

ISSN 2410-6593

# ТОНКИЕ ХИМИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ

Fine  
Chemical  
Technologies

- | Теоретические основы химической технологии
- | Химия и технология органических веществ
- | Химия и технология лекарственных препаратов и биологически активных соединений
- | Синтез и переработка полимеров и композитов на их основе
- | Химия и технология неорганических материалов
- | Математические методы и информационные системы в химической технологии

6

2016

ТОМ  
XI

[finechemtech.mirea.ru](http://finechemtech.mirea.ru)

**Главный редактор:**

Проф. А.К. Фролкива

**Заместитель главного редактора:**

Проф. В.В. Фомичев

**Редакционная коллегия:**

Чл.-корр. НАН РК З.С. Абишева (Казахстан)

Проф. С.П. Веревкин (Германия)

Проф. Д.В. Дробот (Россия)

Д.х.н. К.Ю. Жижин (Россия)

Проф. К.А. Кардона (Колумбия)

Чл.-корр. РАН О.И. Койфман (Россия)

Проф. В.Ф. Корнюшко (Россия)

Проф. Э.Т. Крутько (Беларусь)

Акад. РАН А.И. Мирошников (Россия)

Проф. Ю.П. Мирошников (Россия)

Акад. РАН А.М. Музафаров (Россия)

Акад. РАН И.А. Новаков (Россия)

Чл.-корр. РАН А.Н. Озерин (Россия)

Проф. Т. Пакканен (Финляндия)

Проф. А. Помбейро (Португалия)

Проф. Л.А. Серафимов (Россия)

Акад. РАН А.С. Сигов (Россия)

Проф. В.А. Тверской (Россия)

Проф. А.М. Тойкка (Россия)

Проф. А. Трохимчук (Польша)

Акад. РАН А.Ю. Цивадзе (Россия)

Акад. РАН В.И. Швец (Россия)

**Ответственный секретарь:**

Доц. О.В. Есипова

**Редакция:**

А.В. Марков

Л.Г. Семерня

Г.Д. Середина

Адрес редакции:

119571, г. Москва,

пр. Вернадского, 86, оф. Л-119

тел.: +7(495) 246-05-55 (#2-88)

e-mail: vestnik@mitht.ru

**Учредитель и издатель:**

федеральное государственное бюджетное  
образовательное учреждение  
высшего образования

«Московский технологический университет»

Издается с февраля 2006 года

(прежнее название «Вестник МИТХТ»).

Выходит один раз в два месяца.

**Editor-in-Chief:**

Prof. A.K. Frolova

**Deputy Editor-in-Chief:**

Prof. V.V. Fomichev

**Editorial Board:**

Corr. Member of NAS RK Z.S. Abisheva  
(Kazakhstan)

Prof. S.P. Verevkin (Germany)

Prof. D.V. Drobot (Russia)

Dr. K.Yu. Zhizhin (Russia)

Prof. C.A. Cardona (Columbia)

Corr. Member of RAS O.I. Koifman (Russia)

Prof. V.F. Korniyushko (Russia)

Prof. E.T. Krut'ko (Belarus)

Acad. of RAS A.I. Miroshnikov (Russia)

Prof. Yu.P. Miroshnikov (Russia)

Acad. of RAS A.M. Muzafarov (Russia)

Acad. of RAS I.A. Novakov (Russia)

Corr. Member of RAS A.N. Ozerin (Russia)

Prof. T. Pakkanen (Finland)

Prof. A. Pombeiro (Portugal)

Prof. L.A. Serafimov (Russia)

Acad. of RAS A.S. Sigov (Russia)

Prof. V.A. Tverskoy (Russia)

Prof. A.M. Toikka (Russia)

Prof. A. Trochimczuk (Poland)

Acad. of RAS A.Yu. Tsivadze (Russia)

Acad. of RAS V.I. Shvets (Russia)

**Executive Editor:**

O.V. Esipova

**Editorial:**

A.V. Markov

L.G. Semernya

G.D. Seredina

Address:

Vernadskogo pr., 86,

Moscow, 119571 Russia

phone: +7(495) 246-05-55 (#2-88)

e-mail: vestnik@mitht.ru

**Founder and Publisher:**

Federal State Budget

Educational Institution

of Higher Education

«Moscow Technological University»

Published from February 2006

(former name is «Vestnik MITHT»)

six times per year.

# ТОНКИЕ ХИМИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ

## Научно-технический журнал

### СОДЕРЖАНИЕ

### CONTENTS

- Дробот Д.В.*  
110 лет со дня рождения  
Кирилла Андреевича Большакова  
5
- Мирошников Ю.П.*  
Памяти профессора  
Валерия Николаевича Кулезнёва  
10
- Теоретические основы химической  
технологии**
- Фролкова А.В., Акишина А.А., Фролкова А.К.*  
Многокомпонентные системы с трехфазным  
расслаиванием  
15
- Аль Хазраджи А.Х., Крылов А.В., Куликова М.В.,  
Флид В.Р., Ткаченко О.Ю.*  
Кинетические модели синтеза Фишера-Тропша  
в присутствии катализаторов с наночастицами  
железа на полимерных матрицах  
в сларри-реакторе  
28
- Охлопкова Е.А., Серафимов Л.А., Фролкова А.В.,  
Цекин П.П.*  
Разделение многокомпонентной системы,  
образующейся в производстве эпихлоргидрина  
36
- Таран Ю.А., Захаров М.К., Таран А.Л.,  
Иванов Р.Н.*  
Экспериментальное определение скоростей  
зарождения и роста центров фазовых  
превращений  
43
- Химия и технология лекарственных  
препаратов и биологически  
активных соединений**
- Антонова Н.А., Сорокоумова Г.М., Фёдорова  
Т.Н., Стволинский С.Л., Абаимов Д.А.,  
Попенко В.И., Швец В.И.*  
Липосомы, содержащие карнозин: получение  
и свойства  
55
- Домнина Ю.М., Кедик С.А., Суслов В.В.,  
Шняк Е.А., Крюкова С.С.*  
Получение полимерных наночастиц  
с использованием ультразвукового  
диспергирования в проточном режиме  
63
- Drobot D.V.*  
To the 110<sup>th</sup> anniversary of the birth  
of Kirill Bolshakov  
5
- Miroshnikov Yu.P.*  
To the memory  
of professor Valeriy Kuleznev  
10
- Theoretical Bases of Chemical  
Technology**
- Frolkova A.V., Akishina A.A., Frolkova A.K.*  
Multicomponent systems with three-phase splitting  
region  
15
- Al-Khazraji A.H., Krylov A.V., Kulikova M.V.,  
Flid V.R., Tkachenko O.Yu.*  
Kinetic model for Fischer-Tropsch synthesis  
over nanoparticles iron catalysts with polymer  
matrix in a slurry reactor  
28
- Okhlopkova E.A., Serafimov L.A., Frolkova A.V.,  
Tsekin P.P.*  
Separation of a multicomponent system formed  
in the production of epichlorohydrin  
36
- Taran Yu.A., Zakharov M.K., Taran A.L.,  
Ivanov R.N.*  
Experimental determination of the rates  
of nucleation and of growth of phase transformation  
centers  
43
- Chemistry and Technology  
of Medicinal Compounds  
and Biologically Active Substances**
- Antonova N.A., Sorokoumova G.M., Fedorova T.N.,  
Stvolynsky S.L., Abaimov D.A., Popenko V.I.,  
Shvets V.I.*  
Carnosine-containing liposomes: preparation  
and properties  
55
- Domnina Yu.M., Kedik S.A., Suslov V.V.,  
Shnyak E.A., Kryukova S.S.*  
Preparation of polymeric nanoparticles  
by flow ultrasonic emulsification  
63

*Мармий Н.В., Есипов Д.С.*  
Изменения уровня 8-оксо-2'-дезоксигуанозина в ДНК клеток печени мышей при остром токсическом стрессе

68

*Румянцева В.Д., Можчиц Р.Н., Божко В.С., Божко С.И., Менушенков А.П., Ионов А.М.*  
Синтез, особенности электронной структуры и исследование стабильности иттербиевых комплексов тетрафенилпорфирина методами фотоэлектронной спектроскопии и термогравиметрии

75

### **Химия и технология неорганических материалов**

*Каленова М.Ю., Дмитриева А.В., Кузнецов И.В., Кощеев А.М., Будин О.Н., Щепин А.С.*  
Очистка конструкционных материалов отработавших тепловыделяющих сборок от актинидных загрязнителей методом индукционно-шлаковой переплавки в холодном тигле

83

*Самойлович М.И., Белянин А.Ф., Багдасарян А.С.*  
Получение и физические свойства опаловых матриц с наночастицами оксидов Fe и Ti

91

### **Синтез и переработка полимеров и композитов на их основе**

*Сенчихин И.Н., Жаворонок Е.С., Харитонов Е.В., Ролдугин В.И.*

Модификация эпоксиаминных полимеров олигогексаметиленгуанидинами

98

*Трофимов А.Н., Апекумов Н.В., Симонов-Емельянов И.Д., Прохорова Ю.С.*  
Влияние разбавителей на кинетику объемной усадки и напряжений при отверждении эпоксидиановых олигомеров

103

### **Страницы истории**

*Яковлева Г.Н., Богатилов Б.Ф.*  
В лучших традициях университетского образования. К 115-летию библиотеки МИТХТ

108

*Marmiy N.V., Esipov D.S.*  
Changes of 8-oxo-2'-deoxyguanosine level in mouse liver cells DNA in case of acute toxic stress

*Rumyantseva V.D., Mozhchil R.N., Bozhko V.S., Bozhko S.I., Menushenkov A.P., Ionov A.M.*  
Synthesis, electronic structure and study of ytterbium tetraphenylporphyrin complexes stability by photoelectron spectroscopy and thermogravimetry

### **Chemistry and Technology of Inorganic Materials**

*Kalenova M.Yu., Dmitrieva A.V., Kuznetsov I.V., Koscheev A.M., Budin O.E., Schepin A.S.*  
Purification of construction materials of spent fuel assemblies by cold crucible induction melting

*Samoylovich M.I., Belyanin A.F., Bagdasaryan A.S.*  
Preparation and physical properties of opal matrices with nanoparticles of titanium and iron oxides

### **Synthesis and Processing of Polymeric Composites**

*Senchikhin I.N., Zhavoronok E.S., Kharitonova E.V., Roldugin V.I.*

Modification of epoxy-amine polymers by oligohexamethyleneguanidines

*Trofimov A.N., Apeksimov N.V., Simonov-Emelyanov I.D., Yu.S. Prokhorova*  
The influence of diluents on the kinetics of volume shrinkage and stress upon curing of epoxy oligomers

### **History Notes**

*Yakovleva G.N., Bogatikov B.F.*  
In keeping with the best traditions of university education. On the occasion of the 115<sup>th</sup> anniversary of MITHT library

## 110 ЛЕТ СО ДНЯ РОЖДЕНИЯ КИРИЛЛА АНДРЕЕВИЧА БОЛЬШАКОВА

*...Классы и эпохи проходят, а некоторые люди и их дела остаются. Если бы было иначе, то не существовало бы и самой истории.*

*А. Платонов  
«Величие простых сердец»*

24 декабря 2016 года исполняется 110 лет со дня рождения замечательного человека, российского интеллигента, выдающегося ученого и организатора науки, ректора МИТХТ им. М.В. Ломоносова в 1958–1971 гг., заведующего кафедрой химии и технологии редких и рассеянных элементов (1952–1968, 1973–1977 гг.), профессора, доктора технических наук, члена-корреспондента АН СССР Кирилла Андреевича Большакова.



*К.А. Большаков*

Ретроспектива явственно и беспристрастно проявляет истинную ценность идей и свершений, соотносит их со временем и эпохой, высвечивает ориентиры на будущее. И в этом аспекте постараемся понять и впитать нравственное, научное и педагогическое наследие К.А. Большакова.

К.А. Большаков родился в 1906 году в семье врача в г. Ряжске Рязанской губернии. В 1930 году окончил химическое отделение физико-математического факультета Казанского университета и начал работать в ГИРЕДМЕТе под руководством крупнейшего специалиста в области химии и технологии редких элементов и малых металлов М.Н. Соболева.

Вся история создания, становления и развития химии и технологии редких и рассеянных элементов в нашей стране связана с именем Кирилла Андреевича, который создал фундамент, основу того, что позволило СССР (ныне РФ) занять достойное место в мировом технологическом сообществе.

Ушедшие десятилетия справедливо обозначить как время зарождения и развития химии и технологии редких металлов. Вовлечение этой группы элементов, а их более сорока, в сферу промышленного использования явилось граничным условием самой возможности реализации крупных достижений научно-технической мысли XX века: создание ядерной энергетики, освоение космоса, развитие микроэлектроники, открытие явления высокотемпературной сверхпроводимости и многого другого, что составляет зримые успехи научно-технического прогресса.

Трудно найти подобные примеры, но мы, его ученики и последователи, знаем, помним, гордимся им. Простые слова: «Я учился у Большакова» – золотой пропуск в профессию. В нашем институте К.А. Большаков прошел путь от ас-



*К.А. Большаков – студент  
Казанского университета (1925 г.)*



*М.Н. Соболев (второй слева в первом ряду)  
и К.А. Большаков (первый слева в первом ряду)  
с сотрудниками лаборатории ГИРЕДМЕТа*

систента кафедры технологии тонких неорганических продуктов (1933 г.), переименованную затем в кафедру химии и технологии редких и рассеянных соединений, до ее профессора (1949 г.), заведующего (1952 г.), и ректора (1958 г.). С именем К.А. Большакова связаны яркие и плодотворные этапы в становлении МИТХТ как одного из важнейших учебно-научных центров страны.

Через 3 года после окончания университета, в 1933 году, Кириллом Андреевичем был разработан способ получения феррованадия, и в сферу промышленного использования были вовлечены богатые по содержанию ванадия титано-магнетиты Урала. Шел 1936 год – время индустриализации России. На Чусовском металлургическом заводе был пущен химико-металлургический цех. Первым начальником этого цеха был К.А. Большаков!



М.Н. Соболев и К.А. Большаков с работниками Чусовского металлургического завода (1936 г.)

В 1937 году под руководством Кирилла Андреевича организованы работы по извлечению рассеянных элементов (галлия, индия, таллия, германия) из отходов и полупродуктов различных производств. Впервые, оперируя современной терминологией, была сформулирована проблема комплексного использования первичного и техногенного сырья, включенная сегодня в перечень «критических технологий». Мы, его ученики и коллеги, можем гордиться тем, что работали под руководством ученого, чьи идеи востребованы страной и мировым технологическим сообществом через 70 лет после их создания. Такова роль личности в науке – личности К.А. Большакова.



Диплом лауреата Государственной премии СССР 1 степени

Страна получила феррованадий, без которого немислимо создание брони, а, следовательно, и знаменитых танков Т-34. До начала Отечественной войны оставалось 5 лет. За работы по получению ванадия и создание его производства К.А. Большаков вместе с группой сотрудников ГИРЕДМЕТа был удостоен в 1941 году Государственной премии 1 степени. Значение работ по химии ванадия для человечества Генри Форд определил так: «Если бы не было ванадия, не было бы и моего автомобиля». Сегодня Чусовской металлургический завод – эффективно работающее предприятие. Мы благодарны его руководству за память об их первом начальнике химико-металлургического цеха.



Лауреаты Сталинской премии за разработку метода производства феррованадия (слева направо):

К.А. Большаков, Н.С. Красильников, Ю.И. Блинов, М.Н. Соболев, И.Л. Лурье и Н.С. Гассар

К началу сороковых годов усилиями коллективов сотрудников ГИРЕДМЕТа и МИТХТ, работавших под началом Кирилла Андреевича, создано производство рассеянных элементов, роль которых в технологиях функциональных материалов определяющая. Позднее эти работы оформились в самостоятельное научное и технологическое направление – химию и технологию неорганических материалов, методологической основой которых были и остаются фундаментальные работы по созданию физико-химических основ тонкого неорганического синтеза, изучению и построению диаграмм состояния технологически важных систем. Российская школа физико-химического анализа, созданная трудами Н.С. Курнакова и Г.Г. Уразова (он также заве-

довал кафедрой ХиТРРЭ в 1938–1953 гг.), получила широкое развитие в работах К.А. Большакова и многих других сотрудников кафедры.

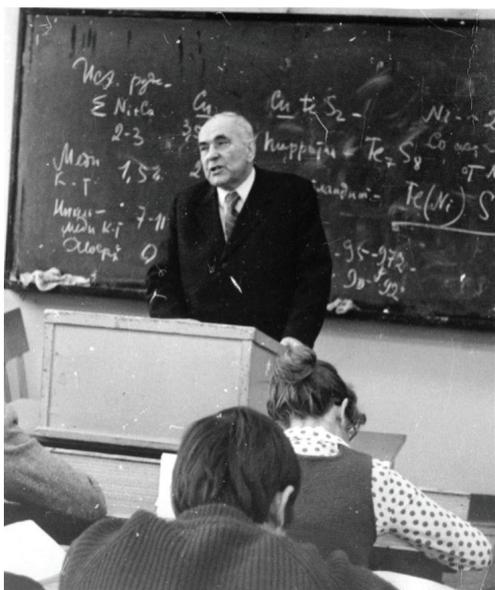
Конец сороковых годов, годы пятидесятые. Лучшие умы человечества решали проблему освоения энергии атома. В нашей стране к ее решению привлечена научная элита, в том числе и К.А. Большаков.



К.А. Большаков с сотрудниками лаборатории отраслевого НИИ № 9 (слева направо): С.Ш. Ситдыков, К.А. Большаков, М.А. Белокурова, А.Д. Бычкова, Ф.В. Раузен, З.В. Еришова, Н.А. Нилов, Д.И. Трофимов

подготовке специалистов в этой области. А в технологию группы компаний «Норильский никель» внесены существенные усовершенствования, базирующиеся на работах Кирилла Андреевича и его учеников – к их числу относятся генеральные директора А.Ф. Филатов и В.А. Бобров. «Норильский никель» – это 120 тысяч работающих, и подготовка директоров для работы такого масштаба отражает неординарную личность их учителя.

В 1975 году исполнилось 45 лет научной, педагогической и общественной деятельности К.А. Большакова. Готовясь к сегодняшнему событию, мы познакомились с примечатель-



Лекции Кирилла Андреевича отличались поразительной ясностью изложения.



Диплом лауреата Государственной премии СССР 2 степени

ным документом – «Развернутым отзывом о научных работах чл.-корр. АН СССР К.А. Большакова». Прочитую: «Огромной заслугой К.А. Большакова было создание физико-химических основ получения и очистки многих редких, рассеянных и малых металлов. К.А. Большаков был одним из творцов и организаторов редкоэлементной промышленности» (документ подписан академиками: Я.К. Сыркиным, С.С. Медведевым, К.А. Андриановым, Н.П. Сажиным).

В 1958 году Кирилл Андреевич назначен ректором нашего института и в том же году избран членом-корреспондентом АН СССР. Без тени преувеличения можно сказать, что масштаб его деятельности, поразительная ясность идей и четкое видение методов и способов их реализации, внутренняя свобода и самодостаточность как магнитом притягивали лучших ученых. В те годы сформировался особый микроклимат, влияние которого выходило за рамки нашего сравнительно небольшого вуза. С позиций сегодняшнего дня про-

За выполнение специального задания Правительства и внедрение в производство новой технологии получения неорганических материалов он в 1951 году совместно с сотрудниками отраслевого НИИ № 9 удостоен Государственной премии 2 степени.

Прикладная радиохимия – это направление аккумулировало около 80 оригинальных работ Кирилла Андреевича и, как всегда, завершилось крупным практическим результатом.

В 1964 году, уже в который раз, Кирилл Андреевич с чистого листа формирует новое направление в подготовке кадров и науке – химия и технология металлов платиновой группы. МИТХТ и по сей день занимает лидирующие позиции в стране по



Удостоверение члена-корреспондента АН СССР

окужающей среды).

Привлечение крупнейших ученых для работы в МИТХТ (И.Л. Кнунянц, Я.К. Сыркин, С.С. Медведев, К.А. Андрианов, И.П. Алимарин, Г.В. Сагалаев, Б.А. Сахаров, В.И. Фистуль, И.В. Тананаев, А.С. Бобков) – важнейшее направление в деятельности Кирилла Андреевича, что, несомненно, определяло высокий уровень фундаментальной и инженерной подготовки выпускников. Таким образом была реализована практика взаимодополняющих университетского и инженерного образований.

В бытность Кирилла Андреевича ректором менее чем за год был построен корпус «Б» на Малой Пироговке, институту было выделено здание техникума на ул. Усачева. Это резко инициировало расширение научной и учебной работы. Именно К.А. Большаков добился решения Правительства о строительстве комплекса зданий, в которых мы сейчас находимся (проспект Вернадского, 86).



Вся жизнь Кирилла Андреевича в стенах института была связана с кафедрой ХиТТРЭ, где он прошел путь от ассистента до заведующего кафедрой (с 1952 по 1968 гг.), которую он передал профессору В.Е. Плющеву, оставаясь ректором. И в 1973 году, в связи с безвременной кончиной профессора В.Е. Плющева, Кирилл Андреевич вновь возглавил кафедру (до 1977 г.). И это, безусловно, жест истинного гражданского мужества.

Роль и величие неординарной личности нашего Учителя в жизни всех, кто работал под его началом, учился у него, постигая не столько конкретные знания, сколько образ мышления и стиль поведения, невозможно переоценить. Мы, его ученики и коллеги, глядя в прошлое, отчетливо понимаем его роль в личной судьбе каждого из нас и кафедры в целом.

Жизнь продолжается, институт динамично развивается: мы были одними из первых, кто в полном объеме реализовал многоуровневую систему подготовки кадров, создал условия для вхождения в Болонский процесс. И пусть меня осудят за пафос, на всем этом лежит печать легендарной личности К.А. Большакова. Будем помнить его таким, его заслуженно любили и ценили.

