131.76, 133.65, 149.83.

Метил 2-((1-(нафтилин-2-ил)-3-ферроцинил-пиразол-4-ил)метиламино)ацетат (HCl) (6k). Жёлтый порошок. Выход: 0.07 г (36%). R_f 0.09 (CHCl₃-MeOH, 100 : 1). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 479 (100%) $[M]^+$, 414.2 (75) $[M - \text{Cp}]^+$, 391 (45) $[M - \text{NHCH}_2\text{COO} - \text{CH}_3]^+$, 313.2 (10) $[\text{CpFeNfPz}]^+$, 127.3 (10) $[\text{Nf}]^+$, 121.2 (15) $[\text{CpFe}]^+$, 55.9 (15) $[\text{Fe}]^+$, C₂₇H₂₅FeN₃O₂. ^1H -ЯМР-спектр (δ , м.д.): 3.63 (с, 2H, CH₂), 3.77 (с, 3H, CH₃), 4.06 (с, 2H, CH₂), 4.15 (с, 5H, Cp), 4.36 (с, 2H, Fc), 4.87 (с, 2H, Fc), 7.47 (т, 1H, Nf), 7.53 (т, 2H, Nf), 7.85-7.93 (м, 4H, Nf), 8.11 (с, 1H, Nf), 8.13 (с, H, Pz). ^{13}C -ЯМР-спектр (δ , м.д.): 43.45, 49.77, 52.00, 67.42, 68.77, 69.38, 77.92, 115.41, 118.17, 118.58, 125.58, 126.88, 127.33, 127.78, 127.89, 129.41, 131.57, 133.67, 137.44, 150.21, 172.46.

Метил 1-((1-(нафтилин-2-ил)-3-ферроцинил-пиразол-4-ил)метил)пирролидин-2-карбоксилат (6l). Жёлтый порошок. Выход: 0.08 г (38%). R_f 0.21 (CHCl₃-MeOH, 100 : 1). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 519 (92%) $[M]^+$, 454.1 (90) $[M - \text{Cp}]^+$, 392.2 (80) $[M - \text{Nf}]^+$, 313.1 (15) $[\text{CpNfPz}]^+$, 327.5 (30) $[M - \text{Cp} - \text{Nf}]^+$, 127.3 (10) $[\text{Nf}]^+$, 121 (15) $[\text{CpFe}]^+$, 55.8 (5) $[\text{Fe}]^+$, C₃₀H₂₉FeN₃O₂. ^1H -ЯМР-спектр (δ , м.д.): 1.88-2.17 (м, 3H), 2.54-2.62 (м, 1H), 3.16-3.27 (м, 1H), 3.38-3.42 (м, 1H), 3.71 (с, 3H, CH₃), 3.81 (д, 1H, CH₂, $J = 13.5$ Гц), 4.08 (д, 1H, CH₂, $J = 13.5$ Гц), 4.14 (с, 5H, Cp), 4.34 (с, 2H, Fc), 4.94 (д, 2H, 2CH, $J = 9.7$ Гц), 7.45-7.55 (м, 2H, Nf), 7.85-7.94 (м, 4H, Nf), 8.02 (с, 1H, Nf), 8.13 (с, H, Pz). ^{13}C -ЯМР-спектр (δ , м.д.): 29.35,