Его реализованные идеи и основополагающие положения о путях развития редкометалльной промышленности и высшего образования и сегодня, как и

сто ошеломляет, как ему удалось не на словах, а на деле, в существовавшей в те годы нравственной атмосфере и правовом пространстве, реализовать истинное уважение к личности (от студента до академика), не говорить о правах человека, а дать их ему.

Кирилл Андреевич был убежден в том, что высокий уровень подготовки специалистов может быть достигнут только путем сочетания учебной и научной работы. По его инициативе в институте создаются проблемные и комплексные научно-исследовательские лаборатории. МИТХТ становится один из первых в стране ВУЗов-НИИ. Потребности страны вызвали необходимость в организации подготовки по ряду новых специальностей. В институте по инициативе Кирилла Андреевича организованы новые кафедры (элементоорганических полимеров, технологии переработки пластмасс, полупроводниковых материалов, охраны труда и



Поздравление К.А. Большакова с избранием членом-корреспондентом АН СССР от академика А.В. Топчиева

при жизни их творца, злободневны и мало подвержены деформации временем. Большое человеческое обаяние, добрый талант мудрого учителя, совершенная нравственность и широта научных интересов – на этой почве выросли многие поколения его учеников. Научные исследования и технологические концепции К.А. Большакова всегда были актуальны (а в целом ряде случаев и опережали современный ему уровень мировой науки), органично сочетая глубокую физико-химическую базу и хорошо просматриваемый практический результат. Творец и созидатель, он был активным участником по меньшей мере двух научно-технических революций: практического использования энергии деления ядра и создания технологии полупроводниковых материалов.

«Никто не богат настолько, чтобы выкупить собственное прошлое» (Оскар Уайльд). Наше прошлое не продается – оно служит будущим поколениям как питательная почва для исследований, которые, вне сомнений, будут, как и ранее, призваны удовлетворить интеллектуальные запросы и обеспечить достойную жизнь каждого человека.

Будем жить. Спасибо Учителю!

*Профессор Д.В. Дробот,  
заведующий кафедрой ХиТРОЭ и НКМ им. К.А. Большакова  
Института тонких химических технологий (МИТХТ),  
Московский технологический университет*

## ПАМЯТИ ПРОФЕССОРА ВАЛЕРИЯ НИКОЛАЕВИЧА КУЛЕЗНЁВА

Эта статья – дань памяти выдающемуся ученому и педагогу, профессору Валерию Николаевичу Кулезнёву, который ушел из жизни летом 2016 года.

Я был близко знаком с этим человеком более 50 лет – с тех пор, как пришел к нему студентом 4-го курса в научный студенческий кружок в 1966 году. Под его руководством я защитил дипломную работу, потом – кандидатскую диссертацию. В последующие годы мы всегда были вместе – обсуждали различные вопросы, спорили, иногда ругались и ссорились, ездили на конференции, встречались семьями, общались неформально как близкие люди. Как один из его учеников, считаю своим долгом почтить светлую память Валерия Николаевича, проследив вкратце основные вехи его жизни в науке.

Валерий Николаевич родился 13 апреля 1933 года в городе Нижний Тагил Свердловской области, в 1950 году поступил и в 1955 году с отличием окончил факультет технологии резины МИТХТ им. М.В. Ломоносова. Руководителем его дипломной работы был известный ученый, сотрудник кафедры профессор Д.М. Сандомирский. В 1955 году В.Н. Кулезнёв поступил в аспирантуру при кафедре химии и физики полимеров, где работал под руководством основателя и заведующего кафедрой профессора Б.А. Догадкина. Кандидатская диссертация была посвящена исследованию структуры и свойств гетерогенных смесей каучуков, содержащих сополимерные добавки.



*В.Н. Кулезнёв*

Очень важно напомнить, как в то время международное научное сообщество оценивало перспективы развития гетерофазных полимерных систем. К середине 1950-х годов многие ученые перестали интересоваться этими материалами, поскольку большинство полимеров не растворялись друг в друге, образовывали при смешении коллоидные или более грубые дисперсии и характеризовались низким уровнем упруго-прочностных свойств в сравнении с исходными компонентами. Считалось, что вследствие взаимной нерастворимости и термодинамической неравновесности фазовая структура смесей полимеров должна быть неустойчивой во времени, приводить к сегрегации (разделению) фаз и, как следствие, низким механическим свойствам. Следует отметить, что формально подобные оценки были вполне обоснованными и подтверждались результатами многочисленных экспериментальных (Слонимский, Струминский и др.) и теоретических (Добри, Флори, Хаггинс, Скотт и др.) работ. Я хорошо помню, что в 1960–70 годы многие известные отечественные ученые посмеивались над В.Н. Кулезнёвым (чаще за глаза), выражая недоумение, как можно всерьез заниматься такой «ерундой». Таким образом, полимерные материалы на основе смесей полимеров были почти единодушно признаны неперспективными.

В этой связи нужно отдать должное научной прозорливости Б.А. Догадкина и одновременно посочувствовать молодому аспиранту, получившему столь «провальную», как тогда считалось, тему работы. Основная идея исследований состояла в попытке усиления адгезии между фазами путем введения в смесь двух несовместимых полимеров родственных привитых сополимеров. Последние получали по механизму механосинтеза смешением натурального (НК) и бутадиенстирольного (БСК) каучуков на вальцах в отсутствие кислорода. Впервые было показано, что привитые сополимеры НК-БСК (их называли интерполимерами или межполимерами), нанесенные в виде клеевой прослойки на поверхность образцов этих полимеров, на несколько десятичных порядков увеличивают адгезионную прочность на границе раздела фаз двух каучуков, в том числе, в режиме многократных деформаций. Кроме того, вулканизаты смеси указанных полимеров показали многократное увеличение числа циклов до разрушения по сравнению с резинами из индивидуальных каучуков. Аспирант блестяще справился с труднейшей задачей; результаты этой пионерской работы были опубликованы в его первой научной статье (Коллоидный журнал, 1958, т. 20, № 1, с. 43–51). Это была первая демонстрация эффекта взаимоусиления в гетерофазной смеси по сравнению с гомофазными системами. По существу, была открыта дорога к получению широчайшей гаммы новых материалов путем сочетания (смешения) существующих многокомпонентных полимеров. Важно отметить, что в настоящее время введение сополимеров в гетерогенные смеси соответствующих гомополимеров стало одним из основных способов расширения сырьевой базы полимерных материалов и радикального улучшения свойств смесей полимеров.

Исследование структуры и свойств гетерогенных смесей полимеров, начатое В.Н. Кулезнёвым в аспирантуре, стало делом всей его жизни, которому он никогда не изменял. После блестящей защиты кандидатской диссертации в 1959 году В.Н. Кулезнёв был избран по конкурсу на должность ассистента в Уральском государ-

ственном университете (г. Свердловск), где в течение двух лет работал на кафедре, руководимой знаменитым физико-химиком профессором Анной Александровной Тагер. Здесь В.Н. Кулезнёвым были начаты работы по исследованию взаимодействия макромолекул несовместимых полимеров в общих растворителях. В результате была обнаружена повышенная ассоциация родственных макромолекул и сформулировано правило, согласно которому каждый из полимеров смеси может рассматриваться как плохой растворитель по отношению к другому. Это следовало из опытов по измерению вязкости и светорассеяния растворов полимерных смесей. Позднее эти результаты легли в основу одного из главных научных направлений автора.

Вернувшись в МИТХТ в 1961 году, Валерий Николаевич продолжил работу на кафедре Б.А. Догадкина сначала в должности старшего научного сотрудника, а затем доцента, создал группу физики полимеров, что позволило существенно расширить диапазон научных исследований в области полимерных смесей. Были продолжены работы по изучению молекулярной ассоциации в растворах (1962 г., совместно с Андреевой В.М.). Установлено, что большое избыточное рассеяние света по сравнению с аддитивными значениями в однофазном растворе смеси полимеров связано с повышенной степенью ассоциации макромолекул каждого полимера в смеси. Ассоциация увеличивалась с повышением концентрации раствора вплоть до момента возникновения поверхности раздела между ассоциатом и окружающей средой, когда ассоциат становится частицей новой фазы, т.е., когда происходит разделение фаз. Следует упомянуть работу по изучению влияния различных добавок на процессы фазового разделения в растворах смесей полимеров (1962 г., совместно с Игошевой К.М.). Было показано, что из 23 исследованных жидких добавок, введенных в бензолные растворы смеси полистирол (ПС) – полиметилметакрилат (ПММА), одна часть приводила к переходу расслаивающегося раствора в однофазный, тогда как другая часть инициировала фазовое разделение изначально гомогенных систем. Различное действие добавок объяснили разным их влиянием на степень ассоциации полимеров в растворе. Более фундаментальные результаты исследования эффектов избыточной ассоциации методом светорассеяния были опубликованы в 1964 году (совместно с Крохиной Л.С., Лякиным Ю.И. и Догадкиным Б.А.). При добавлении полимера Б в раствор полимера А второй вириальный коэффициент полимера А снижался практически до нуля, указывая на то, что действие полимера Б было подобно действию нерастворителя. В этой работе был впервые использован оригинальный метод «полимера-невидимки», когда в толуольном растворе смеси полистирол (ПС)–полиизобутилен (ПИБ) растворитель и ПИБ имели одинаковые показатели преломления, поэтому свет рассеивался только макромолекулами ПС, что позволяло избавиться от помех, связанных с рассеянием другого компонента.

В 1964–65 гг. В.Н. Кулезнёв проходил научную стажировку в Торонтском университете (Канада) под руководством профессора Джима Гиллета, известного в мире специалиста в области полимерной фотохимии и биодеструктурируемых полимеров.

В 1965–68 гг. совместно с Клыковой В.Д. и др. были опубликованы результаты обширного исследования эффектов взаимоусиления в вулканизатах смесей бутадиенового (СКД) и бутадиеннитрильного (СКН-18) каучуков, в те времена считавшихся «совершенно несовместимыми» и, следовательно, ни на что не пригодными. Были подтверждены выводы, полученные в кандидатской диссертации В.Н. Кулезнёва, в соответствии с которыми усталостные свойства вулканизатов смесей СКД–СКН-18 многократно превосходят свойства индивидуальных полимеров. По результатам этих исследований был впервые сформулирован тезис о том, что микронеоднородная структура несовместимых смесей полимеров не является принципиальным недостатком и позволяет получать полимерные материалы с улучшенными качествами, а выигрыш в свойствах микронеоднородных смесей полимеров возникает не вопреки их микронеоднородности, а благодаря ей.

В 1967–71 гг. была опубликована серия статей (совместно с Крохиной Л.С. и др.), в которых была впервые сформулирована фундаментальная идея «сегментальной растворимости» в переходных слоях, внесшая принципиальный вклад в понимание закономерностей формирования границ раздела, фазовой морфологии и свойств гетерогенных полимерных систем. В ее основе лежали следующие три экспериментальных явления, обнаруженные в этих работах. Во-первых, очень низкое межфазное натяжение на границе раздела альтернативных полимерных фаз, благоприятствующее взаимодиффузии разнородных макромолекул в зонах их контакта. Во-вторых, резкое увеличение растворимости полимеров в области молекулярных масс ниже 10000 (значительная часть карбоцепных олигомеров растворимы друг в друге). В-третьих, низкая молекулярная масса кинетического сегмента, колеблющаяся от 280 у ПЭ до 1300 у ПММА. Эти факты позволили высказать идею о том, что несмотря на отсутствие взаимной растворимости больших макромолекул, их сегменты, контактирующие на границе раздела фаз, могут «растворяться» друг в друге с образованием переходного межфазного слоя (или слоя сегментальной растворимости). Толщина сформировавшегося переходного слоя, зависящая от величины межфазного натяжения, в существенной мере определяет величину межфазной адгезии и конечные физико-механические свойства композиции. Адекватность идеи формирования переходных сегментальных слоев была подтверждена тем, что она была положена в основу появившихся позже современных теорий Гелфанда, Тагами, Запса, Рое, Каммера, Ву и др.

В 1968 году В.Н. Кулезнёв предложил аспиранту Л.Б. Кандырину тему диссертационной работы по реологии смесей полимеров, которая в последующем вылилась в серию важнейших исследований в этой области. Было изучено влияние напряжения сдвига при течении растворов полимеров на их фазовое состояние и параллельно с работой Зилберберга и Куна установлено, что с ростом напряжения сдвига растет концентрация раствора, при которой однофазная система смеси переходит в двухфазную. Концентрация расслаивания повышалась, стремясь к пределу, сверх которого напряжение сдвига уже не влияло на фазовый переход, а происходило лишь диспергирование капель дисперсной фазы в потоке. При проведении этих работ впервые было обнаружено резкое падение вязкости системы в момент ее распада на отдельные фазы (Коллоидный журнал, 1969, т. 31, № 2, с. 245–249).

В последующие годы критические явления в области расслаивания смесей полимеров были изучены более предметно и продемонстрированы в многочисленных публикациях (при участии Кандырина Л.Б., Клыкковой В.Д., Крохиной Л.С. и др). Результатом этой серии работ явилось получение Диплома об Открытии, номер регистрации № 374 от 20.01.92: Кулезнёв В.Н., Липатов Ю.С., Кандырин Л.Б., Лебедев Е.В. «Свойство жидких смесей полимеров в области расслаивания». Резкое снижение вязкости смесей полимеров наблюдалось в области метастабильного состояния системы (интервал между бинодалью и спинодалью на фазовой диаграмме), когда формировались стабильные во времени микроэмульсии дисперсной фазы с размером капель порядка 50–150 нм (для растворов). При этом максимальное падение вязкости в 2–10 раз соответствовало области, примыкающей к бинодали, где фиксировали образование максимального количества микрокапель эмульсии в единице объема смеси. Ближе к спинодали отмечалось укрупнение капель и возвращение вязкости к прежним более высоким значениям. Аномальные эффекты снижения вязкости были зафиксированы и для гетерогенных смесей в отсутствие растворителя.

В том же 1968 году я, как и Л.Б. Кандырин (мы учились в одной студенческой группе и одновременно поступили в аспирантуру к В.Н. Кулезнёву) получил свою тему диссертации «Изучение структуры и свойств трехкомпонентных смесей полимеров». Планировалось исследование структуры и физико-механических характеристик трехфазных полимерных систем как в растворах, так и в отсутствие растворителей. В.Н. Кулезнёв уже в те годы понимал, что использование смесей полимеров не ограничится бинарными системами, а будут востребованы материалы, сочетающие в себе свойства многих компонентов, что может существенно расширить как полимерную материальную базу, так и комплекс свойств таких систем. Помню, что одно из его предположений, которое он много раз высказывал в беседах, состояло в том, что увеличение числа полимерных компонентов в смеси должно привести к повышению их взаимной растворимости. Это предположение не оправдалось в случае смесей в отсутствие растворителя. Этот факт можно объяснить тем, что в результате смешения фазы компонентов контактируют только вдоль поверхностей раздела. Диспергирование полимеров на молекулярном уровне, когда ожидаемый эффект мог бы в принципе реализоваться, в данном случае не представляется возможным. Напротив, в растворах тройных смесей этот эффект был уверенно зафиксирован при анализе тройных диаграмм фазового состояния, построенных по точкам помутнения.

Были исследованы основные физико-механические свойства тройных гетерогенных смесей на основе эластомеров и термопластов в отсутствие растворителей с использованием математического метода планирования эксперимента на симплексе (так называемые планы Шеффе) и полиномов 4-го порядка. Полученные результаты, рассчитанные с помощью ЭВМ, выражали в виде зависимостей свойство–состав в плоскости треугольников состава Гиббса (Коллоидный журнал, 1972, т. 34, № 6, с. 884–888). Это было первое систематическое исследование свойств многокомпонентных полимерных систем. Анализ полученных результатов привел к формулированию оригинального «Принципа парной аддитивности», впервые позволявшего прогнозировать физико-механические свойства тройных систем на основе свойств соответствующих бинарных композиций (Коллоидный журнал, 1971, т. 33, № 3, с. 390–395). Этот способ прогнозирования оказался достаточно адекватным: погрешность в среднем не превышала 10%, а для неразрушающих свойств была намного меньше.

В 1973 году В.Н. Кулезнёв блестяще защитил докторскую диссертацию на тему «Структура и свойства смесей полимеров», основу которой составляли упомянутые выше работы. В последующие годы его идеи получили дальнейшее развитие. В соавторстве с Крохиной Л.С. была опубликована работа «Структурообразование в растворах смесей полимеров» (Высокомолек. соед., 1972, т. А15, № 4, с. 906–916), в которой была установлена связь между концентрацией перекрывания клубков и концентрацией расслаивания полимеров в растворе. В статье «Исследование реологических свойств двухфазных смесей полимеров с различной гибкостью макромолекул» (Коллоидный журнал, 1975, т. 37, № 2, с. 273–279) было показано, что для полимеров с узким ММР как для индивидуальных полимеров с примерно одинаковой гибкостью цепи (полиизопрен и полибутадиен (ПБ)), так и для их смесей характерно отсутствие явления аномалии вязкости, тогда как для смесей ПБ–ПС с различной гибкостью цепей этот эффект присутствует. За период 1977–79 гг. были опубликованы работы по определе-

нию избыточной свободной энергии по результатам измерений свободного объема в гетерофазных смесях полимеров методом аннигиляции позитронов, позволившие установить пониженную плотность переходного межфазного слоя, обусловленную низким межмолекулярным взаимодействием на границе раздела, и ряд других.

Совместно с Мирошниковым Ю.П. были поставлены новые работы по изучению механизмов смешения полимеров. Было установлено, что зависимость размера частиц дисперсной фазы в модельных смесях ПМ-МА-ПС, полученных в камере внутреннего смесителя фирмы Брабендер, в зависимости от соотношения вязкостей фаз (СВФ) выражается кривой с минимумом в области СВФ $\approx$ 1 (Коллоидный журнал, 1976, т. 38, № 2, с. 249–254). Оказалось, что эти результаты сопоставимы с модельными опытами по самопроизвольному распаду жидких полимерных нитей (жидких цилиндров), помещенных в несмешивающуюся среду другого жидкого полимера. В соответствии с рэлеевским механизмом распада статических жидких цилиндров и теорией Томотики зависимость размера образовавшихся капель дисперсной фазы от ССФ также выражалась кривой с минимумом при СВФ $\approx$ 1 (Коллоидный журнал, 1979, т. 41, № 6, с. 112–119; 1979, т. 41, № 6, с. 120–128). На основании этих результатов был сделан вывод о том, что при получении композиций в смесителях образование частиц в результате самопроизвольного распада жидких анизометричных капель дисперсной фазы должно быть существенным фактором наряду с чисто механическим их разрушением под действием сдвиговых сил.

В 1978 году В.Н. Кулезнёв принял предложение ректора МИТХТ профессора С.С. Кипарисова возглавить кафедру технологии переработки пластмасс, где он и проработал практически все последующие годы. Здесь, наряду с традиционными работами кафедры в области технологии переработки пластических масс, продолжались исследования гетерогенных полимерных систем. В соавторстве с Власовым С.В. вышла первая публикация, посвященная получению шероховатых (бумагоподобных) пленок при вытяжке гетерофазных смесей полимеров (Пластические массы, 1981, № 8, с. 52–55). Шероховатая поверхность пленок формировалась при условии, что вязкость частиц дисперсной фазы в условиях вытяжки была выше вязкости матрицы. Для нескольких пар полимеров была проанализирована зависимость размера частиц от соотношения вязкости фаз (СВФ), выражавшаяся однотипными кривыми с минимумом при СВФ $\approx$ 1, позволявшая прогнозировать степень шероховатости пленок. Вслед за этой работой вышла серия публикаций в отечественных и зарубежных изданиях, направленных на развитие этого важнейшего направления. В частности, был обнаружен эффект значительного увеличения предельной степени вытяжки смеси при введении в твердую матрицу эластичного наполнителя, представлявшего собой селективно пластифицированный ПС.

В соавторстве с Кандыриным Л.Б. и Щеуловой Л.К. была опубликована работа «Реологические свойства высококонцентрированных полифракционных дисперсий с частицами неправильной формы» (Коллоидный журнал, 1983, т. 45, № 4, с. 657–664; *Macromol. Chem. Macromol. Symp.*, 1989, v. 28, p. 267–286; *Adv. Polym. Sci.*, 1991, № 3, p. 105–145. Springer, Berlin). В этом исследовании на основе аналогии структуры высококонцентрированных суспензий и молекулярных жидкостей («плотная упаковка», «незанятый объем») получено уравнение вязкости полифракционных систем, где, как и в уравнении Дулиттла, единственным параметром, определяющим вязкость, является свободный объем системы. Под «свободным объемом» понималась разность между предельно плотной упаковкой и реальной объемной долей твердых частиц в суспензии. Предложенное уравнение хорошо описывало зависимость вязкость–концентрация полифракционных суспензий. Концепция «свободного объема», которую можно также трактовать как (свободный) объем матрицы, не занятый частицами другой фазы, была с успехом использована и в работах других авторов.

Большой практический и научный интерес представляет предложенный в соавторстве с Виноградовой Э.С. и Симоновым-Емельяновым И.Д. способ переработки природных смол (Сб. «Применение композиционных материалов в машиностроении». Гомель, 1988, с. 104). Дело в том, что до 90% добываемого природного янтаря не годится для производства изделий из-за малого размера частиц и наличия инородных включений. Авторами был разработан оригинальный способ литьевого прессования заготовок и готовых изделий из порошка янтаря с микродобавками специальных стабилизаторов и пластификаторов, не ухудшавшими ювелирных свойств отливок.

Следует упомянуть также работы В.Н. Кулезнёва по утилизации вторичных полимеров. В соавторстве с Ушаковой О.Б. и др. проведено систематическое исследование свойств вторичных полимеров и смесей на их основе. Сделан вывод о том, что в основе эффективной утилизации полимеров лежит правильный подход к составлению смесей. Так, повышенное содержание кислородсодержащих групп во вторичных полимерах облегчает их химическую модификацию и процессы смешения. Полученные при смешении в расплавах интерполимеры могут служить эффективными компатибилизаторами для смесей вторичных полимеров.

Научное наследие В.Н. Кулезнёва столь велико, что здесь удалось упомянуть лишь незначительную часть из более чем 350 публикаций. Не рассматривались также заявки на изобретения и патенты (их более 80), статьи в энциклопедиях и справочниках. Большинство работ было выполнено при участии учеников и сотрудников, среди которых 8 докторов наук, более 50 кандидатов наук.

В.Н. Кулезнёв является автором и соавтором 13 учебников и монографий, среди которых наибольшую популярность получили следующие издания:

- Гуль В.Е., Кулезнёв В.Н. Структура и механические свойства полимеров. Изд. 4-е перераб. и доп. М.: Высшая школа – Лабиринт, 1994.
- Кулезнёв В.Н. Смеси полимеров. М.: Химия, 1980.
- Кулезнёв В.Н., Шершнева В.А. Химия и физика полимеров. М.: Высшая школа, 1988.
- Основы технологии переработки пластмасс (Под ред. Кулезнёва В.Н. и Гусева В.К.). Изд. 2-е перераб. и доп. М.: Химия, 2003.
- Кулезнёв В.Н. Смеси и сплавы полимеров. СПб.: Изд-во НОТ, 2013.

Валерий Николаевич был простым в общении с людьми, был душой любых компаний и посиделок. Практически всегда оказывался в роли тамады, сыпал анекдотами и байками, умел вызвать у гостей смех и создать хорошее настроение.

Нельзя не упомянуть о педагогическом таланте В.Н. Кулезнёва. Студенты, аспиранты и коллеги отмечают высочайшее качество его лекций и научных докладов, а также внимательное, уважительное и отеческое отношение к молодым ученым. Как уже упоминалось, большая часть работ была выполнена при участии его студентов и аспирантов, ставших соавторами публикаций.

Валерий Николаевич Кулезнёв был удостоен многих званий и наград: Заслуженный деятель науки и техники РСФСР, Почетный химик Минхимпрома СССР, лауреат премии им. В.А. Каргина РАН и премии им. Г.В. Виноградова, Почетный работник науки и техники Российской Федерации, Почетный профессор МИТХТ им. М.В.Ломоносова.

Уверен, что один из «отцов-основателей» современной науки о структуре и свойствах смесей полимеров, Валерий Николаевич Кулезнёв, останется в памяти знавших его людей увлеченным, талантливым исследователем и педагогом, обладавшим широкой эрудицией, в высшей степени доброжелательным, скромным, тактичным, порядочным и по-настоящему интеллигентным человеком.

И последнее. Нас с Валерием Николаевичем попросили написать большую главу в Энциклопедию смесей полимеров (V.N. Kuleznev and Yu.P. Miroshnikov. Phase Morphology and Properties of Ternary Polymer Blends. In: Encyclopedia of Polymer Blends: Volume 3: Structure (ed. A.I. Isayev), Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, 2016, Chap. 6, pp. 335-400). Работа длилась более двух лет. Сказать, что Валерий Николаевич с нетерпением ждал публикации этой работы, это не сказать ничего. К сожалению, он так и не увидел результата своих трудов. Поразительно, что печатная версия тома вышла в свет в день его кончины.

*Профессор Ю.П. Мирошников,  
МИТХТ им М.В. Ломоносова*

## МНОГОКОМПОНЕНТНЫЕ СИСТЕМЫ С ТРЕХФАЗНЫМ РАССЛАИВАНИЕМ

**А.В. Фролкова<sup>@</sup>, доцент, А.А. Акишина, аспирант, А.К. Фролкова, заведующий кафедрой**

*Кафедра химии и технологии основного органического синтеза,  
Московский технологический университет (Институт тонких химических технологий),  
Москва, 119571 Россия*

*<sup>@</sup> Автор для переписки, e-mail: frolokova\_nastya@mail.ru*

*В работе представлен обзор научных публикаций, посвященных исследованию систем с трехфазным расслаиванием, образованных соединениями различных классов. Рассмотрены механизмы образования областей трехфазного расслаивания. Приведены примеры классификаций диаграмм расслаивания многокомпонентных систем и описаны подходы к исследованию эволюции области трехфазного расслаивания. Также уделено внимание проблемам моделирования равновесия жидкость-жидкость-жидкость и использованию свойства смеси образовывать области трехфазного расслаивания для разделения смесей экстракционными методами и методами, сочетающими ректификацию и расслаивание. Приведен список известных на сегодняшний день систем с тремя и более жидкими фазами.*

**Ключевые слова:** *трехфазное расслаивание, равновесие жидкость-жидкость-жидкость, многокомпонентные системы, экстракция, сочетание ректификации и расслаивания.*

## MULTICOMPONENT SYSTEMS WITH THREE-PHASE SPLITTING REGION

**A.V. Frolova<sup>@</sup>, A.A. Akishina, A.K. Frolova**

*Moscow Technological University (Institute of Fine Chemical Technologies),  
Moscow, 119571 Russia*

*<sup>@</sup> Corresponding author e-mail: frolokova\_nastya@mail.ru*

*A review of scientific publications that describe systems with a three-phase splitting region is presented. Mechanisms of a three-phase splitting region formation are shown. All the suggested classifications of diagrams with a three-phase splitting region are presented. Methods for studying the evolution of a three-phase splitting region are described. Problems connected with the mathematical modeling of liquid – liquid – liquid equilibrium are considered. The ability of mixtures to form three-phase splitting regions and opportunities of separating such mixtures by special methods is analyzed. A list of known systems with three and more liquid phases is presented.*

**Keywords:** *three-phase splitting, liquid-liquid-liquid equilibrium, multicomponent systems, extraction, mixing of distillation and splitting.*

### Введение

Исследование многокомпонентных многофазных (с числом жидких фаз более двух) систем представляет собой достаточно сложную задачу. В первую очередь, это связано с тем, что экспериментальные данные о фазовом равновесии (жидкость-пар, жидкость-жидкость, жидкость-жидкость-жидкость) в таких системах крайне ограничены; существуют определенные сложности в описании и математическом моделировании равновесия, мало работ, посвященных систематиза-

ции, выявлению общих закономерностей формирования фазовых диаграмм.

Тем не менее, явление трехфазного расслаивания находит применение в экстракционных (в частности, процессах микроэкстракции) и других разделительных процессах в технологии основного органического и нефтехимического синтеза, в биотехнологических процессах.

В последнее время наблюдается устойчивый интерес к исследованию многофазных систем. С момента открытия систем с трехфазным расслаиванием

(1887 г.) [1, 2] прошло почти 130 лет. Число публикаций за прошедшие 30 лет возросло в два раза по сравнению, например, с периодом до восьмидесятых годов XX века. Все это подчеркивает необходимость и актуальность исследования такого рода систем.

Настоящая работа посвящена систематизации и обобщению сведений о многокомпонентных системах с числом жидких фаз три и более.

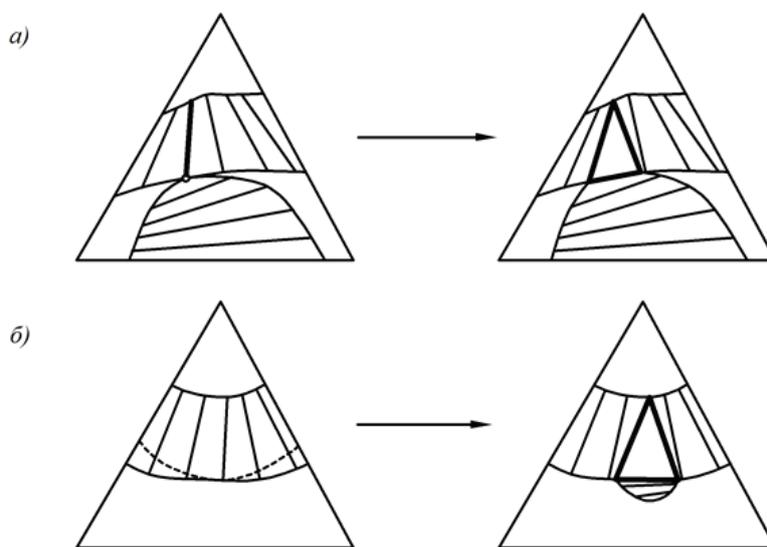
**Природа и механизмы образования областей трехфазного расслаивания**

Если обратиться к перечню систем с трехфазным расслаиванием, то можно увидеть, что в таких системах присутствуют компоненты, относящиеся к разным классам соединений. Системы с трехфазным расслаиванием условно можно разбить на две группы: с сильным межмолекулярным взаимодействием (ключевую роль играют процессы комплексообразования) и со слабым.

Подробно вопрос влияния высаливающего действия различных компонентов на растворимость компонентов смеси и на формирование области трехфазного расслаивания рассмотрен в обзорной работе, посвященной трехжидкостным системам [3]. На основе анализа диэлектрической проницаемости компонентов, образующих область трехфазного расслаивания, сделано предположение о том, что в тех системах, в которых разница между значениями это-

го свойства компонентов невелика, ключевую роль играет сильное сродство молекул, т.е. в растворе возможно образование новых сложных структур (комплексов). Примером могут служить водные системы, содержащие диоксан, карбоновые кислоты и щелочь, в которых возможно образование производных гем-триола, или содержащие этилацетат, уксусную кислоту, сульфат натрия (образуется аналог гем-триола [4]). По сути, такие комплексы могут выступать фазообразователем. И, напротив, большая разница в диэлектрической проницаемости говорит о малом сродстве молекул [3]. В качестве примера можно рассмотреть систему вода – фурфурол – циклогексан, в которой все три пары компонентов обладают ограниченной взаимной растворимостью. Если к одной из пар добавлять третий компонент, то будет происходить насыщение двух фаз третьим компонентом до равновесных с последующим образованием третьего слоя, содержащего избыток данного компонента.

Существует несколько механизмов образования областей трехфазного расслаивания. В работе [5] предложено два механизма образования областей трехфазного расслаивания: с участием критической фазы (касание бинадных кривых критической и некритической точками) и без участия критической фазы (касание бинадной и спинодальной кривых) (рис. 1).



**Рис. 1.** Механизм образования области трехфазного расслаивания [5]:  
 (а) с участием критической фазы;  
 (б) без участия критической фазы.

В работе [6] изучено 28 смесей водно-органических и неводных тройных систем, в 11 из которых происходит образование области трехфазного расслаивания в соответствии со схемой (а) рис. 1 (нитрометан – нонанол – вода, нитрометан – этиленгликоль – нонанол), в 15 – в соответствии со схемой (б) рис. 1 (гептан – анилин – вода, циклогексан – анилин – вода). Описан механизм образования области

трехфазного расслаивания в тройных и четырехкомпонентных системах. Автор [6] исследует изменение растворимости в исходной расслаивающейся бинарной (тройной) системе при добавлении третьего (четвертого) компонента. Если увеличение концентрации вновь введенного компонента увеличивает растворимость компонентов в исходной смеси, то говорят о высаливающем действии компонента (например,

при добавлении к бинарной смеси нитрометан – этиленгликоль гептана); если растворимость уменьшается, говорят о всаливающем действии (например, при добавлении к бинарной смеси нитрометан – этиленгликоль додеканола) [6]. Согласно результатам данной работы, достаточным условием образования трехфазного расслаивания в трехкомпонентных системах является наличие в бинарных составляющих области двухфазного расслаивания с верхней критической температурой растворения. Однако возможно появление трех жидких фаз и в тех случаях, когда одна или более бинарных составляющих гомогенны.

Еще один механизм образования области трехфазного расслаивания изложен в работе [2]. В соответствии с данным механизмом возможно появление области трехфазного расслаивания в тройной системе, содержащей только одну пару компонентов с ограниченной взаимной растворимостью. Такой механизм реализуется в водных системах нитрила янтарной кислоты и гексана, нитрила янтарной кислоты и бензола, и ряде других систем [2].

Диаграммы расслаивания, содержащие области трехфазного расслаивания, весьма многообразны. Одной из самостоятельных задач является выделение признаков эквивалентности диаграмм с целью их классификации. На протяжении длительного времени данной проблеме уделялось большое внимание [7–10]. На сегодняшний день имеется несколько классификаций диаграмм расслаивания тройных и четырехкомпонентных систем [6, 11–15].

Наиболее простая классификация представлена в [11]. Это классификация порядка, насчитывающая несколько типов диаграмм, которые отличаются между собой наличием областей состояния разного типа (жидкость–жидкость, жидкость–жидкость–жидкость, жидкость–жидкость–твердое вещество). Системы с областями трехфазного расслаивания относятся к типу 3 данной классификации.

В работе [12] предложена классификация диаграмм расслаивания трехкомпонентных систем, а также описаны основы классификации систем с большим числом компонентов. Береговых В.В. рассматривал диаграмму расслаивания как координатный остов (симплекс) с помещенными внутрь него линиями, гранями и гипергранями границ растворимости, которые разбивают симплекс на ряд ячеек, т.е. как фигуру, относящуюся к категории многоячеистых топологических образований. На основе решения задачи Коши было синтезировано множество диаграмм трехкомпонентных систем. Данная классификация ограничена системами, на элементе концентрационного симплекса которых может присутствовать только одна область расслаивания с числом фаз, отвечающим числу компонентов данного элемента. Общее количество диаграмм составило 23, из которых 11 диаграмм содержит

область трехфазного расслаивания. Следует отметить, что некоторые из приведенных диаграмм скорее будут отвечать тонким структурам, т.е. будут существовать только при определенных условиях.

В классификации, предложенной в работе [13], впервые были учтены критические многообразия диаграмм расслаивания, а также островные области расслаивания (циклы). Учитывая и группируя все возможные геометрические элементы диаграммы расслаивания, авторы [13, 16] получили уравнение нелокальных закономерностей для многокомпонентных многофазных систем. На основе данного уравнения была предложена классификация диаграмм расслаивания трехкомпонентных систем. Рассмотрены диаграммы, в которых отсутствуют две двухфазные области на одной бинарной составляющей; присутствует только один несвязанный цикл двухфазного расслаивания; число фазовых треугольников не превышает трех. В итоге, было выявлено 25 классов диаграмм (103 типа) расслаивания трехкомпонентных систем, из которых 23 содержат одну, а 68 – две области трехфазного расслаивания.

Наиболее полной классификацией диаграмм расслаивания трехкомпонентных систем является классификация, предложенная в работах [14, 15, 17]. Данная классификация допускает возможность образования двух областей расслаивания в бинарных составляющих и до трех областей трехфазного расслаивания внутри концентрационного треугольника. В основу классификации положено уравнение Эйлера, определяющее взаимосвязь между геометрическими элементами диаграммы расслаивания. На основе уравнений геометрической термодинамики, а также правила соприкосновения областей расслаивания [18] был синтезирован атлас возможных типов диаграмм. Общее число типов диаграмм составило 327, из которых 33, 114 и 171 содержат одну, две и три области расслаивания, соответственно. Показана возможность распространения данной классификации на системы с большим числом компонентов. Следует отметить, что данная классификация диаграмм не учитывает наличие в системе островных областей двухфазного расслаивания.

В работе [6] представлена классификация диаграмм расслаивания четырехкомпонентных систем, содержащих области трехфазного расслаивания. В основу классификации положена информация о наличии трехфазных областей в одной, двух или более трехкомпонентных составляющих, а также информация о механизме зарождения области трехфазного расслаивания. Однако, представленным набором типов диаграмм все многообразие диаграмм расслаивания четырехкомпонентных систем, конечно, не исчерпывается.

Рассматривая четырехкомпонентные системы, содержащие области трехфазного расслаивания, автор

[6] описал четыре типа эволюции области трехфазного расслаивания внутри концентрационного симплекса четырехкомпонентных систем (рис. 2). Важно отметить, что под эволюцией области трехфазного расслаивания подразумеваются геометрические особенности вложения области в концентрационный симплекс.

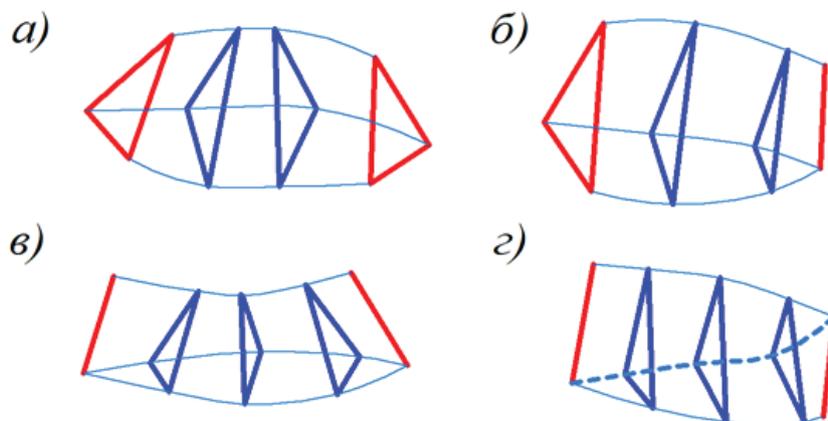


Рис. 2. Эволюция области трехфазного расслаивания внутри концентрационного симплекса четырехкомпонентных систем.

Случаи (в) и (г) рис. 2 отличаются тем, что в процессе эволюции наблюдается распад одного из равновесных жидких слоев на два слоя с последующим их слиянием в один слой (в) или с последующим слиянием одного из вновь образованных слоев с другим слоем (г). Некоторые из представленных видов эволюции нашли свое экспериментальное подтверждение. Так, например, случаю (а) рис. 2 отвечают системы вода – анилин – гексан – гептан, нитрометан – этиленгликоль – додеканол – гептан [6]; случаю (б) рис. 2 – системы вода – ацетонитрил – циклогексен – циклогексанон [20], анилин – гексан – вода – бензол, нитрометан – нонанол – вода – пропанол [6]; случаю (г) рис. 2 – системы этиленгликоль – нитрометан – тетрачлорэтилен – гептан [6], вода – бензол – этанол – сульфат аммония [20].

Структура диаграммы расслаивания с геометрической точки зрения – это множество вполне определенных геометрических элементов, которые заполняют внутренность концентрационного симплекса. Этими элементами являются фазовые симплексы с ребрами различной длины. Их вершины представляют собой равновесные составы, на которые расслаивается жидкость. Фазовые симплексы – это: отрезок (нода жидкость–жидкость, по которой происходит двухфазное расслаивание), фазовый треугольник (три равновесные жидкие фазы отвечают вершинам фазового треугольника), тетраэдр расслаивания, пентатоп расслаивания и т.д. Гомогенному раствору формально соответствует фазовый симплекс точка. Фазовые симплексы образуют ряд, аналогичный ряду концентрационных симплексов.

Все элементы диаграммы расслаивания определенным образом связаны между собой и составляют

Случай, представленный на рис. 2а, относится к системам, в двух трехкомпонентных составляющих которых имеется по одной области трехфазного расслаивания. В случае (б) рис. 2 происходит вырождение области трехфазного расслаивания через критическую ноду жидкость–жидкость.

термодинамико-геометрическую структуру диаграммы. Рассмотрим ряд топологических характеристик, присущих диаграммам расслаивания, а также подходы к их исследованию.

Известно, что в основе исследования гетерогенных систем лежит уравнение, определяющее взаимосвязь числа независимых переменных (числа степеней свободы), описывающих объект и определяющих размерность диаграммы состояния многофазной системы. Для открытых  $n$ -компонентных  $\varphi$ -фазных химически инертных систем данная зависимость определяется правилом фаз Гиббса [21]:

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

Данное уравнение выведено Гиббсом на основе нулевого потенциала. В работе [18] рассматривается другой подход к выводу правила фаз. Согласно данному подходу, система рассматривается как совокупность комплекса жидких фаз и паровой фазы. Число степеней свободы системы в этом случае равно  $F = n + 2$ .

Для систем с малой варианностью мы имеем дело с реальными (нетто-концентрациями) компонентов в жидкой фазе, для систем с большим количеством переменных – с брутто-концентрациями, взаимосвязь которых определяется следующим уравнением:

$$X_i = \frac{\sum(m^k x_i^k)}{\sum m^k}, \quad (2)$$

где  $X_i$  – брутто-концентрация компонента  $i$ ,  $x_i^k$  – нетто-концентрации компонента  $i$  в жидкой фазе  $k$ ,  $m^k$  – масса  $k$ -ой жидкой фазы.

На основе подхода, связанного с брутто-концентрациями компонентов, был предложен топологический инвариант области расслаивания в виде прямой суммы двух многообразий: нелинейного  $f$ , равного числу степеней свободы области, и линейного  $R$ , равного размерности фазового симплекса [13, 22]:

$$f + R = n - 1 = const \quad (3)$$

Уравнение (3) определяет взаимосвязь размерности концентрационного симплекса и симплекса расслаивания (двух-, трех- или  $n$ -фазного). Следствием анализа уравнения (3) явилось правило соприкосновения областей расслаивания [13]: число меняющихся фаз при переходе от одной области диаграммы к другой равно размерности фазовой диаграммы минус размерность границы между областями.

В работе [23] описывается инвариант диаграммы расслаивания, связанный с характеристикой Эйлера. Суть данного подхода заключается в том, что концентрационный симплекс диаграммы расслаивания отображается на сферу той размерности, характеристика Эйлера которой будет зависеть от размерности самой сферы

$$\mathcal{E} = 1 + (-1)^r, \quad (4)$$

где  $r$  – размерность сферы.

С другой стороны, диаграмма расслаивания может быть рассмотрена как многообразие с краем, и в этом случае характеристика Эйлера будет определяться как альтернативная сумма элементов разной размерности

$$\mathcal{E} = \alpha_0 - \alpha_1 + \alpha_2 - \dots, \quad (5)$$

где  $\alpha_i$  – число элементов  $i$ -ой размерности.

Наличие областей расслаивания различного типа (двухфазных открытого или закрытого типа, трехфазных) приведет к образованию «дыр» на сфере, а, следовательно, к уменьшению характеристики Эйлера (на число «дыр») [23].

Закономерности фазового равновесия многофазных систем отражены в уравнении Ван-дер-Ваальса–Сторонкина [24, 25]. Данное уравнение описывает равновесное распределение всех компонентов между фазами и устанавливает соответствие между параметрами фазового перехода, т.е. отражает закономерности поведения системы при переходе бесконечно малого количества одной фазы в конечное количество другой фазы. Для многокомпонентных систем автором [26] предложена векторная форма данного уравнения. На основе полученного уравнения были исследованы локальные и нелокальные закономерности структур фазовых диаграмм многофазных систем [13].