43.45, 49.77, 52.00, 67.26, 67.41, 67.61, 68.76, 126.87, 127.31, 127.77, 127.88, 129.40, 131.56, 68.87, 115.39, 118.16, 118.57, 125.56, 125.63, 133.66, 137.42, 150.20, 172.45.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Katritzky, A. R. *Comprehensive heterocyclic chemistry* / A. R. Katritzky. – Pergamon Press Ltd, 1984. – Vol. 5, part 4A. – 994 p.
2. Synthesis, structure characterization and preliminary biological evaluation of novel 5-alkyl-2-ferrocenyl-6,7-dihydropyrazolo[1,5-*a*]pyrazin-4(5*H*)-one derivatives / Y. S. Xie [et al.] // *J. Organomet. Chem.* – 2008. – Vol. 693. – P. 1367–1374.
3. Ferrocenylalkyl azoles: bioactivity, synthesis, structure / L. V. Snegur, Yu. S. Nekrasov, N. S. Sergeeva, Zh. V. Zhilina, V. V. Gumenyuk, Z. A. Starikova, A. A. Simenel, N. B. Morozova, I. K. Sviridova, V. N. Babin // *Appl. Organomet. Chem.* – 2008. – Vol. 22. – P. 139–147.
4. Some new aspects of asymmetric catalysis with chiral ferrocenyl ligands / A. Togni, R. Dorta, C. Kollner, G. Pioda // *Pure and Appl. Chem.* – 1998. – Vol. 70, № 8. – P. 1477–1485.
5. 4-Functionally substituted 3-heterylpyrazoles: XVIII. Intramolecular cyclization of *N*-[3-(2-chlorophenyl)-4-pyrazolyl]methylamine and its *N*-alkyl derivatives into 4,5-dihydro-2*H*-pyrazolo[4,3-*c*]quinolines / M. K. Bratenko, O. I. Panimarchuk, V. A. Chornous, M. V. Vovk // *Russ. J. Org. Chem.* – 2007. – Vol. 43, № 48. – P. 1209–1213.
6. Reductive amination of aldehydes and ketones with sodium triacetoxyborohydride. Studies on direct and indirect reductive amination procedures / A. F. Abdel-Magid, K. G. Carson, B. D. Harris, C. A. Maryanoff, R. D. Shah // *J. Org. Chem.* – 1996. – Vol. 61. – P. 3849–3862.
7. Felleher, F. Spirobicyclic diamines. Part 3: Synthesis and metal complexation of proline-derived [4.4]-spirodiamines / F. Felleher, S. Kelly, V. McKee // *Tetrahedron.* – 2007. – Vol. 63. – P. 9235–9242.
8. Portoghese, P. S. Design of peptidomimetic and opioid receptor antagonists using the message-address concept / P. S. Portoghese, M. Sultana, A.E. Takemori // *J. Med. Chem.* – 1990. – Vol. 33, № 6. – P. 1714–1720.

ЮБИЛЕЙ

Заслуженному деятелю науки и техники РФ, доктору технических наук, профессору, почетному профессору МИТХТ им. М.В. Ломоносова – Корневу Анатолию Ефимовичу – 80 лет

9 апреля 2009 года исполняется 80 лет заслуженному деятелю науки и техники РФ, доктору технических наук, профессору, почетному профессору МИТХТ им. М.В. Ломоносова Анатолию Ефимовичу Корневу.

После окончания МИТХТ в 1953 г. и аспирантуры в 1956 г. А.Е. Корнев был зачислен с 1 сентября 1956 г. в научно-педагогический штат кафедры «Технология резины» на должность ассистента. За свою многолетнюю работу на кафедре он прошел путь от ассистента, ст. преподавателя, доцента, профессора до заведующего кафедрой, которой руководил более 40 лет с 1966 по февраль 2008 года.

С апреля 1965 по июнь 1966 г. исполнял обязанности проректора, с декабря 1980 по февраль 1982 г. работал проректором МИТХТ по учебной работе. С мая 1967 по февраль 1978 г. – декан факультета Химии и технологии переработки полимеров.

Общий и научно-педагогический стаж – 52 года.

А.Е. Корнев является крупным российским ученым, известным в нашей стране и за рубежом в области химии и технологии переработки эластомеров. Им созданы научные основы направленного регулирования структуры и формирования свойств эластомерных композиций и технологии изготовления на их основе эластомерных материалов и изделий с заданным комплексом свойств. Разработаны по предложенной им классификации нетрадиционные технологии изготовления электропроводных и магнитных резин многоцелевого назначения, в том числе антистатические, звуко-шумо-радиопоглощающие, поглощающие электромагнитные излучения и др., которые внедрены в промышленность.