В работе [27] изучены изотермо-изобарические многообразия в многофазных системах, получена формула инварианта изотермо-изобарического многообразия, общая формула которого имеет вид:

$$R_\sigma \times f_\sigma = n - 1 - \frac{1 + (-1)^k}{2}, \quad (6)$$

где  $R_\sigma$  – размерность линейных элементов многообразия,  $f_\sigma$  – размерность нелинейных элементов многообразия,  $k$  – число подобластей, на которые делит изотермо-изобарическое многообразие область расслаивания,  $n$  – число компонентов в системе.

На основе анализа данного уравнения описаны типы конфигураций изотермо-изобарических многообразий. Так, например, изотермо-изобарические многообразия в области расслаивания с максимальным числом жидких фаз характеризуются линейной составляющей ( $R_\sigma$ ), в то время как нелинейная равна нулю ( $f_\sigma$ ) (эта часть изотермо-изобарического многообразия будет совпадать со структурой симплекса расслаивания). Другие многообразия, включающие линейную и нелинейную составляющие, будут характеризоваться более сложной структурой. Для каждого типа изотермо-изобар сформулированы свои условия реализации [28]. В целом, анализируя изотермо-изобары систем с областями расслаивания, число которых равно числу компонентов, можно сказать, что изотермо-изобары в этом случае представляют собой многообразия кусочного типа и характеризуются нетривиальной геометрической структурой.

Приведенные выше инварианты уравнения (3)–(6) относятся к топологической структуре диаграммы расслаивания, т.е., по сути, являются ее топологическими характеристиками.

Для исследования эволюции области трехфазного расслаивания внутри концентрационного тетраэдра (типы эволюции были описаны выше) были предложены два подхода [19, 28]. Первый базируется на добавлении сопряженного состава к исходной смеси (брутто-концентрации) и исследовании изменений составов равновесных жидких слоев (нетто-концентрации), отвечающих области трехфазного расслаивания [19]. В качестве сопряженного может быть выбран состав, в котором изменяются брутто-концентрация одного или нескольких компонентов, находящихся в определенном соотношении. Данный подход может быть построен как на основе натурального эксперимента, так и на основе математического моделирования фазового равновесия. Он обладает прогностическими возможностями и позволяет в условиях ограниченной экспериментальной информации изучать особенности вложения в концентрационный тетраэдр области трехфазного расслаивания. Авторы

[19] проиллюстрировали возможности предлагаемого метода на примере системы вода – ацетонитрил – циклогексен – циклогексанон.

Второй подход основан на решении уравнения (3) и использовании математического понятия центроида [28, 29].

Описанные подходы представляют собой математический инструмент для исследования фазового равновесия четырехкомпонентных систем, содержащих области трехфазного расслаивания.

Отдельный интерес представляют гомологичные системы, содержащие области трехфазного расслаивания. В работах [30–33] изучены особенности изменения растворимости в бинарных и в тройных системах в ряду систем, один из компонентов которых является членом гомологического ряда: вода – бензиловый спирт – насыщенные углеводороды ( $C_6-C_{10}$ ) [31], вода – фурфурол – предельные углеводороды ( $C_6-C_{10}$ ) [32], вода – анилин – предельные углеводороды ( $C_6-C_{10}$ ) [30, 32]. Во всех случаях при увеличении числа атомов углерода в предельных углеводородах авторы отмечают увеличение взаимной растворимости компонентов, что, соответственно, приводит к уменьшению области трехфазного расслаивания. В водных системах с фурфуролом автор [32] на основе анализа экспериментальных данных предсказывает, что в системе с  $C_{20}H_{42}$  произойдет вырождение области трехфазного расслаивания.

Выявленные закономерности представляют практический интерес, поскольку: 1) позволяют предсказывать структуры диаграмм фазового равновесия систем, экспериментально не изученных, но относящихся к рассматриваемому гомологичному ряду; 2) могут служить проверкой адекватности математического моделирования (в случае использования групповой модели UNIFAC); 3) могут быть полезны при планировании натурального эксперимента.

Перечень систем с трехфазным расслаиванием с соответствующими ссылками на литературу представлен в табл. 1, с четырехфазным – в табл. 2. Общее количество рассмотренных систем составило 160, из них 55 – водно-органические, 89 – органические системы и 9 систем с электролитами. Также рассмотрены 7 систем с четырехкомпонентным расслаиванием. Системы, отмеченные \*, получены автором [32] с помощью номограммы.

### **Моделирование фазового равновесия систем с тремя жидкими фазами**

Наличие в системе трехфазного расслаивания в значительной степени усложняет процесс математического моделирования и корреляции экспериментальных данных фазового равновесия. Наиболее часто используемыми для этих целей коммерческими программными продуктами являются AspenTech

и CosmoRS. Для описания фазового равновесия и корреляции экспериментальных данных используют уравнения локальных составов NRTL [19, 43], UNIQUAC [49, 57, 58], а также групповую модель UNIFAC [65–67]. Результаты работы [65] показали ограниченность использования групповой модели ввиду значительных ошибок описания равновесия жидкость–жидкость–жидкость.

Корреляция экспериментальных данных для систем, содержащих электролиты, зависит от способности модели описывать влияние ионов на фазовое поведение. Для описания таких систем авторы [68, 69] используют расширенную модель NRTL, в которую включены уравнения Дебая–Хюккеля и Борна для описания электростатических эффектов.

Наиболее подробно особенности применения различных моделей и процедура описания и корреляции данных фазового равновесия систем с трехфазным расслаиванием, содержащих электролиты, представлена в работе [69].

Авторы работы [49] предложили метод, позволяющий описывать равновесие трех жидких фаз, однако он не позволяет проводить корреляцию результатов, полученных в натурном эксперименте. В работе [38] приведен метод корреляции экспериментальных равновесных данных трехкомпонентных систем с трехфазным расслаиванием. Он основан на оценке геометрических особенностей поверхности энергии Гиббса смешения (наличие локальных и глобального минимума). Аналогичные исследования проводили авторы [70].

В целом можно отметить, что сегодня нет единого мнения относительно преимуществ тех или иных моделей для изучения фазового равновесия многофазных систем. И не существует точного метода, позволяющего предсказать существование в системе области трехфазного расслаивания. Можно рекомендовать использовать модели локальных составов (NRTL, UNIQUAC) или их модификации как хорошо зарекомендовавшие себя при описании многофазных систем. Но изучение смесей с помощью модели UNIFAC не всегда позволяет получить адекватные результаты [65]. Единственным критерием адекватности математического моделирования остается сравнение экспериментальных и расчетных данных о фазовом равновесии. Но, в то же время, информация о фазовом равновесии жидкость–жидкость–жидкость крайне ограничена. Современные базы данных содержат, как правило, информацию о равновесии двух жидких фаз в бинарных, тройных системах. Не всегда имеющиеся результаты натурального эксперимента о равновесии трех жидких фаз могут быть использованы для получения параметров модели. В этом случае для корреляции данных могут быть использованы подходы, разработанные на основе метода, предложенного [49].

Таблица 1. Системы с трехфазным расслаиванием

Система	Литература
<b>Водно-органические системы</b>	
Вода – анилин – гексан (гептан, октан, нонан, декан, тетрадекан)*	[2, [32], [36–38]
Вода – бензиловый спирт – гексан (гептан, декан, тетрадекан)*	[32]
Вода – додециловый спирт – нитрометан (нитроэтан, адипонитрил)	[32]
Вода – нитрометан – гексан (декан, тетрадекан, тетрахлорэтилен, сероуглерод, изоамиловый спирт, циклогексанол, гексанол, октанол, нонанол)	[2], [32], [39–42]
Вода – нитроэтан (нитробензол, пропионитрил, бензонитрил) – гексан (декан, тетрадекан)	[2], [332]
Вода – адипонитрил (метилэтилкетон)* – четыреххлористый углерод (диэтиловый эфир, метилэтилкетон, сероуглерод, циклогексанол, амиловый спирт)*	[32]
Вода – фурфурол (фенол, сукцинитрил) – гексан (гептан, октан, нонан, декан, тетрадекан, циклогексан, CO <sub>2</sub> )	[32], [37], [38], [43–46]
Вода – диметилпиридин – <i>n</i> -масляная кислота	[45]
Вода – этанол – этилизовалериат	[46]
Вода – салициловая кислота – бензин	[47]
Вода – ацетонитрил (сульфолан) – бензол – гептан	[4]
Вода – циклогексан – диэтиленгликоль монобутиловый эфир – формамид	[50], [57]
<b>Органические системы</b>	
Гликоль – нитрометан (глицерин) – тетрахлорэтилен ( <i>n</i> -додециловый спирт, гептиловый спирт, каприловая кислота)	[51–55]
Нитробензол – этанол – триметилпентан	[56]
Формамид – метилформамид – CO <sub>2</sub>	[46]
Нитрометан – гексанол-1 – октановая кислота – 1,2,3-пропантриол	[58]
Этанол (пропанол) – этиленгликоль – йодистый метилен (тетрадекан)*	[32]
Амиловый спирт (четырёххлористый углерод, циклогексан, диэтиловый эфир, метилэтилкетон, амилацетат, сероуглерод) – этиленгликоль (глицерин) – нитрометан (адипонитрил, метилэтилкетон)*	[32]
Октанол – этиленгликоль (глицерин) – нитрометан*	[32]
Додециловый спирт (тетрахлорэтилен) – этиленгликоль (глицерин) – нитрометан (нитроэтан, адипонитрил, ацетонитрил)*	[32]
Этиленгликоль – нитрометан (нитроэтан, нитробензол) – гексан (декан, тетрадекан, амилацетат, тетрахлорэтилен, сероуглерод, лауриловый спирт)*	[32], [50], [51]
Этиленгликоль – йодистый метилен – гексан (декан, тетрадекан, циклогексан)*	[32]
Глицерин (четырёххлористый углерод, диэтанолламин) – нитрометан (нитроэтан, нитробензол, ацетонитрил, пропионитрил, бензонитрил, адипонитрил) – циклогексанон (гексан, циклогексан, декан, тетрадекан, амилацетат, сероуглерод, изоамиловый спирт, четырёххлористый углерод, диэтиловый эфир, метилэтилкетон, амилацетат)*	[32]
Диэтанолламин – нитрометан – амилацетат (сероуглерод)	[32]
Бензонитрил – циклогексанон – формамид	[32]
Уксусная кислота (муравьиная кислота) – йодистый метилен – гексан (декан, тетрадекан)*	[32]
<b>Системы с электролитами</b>	
Вода – <i>n</i> -октан ( <i>n</i> -бутанол, ацетонитрил) – пропанол-1 (гексан, тетрадекан) – хлорид натрия	[59], [60], [66]
Вода – бензол (гептан, гептанол-1) – капролактан (этанол) – сульфат аммония	[20], [61–63], [65]
Вода – углеводороды – спирты – солевые системы	[63], [64]

Таблица 2. Системы с четырехфазным расслаиванием

Система	Литература
Этиленгликоль (глицерин, диэтанолламин, вода) – нитрометан – бензол – сероуглерод	[32]
Вода (глицерин) – адипонитрил – четырёххлористый углерод – метилэтилкетон	[32]
Йодистый метил – циклогексан – нитрометан – этиленгликоль	[6]

Ввиду этого перспективным можно считать исследование и предсказание свойств систем, один или несколько компонентов которых относятся к одному гомологичному ряду.

### **Использование эффекта трехфазного расслаивания в разделительных процессах**

Процессы, протекающие с участием трехфазных систем, находят применение в производстве косметики, лекарств, красок, смазочных материалов, переработке жиров и т.д. [49, 71]. Особую роль они играют в нефтехимической промышленности [59, 72, 73].

Рассмотрим несколько процессов разделения, основанных на способности системы образовывать три жидкие фазы.

Одним из таких методов является экстракция. Экстракционные процессы используются в процессах переработки нефти и газа при разделении ароматических и парафиновых углеводородов [74, 75], разделения алканов и алкенов [76]. Авторы [39], исследуя фазовое равновесие в системе нитрометан – гексиловый спирт – вода, указывают на возможность разделения алифатических спиртов с использованием воды и нитрометана (нитрометан и вода неограниченно смешиваются с низшими алифатическими спиртами и ограничено растворимы в высших спиртах) экстракционными методами. Трехжидкостная экстракция используется в процессе извлечения целевых металлов из комплексных руд, промышленных отходов [77].

В последнее время все больший интерес возрастает к использованию в процессах трехжидкостной экстракции в качестве растворителей ионных жидкостей [78–83]. Последние имеют ряд преимуществ по сравнению с классическими растворителями: они не горючи, имеют малое давление паров, термически устойчивы и нетоксичны. В работе [79] рассмотрена возможность использования ионной жидкости для разделения алифатических и ароматических углеводородов. В работе [81] исследуются свойства ионной жидкости в процессе экстракции пенициллина. По сути, ионная жидкость выполняет функцию жидкой мембраны. Исследования авторов [83] показали возможность и ограничения использования ионной жидкости 1-бутил-триметилимидазолий гексафторфосфата в процессе экстракции.

Эффект трехфазного расслаивания используется при разделении смесей сложной физико-химической природы ректификационными методами. Расслаивание является процессом самопроизвольным, а, следовательно, позволяет в ряде случаев сократить энергозатраты на разделение. Кроме того, состав одного или нескольких равновесных слоев может содержать практически чистый компонент или содержать ничтожно малые количества одного из компонентов,

что также облегчает задачу разделения, поскольку позволяет избежать установки дополнительных аппаратов в схеме разделения, в частности, ректификационных колонн. Разделению трехкомпонентных смесей в схемах, основанных на сочетании ректификации и трехфазного расслаивания, посвящен ряд работ [19, 29, 32, 84–86]. В настоящее время предложены принципиальные схемы разделения следующих смесей: ацетонитрил – триметилэтилен – вода [32], ацетонитрил – триметилэтилен – вода – изопрен [29], вода – ацетонитрил – циклогексен – циклогексанон [19], нитрометан – гексан – вода [86], 2-метил-1,3-бутандиен – 2-метил-2-бутен – ацетонитрил – вода [29].

Присутствие в системе третьей жидкой фазы приводит к появлению дополнительных потоков в технологической схеме и усложняет расчет материального баланса схемы по сравнению с разделением смесей с двухфазным расслаиванием. В работе [87] обсуждаются вопросы расчета материального баланса таких систем и особенности задания свободных переменных, которые необходимы для решения балансовой задачи. В то же время, как было показано в работе [29], в случае, если в одной из равновесных жидких фаз практически отсутствует один или два компонента (разделение смеси 2-метил-1,3-бутандиен – 2-метил-2-бутен – ацетонитрил – вода), принципиальная схема может быть упрощена, т.е. могут быть сняты некоторые термодинамические ограничения.

При разделении смесей с использованием трехфазного расслаивания ключевую роль играют особенности взаимного расположения симплекса, отвечающего трехфазному расслаиванию, и сепаратрических многообразий. В настоящее время такие исследования проводятся на кафедре химии и технологии основного органического синтеза Института тонких химических технологий Московского технологического университета.

Анализируя научные публикации последних лет, можно отметить, что изучение локальных и нелокальных закономерностей структур диаграмм многофазных систем, получение новых экспериментальных данных о фазовом равновесии многофазных систем, исследование природы трехфазного расслаивания и общих закономерностей формирования фазовых диаграмм таких систем остается актуальной проблемой. Решение совокупности указанных проблем ложится в основу синтеза технологических схем разделения многокомпонентных расслаивающихся смесей, основанных на сочетании ректификации и расслаивания.

### **Благодарности**

*Исследование выполнено за счет гранта Российской государственной академии наук (проект № 16-19-10632).*

## Список литературы:

1. Parmentier F. // *Ac. Sci. C.R.* 1887. № 104. P. 686–688.
2. Мерцлин Р.В. // *Журнал общей химии.* 1938. Т. 8. № 17. С. 1742–1755.
3. Шапиро Ю.М., Ничепуренко В.И. // *Изв. вузов. Пищевая технология.* 2005. № 5-6. С. 53–54.
4. Dahyabhai J Shah, Krishna K. Tiwari // *J. Chem. Eng. Data.* 1981. V. 26. № 4. P. 375–378.
5. Schreinemakers F.A.N. // *Z. Furphys. Chem.* 1901. V. 37. №. 2. P. 129–156.
6. Сазонов В.П. Термодинамика и топология равновесий двух, трех и четырех фаз в тройных и четверных системах: дис. ... д-ра хим. наук. Самара: СамГТУ, 1997.
7. Roozeboom H.V.B., Sereinmakers F.A.N. *Die Heterogenen Gleichgewichte vom Standpunkte der Phasenlehre.* Braunschweig. 1913. Heft 3. Teil 2. 348 s.
8. Фрэнсис Л. Равновесие жидкость – жидкость. М.: Химия, 1969. 238 с.
9. Vogel R. *Die Heterogenen Gleichgewichte.* Leipzig: Academische Verlagsgessellschaft, 1959. 728 s.
10. Альдерс Л. Жидкостная экстракция. М.: Изд-во иностр. лит., 1962. 258 с.
11. Трейбал Р. Жидкостная экстракция. М.: Химия, 1966. 724 с.
12. Береговых В.В. Исследование в области физико-химических основ ректификации тройных расслаивающихся смесей: дис. ... канд. техн. наук. М.: МИТХТ, 1971.
13. Фролкова А.К. Теоретические основы разделения многокомпонентных многофазных систем с использованием функциональных комплексов: дис. ... д-ра техн. наук. М.: МИТХТ, 2000.
14. Илларионов В.В. Исследование свойств многофазных систем с целью создания эффективных технологических схем разделения: дис. ... канд. техн. наук. М.: МИТХТ, 2011.
15. Серафимов Л.А., Фролкова А.В., Илларионов В.В. // *Вестник МИТХТ.* 2011. Т. 2. № 2. С. 98–103
16. Frolkova A.K., Speranskii A.V., Serafimov L.A. // *Theoret. Found. Chem. Eng.* 2002. V. 36. № 2. P. 128–135.
17. Серафимов Л.А., Фролкова А.В., Илларионов В.В. Классификация диаграмм расслаивания трехкомпонентных систем: учебное пособие. М.: МИТХТ, 2013. 28 с.
18. Палатник Л.С., Ландау А.И. Фазовые равновесия в многокомпонентных системах. Харьков: Изд. Харьковского ун-та, 1961, 406 с.
19. Фролкова А.В., Балбенев С.А., Фролкова А.К., Акишина А.А. // *Известия РАН. Серия химическая.* 2015. № 10. С. 2330–2336.

## References:

1. Parmentier F. *Ac. Sci. C.R.* 1887. № 104. P. 686–688.
2. Mertclin R.V. *Zhurnal fizicheskoi khimii (Russian Journal of Physical Chemistry A).* 1938. V. 8. № 17. P. 1742–1755. (in Russ).
3. Shapiro Yu.M., Nichepurenko V.I. *Izv. vuzov. Pischevaya tehnologia (News of Institutes of Higher Education. Food Technology).* 2005. № 5. P. 53–54 (in Russ).
4. Dahyabhai J Shah, Krishna K. Tiwari. *J. Chem. Eng. Data.* 1981. V. 26. № 4. P. 375–378.
5. Schreinemakers F.A.N. *Z. Furphys. Chem.* 1901. V. 37. №. 2. P. 129–156.
6. Sazonov V.P. *Thermodynamics and topology of two, three and four phase equilibrium of three- and four component systems):* PhD dissertation. Samara, 1997 (in Russ).
7. Roozeboom H.V.B., Sereinmakers F.A.N. *Die Heterogenen Gleichgewichte vom Standpunkte der Phasenlehre.* Braunschweig. 1913. Heft 3. Teil 2. 348 s.
8. Alfred W. Francis. *Liquid-liquid equilibrium.* Interscience, 1963. 288 p.
9. Vogel R. *Die Heterogenen Gleichgewichte.* Leipzig: Academische Verlagsgessellschaft, 1959. 728 s.
10. Alders L. *Liquid-liquid extraction.* Amsterdam: Elsevier Publishing Company, 1959. 209 p.
11. Treybal R.E. *Liquid extraction.* McGraw-Hill Book Company, 1963. 640 p.
12. Beregovykh V.V. *Research in the field of physical-chemical foundations of rectification of three component splitting mixtures. : D.Sc. dissertation M.: MITHT, 1971. (in Russ).*
13. Frolkova A.K. *Theoretical basis of rectification of multicomponent multiphase systems using functional complex: PhD dissertation. M.: MITHT, 2000 (in Russ).*
14. Illarionov V.V. *Investigation of properties of multiphase systems to create effective technological flowsheets: PhD dissertation. M.: MITHT, 2011 (in Russ).*
15. Serafimov L.A., Frolkova A.V., Illarionov V.V. *Vestnik MITHT (Fine Chemical Technologies).* 2011. V. 2. № 2. P. 98–103 (in Russ).
16. Frolkova A.K., Speranskii A.V., Serafimov L.A. *Theoret. Found. Chem. Eng.* 2002. V. 36. № 2. P. 128–135.
17. Serafimov L.A., Frolkova A.V., Illarionov V.V. *Classification of splitting diagrams of three component systems.* Moscow: MITHT, 2013. 28 p. (in Russ).
18. Palatnik L.S., Landau A.I. *Phase equilibria in multicomponent systems.* Kharkov: Kharkov University, 1961. 406 p. (in Russ).
19. Frolkova A.V., Balbenov S.A., Frolkova

20. Lang J.C., Widom B. // *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*. 1975. V. 81. № 2. P. 190–213.
21. Гиббс Дж.В. Термодинамика. Статистическая механика. М.: Наука, 1982. 584 с.
22. Serafimov L.A., Frolkova A.K. // *Theoret. Found. Chem. Eng.* 1998. V. 32. № 4. P. 347–356.
23. Frolkova A.V., Serafimov L.A., Semin G.A. // *Theoret. Found. Chem. Eng.* 2014. V. 48. № 2. P. 158–166.
24. Ван-дер-Ваальс И.Д., Констамм Ф. Курс термостатики. Термические равновесия материальных систем. М.: ОНТИ, 1936. 452 с.
25. Сторонкин А.В. Термодинамика гетерогенных систем. Часть III. Л.: Изд. ЛГУ, 1969. 190 с.
26. Серафимов Л.А. // *Теорет. основы хим. технологии*. 1987. Т. 21. № 1. С. 74–85.
27. Frolkova A.K., Serafimov L.A. // *Theoret. Found. Chem. Eng.* 2000. V. 34. № 3. P. 286–291.
28. Себякин А.Ю., Фролкова А.К. // *Теорет. основы хим. технологии*. 2016. Т. 50. № 2. С. 207–214.
29. Себякин А.Ю., Фролкова А.К. // *Тонкие химические технологии*. 2016. Т. 11. № 5. С. 65–69.
30. Akishina A.A., Frolkova A.V., Illarionova Ye., Frolkova A.K. Diagrams of phase equilibria of ternary systems containing aniline, water and saturated hydrocarbons // XIX Int. Conf. of Chemical Thermodynamics in Russia (RCCT-2015), 2015. Nizhni Novgorod. Book of Abstracts. P. 230.
31. Иванова Г.Г., Теличко Т.Н., Тимофеев В.С., Серафимов Л.А. // *Сборник трудов института*. 1974. Т. 4. № 1. С. 101–106.
32. Колючкина Г.Я. Исследование в области разделения гетероазеотропных смесей: дис. ... канд. техн. наук. М.: МИТХТ, 1972.
33. Фролкова А.В., Афанасьева И.В. Исследование физико-химических свойств тройных гомологичных систем // XXVIII Междунар. научно-практ. конф. «Современные проблемы гуманитарных и естественных наук». Москва, 2016. С. 13–16.
34. Никурашина Н.И., Мерцлин Р.В., Тимофеева В.Б. // *Ученые записки Саратовского ун-та*. 1959. Т. 71. С. 89.
35. Сазонов В.П., Саркисов А.Г. // *Журнал физической химии*. 1968. Т. 42. № 8. С. 2066–2068.
36. Шапиро Ю.М. Трехфазные жидкостные системы. Обзор. Черкассы, 1986. – Деп. в ОНИ-ИТЭХим. 16.03.86. № 382хп-86Дп. – РЖХим. — 17Б3079.
37. Denes F., Lang P., Lang-LaziM. // *ICHEME Symposium Series*. 2006. № 152. P. 877–890.
38. Marcilla A., Olaya M.M., Serrano M.D., Velasco R., Reyes-Labarta J.A. // *Fluid Phase Equilibria*. 2009. V. 281. № 1. P. 87–95.
- A.K., Akishina A.A. *Russ. Chem. Bull.* 2015. V. 64. № 10. P. 2330–2336. (in Russ.)
20. Lang J. C., Widom B. *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*. 1975. V. 81. № 2. P. 190–213.
21. Gibbs G.W. *Thermodynamic. Statistical Mechanics*. Moscow: Nauka Publ., 1982. 584 p. (in Russ.).
22. Serafimov L.A., Frolkova A.K. *Theoret. Found. Chem. Eng.* 1998. V. 32. № 4. P. 347–356.
23. Frolkova A.V., Serafimov L.A., Semin G.A. *Theoret. Found. Chem. Eng.* 2014. V. 48. № 2. P. 158–166.
24. van der Waals I.D. *Course of Thermostatic. Thermal Equilibrium of Material Systems*. Moscow: ONTI, 1936. (in Russ.).
25. Storonkin A.V. *Thermodynamic of heterogenic systems. Part III*. Leningrad: LGU Publ., 1969. 190 p. (in Russ.)
26. Serafimov L.A. *Theoret. Found. Chem. Eng.* 1987. V. 21. № 1. P. 74–85. (in Russ.)
27. Frolkova A.K., Serafimov L.A. *Theoret. Found. Chem. Eng.* 2000. V. 34. № 3. P. 286–291.
28. Sebyakin A.Yu., Frolkova A.K. *Theoret. Found. Chem. Eng.* 2016. V. 50. № 2. P. 207–214. (in Russ.)
29. Sebyakin A.Yu., Frolkova A.K. *Tonkie Khimicheskie tekhnologii (Fine Chemical Technologies)*. 2016. V. 11. № 5. P. 65–69.
30. Akishina A.A., Frolkova A.V., Illarionova Ye., Frolkova A.K. Diagrams of phase equilibria of ternary systems containing aniline, water and saturated hydrocarbons. XIX International conference of chemical thermodynamics in Russia (RCCT-2015), 2015. Nizhni Novgorod. Book of Abstracts. P. 230.
31. Ivanova G.G., Telichko T.N., Timofeev V.S., Serafimov L.A. // *Sbornik trudov instituta (Book of articles)*. 1974. V. 4. № 1. P. 101–106. (in Russ.)
32. Koliuchkina G.Ya. *Investigation of rectification of heteroazeotropic mixtures: PhD dissertation*. M.: MITHT, 1972. (in Russ.)
33. Frolkova A.V., Afanas'eva I.V. *Investigation of physic-chemical properties of ternary homologic systems / XXVIII Int. Conf. "Modern problems of humanitarian and natural sciences"*. Moscow, 2016. P. 13–16.
34. Nikurashina N.I., Mertclin R.V., Timofeeva V.B. *Uchenye zapiski Saratovskogo universiteta (Journal of Saratov's university)*. 1959. V. 71. P. 89. (in Russ.)
35. Sazonov V.P., Sarkisov A.G. *Zhurnal fizicheskoi khimii (Russian Journal of Physical Chemistry A)*. 1968. V. 42. № 8. P. 2066–2068. (in Russ.)
36. Shapiro Yu.M. *Three phase liquid systems. Review*. Cherkassy, 1986. Dep. ONIITEKHim 16.03.86. № 382khp-86Dp. – RZHKHim – 17B3079.

39. Сазонов В.П., Маркузин Н.П., Филиппов В.В. // Журнал прикладной химии. 1976. Т. 49. № 4. С. 784–788.
40. Сазонов В.П. // Журнал общей химии. 1982. Т. 52. № 8. С. 1697–1703.
41. Сазонов В.П., Саркисов А.Г. // Журнал физической химии. 1966. Т. 40. № 2. С. 2719–2725.
42. Никурашина Н.И., Мерцлин Р.В., Госькова И.Д. // Журнал органической химии. 1959. Т. 29. № 10. С. 3161–3166.
43. Heidemann R. A., Abdel-Ghani R. M. // Chemical Engineering Science. 2001. V. 56. № 24. P. 6873–6881.
44. Francis A.W. // J. Phys. Chem. 1954. V. 58. № 12. P. 1099–1114.
45. Сергеева В.Ф., Закумбаева З. А. // Журн. общей химии. 1982. Т. 52. № 8. С. 1704–1706.
46. Chang Y.C., Moulton R. W. // Ind. Eng. Chem. 1953. V. 45. № 10. P. 2350–2361.
47. Крупаткин И.Л. // Журн. общей химии. 1956. Т. 26. № 12. С. 3240–3246.
48. Garcia-Sanchez F., Schwartzentruber J., Ammar M. N., Renon H. // Fluid Phase Equilibria. 1996. V. 121. № 1-2. P. 207–225.
49. Stateva R.P., Cholakov G.S., Galushko A.A., Wakeham W.A. // Chem. Eng. Sci. 2000. V. 55. № 11. P. 2121–2129.
50. Hou Hai-Yun, Liu Song-Tao, Geng Xin-Peng // Chemical Journal of Chinese Universities. 2008. V. 29. № 11. P. 2249–2253.
51. Сазонов В.Р., Жилиева И.Н. О равновесии трех жидких фаз в трехкомпонентных системах. VII. Система нитрометан – тетрахлорэтилен – этиленгликоль. М., 1972. – Деп. в. ВИНТИ №5005-72; РЖХим – 9Б905.
52. Francis A.W. // J. Phys. Chem. 1956. V. 60. № 1. P. 20–27.
53. Сазонов В.Р., Жилиева И.Н. О равновесии трех жидких фаз в трехкомпонентных системах. V. Системы нитрометан – каприловая кислота – глицерин и нитрометан – гептиловый спирт – глицерин. М., 1970. – Деп. в. ВИНТИ №2410-70; РЖХим – 11 Б821.
54. Francis A.W. // J. Am. Chem. Soc. 1954. V. 76. № 2. P. 393–395.
55. Haiyun Hou Xueqin An Weiguo Shen // J. Chem. Eng. Data. 2005. V. 50. № 4. P. 1308–1312.
56. Sazonov V.P., Sazonov N.V., Lisov N.I. // J. Chem. Eng. Data. 2002. V. 47. № 6. P. 1462–1465.
57. Negahban S., Willhite G. P., Walas S. M., Michnick M. J. // Fluid Phase Equilibria. 1986. V. 32. № 1. P. 49–61.
58. Negahban S., Willhite G. P., Walas S. M. // SPE Reservoir Engineers. 1988. V. 3. № 3. P. 1017–1024.
59. Huan Z., Van Bochove G.H., De Loos T.W. // 37. Denes F., Lang P., Lang-Lazi M. IChemE Symposium Series. 2006. № 152. P. 877–890.
38. Marcilla A., Olaya M.M., Serrano M.D., Velasco R., Reyes-Labarta J.A. Fluid Phase Equilibria. 2009. V. 281. № 1. P. 87–95.
39. Sazonov V.P., Markuzin N.P., Filippov V.V. Zhurnal prikladnoi khimii (Russian Journal of Applied Chemistry). 1976. V. 49. № 4. P. 784–788. (in Russ).
40. Sazonov V.P. Zhurnal obshegei khimii (Russian Journal of General Chemistry). 1982. V. 52. № 8. P. 1697–1703. (in Russ).
41. Sazonov V.P., Sarkisov A.G. Zhurnal fizicheskoi khimii (Russian Journal of Physical Chemistry A). 1966. V. 40. № 2. P. 2719–2725. (in Russ).
42. Nikurashina N.I., Mertclin R.V., Goskova I.D. Zhurnal organicheskoi khimii (Russian Journal of Organic Chemistry). 1959. V. 29. № 10. P. 3161–3166. (in Russ).
43. Heidemann R.A., Abdel-Ghani R.M. Chemical Engineering Science. 2001. V. 56. № 24. P. 6873–6881.
44. Francis A.W. J. Phys. Chem. 1954. V. 58. № 12. P. 1099–1114.
45. Sergeeva V.F., Zakumbaeva Z.A. Zhurnal obshegei khimii (Russian Journal of General Chemistry). 1982. V. 52. № 8. P. 1704–1706. (in Russ).
46. Chang Y.C., Moulton R. W. Ind. Eng. Chem., 1953. V. 45. № 10. P. 2350–2361.
47. Krupatkin I.L. Zhurnal obschei khimii (Russian Journal of General Chemistry). 1956. V. 26. № 12. P. 3240–3246. (in Russ.)
48. Garcia-Sanchez F., Schwartzentruber J., Ammar M. N., Renon H. Fluid Phase Equilibria. 1996. V. 121. № 1-2. P. 207–225.
49. Stateva R.P., Cholakov G.S., Galushko A.A., Wakeham W. A. Chem. Eng. Sci. 2000. V. 55. № 11. P. 2121–2129.
50. Hou Hai-Yun, Liu Song-Tao, Geng Xin-Peng Chemical Journal of Chinese Universities. 2008. V. 29. № 11. P. 2249–2253.
51. Sazonov V.P., Zhilyaeva I.N. Three liquid phase equilibrium of three-component systems. VII. System of nitromethane – tetrachloroethylene – ethylene glycol. Moscow, 1972. – Dep. VINITI № 5005-72; RZHKHim – 9B905 (in Russ.).
52. Francis A.W. J. Phys. Chem. 1956. V. 60. № 1. P. 20–27.
53. Sazonov V.P., Zhilyaeva I.N. Three liquid phase equilibrium of threecomponent systems. V. System of nitromethane – hexyl acetic acid – glycerol and nitromethane – heptyl alcohol – glycerol. Moscow, 1970. – Dep. VINITI № 2410-70; RZHKHim – 11B821 (in Russ.).

- AICHE Journal. 2003. V. 49. № 3. P. 745–752.
60. Van Bochove G.H., Krooshof G.J.P, De Loos Th.W. // Fluid Phase Equilibria. 2002. V. 194-197. P. 1029–1044.
61. Knickerbocker B.M., Pesheck C.V., Davis H. T., Scriven L. E. // J. Phys. Chem. 1982. V. 86. № 3. P 393–400.
62. Knickerbocker B.M., Pesheck C. V., Scriven L. E., Davis H. T. // J. Phys. Chem. 1979. V. 83. № 15. P. 1984–1990.
63. Wijtkamp M., Van Bochove G. H., de Loos Th. W., Niemann S.H. // Fluid Phase Equilibria. 1999. V. 158-160. P. 939–947.
64. Франковский В.А., Пятницкий И.В., Тарасевич В.Ю. // Журн. аналит. химии. 1988. Т. 43. № 12. С. 2151–2156.
65. Frolkova A.V., Zakharova D.S., Frolkova A.K., Balbenov S.A. // Fluid Phase Equilibria. 2016. V. 408. P. 10–14.
66. McDonald C.M., Floudas C.A. // AIChE Journal. 1995. V. 41. № 7. P. 1798–1814.
67. McDonald C.M., Floudas C.A. // Computers & Chemical Engineering. 1997. V. 21. № 7. 821–822.
68. Chen C.C., Evans L.B. // AIChE Journal. 1986. V. 32. № 3. P. 444–454.
69. Van Bochove G.H. Two- and Three-Liquid Phase Equilibria in Industrial Mixed Solvent Electrolyte Solutions: Experiments and Modeling of Systems of Importance for the Extraction of Caprolactam. IOS Press, Inc., 2003. 192 p.
70. Lucia A., Dimaggio P.A., Depa P. // Journal of Global Optimization. 2004. V. 29. № 3. P. 297–314.
71. Арутюнян Н.С., Аришева Е.А., Янова Л.И. [и др.] Технология переработки жиров. М.: Агропромиздат, 1985. 368 с.
72. Kalhweit M., Strey R., Busse G. // J. Phys. Chem. 1990. V. 94. № 10. P. 3881–3894.
73. Andersen J.G., Koak N., de Loos T.W. // Fluid Phase Equilibria. 1999. V. 163. № 2. P. 259–273.
74. Griswold J., Chew J.N., Klecka M.E. // Ind. Eng. Chem. 1950. V. 42. № 6. P. 1246–1251.
75. Hartwig G.M., Hood G.C., Maycock R.L. // J. Phys. Chem. 1955. V. 59. № 1. P. 52–54.
76. Griswold J., Klecka M.E., West R.V. // Chem. Eng. Progr. 1948. V. 44. P. 839.
77. Huang K., Liu H. Liquid-liquid-liquid three phase extraction: A promising strategy for multi-metal separation from complex systems. // The 51 Annual Conference of Metallurgists of CIM (COM – 2012). Niagara, ON, Canada.
78. Плетнев И.В., Смирнова С.В., Хачатрян К.С., Зернов В.В. // Рос. хим. журнал. 2004. Т. 48. № 6. С. 51–58.
79. Basheer C., Alnedhary A.A., Madhavarao
54. Francis A.W. J. Am. Chem. Soc. 1954. V. 76. № 2. P. 393–395.
55. Haiyun Hou Xueqin An Weiguo Shen. J. Chem. Eng. Data. V. 50. № 4. P. 1308–1312.
56. Sazonov V.P., Sazonov N.V., Lisov N.I. J. Chem. Eng. Data. V. 47. № 6. P. 1462–1465.
57. Negahban S., Willhite G.P., Walas S.M., Michnick M.J. Fluid Phase Equilibria. 1986. V. 32. № 1. P. 49–61.
58. Negahban S., Willhite G.P., Walas S.M. SPE Reservoir Engineers. 1988. V. 3. № 3. P. 1017–1024.
59. Huan Z., Van Bochove G.H., De Loos T.W. AIChE Journal. 2003. V. 49. № 3. P. 745–752.
60. Van Bochove G.H., Krooshof G.J.P, De Loos Th.W. Fluid Phase Equilibria. 2002. V. 194-197. P. 1029–1044.
61. Knickerbocker B.M., Pesheck C.V., Davis H.T., Scriven L.E. J. Phys. Chem. 1982. V. 86. № 3. P 393-400.
62. Knickerbocker B.M., Pesheck C.V., Scriven L.E., Davis H.T. J. Phys. Chem. 1979. V. 83. № 15. P. 1984–1990.
63. Wijtkamp M., van Bochove G. H., de Loos Th. W., Niemann S.H. Fluid Phase Equilibria. 1999. V. 158-160. P. 939–947.
64. Frankovskii V.A., Piatnitskii I.V., Tarasevich V.Yu. Zhurnal analiticheskoi khimii (Journal of Analytical Chemistry). 1988. V. 43. № 12. P. 2151–2156. (in Russ.).
65. Frolkova A.V., Zakharova D.S., Frolkova A.K., Balbenov S.A. Fluid Phase Equilibria. 2016. V. 408. P. 10–14.
66. McDonald C.M., Floudas C.A. AIChE Journal. 1995. V. 41. № 7. P. 1798–1814.
67. McDonald C.M., Floudas C.A. Computers & Chemical Engineering. 1997. V. 21. № 7. 821–822.
68. Chen C.C., Evans L.B. AIChE Journal. 1986. V. 32. № 3. P. 444–454.
69. Van Bochove G.H. Two- and Three-Liquid Phase Equilibria in Industrial Mixed Solvent Electrolyte Solutions: Experiments and Modeling of Systems of Importance for the Extraction of Caprolactam. IOS Press, Inc., 2003. 192 p.
70. Lucia A., Dimaggio P.A., Depa P. Journal of Global Optimization. 2004. V. 29. № 3. P. 297–314.
71. Arutyunian N.S., Arisheva E.A., Yanova L.I. Fat processing technology. Moscow: Agropromizdat, 1985. 368 p. (in Russ.).
72. Kalhweit M., Strey R., Busse G. J. Phys. Chem. 1990. V. 94. № 10. P. 3881–3894.
73. Andersen J.G., Koak N., de Loos T.W. Fluid Phase Equilibria. 1999. V. 163. № 2. P. 259–273
74. Griswold J., Chew J.N., Klecka M.E. Ind. Eng. Chem. 1950. V. 42. № 6. P. 1246–1251.
75. Hartwig G.M., Hood G.C., Maycock R.L.

- B.S., Balasubramanian R., Lee H.K. // *J. Chromatography A*. 2008. V. 1210. № 1. P. 19–24.
80. Бояджиев Л. Трехфазная жидкостная экстракция - жидкие мембраны (обзор) // Теорет. основы хим. технологии. 1984. Т. 18. № 6. С. 735–743.
81. Tan Xian-Dong, Ji Qing-Rong, Chang Zhi-Dong // *The Chinese Journal of Process Engineering*. 2006. V. 6. № 3. P. 363–368.
82. Guo L., Lee H.K. // *J. Chromatography A*. 2011. V. 1218. № 28. P. 4299–4306.
83. Carda-Broch S., Berthod A., Armstrong D.W. // *Anal. Bioanal. Chem.* 2003. V. 375. № 2. P. 191–199.
84. Тимофеев В.С. Физико-химические основы технологии разделения гетероазеотропных многокомпонентных смесей: дис. ... д-ра техн. наук. – М.: МИТХТ, 1974.
85. Тимофеев В.С., Серафимов Л.А., Тимошенко А.В. Принципы технологии основного органического и нефтехимического синтеза. М.: Высшая школа, 2010. 408 с.
86. Фролкова А.В., Аблизин М.А., Маевский М.А., Фролкова А.К. // *Тонкие химические технологии*. 2016. Т. 11. № 3. С. 44–47.
87. Frolkova A.V., Akishina A.A., Ablizin M.A., Mayevskiy M.A. Feathers of calculation of material balance of quaternary splitting system separation flowsheet // *High-Tech in Chemical Engineering – 2016 : Abstracts of XVI Int. Scientific Conf. (October 10–15, 2016, Moscow)*. Moscow: Moscow Technological University, 2016. P. 32.
- J. Phys. Chem.* 1955. V. 59. № 1. P. 52–54.
76. Griswold J., Klecka M.E., West R.V. *Chem. Eng. Progr.* 1948. V. 44. P. 839.
77. Huang K., Liu H. Liquid-liquid-liquid three phase extraction: A promising strategy for multi-metal separation from complex systems. // *The 51 Annual Conference of Metallurgists of CIM (COM – 2012)*. Niagara, ON, Canada.
78. Pletnev I.V., Smirnova S.V., Khachatryan K.S., Zernov V.V. *Russian Journal of General Chemistry*. 2004. V. 48. № 6. P. 51–58. (in Russ.).
79. Basheer C., Alnedhary A.A., Madhavarao B.S., Balasubramanian R., Lee H.K. *J. Chromatography A*. 2008. V. 1210. № 1. P. 19–24.
80. Boiadzhiev L. *Theoret. Found. Chem. Eng.* 1984. V. 18. № 6. P. 735–743. (in Russ.).
81. Tan Xian-Dong, Ji Qing-Rong, Chang Zhi-Dong *The Chinese Journal of Process Engineering*. 2006. V. 6. № 3. P. 363–368.
82. Guo L., Lee H.K. *J. Chromatography A*. 2011. V. 1218. № 28. P. 4299–4306.
83. Carda-Broch S., Berthod A., Armstrong D.W. *Anal. Bioanal. Chem.* 2003. V. 375. № 2. P. 191–199.
84. Timofeev V.S. Physico-chemical basics of technology of rectification of heteroazeotropic multicomponent mixtures: PhD dissertation. M.: MITHT, 1974. (in Russ).
85. Timofeev V.S., Serafimov L.A., Timoshenko A.V. Principles of technology of basic organic and petrochemical synthesis. M.: Vysshaya Shkola Publ., 2010. 408 p. (in Russ).
86. Frolkova A.V., Ablizin M.A., Maevskii M.A., Frolkova A.K. *Tonkie Khimicheskie Tekhnologii (Fine Chemical Technologies)*. 2016. V. 11 № 3. P. 44–47. (in Russ).
87. Frolkova A.V., Akishina A.A., Ablizin M.A., Mayevskiy M.A. Feathers of calculation of material balance of quaternary splitting system separation flowsheet // *High-Tech in Chemical Engineering – 2016 : Abstracts of XVI Int. Scientific Conf. (October 10–15, 2016, Moscow)*. Moscow: Moscow Technological University, 2016. P. 32.

**КИНЕТИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ СИНТЕЗА ФИШЕРА-ТРОПША  
В ПРИСУТСТВИИ КАТАЛИЗАТОРОВ С НАНОЧАСТИЦАМИ ЖЕЛЕЗА  
НА ПОЛИМЕРНЫХ МАТРИЦАХ В СЛАРРИ-РЕАКТОРЕ**

**А.Х. Аль Хазраджи<sup>1,2,@</sup>, аспирант, А.В. Крылов<sup>1</sup>, доцент, М.В. Куликова<sup>3</sup>,  
заведующий сектором, В.Р. Флид<sup>1</sup>, заведующий кафедрой,  
О.Ю. Ткаченко<sup>1</sup>, доцент**

<sup>1</sup>Московский технологический университет (Институт тонких химических технологий),  
Москва, 119571 Россия

<sup>2</sup>Дияла университет, Ирак

<sup>3</sup>Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчева РАН,  
Москва, 119991 Россия

@ Автор для переписки, e-mail: ahnhkm@yahoo.com

*Исследовано влияние добавок синтетических полимеров различной природы на реакционную способность наноструктурированных железных катализаторов в трехкомпонентной системе Fe-парафин-полимер в синтезах Фишера-Тропша (FTS) в сларри-реакторе. В качестве полимеров использовали: полиакрилонитрил (ПАН), поливиниловый спирт (ПВС), полистирол, шиштый с дивинилбензолом (ПС-ДВБ), полиамид 6 (ПА). На реакционную способность катализаторов, полученных методом капельного термоллиза, влияет природа стабилизирующего полимера. Помимо этого, конверсия синтез-газа зависит от времени контакта и составляет от 10 до 80%. Наибольшая скорость FTS наблюдается в системе Fe-парафин-ПАН. В условиях синтеза в системах Fe-парафин-полимер образуется широкий спектр предельных и непредельных соединений. Установлено, что природа стабилизирующего полимера влияет также на соотношение олефин/парафин. На основании экспериментальных данных проведен анализ кинетических моделей для расхода CO, получены кинетические и термодинамические характеристики процесса. Установлена связь между значениями энергий активации и природой стабилизатора.*

**Ключевые слова:** синтез Фишера-Тропша, наноструктурированные железные катализаторы, полимеры, кинетика реакции.

**KINETIC MODEL FOR FISCHER-TROPSCH SYNTHESIS  
OVER NANOPARTICLES IRON CATALYSTS WITH POLYMER MATRIX  
IN A SLURRY REACTOR**

**A.H. Al-Khazraji<sup>1,2,@</sup>, A.V. Krylov<sup>1</sup>, M.V. Kulikova<sup>3</sup>, V.R. Flid<sup>1</sup>, O.Yu. Tkachenko<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Moscow Technological University (Institute of Fine Chemical Technologies),  
Moscow, 119571 Russia

<sup>2</sup>University of Diyala, Iraq

<sup>3</sup>A.V.Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, RAS (TIPS RAS), Moscow, 119991 Russia

@ Corresponding author e-mail: ahnhkm@yahoo.com

*Influence of additives of synthetic polymers of various natures on reactionary ability of the nanostructured iron catalysts in the three-component Fe-paraaffin-polymer system in Fischer-Tropsch (FTS) in the slurry reactor was studied. The polymers used: polyacrylonitrile (PAN), polyvinyl alcohol (PVA), polystyrene, cross-linked with divinylbenzene (PS-DVB), polyamide-6 (PA). The catalysts obtained by droplet thermolysis is influenced by, the nature of the stabilizing polymer. Besides the conversion of the synthesis gas depends on the contact time and is between 10 to 80%. The highest rate of FTS is observed in the Fe-paraaffin-PAN. The conditions of synthesis in Fe-paraaffin-polymer systems produced a wide range of saturated and unsaturated*

compounds. It is found that the nature of the stabilizing polymer also affects the olefin / paraffin ratio. Based on experimental data the analysis of kinetic models for the flow of CO is carried out, a kinetic and thermodynamic characteristics of the process was obtained. The relationship between the values of the activation energies and the nature of the stabilizer was established.

**Keywords:** Fischer-Tropsch synthesis, nanocomposite iron catalysts, polymers, reaction kinetics.

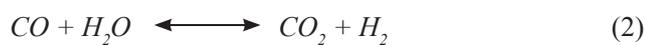
### Введение

Через несколько лет человечество отметит 100-летие выдающегося достижения в области катализа и химической технологии – синтеза Фишера-Тропша (FTS). Этот процесс имеет огромное практическое значение благодаря поистине необозримому количеству продуктов – парафинов, олефинов, спиртов и др. Технологически и коммерчески доступный синтез-газ ( $\text{CO} + \text{H}_2$ ) образует целый спектр углеводородов от  $\text{C}_1$  до  $\text{C}_{100}$ , в связи с чем FTS является основным способом получения искусственного жидкого топлива [1]. Этот процесс может быть представлен в виде двух параллельных реакций [2]:

синтеза Фишера-Тропша (FTS):



и конверсии водяного газа (WGS) :



где  $n$  – среднее число атомов углерода в цепи,  $m$  – среднее число атомов водорода в углеводородном продукте.

Кобальт и железо были первыми катализаторами, которые использовали Фишер и Тропш для конверсии синтез-газа, они же были применены и в промышленном синтезе углеводородов. FTS проводят при повышенном давлении. В присутствии железного катализатора основными продуктами являются углеводороды бензиновой фракции и более легкие соединения [3]. Почти вся вода, образующаяся в FTS, расходуется в реакции (2). При этом вода мало влияет на скорость FTS, очевидно, из-за более слабой адсорбции на поверхности катализатора по сравнению с CO [4].

Использование новых методов получения металл-полимерных композитов явилось важным фактором развития гетерогенного катализа. Наноразмерные частицы значительно изменяют физические и химические свойства полимеров, керамики, технологические особенности получения и применения катализаторов [5, 6]. Например, катализаторы могут формироваться путем термолиза железного прекурсора при обжиге полимер-парафинового расплава. Преимущество этого метода заключается в том, что частицы сразу же оказываются включенными в ма-

трицу и благодаря этому не агломерируются [7, 8]. Описано влияние полимеров, используемых в качестве стабилизаторов, на получение наночастиц Co и Fe [9]. Продуктами первичной реакции FTS являются олефины. Парафины образуются преимущественно за счет последующей гидрогенизации. На соотношение олефин/парафин влияют природа катализатора и условия проведения процесса [10, 11].

Ранее нами показано [7], что при проведении FTS в присутствии трехкомпонентной системы Fe–парафин–полимер в сларри-реакторе образуется широкий спектр предельных и непредельных соединений.

В настоящей работе основное внимание уделено изучению влияния природы полимерного стабилизатора на каталитическую активность наноразмерных частиц железа в синтезах Фишера-Тропша. Добавление полимеров к наноразмерным металлсодержащим суспензиям позволяет предотвратить седиментацию и приводит, в целом, к образованию совершенно новой активной каталитической системы с уникальными свойствами.

### Экспериментальная часть

Катализаторы синтезировали методом термического разложения раствора солей металлического прекурсора в дисперсной среде парафина и полимера в атмосфере инертного газа. В качестве добавки, стабилизирующей наноразмерные частицы, использовали: полиакрилонитрил (ПАН) с молекулярной массой 220000, поливиниловый спирт (ПВС) с молекулярными массами 5000–20000, полистирол, сшитый с дивинилбензолом (ПС-ДВБ), полиамид (ПА) с массами 20000–50000.

Предварительно готовили расплав, содержащий 10 г полимера в 100 мл парафина (Марка-2) при 100°C. Затем его нагревали до 280°C при перемешивании в токе аргона. Железосодержащие суспензии получали введением в горячую суспензию по каплям раствора нитрата железа (из расчета 6 г железа на 100 мл суспензии). Наноразмерные частицы железа получали восстановлением каталитической системы монооксидом углерода в течение 24 ч при 300°C.

Аттестацию размера наночастиц каталитической суспензии осуществляли методом динамического лазерного светорассеяния (ДЛС). В спектре ДЛС реакционных систем наблюдали бимодальное распределение [7]. Полученные результаты представлены в табл. 1.

Таблица 1. Средние размеры частиц для каталитических систем в зависимости от природы вводимого полимера

Введенный полимер	Средний размер частиц, нм		Распределение частиц Fe, %	
	Область I	Область II	Область I	Область II
ПВС	680	136	14	86
ПА	932	236	55	45
ПС-ДВБ	669	180	17	83
ПАН	872	274	26	74

Полученные результаты указывают на принципиальное отличие влияния природы полимеров, стабилизирующих наночастицы железа. В случае ПВС, ПАН и ПС-ДВБ содержание железа в частицах со средним размером 136–274 нм превалирует (74–86%) над более крупными агрегатами (14–26%). Другая картина наблюдается для ПА, где из-за низкой стабилизирующей способности существенно возрастает доля железа в крупных агрегатах (55%), что негативно сказывается на каталитической активности.

FTS проводили в проточном каталитическом блоке с суспензией катализатора в жидкости (сларри) при давлении 2 МПа в температурном интервале 220–320°C. Скорость потока синтез-газа ( $H_2$ , CO и  $N_2$ ) составляла 1-2 л/кг·ч. Инертный газ  $N_2$  добавляли для увеличения давления в системе. Эквимолярное соотношение CO: $H_2$  во всех опытах поддерживали постоянным. Программируемый рост температуры составлял 20°C в течение 12 ч. При достижении конечной температуры проводили отбор проб газа и жидкости для анализа. Состав газа на входе и выходе из автоклава определяли методом газовой хроматографии на хроматографе Кристаллюкс-4000 с датчиком по теплопроводности, в качестве газа-носителя использовали гелий. Для анализа CO и  $H_2$  применяли насадочную колонку (3 м × 3 мм) с молекулярным ситами CaA в изотермическом режиме при 80°C. Для анализа CO<sub>2</sub> и C<sub>1</sub>–C<sub>4</sub> углеводородов использовали набивную колонку NaueSep (3 м × 3 мм), программируемый температурный режим от 80 до 200°C при шаге 8°C/мин.

### Результаты и их обсуждение

Установлено, что при выдерживании системы в течение пяти дней при температуре 220–320°C и давлении 2 МПа, скорости потока синтез-газа (CO: $H_2$  = 1:1) 1-2 л/(г кат)·ч размер частиц Fe увеличивается, достигая значений от 100 нм до 1.6 мкм.

#### Конверсия синтез-газа

Зависимость конверсии газа CO (KCO) от температуры реакции при соотношении компонентов 1:1 представлены на рис. 1. Конверсия синтез-газа имеет максимальное значение для образца с ПАН (80%) и минимальное – для образца с ПА (10%), остальные

образцы имеют промежуточные показатели при таких же условиях.

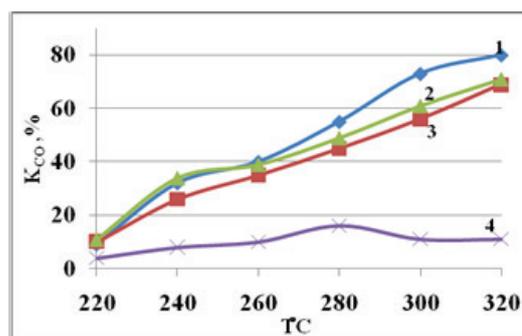


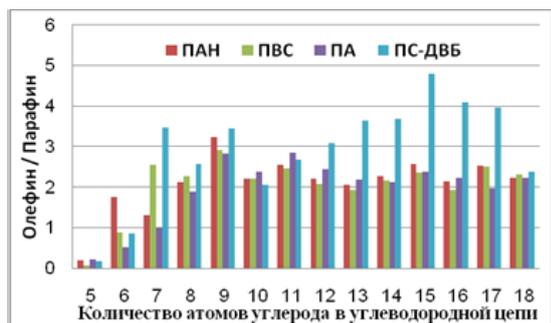
Рис. 1. Зависимость конверсии CO от температуры синтеза, полученная в присутствии каталитической системы Fe-парафин-полимер: 1 – ПАН, 2 – ПС-ДВБ, 3 – ПВС, 4 – ПА.

#### Влияние природы полимера на состав продуктов FTS

Применение стабилизирующих полимеров различной природы существенно влияет на соотношение алкен/алкан в продуктах FTS (рис. 2). Катализатор на основе ПАН проявляет более высокую селективность по алкану. Наибольшее соотношение алкен/алкан для продуктов фракции C<sub>2</sub>–C<sub>6</sub> также наблюдается для этой системы. Природа полимера практически не влияет на соотношение алкен/алкан для продуктов фракции C<sub>8</sub>–C<sub>11</sub>. Интересно, что для C<sub>7</sub> и углеводородов C<sub>12</sub>–C<sub>17</sub> соотношение алкен/алкан заметно больше для системы с ПС-ДВБ (~5), в то время как для остальных полимеров наблюдается их меньшее содержание (2–2.5). Полученный результат, вероятно, связан с характером разложения полимерных молекул [7, 8, 12], которые уже в диапазоне исследуемых температур подвергаются частичной деструкции. Деструкция ПВС [13] и ПС [12] сопровождается образованием непредельных соединений, которые также могут участвовать в FTS. Для полистирола они состоят главным образом из мономера, димера и тримера стирола.

При нагревании ПАН до 250°C полимер меняет окраску от светлого до темно-коричневого цвета, что связано с образованием сопряженных связей в результате полимеризации нитрильных групп по радикальному механизму [12]. Параллельно выделяется

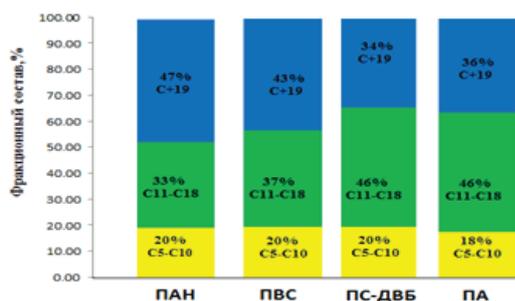
аммиак – из концевых иминогрупп NH сопряженных структур и циановодород.



**Рис. 2.** Соотношение алкен/алкан для различных углеводородов в каталитической системе Fe–парафин–полимер при использовании различных полимеров.

Состав жидких фракций углеводородов  $C_nH_m$  в FTS также зависит от типа полимера (рис. 3).

Небольшие отличия в составе фракций для различных полимеров наблюдаются только для фракций  $C_{19}+$ .



**Рис. 3.** Фракционный состав продуктов FTS, полученных в системе Fe–парафин–полимер при температуре 320°C.

*Определение скоростей реакций в синтезе Фишера-Тропша*

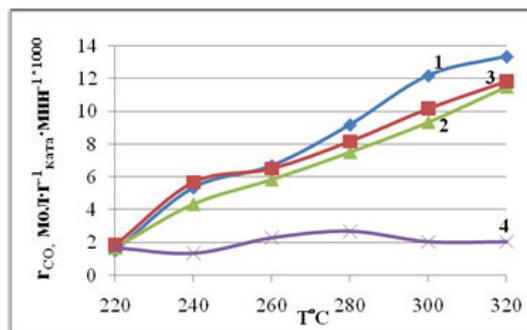
Скорость реакции Фишера-Тропша ( $r_{FTS}$ ) определяли по разности скоростей расходования CO ( $r_{CO}$ ) и образования  $CO_2$  ( $r_{CO_2}$ ) по уравнению:

$$r_{FTS} = r_{CO} - r_{CO_2}$$

В табл. 2 и на рис. 4 показаны зависимости  $r_{FTS}$  от температуры для различных каталитических систем. Эти результаты согласуются с данными других исследователей [14, 15].

*Описание кинетической модели реакции Фишера-Тропша*

Для описания механизма реакции Фишера-Тропша предложен ряд схем, различающихся адсорбционной способностью реагентов и продуктов [2, 4, 7, 14–16]. Уравнения, учитывающие адсорбцию



**Рис. 3.** Влияние скорости расходования CO от температуры в присутствии каталитической системы Fe–парафин–полимер: 1 – ПАН, 2 – ПС-ДВБ, 3 – ПВС, 4 – ПА.

воды на поверхности наночастиц железа, практически мало используются, так как почти вся  $H_2O$  расходуется в лимитирующей стадии образования  $CO_2$  по реакции WGS. Наибольшее распространение получили два механизма и соответствующие им уравнения для скорости расходования CO, для которых рассматривается либо преимущественная адсорбция только CO или последовательная адсорбция на поверхности железа и CO и  $H_2$  [14].

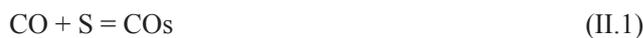
**Механизм I**



где S – реакционный центр на поверхности катализатора.

Уравнение скорости:  $r_{CO} = k_{набл} P_{CO} P_{H_2} / (1 + aP_{CO})$

**Механизм II**



Уравнение скорости:  $r_{CO} = k_{набл} P_{CO} P_{H_2} / (1 + aP_{CO})^2$

Уравнения скорости получены при условии, что стадия 3 для обоих механизмов является лимитирующей, и слагаемым в знаменателе, учитывающим адсорбцию  $H_2$ , можно пренебречь из-за существенного различия в теплотах адсорбции CO и  $H_2$  на поверхности железа.

Нами сделана попытка сопоставления двух уравнений и механизмов для каталитических систем на основе наночастиц железа с полимерными стабилизаторами с учетом температурных зависимостей

Таблица 2. Экспериментальные данные для различных каталитических систем Fe-парафин-полимер

Катализатор	Температура, °C	$P_{CO}$ , атм	$P_{H_2}$ , атм	$K_{CO}$ , %	$r_{CO}$ , мол·г <sup>-1</sup> кат·мин <sup>-1</sup>
Fe-парафин+ПАН	220	9.2	9.6	9	0.0015
	240	8.15	9.3	32	0.005333
	260	7.6	9.0	40	0.006667
	280	6.6	8.33	55	0.009167
	300	4.6	7.25	73	0.012167
	320	3.74	6.81	80	0.013333
Fe-парафин+ПВС	220	8.86	9.92	10	0.001667
	240	7.95	9.65	26	0.004333
	260	7.5	9.08	35	0.005833
	280	6.9	9.02	45	0.0075
	300	6.0	8.45	56	0.009333
	320	4.6	7.98	69	0.0115
Fe-парафин+ПС-ДВБ	220	8.55	10.22	11	0.001833
	240	7.48	9.5	34	0.005667
	260	7.18	9.29	39	0.0065
	280	6.7	8.78	49	0.008167
	300	5.57	8.19	61	0.010167
	320	4.58	7.5	71	0.011833
Fe-парафин+ПА	220	8.88	10.1	4	0.000667
	240	8.86	10.09	8	0.001333
	260	8.7	10.1	10	0.002067
	280	8.6	9.97	16	0.002667
	300	8.6	10.12	11	0.001933
	320	8.6	10.08	11	0.001933

константы скорости:

$$k_{набл.} = A \cdot \exp(-E_a/RT)$$

Для механизма реакции с предшествующими равновесными стадиями и лимитирующей стадией 3 наблюдаемая  $E_a$  содержит энергию лимитирующей стадии  $E_{a,лим.}$  и изменение энтальпии предшествующей равновесной стадии адсорбции CO:

$$E_a = E_{a,лим.} + \Delta H_{адс.}$$

В этом случае уравнение Аррениуса приобретает вид:

$$k_{набл.} = A \cdot e^{-(E_{a,лим.} + \Delta H_{адс.})/RT}$$

Для коэффициентов адсорбции можно записать:

$$a = a_0 \cdot e^{(-\Delta H_{адс.})/RT}$$

Уравнение скорости для механизма I преобразуется следующим образом:

$$r_{CO} = k_{набл.} \cdot P_{CO} P_{H_2} / (1 + a P_{CO})$$

$$P_{CO} P_{H_2} / r_{CO} = 1/k_{набл.} + a P_{CO} / k_{набл.}$$

$$P_{CO} P_{H_2} / r_{CO} = 1/[A \cdot e^{-(E_{a,лим.} - \Delta H_{адс.})/RT}] + * a_0 P_{CO} \cdot e^{(-\Delta H_{адс.})/RT} / [A \cdot e^{-(E_{a,лим.} - \Delta H_{адс.})/RT}]$$

$$P_{CO} P_{H_2} / r_{CO} = 1/[A \cdot e^{-(E_{a,лим.}) - \Delta H_{адс.})/RT}] + * a_0 P_{CO} \cdot e^{(-\Delta H_{адс.})/RT} / [A \cdot e^{-(E_{a,лим.}) - \Delta H_{адс.})/RT}]$$

После упрощения получим:

$$[e^{(\Delta H_{адс.})/RT} + a_0 P_{CO}] / (P_{CO} P_{H_2} / r_{CO}) = [A \cdot e^{-(E_{a,лим.})/RT}]$$

Введем обозначение:

$$Y = [e^{(\Delta H_{\text{адс.}})/RT} + a_0 P_{\text{CO}}] / (P_{\text{CO}} P_{\text{H}_2} / r_{\text{CO}})$$

$$Y = A \cdot e^{(-E_{\text{а, лим.}}/RT)}$$

И после логарифмирования получим уравнение прямой линии:

$$\ln Y = \ln A - (E_{\text{а, лим.}}/R) \cdot 1/T$$

Аналогично преобразуем уравнение для механизма II:

$$(P_{\text{CO}} P_{\text{H}_2} / r_{\text{CO}})^{1/2} = 1/k_{\text{набл.}}^{1/2} + a/k_{\text{набл.}}^{1/2} \cdot P_{\text{CO}}$$

После упрощения получим:

$$\{[1/e^{(-1/2 \cdot \Delta H_{\text{адс., ко}})/RT}] + P_{\text{CO}} a_0 \cdot [e^{(-1/2 \cdot \Delta H_{\text{адс., ко}})/RT}]\} / (P_{\text{CO}} P_{\text{H}_2} / r_{\text{CO}})^{1/2} = [A^{1/2} \cdot e^{(-1/2 \cdot E_{\text{а, лим.}})/RT}]$$

Введем обозначение:

$$Y^* = \{e^{(1/2 \cdot \Delta H_{\text{адс., ко}})/RT} + P_{\text{CO}} \cdot a_0 \cdot e^{(-1/2 \cdot \Delta H_{\text{адс., ко}})/RT}\} / (P_{\text{CO}} P_{\text{H}_2} / r_{\text{CO}})^{1/2}$$

Окончательно:

$$Y^* = A^{1/2} \cdot e^{(-E_{\text{а, лим.}})/2RT}$$

или в логарифмической форме:

$$\ln Y^* = 1/2 \cdot \ln A - (1/2 \cdot E_{\text{а, лим.}}/R) \cdot (1/T)$$

$\Delta H_{\text{адс., CO}}$  – теплота адсорбции CO на поверхности железа. Из ряда работ известно [14], что это величина постоянная и равная -47 кДж/моль, а величина  $a_0$  составляет  $8.3 \cdot 10^{-8}$  ммоль/г·атм, поэтому для сравнения механизмов мы использовали постоянное значение теплоты адсорбции CO на поверхности железа

$\Delta H_{\text{адс.}} = -47$  кДж/моль. Значение  $a_0$  варьировали в широком пределе. Минимальные отклонения от экспериментальных данных наблюдали для значения  $a_0 = 8.3 \cdot 10^{-8}$  ммоль/г·атм.