Профессор Корнев А.Е. – создатель научно-педагогической школы в области химии и технологии переработки эластомеров, внес существенный вклад в подготовку высококвалифицированных кадров всех уровней – бакалавров, инженеров, магистров, а также кадров высшей квалификации – кандидатов и докторов наук для России и стран ближнего и дальнего зарубежья, лично подготовил 36 кандидатов и 4 докторов технических наук.

Всего им опубликовано более 400 научных работ, получено 75 авторских свидетельств и патентов, он автор двух монографий по магнитным эластомерным материалам (1976 и 1987 гг.), пяти учебников по основам технологии переработки эластомеров для студентов ВУЗов и факультетов химико-технологического профиля (1968, 1978, 1995, 2000, 2005 гг.), последние три издания – под его редакцией. Сдана в печать рукопись 6-го учебника с выходом в свет в 1-м квартале 2009 г.

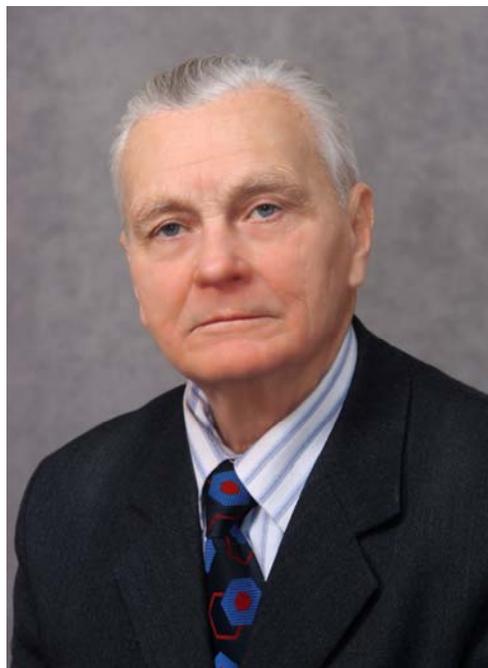
Среди его учеников на кафедре ХТПЭ три профессора; создано несколько новых курсов и направлений подготовки специалистов, в том числе на трех организованных филиалах кафедры – ООО «НТЦ НИИШП», ИБХФ им. Н.М. Эмануэля РАН, ФГУП НИФХИ им. Л.Я. Карпова. Возглавляемая А.Е. Корневым с 1966 по февраль 2008 г. кафедра Химии и технологии переработки эластомеров в МИТХТ им. М.В. Ломоносова является учебно-методическим центром по совершенствованию структуры учебных планов и программ по технологии переработки эластомеров в системе высшего профессионального образования, в том числе по многоуровневой подготовке специалистов – бакалавров, инженеров и магистров.

Корнев А.Е. – член двух Ученых и двух Диссертационных Советов, член методической комиссии по полимерным специальностям Учебно-Методического Объединения, председатель секции «Каучука и резины» Московского химического общества им. Д.И. Менделеева.

Имеет правительственные награды: орден «Знак Почета» (1976 г.), орден Дружбы (2000 г.), Заслуженный деятель науки и техники (1994 г.), Почетная грамота Президиума Верховного Совета РСФСР, медаль за заслуги в области Высшего образования СССР «За отличные успехи в работе», медаль «За доблестный труд», медаль «Ветеран труда».

Деятельность А.Е. Корнева на всех участках его работы отличается высоким профессионализмом, четкостью и высокой степенью творческой энергии. Анатолий Ефимович являет собой для молодежи прекрасный пример ответственности за порученное дело, самодисциплины, способностей организатора и руководителя.