Полученные зависимости функции  $\ln Y$  от  $1/T$  для обоих механизмов приведены на рис. 5.

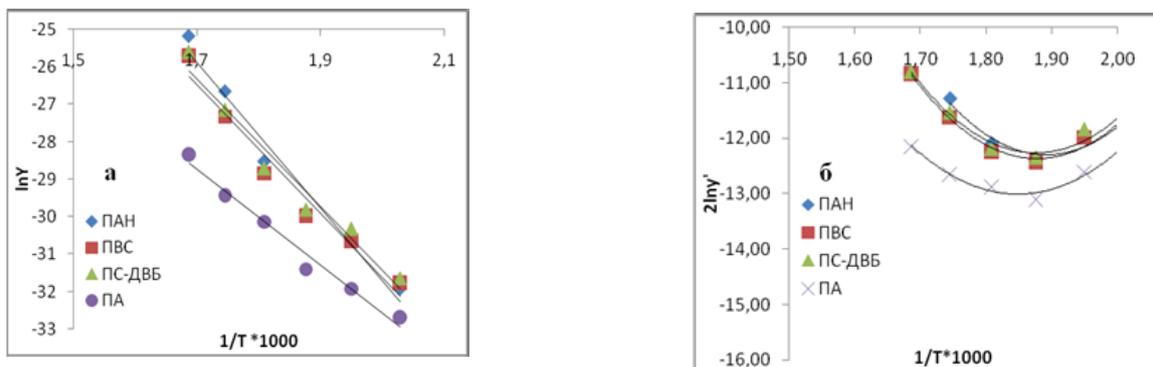


Рис. 5. Зависимости функции  $\ln Y$  от  $1/T$ : а) механизм I; б) механизм II .

Как видно из представленных результатов обработки, механизм I хорошо описывает экспериментальные данные, в отличие от механизма II.

Данные статистической обработки прямых для различных полимеров по механизму I позволили оценить кинетические характеристики реакции FTS в системе Fe–парафин–полимер (табл. 3).

В табл. 3 добавлены обобщенные значения энергии активации, которые хорошо коррелируют с литературными данными [14, 16]:

$$E_{\text{а, общ.}} = E_{\text{а, лим.}} + \Delta H_{\text{адс., CO}}$$

Анализ экспериментальных данных позволяет определить наиболее адекватную кинетическую модель механизма реакции с преимущественной адсорбцией только CO и взаимодействием с  $\text{H}_2$  из газовой реакционной смеси.

Как видно из табл. 3, полученные значения  $E_{\text{а, лим.}}$  зависят от строения полимерного стабилизатора, что согласуется с полученными данными и подтвер-

Таблица 3. Кинетические характеристики реакции Фишера-Тропша в системе Fe–парафин–полимер

Полимер	$\Delta H_{\text{адс.}}$ , кДж/моль	$a_0$ , ммоль/г·мин·атм	$E_{\text{а. лим.}}$ , кДж/моль	$E_{\text{а. общ.}}$ , кДж/моль
ПАН	-47000*	$8.30 \cdot 10^{-8}$ *	105.98	58.98
ПВС			140.69	93.69
ПС-ДВБ			142.78	95.78
ПА			161.01	114.01

ждают высокие скорости реакции Фишера-Тропша с ПАН и наименьшую реакционную способность ПА. Сравнение систем для различных полимеров показывает, что энергия лимитирующей стадии 3 (см. механизм реакции) меняется в 1.6 раза при переходе от ПАН к ПА, что согласуется с кинетическими данными и изменением размеров наноразмерных частиц железа в присутствии полимерных стабилизаторов (см. табл. 1).

На основании проведенных исследований можно сделать выводы, что реакционная способность катализатора существенно зависит от природы стабилизирующего полимера, и нанокатализатор Fe, стабилизированный полимерами, проявляет актив-

ность в синтезе жидких углеводородов из CO и H<sub>2</sub>. Различие в реакционной способности систем с полимерными стабилизаторами во многом связана с характером разложения полимеров при температурах выше 250°C.

На основании обработки кинетических данных по расходованию CO в синтезе FTS в трехкомпонентной системе Fe–парафин–полимер была выбрана оптимальная модель механизма образования углеводородов с преимущественной адсорбцией молекул CO на поверхности наноразмерных частиц железа. Влияние природы полимерного стабилизатора согласуется с величинами энергии активации лимитирующей стадии механизма.

#### Список литературы:

1. Pirola C., Fronzo A., Galli F., Bianchi C., Comazzi A., Manenti F. // Chem. Eng. Trans. 2014. V. 37. P. 595–600.
2. Zimmerman W., Bukur D. // Canadian J. Chem. Eng. 1990. V. 68. P. 292–301.
3. Khodakov A., Chu W., Fongarland P. // Chem. Rev. 2007. V. 107. P. 1692–1744.
4. Ledakowicz S., Nettelhoff L., Kokuun R., Deckwer W. // Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. 1985. V. 24. P. 1043–1049.
5. Yurkov G., Kozinkin A., Koksharov Y., Fionov A., Taratanov N., Vlasenko V., Pirog I., Shishilov O., Popkov O. // Composites. Part B. 2012. V. 43. P. 3192–3197.
6. Ushakov N., Yurkov G., Gorobinskii L., Popkov O., Kosobudskii I. // Acta Materialia. 2008. V. 56. P. 2336–2343.
7. Куликова М., Аль Хазраджи А., Дементьева О., Иванцов М., Флид В., Хаджиев С. // Нефтехимия. 2015. Т. 55. С. 391–395.
8. Al-Khazraji A., Tsvetkov V., Demytyeva O., Kulikova M., Flid V., Khadzhiev S. // Catalysis, Balancing the use of Fossil and Renewable Resources. Kazan (Russia), 30 August – 4 September 2015. P. 1373–1374.
9. Guala A., Godard C., Castillon S., Curulla-Ferred D., Claver C. // Catalysis Today. 2012. V. 183. P. 154–171.
10. Mukenz Th. Graphical methods for the representation of the Fischer-Tropsch reaction: Towards understanding the mixed iron-cobalt catalyst systems: thesis PhD. Johannesburg, 2010.

#### References:

1. Pirola C., Fronzo A., Galli F., Bianchi C., Comazzi A., Manenti F. Chem. Eng. Trans. 2014. V. 37. P. 595–600.
2. Zimmerman W., Bukur D. Canadian J. Chem. Eng. 1990. V. 68. P. 292–301.
3. Khodakov A., Chu W., Fongarland P. Chem. Rev. 2007. V. 107. P. 1692–1744.
4. Ledakowicz S., Nettelhoff L., Kokuun R., Deckwer W. Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. 1985. V. 24. P. 1043–1049.
5. Yurkov G., Kozinkin A., Koksharov Y., Fionov A., Taratanov N., Vlasenko V., Pirog I., Shishilov O., Popkov O. Composites. Part B. 2012. V. 43. P. 3192–3197.
6. Ushakov N., Yurkov G., Gorobinskii L., Popkov O., Kosobudskii I. Acta Materialia. 2008. V. 56. P. 2336–2343.
7. Kulikova M., Al-Khazraji A., Demytyeva O., Ivantsov M., Flid V., Khadzhiev S. Neftekhimiya (Petrochemistry). 2015. V. 55. P. 391–395. (in Russ.).
8. Al-Khazraji A., Tsvetkov V., Demytyeva O., Kulikova M., Flid V., Khadzhiev S. / Catalysis, Balancing the use of Fossil and Renewable Resources. Kazan (Russia), 30 August – 4 September 2015. P. 1373–1374.
9. Guala A., Godard C., Castillon S., Curulla-Ferred D., Claver C. Catalysis Today. 2012. V. 183. P. 154–171.
10. Mukenz Th. Graphical methods for the representation of the Fischer-Tropsch reaction: Towards understanding the mixed iron-cobalt catalyst systems: thesis PhD. Johannesburg, 2010.

11. Pour A., Housaindokht M., Tayyari S., Zarkesh J. // *J. Natural Gas Chem.* 2010. V.19. P. 362–368.

12. Семчиков Ю.Д. *Высокомолекулярные соединения: учеб. для вузов. 2-е изд., стер.* М.: Изд. центр «Академия», 2005. 368 с.

13. Просанов И.Ю. // *Физика твердого тела.* 2011. Т. 53. Вып. 4. С. 824–827.

14. Mirzaei A., Arsalanfar M., Ebrahimzadeh F., Atashi H., Moghaddam S. // *Phys.Chem. Res.* 2013. V. 1. P. 69–80.

15. Nakgul A., Narataruksa Ph., Tungkamani S., Phongaksorn M. // *Catalyst.* 2012. V. 43. P. 87–92.

16. Ojeda M., Nabar R., Nilekar A., Ishikawa A., Mavrikakis M., Iglesia E. // *J. Catalysis.* 2010. V. 272. P. 287–297.

11. Pour A., Housaindokht M., Tayyari S., Zarkesh J. *J. Natural Gas Chem.* 2010. V.19. P. 362–368.

12. Semchikov Yu.D. *Macromolecular compounds.* Moscow: “Akademiya” Publ. Center, 2005. 368 p. (in Russ.)

13. Prosanov I.Yu. *Fizika tverdogo tela (Solid State Physics).* 2011. V. 53. Is. 4. P. 824–827. (in Russ.)

14. Mirzaei A., Arsalanfar M., Ebrahimzadeh F., Atashi H., Moghaddam S. *Phys. Chem. Res.* 2013. V. 1. P. 69–80.

15. Nakgul A., Narataruksa Ph., Tungkamani S., Phongaksorn M. *Catalyst.* 2012. V. 43. P. 87–92.

16. Ojeda M., Nabar R., Nilekar A., Ishikawa A., Mavrikakis M., Iglesia E. *J. Catalysis.* 2010. V. 272. P. 287–297.

**РАЗДЕЛЕНИЕ МНОГОКОМПОНЕНТНОЙ СИСТЕМЫ,  
ОБРАЗУЮЩЕЙСЯ В ПРОИЗВОДСТВЕ ЭПИХЛОРОГИДРИНА**

**Е.А. Охлопкова<sup>@</sup>, аспирант, Л.А. Серафимов, профессор, А.В. Фролкова,  
доцент, П.П. Цекин, старший научный сотрудник**

*Кафедра химии и технологии основного органического синтеза,  
Московский технологический университет (Институт тонких химических технологий),  
Москва, 119571 Россия*

*<sup>@</sup>Автор для переписки, e-mail: ea.okhl@ya.ru*

*Одним из перспективных направлений получения эпихлоргидрина, важного продукта основного органического синтеза, является жидкофазное эпексидирование хлористого аллила водным раствором пероксида водорода в среде метанола в присутствии титансодержащего цеолита. В данной работе проведен термодинамико-топологический анализ диаграммы фазового равновесия многокомпонентной смеси продуктов синтеза эпихлоргидрина по этому методу. Данная смесь содержит аллилхлорид, метанол, воду, эпихлоргидрин, 3-хлор-1,2-пропандиол, 3-хлор-1-метоксипропанол-2 и пероксид водорода. Пероксид водорода, 3-хлор-1,2-пропандиол и 3-хлор-1-метоксипропанол-2 объединены во фракцию тяжелокипящих компонентов. Таким образом, в работе исследована структура диаграммы фазового равновесия пятикомпонентной системы. На основе проведенного анализа разработана принципиальная технологическая схема разделения реакционной массы с получением эпихлоргидрина требуемой чистоты, содержащая пять ректификационных колонн и один флорентийский сосуд.*

**Ключевые слова:** эпихлоргидрин, фазовое разделение, математическое моделирование, разделительный комплекс.

**SEPARATION OF A MULTICOMPONENT SYSTEM FORMED  
IN THE PRODUCTION OF EPICHLOROHYDRIN**

**E.A. Okhlopkova<sup>@</sup>, L.A. Serafimov, A.V. Frolova, P.P. Tsekin**

*Moscow Technological University (Institute of Fine Chemical Technologies),  
Moscow, 119571 Russia*

*<sup>@</sup>Corresponding author e-mail: ea.okhl@ya.ru*

*Epichlorohydrin is an important product of the basic organic synthesis. One promising direction of epichlorohydrin manufacturing is the liquid-phase epoxidation of allyl chloride with an aqueous solution of hydrogen peroxide in an organic solvent, methanol, in the presence of a heterogeneous catalyst, a titanium-containing zeolite. The multicomponent system of epichlorohydrin production according to this method contains allyl chloride, methanol, water, epichlorohydrin, 3-chloro-1,2-propanediol, 3-chloro-1-methoxypropanol-2 and hydrogen peroxide. In this work the thermodynamic topological analysis of the phase diagram of this multicomponent system of epichlorohydrin production was performed. On the basis of this study a principal technological scheme of separation of the studied system containing five distillation columns and a Florentine vessel was proposed.*

**Keywords:** epichlorohydrin, phase equilibrium, mathematical simulation, separation complex.

## Введение

Эпихлоргидрин является важным продуктом основного органического синтеза. Он используется для производства множества продуктов, которые применяются в разных отраслях промышленности. Эпихлоргидрин содержит в себе активную эпокси-группу и подвижный атом хлора, благодаря которым легко вступает в различные реакции электрофильного и нуклеофильного присоединения и замещения. На его основе производятся краски, клеи, ионообменные смолы, синтетические волокна, каучуки, характеризующиеся высокой термостойкостью и газонепроницаемостью [1]. Около 80% продукции на основе эпихлоргидрина используется для получения эпоксидных смол [2].

Мировое производство эпихлоргидрина оценивается более чем 1.8 млн. т в год [3]. В России функционировало две промышленные установки получения эпихлоргидрина, суммарная производительность которых не превышала 66 тыс. т в год, что составляло около 3.8% мирового производства, однако в 2010 году они были выведены из эксплуатации. Таким образом, проблема создания производства эпихлоргидрина на основе перспективных методов получения является актуальной задачей.

На сегодняшний день существует несколько промышленно значимых технологий его получения. Одним из перспективных направлений является жидкофазное эпокси́рование аллилхлорида водным раствором пероксида водорода [4, 5] в среде метанола в присутствии гетерогенного катализатора [6] – титансодержащего цеолита [7], в результате которого образуется многокомпонентная смесь.

В настоящей работе исследовано фазовое равновесие многокомпонентной смеси продуктов синтеза эпихлоргидрина, полученного по данному методу. На основе термодинамико-топологического анализа диаграммы фазового равновесия предложена схема разделения реакционной массы с получением эпихлоргидрина требуемой чистоты.

## Теоретическая часть

Жидкофазное эпокси́рование аллилхлорида водным раствором пероксида водорода происходит в среде органического растворителя – метанола [7]. Растворитель в данном процессе играет роль гомогенизатора аллилхлорида и пероксида водорода. Его концентрация оказывает существенное влияние на эпокси́рование. Тройная система аллилхлорид–метанол–вода характеризуется наличием области расслаивания, поэтому выбор концентрации растворителя, с одной стороны, ограничивается возможностью получения гомогенной реакционной смеси, а с другой – нецелесообразностью значительного ее

разбавления, так как это осложнит последующее выделение эпихлоргидрина.

Для изучения влияния концентрации метанола на процесс эпокси́рования аллилхлорида автором [7] была проведена серия опытов при различных концентрациях растворителя и постоянных количествах реагентов и катализатора. Исследования показали, что процесс эпокси́рования целесообразно проводить при содержании растворителя, близком к 55-60% мас., что соответствует мольному соотношению метанол–аллилхлорид (4.2-5.3):1. При содержании метанола менее 55% мас. возрастает вероятность перехода от гомофазному к гетерофазному состоянию. Содержание растворителя более 60% мас. приводит к снижению скорости процесса и осложняет последующую стадию выделения эпихлоргидрина из-за сильного разбавления реакционной массы. При содержании растворителя 55-60% мас. достигается достаточно высокая скорость эпокси́рования и выход целевого продукта.

Также в источнике [7] было показано, что процесс эпокси́рования аллилхлорида пероксидом водорода целесообразно проводить при избытке аллилхлорида. Была проведена оценка влияния начального соотношения аллилхлорид–пероксид водорода на основные закономерности эпокси́рования. Исследования показали, что для обеспечения высокого выхода целевого продукта при больших степенях превращения пероксида водорода начальное отношение аллилхлорид–пероксид водорода целесообразно поддерживать в диапазоне 3-4 (мол./мол.).

Исходя из вышеизложенного можно прийти к выводу, что для поддержания рекомендованных условий потоки аллилхлорида и метанола необходимо отправлять в рецикл.

В результате реакции образуется многокомпонентная смесь, содержащая: аллилхлорид (АХ), метанол (М), воду (В), эпихлоргидрин (ЭХГ), 3-хлор-1,2-пропандиол (ХПД), 3-хлор-1-метоксипропанол-2 (ХМП), пероксид водорода (ПВ). Состав многокомпонентной смеси, образующейся при получении эпихлоргидрина в количестве 50000 т в год был получен на основании источников [8, 9] и приведен в табл. 1.

Согласно данным [7], компоненты ПВ, ХМП и ХПД не образуют азеотропов с другими компонентами, следовательно, они могут быть объединены во фракцию тяжелокипящих компонентов (ТКФ). В дальнейшем при анализе структуры диаграммы фазового равновесия будем рассматривать пятикомпонентную систему АХ – М – В – ЭХГ – ТКФ.

## Расчетная часть

Ранее в работе [10] были подобраны параметры бинарного взаимодействия, позволяющие адекватно описывать фазовое равновесие в четырехкомпонент-

Таблица 1. Температуры кипения, количества и концентрации компонентов, входящих в состав семикомпонентной смеси, образующейся в производстве эпихлоргидрина

Компонент смеси	$T_{кип}, ^\circ C$	Количество компонента, кг/ч	Концентрация компонента, % мас.	Концентрация компонента, мол. доли
Аллилхлорид	45.0	10490.00	16.66	0.0761
Метанол	64.5	38800.00	61.61	0.6723
Вода	100.0	6848.50	10.88	0.2111
Эпихлоргидрин	116.1	6390.00	10.15	0.0384
Пероксид водорода	150.0	7.50	0.01	0.0001
3-Хлор-1-метоксипропанол-2	171.0	189.00	0.30	0.0008
3-Хлор-1,2-пропандиол	213.0	248.00	0.39	0.0012
Всего		62973.00	100	1

ной системе АХ – М – В – ЭХГ. Показано, что в системе имеется три бинарных азеотропа, информация о которых представлена в табл. 2.

Зная температуры кипения компонентов и азеотропов, можно провести термодинамико-топологический анализ структуры диаграммы парожидкостного равновесия.

На рис. 1 приведены развертки и полные структуры диаграммы парожидкостного равновесия пяти четырехкомпонентных составляющих исследуемой системы.

Анализ типов и индексов особых точек приведен в табл. 3.

Согласно полученным данным, можно отметить следующее:

- В четырехкомпонентной системе АХ-М-В-ЭХГ имеется три бинарных азеотропа типа неустойчивый узел, седлоузел и седло. Последний порождает двумерное сепаратрическое многообразие в концентрационном тетраэдре, границами которого выступают одномерные сепаратрисы; данное многообразие разбивает симплекс на две области дистилляции.

- В остальных системах бинарные азеотропы представлены неустойчивым узлом и/или седлоузлом, причем в системах АХ-М-В-ТКФ, АХ-В-ЭХГ-ТКФ и М-В-ЭХГ-ТКФ имеется одномерная сепаратриса при отсутствии двумерного сепаратрического многообразия. Данный факт обуславливается тем, что в этих системах отсутствует особая точка типа седло. В системе АХ-В-ЭХГ-ТКФ одномерные сепаратрисы отсутствуют. Во всех системах имеется одна область дистилляции.

Если обратиться к двухмерной развертке пентатопа (рис. 2), то можно увидеть, что при склейке

границ в концентрационном пентатопе будет отсутствовать трехмерное сепаратрическое многообразие, что говорит о наличии только одной области дистиллиотроп АХ-М, а устойчивым – ТКФ.

Таким образом, на первом этапе разделения можно отделить фракцию тяжелокипящих компонентов от смеси АХ-М-В-ЭХГ в обычной ректификационной колонне (К1, рис. 3).