Коллектив Академии желает Анатолию Ефимовичу Корневу дальнейших творческих успехов в благородном деле воспитания нового поколения резинщиков и крепкого здоровья.



ABSTRACTS

- A.E. Kornev, N.Ya. Ovsyannikov. Electrowire and magnetic elastomer materials and multipurpose goods. *Review research works of using of various marks technical carbon for creation of electrowire rubbers are lead.* 3
- Yu.O. Andriasyan, A.E. Kornev, A.P. Bobrov, T.N. Dvoryashina, I.A. Mikhailov, A.A. Popov. The new polyolefine rubbers obtained by solid- phase halide modification in rubber compounds for tires. *Adjusted for modern requirements new alternative technology of obtaining chlorine-containing elastomers based on solid-phase (mechanochemical) halide modification has been created. The new chlorine-containing polyolefine rubbers made on this technology show oneself to advantage in rubber industry.* 9
- D.A. Kozulin, S.V. Fomin, G.A. Khlebov. Research of isocyanate mass transfer. *In work process of tolulene-isocyanate mass transfer being a component of glues on a polyurethane basis in a bivinyln-styrene thermoplastic elastomer and action mechanism tolulene-isocyanate of at formation of adhesive contact are considered.* 15
- Yu.V. Kornev, A.M. Bukanov, O.B. Yumashev, V.A. Zhogin, Yu.A. Gamlitsky. The investigation of properties of elastomer materials filled with modified carbon black and coupling agent. *Possibility of interaction between modified by proposed method carbon black and silane coupling agent is shown. It allows to optimize hysteresis properties of elastomer composites, while modified carbon black leads to increasing in its hardness at impact load.* 19
- S.V. Stroilov, L.R. Lusova, V.A. Glagolev. Adhesion compositions with constant tackiness based on butadiene-acrylonitrile rubber. *Adhesion properties of glue compositions with constant tackiness based on butadiene-acrylonitrile rubber and different additives are shown.* 24
- L.N. Yurtsev, A.V. Kurakin. The investigation of re-enforcement depressurization process in high-pressure hoses *The investigation of the process of de-pressurization in high-pressure hoses under the thermal aging conditions by the evaluation of the de-pressurization pressure in the places of the arrangement of drain holes has been conducted.* 28
- G.A. Nosov, A.A. Bessonov, V.V. Karasev. Division of binary mixes by the combination of processes of fractional crystallization and fractional fusion. *The theoretical analysis of division of binary mixes by a combination of processes of fractional crystallization and fractional fusion with recirculation manifold from a fusion stage on a crystallization stage is made.* 32
- G.A. Nosov, A.A. Bessonov, V.V. Karasev. Calculation of processes of fractional crystallization with the use of enthalpy diagrams. *Possibility of the use of enthalpy diagram's for calculation of processes of division of binary mixes of firm solutions forming a continuous number by methods of fractional crystallization is considered.* 39
- L.A. Serafimov, V.M. Raeva, L.I. Chernykh. Tangential azeotropy in binary constituents of ternary azeotropic mixtures. *Transformations of phase diagrams of vapor-liquid equilibrium for ternary systems containing single triple azeotrope are considered. The considered transformations include the stage of border tangential azeotropy. Phase diagrams which such transformations on principle are impossible for are exposed.* 45
- E.V. Guschin, E.G. Khomutova, V.V. Borisova. Analysis and recommendations development for improvement of active chemical enterprise integrated management system. *The integrated management system (IMS) process model of "Saratovorgsintez", Ltd. has been built. The system includes quality management subsystem, environmental protection subsystem, employment protection subsystem. Probable fields for improvement of "Saratovorgsintez", Ltd. system has been shown. IMS improvement recommendations has been also developed.* 53
- E.M. Kartashov, L.M. Ozherelkova, I.V. Antonova. Boundary-value problems of nonstationary transfer for generalized energy equation. *New analytic solvings of boundary-value problems of transfer for the hyperbolic type equations are surveyed.* 57
- A.A. Marmalyuk, D.E. Arbenin, E.V. Burlyaeva. The algorithmic programs for optimal growth conditions selection in growing of GaAs-based epitaxial layers by MOCVD. *The algorithm was worked out, witch allows to define obtained GaAs-based layers characteristics and the most significant epitaxy process technological parameters on the base of half-empiric dependences, if MOCVD process carriage conditions are known.* 61
- L. Martynov, E. Savin. Dynamics of non-newtonian oscillator. *For an explanation of curves of rotation of spiral galaxies the changed form of the second law of Newton is offered. For the purpose of possible experimental registration in terrestrial conditions of the changed law the model of non-newtonian oscillator is offered. Precisely and in various approximations the task about oscillations of non-newtonian oscillator is solved.* 67
- M.M. Davudi, A.D. Shutalev. α -Thioureidoalkylation of sodium enolate of 2-formyl- γ -butyrolactone. *α -Thioureidoalkylation of enolates of cyclic β -oxoesters using reaction of N-[(phenyl)(tosyl)methyl]thiourea with sodium enolate of 2-formyl- γ -butyrolactone as an example to give 6-hydroxy-10-phenyl-8-thioxo-2-oxa-7,9-diazaspiro[4.5]decan-1-one was studied.* 73

- M.N. Korchagnikova, I.V. Nazimov, Yu.M. Glubokov, V.V. Bezuglov. Study of polysialated recombinant human insulin. 77
The method of structure determination of the recombinant glycosylated peptides and proteins has been elaborated by the example of the gene-spliced human insulin.
- G.I. Lapshenkov, M.S. Lenskiy, A.A. Sumbaeva. Aerobic microorganisms' bioreactor control. 80
The performance of continuously aerobic microorganisms' fermenter has been studied. It was found that the process may have up to four stationary states. We studied also control system's operation and revealed the influence of regulator's generic parameters to the transition process' quality.
- G.I. Lapshenkov, M.S. Lenskiy, A.A. Sumbaeva. Study of aerobic microorganisms' fermentation process in the apparatus with biomass recirculation. 85
We did a research of aerobic microorganisms' fermenter's work with biomass recirculation under the condition of inhibition by substrate, oxygen and metabolite. We determined the areas of fermenter's stable stationary states and the influence of fermentation process' parameters upon fermenter's work.
- E.V. Miloradova, S.E. Trautenberg, E.A. Badichko, P.A. Ivanushkin. Study of biochemical characteristics of products obtained by enzymatic hydrolysis of soya flour. 89
This paper presents the results of study on the fractional composition and describes the composition of amino acid products of hydrolysis of soy flour obtained by enzyme preparations Birzim P7; Birzim Chill and their mutual application.
- L.Zh. Nikoshvili, V.Yu. Doluda, E.M. Sulman. Polymer-stabilized ruthenium nanoparticles as the catalysts of selective D-glucose oxidation. 95
Physicochemical and catalytic properties of Ru nanoparticles stabilized in HPS matrix were investigated. Ru nanoparticles with diameter of 1.2 nm, which reveal high stability, activity and selectivity (up to 99.8% at 99.5% conversion) in reaction of D-glucose oxidation, are obtained.
- E.Yu. Osipova, A.A. Simenel, A.N. Rodionov, V.V. Kachala, K.Ya. Zherebker. The preparation of 1-(β -naphthyl)-3-ferrocenylpyrazole-4-carbaldehyde and syntheses on the base of it. 100
Synthesis of 1-(β -naphthyl)-3-ferrocenyl pyrazole-4-carbaldehyde was carried out from acetylferrocene and naphthalen-2-ylhydrazine followed by intramolecular cyclization under Vilsmeier-Haack conditions. The reaction of reductive amination of aldehydes obtained with primary and secondary amines including methyl esters of amino acids was studied.

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.