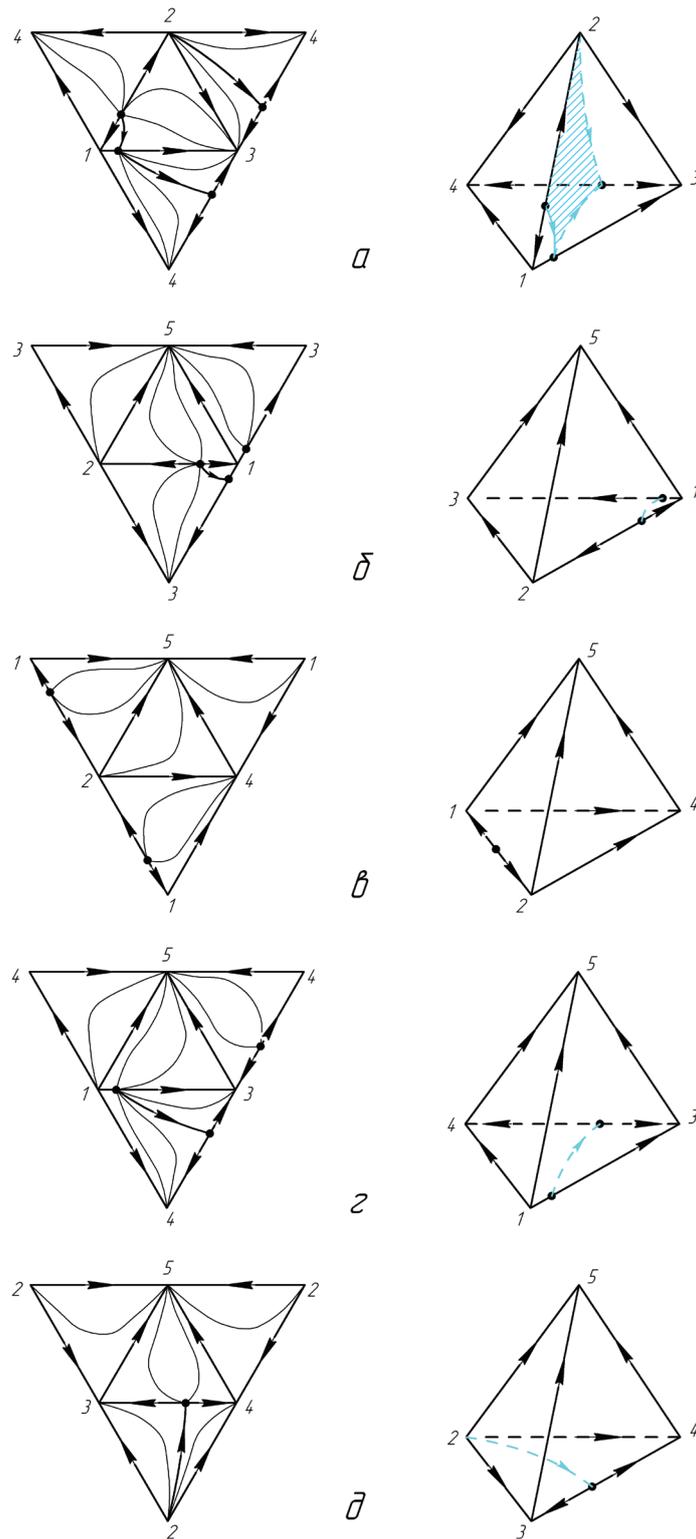
Данная колонна (К1) должна работать при пониженном давлении из-за термолабильности веществ в ней. Оставшаяся смесь (АХ (0.0761 мол. д.) – М (0.6723 мол. д.) – В (0.2111 мол. д.) – ЭХГ (0.0405 мол. д.)) содержит азеотропы и сепаратрическое многообразие, а, следовательно, разделить ее методом обычной ректификации невозможно. В то же время в ней присутствуют компоненты с ограниченной взаимной растворимостью [7, 10], а именно: В-ЭХГ, АХ-В и АХ-М. На рис. 4 показаны особенности взаимного расположения сепаратрических и бинальных многообразий.

Как уже ранее упоминалось, аллилхлорид и метанол необходимо направить в блок химического превращения. Поэтому целесообразно выделить азеотроп АХ-М (неустойчивый узел) в дистилляте колонны К2 (рис. 3) и направить его рециклом на химическую стадию. В кубе колонны К2 образуется трехкомпонентная смесь М-В-ЭХГ. После отделения остатка метанола (колонна К3, рис. 3) бинарную азеотропную смесь В-ЭХГ можно разделить в комплексе гетероазеотропной ректификации (К4-Ф-К5).

На основе проведенного анализа видно, что выделение на первом этапе аллилхлорида из исходной смеси, как показано в [7], невозможно, поскольку

Таблица 2. Азеотропия в системе аллилхлорид – метанол – вода – эпихлоргидрин

Бинарная система 1 – 2	$T_{кип}^{Az}, ^\circ C$	$x_1^{Az}$ , мол. д.	Относительная ошибка	
			по $T_{кип}^{Az}$	по $x_1^{Az}$
М – АХ	40.12	0.244	0.68	5.058
В – АХ	43.4	0.086	0.93	1.149
В – ЭХГ	89.68	0.664	1.91	5.230



**Рис. 1.** Развертки и полные структуры диаграммы парожидкостного равновесия четырехкомпонентных составляющих системы АХ (1) – М (2) – В (3) – ЭХГ (4) – ТКФ (5):  
 а) 1 – 2 – 3 – 4, б) 1 – 2 – 3 – 5, в) 1 – 2 – 4 – 5, г) 1 – 3 – 4 – 5, д) 2 – 3 – 4 – 5.

относительно концентрационного пространства данная особая точка является седлоузлом.

Предложенная принципиальная схема обладает рядом преимуществ по сравнению со схемой, приве-

денной в [7]: она содержит меньшее число аппаратов (5 колонн и флорентийский сосуд); позволяет выделить тяжелокипящую фракцию на первой стадии разделения.

Таблица 3. Типы и индексы особых точек четырехкомпонентных составляющих исследуемой системы АХ – М – В – ЭХГ – ТКФ

Относительно развертки концентрационных тетраэдров										
Система	АХ-М-В-ЭХГ		АХ-М-В-ТКФ		АХ-М-ЭХГ-ТКФ		АХ-В-ЭХГ-ТКФ		М-В-ЭХГ-ТКФ	
Особая точка	Тип	<i>i</i>								
АХ	CN	0	CN	0	CN	0	CN	0	--	--
М	CN	0	CN	0	CN	0	--	--	<i>N<sub>неуст</sub></i>	+1
В	<i>N<sub>уст</sub></i>	+1	CN	0	--	--	CN	0	CN	0
ЭХГ	<i>N<sub>уст</sub></i>	+1	--	--	CN	0	CN	0	CN	0
ТКФ	--	--	<i>N<sub>уст</sub></i>	+1	<i>N<sub>уст</sub></i>	+1	<i>N<sub>уст</sub></i>	+1	<i>N<sub>уст</sub></i>	+1
АХ-М	<i>N<sub>неуст</sub></i>	+1	<i>N<sub>неуст</sub></i>	+1	<i>N<sub>неуст</sub></i>	+1	--	--	--	--
АХ-В	CN	0	CN	0	--	--	<i>N<sub>неуст</sub></i>	+1	--	--
В-ЭХГ	C	-1	--	--	--	--	CN	0	--	--
<b>Σ</b>	--	<b>2</b>								

Относительно полной структуры концентрационного тетраэдра										
Система	АХ-М-В-ЭХГ		АХ-М-В-ТКФ		АХ-М-ЭХГ-ТКФ		АХ-В-ЭХГ-ТКФ		М-В-ЭХГ-ТКФ	
Особая точка	Тип	<i>i</i>	Тип	<i>i</i>	Тип	<i>i</i>	Тип	<i>i</i>	Тип	<i>i</i>
АХ	CN	0	CN	0	CN	0	CN	0	--	--
М	CN	0	CN	0	CN	0	--	--	N-	-1
В	N+	+1	CN	0	--	--	CN	0	CN	0
ЭХГ	N+	+1	--	--	CN	0	CN	0	CN	0
ТКФ	--	--	N+	+1	N+	+1	N+	+1	N+	+1
АХ-М	N-	-1	N-	-1	N-	-1	--	--	--	--
АХ-В	CN	0	CN	0	--	--	N-	-1	--	--
В-ЭХГ	C	-1	--	--	--	--	CN	0	--	--
<b>Σ</b>	--	<b>0</b>	--	<b>0</b>	--	<b>0</b>	--	<b>0</b>	--	<b>0</b>

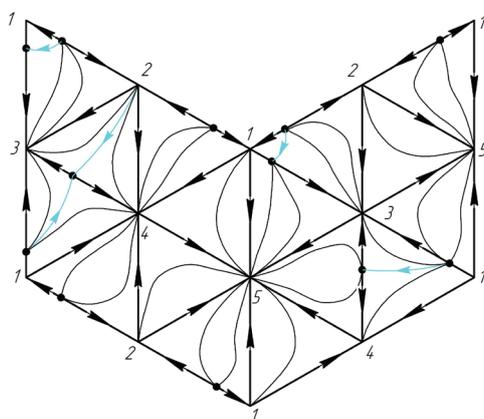


Рис. 2. Двухмерная развертка пентагона системы АХ (1) – М (2) – В (3) – ЭХГ (4) – ТКФ (5).

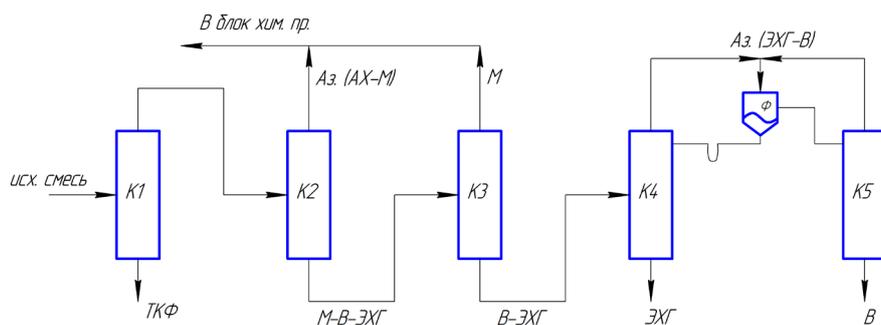


Рис. 3. Принципиальная схема разделения продуктов смеси, образующейся в производстве эпихлоргидрина.

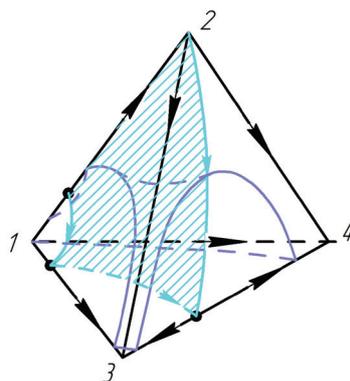


Рис. 4. Взаимное расположение сепаратрической поверхности и областей расслаивания в системе AX (1) – M (2) – B (3) – ЭХГ (4).

### Заключение

Таким образом, в настоящей работе был проведен термодинамико-топологический анализ фазовой диаграммы многокомпонентной системы, образующейся в производстве эпихлоргидрина, получаемого одним из перспективных промышленных методов, а именно эпоксидированием аллилхлорида пероксидом водорода в среде органического растворите-

ля – метанола и в присутствии гетерогенного катализатора – титансодержащего цеолита. Предложена принципиальная технологическая схема разделения исследуемой смеси, содержащая пять ректификационных колонн и флорентийский сосуд.

*Авторы выражают благодарность доктору технических наук Марку Рафаиловичу Флиду за консультацию по отдельным вопросам статьи.*

### Список литературы:

1. Рахманкулов Д.Л., Кимсанов Б.Х., Локтионов Н.А., Дмитриев Ю.К., Чанышев Р.Р. Эпихлоргидрин. Методы получения, физические и химические свойства, технология производства. М.: Химия, 2003. 244 с.
2. Epicerol Process. Growing Green. Solvay Chemicals, INC., February 2008.
3. Эпихлоргидрин: обзор мирового производства и рынка. // Евразийский химический рынок. 2010. № 3. С. 2–7.
4. Gao H., Lu G., Suo J., Li S. Epoxidation of allyl chloride with hydrogen peroxide catalyzed by titanium silicalite 1 // Applied Catalysis A: General. 1996. V. 138(1). P. 27–38.
5. Kumar R.P., Kumar R. // Catalysis Comm. 2007. V. 8. P. 379–382.
6. Сулимов А.В., Данов С.М., Овчарова А.В., Обрывалина А.Н., Теляшев Р.Г., Овчаров А.А., Балашов А.Л. // Нефтегазохимия. 2013. № 1. С. 32–37.
7. Овчарова А.В. Разработка технологии получения эпихлоргидрина: дис. . . . канд. хим. наук. М.: РХТУ, 2012.
8. Сулимов А.В. Разработка научных основ и технологий получения гетероциклических кислородсодержащих соединений: дис. . . . д-ра техн. наук. М.: МИТХТ, 2013. 330 с.
9. Сулимов А.В., Данов С.М., Овчарова А.В., Овчаров А.А., Флид В.Р., Леонтьева С.В., Флид М.Р., Трушечкина М.А. // Изв. АН. Серия химическая. 2016. № 2. С. 469–472.

### References:

1. Rakhmankulov D.L., Kimsanov B.K., Loktionov N.A., Dmitriev Yu.K., Chanishev R.R. Epichlorohydrin. Methods of preparation, physical and chemical properties, technology of production. Moscow: Khimiya Publ., 2003. 244 p (in Russ).
2. Epicerol Process. Growing Green. Solvay Chemicals, INC., February 2008.
3. Epichlorohydrin: review of world production and market. Evrazi'skiy chimicheskiy rinok. 2010. № 3. P. 2–7 (in Russ).
4. Gao H., Lu G., Suo J., Li S. Applied Catalysis A: General. 1996. V. 138(1). P. 27–38.
5. Kumar R.P., Kumar R. Eco-friendly synthesis of epichlorohydrin catalyzed by titanium silicate (TS-1) molecular sieve and hydrogen peroxide. Catalysis Commun. 2007. V. 8. P. 379–382.
6. Sulimov A.V., Danov S.M., Ovcharova A.V., Obrivalina A.V., Telyashev R.G., Ovcharov A.A., Balashov A.L. Neftegazochimiya (Oil-Gas Chemistry). 2013. № 1. P. 32–37 (in Russ.).
7. Ovcharova A.V. Development of technology for the production of epichlorohydrin: PhD dissertation. Moscow, 2012. (in Russ.).
8. Sulimov A.V. Development of scientific bases and technologies for the production of heterocyclic oxygen-containing compounds: Dr.Sc. dissertation. Moscow, 2013. 330 p. (in Russ.).
9. Sulimov A.V., Danov S.M., Ovcharova A.V., Ovcharov A.A., Flid V.R., Leont'eva S.V., Flid M.R., Trushechkina M.A. Izvestiya Akademii nauk. Seriya

10. Охлопкова Е.А., Серафимов Л.А., Фролкова А.В. Исследование структуры диаграммы фазового равновесия четырехкомпонентной смеси продуктов производства эпихлоргидрина // Проблемы и достижения в науке и технике / Сб. научных трудов по итогам междунар. науч.-практ. конф. № 3. Омск: ИЦРОН, 2016. С. 152–158.

11. Жаров В.Т., Серафимов Л.А. Физико-химические основы дистилляции и ректификации. Л.: Химия, 1975. 240 с.

12. Медведев Д.В., Фролкова А.В., Серафимов Л.А. Определение структуры диаграммы дистилляционных линий четырехкомпонентной системы на основе ее развертки: учебное пособие. М.: ИПЦ МИТХТ, 2011. 46 с.

13. Серафимов Л.А., Фролкова А.К. Термодинамико-топологический анализ фазовых диаграмм как основа синтеза схем разделения: учебное пособие. М.: ИПЦ МИТХТ, 2004. 90 с.

chimicheskaya (Proceedings of the Academy of Sciences. The Chemical series). 2016. № 2. P. 469–472 (in Russ).

10. Okhlopkova E.A., Serafimov L.A., Frolkova A.V. The study of the structure of phase equilibrium diagrams of four-component mixture of epichlorohydrin production products / Problemy idostizheniya v nauke i tekhnike (Problems and Advances in Science and Technology) / Collection of scientific papers according to the results of the international scientific-practical conference № 3. ICRON, Omsk, 2016. P. 152–158 (in Russ).

11. Garov V.T., Serafimov L.A. Physical and chemical basis of distillation and rectification. Leningrad: Khimiya Publ., 1975. 240 p. (in Russ).

12. Medvedev D.V., Frolkova A.V., Serafimov L.A. Determination of the structure of the diagram of distillation lines of quaternary system based on its sweep. Moscow: MITHT, 2011. 46 p (in Russ).

13. Serafimov L.A., Frolkova A.K. Thermodynamic topological analysis of the phase diagram as base of synthesis of separation schemes. Moscow: MITHT, 2004. 90 p (in Russ).

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СКОРОСТЕЙ ЗАРОЖДЕНИЯ И РОСТА ЦЕНТРОВ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ

**Ю.А. Таран<sup>@</sup>, доцент, М.К. Захаров, профессор, А.Л. Таран, профессор, Р.Н. Иванов, аспирант**

*Кафедра процессов и аппаратов химических технологий им. Н.И. Гельперина, Московский технологический университет (Институт тонких химических технологий), Москва, 119571 Россия*

*<sup>@</sup> Автор для переписки, e-mail: taran\_yu@mirea.ru*

*Оценка механизма и корректный расчет фазового превращения невозможны без информации о зависимостях скоростей зарождения и роста центров фазовых превращений от переохлаждения (перегрева) метастабильной фазы относительно равновесной температуры превращения. Данные о кинетике кристаллизации расплавов и энантиотропных полиморфных превращениях применительно к  $KNO_3$ , KOH и NaOH в настоящее время отсутствуют. В работе они были определены экспериментально с использованием предлагаемой универсальной методики и созданных, реализующих ее, оригинальных установок.*

**Ключевые слова:** зародышеобразование, рост кристаллов, полиморфные фазовые превращения.

## EXPERIMENTAL DETERMINATION OF THE RATES OF NUCLEATION AND OF GROWTH OF PHASE TRANSFORMATION CENTERS

**Yu.A. Taran<sup>@</sup>, M.K. Zakharov, A.L. Taran, R.N. Ivanov**

*Moscow Technological University (Institute of Fine Chemical Technologies), Moscow, 119571 Russia*

*<sup>@</sup> Corresponding author e-mail: taran\_yu@mirea.ru*

*The processes of granulation by crystallization of molten droplets in the flow of a cooling agent (prilling) and on the cooled surfaces of the granulators are widely used in the chemical and allied industries. The process of granulation (crystallization) of melts and qualitative indicators of granular products, their marketability is determined by the transfer phenomena in the phases and by the kinetics of crystallization and enantiotropic polymorphic transformations in the crystalline phase. Quantitatively the latter are given in the form of dependences of the rate of nucleation and growth of centers of transformation. The processes kinetics is usually less studied, but it determines the structure of the formed crystal phase and the maximum rate of the process. Therefore, most attention is focused on its study. The description of the scheme, of developed experimental laboratory facilities for the study of the rates of nucleation and growth of crystallization centers in the polycrystalline front of the growing group of crystals, as is the case when crystallization occurs in devices in real conditions (constrained growth of crystals) and single crystals in a thin layer (unrestricted growth of crystals) is given. The transfer of heat in the measuring cell and the sample and possible errors of experimental results were estimated using the natural scale method.*

**Keywords:** nucleation, crystal growth, polymorphic phase transformations.

## Введение

Динамика процесса превращения со структурной перестройкой исходной системы (фазовых превращений), в частности, гранулообразования, зависит от кинетики кристаллизации и энантиотропных полиморфных превращений в кристаллической фазе и явлений переноса. Она контролирует максимальную скорость (интенсивность) процесса гранулообразования [1–8]. Эта стадия наименее изучена. Поэтому универсальность подхода к описанию определения кинетических параметров (скоростей зарождения  $\omega_3$  и роста центров превращений  $v_n$ ) основана на возможности в одном эксперименте независимо определять индукционный период  $\tau_{\text{инд}}$ , предшествующий началу превращения, и изменение во времени степени превращения. По первому параметру определяют  $\omega_3$ , а по скорости  $\omega_3$  и по второму параметру определяют  $v_n$  [1]. Методика предложена, апробирована и используется на кафедре процессов и аппаратов химической технологии им. Н.И. Гельперина МИТХТ [1, 5–8]. В частности, разработаны, протестированы и используются экспериментальные установки для определения скоростей зарождения и роста кристаллов в расплавах и растворах в «стесненных» условиях, при больших степенях превращения  $\eta(\tau) \geq 0.1$ –0.3, и в «нестесненных» условиях, при образовании и росте одиночных кристаллов, с одновременной (по каждому эксперименту) обработкой экспериментальных данных, включая графические изображения границ центров образующейся новой фазы и аналитические, по предлагаемым интерполяционным и экстраполяционным зависимостям с использованием разработанного нами программного обеспечения.

Впервые обработкой косвенных данных были рассчитаны скорости зарождения  $\omega_3$  и роста  $v_n$  центров превращения, в частности, кристаллизации и энантиотропных модификационных превращений, для  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  с наполнителями, карбамида с наполнителями, высоко- и низкомолекулярной серы,  $\text{Al}_2(\text{SO})_4$ , а также для расплавов с высокой температурой кристаллизации (300–400°C) (гидроксидов и нитратов щелочных металлов) и ряда органических веществ. Представлены выявленные описания моделей фазовых превращений и определенные обработкой экспериментальных данных: поверхностная энергия на межфазной границе, энергия активации самодиффузии, частота нуклеации в перечисленных расплавах. Впервые экспериментально на созданной установке получено соотношение  $\omega_3$  и  $v_n$  кристаллов в «стесненных» условиях (поликристаллический фронт) и в «нестесненных» условиях при росте одиночных кристаллов.

### Принципы построения новой экспериментальной установки и методика работы

Скорости  $\omega_3$  и  $v_n$  одиночных кристаллов определяли инструментально непосредственным наблюдением

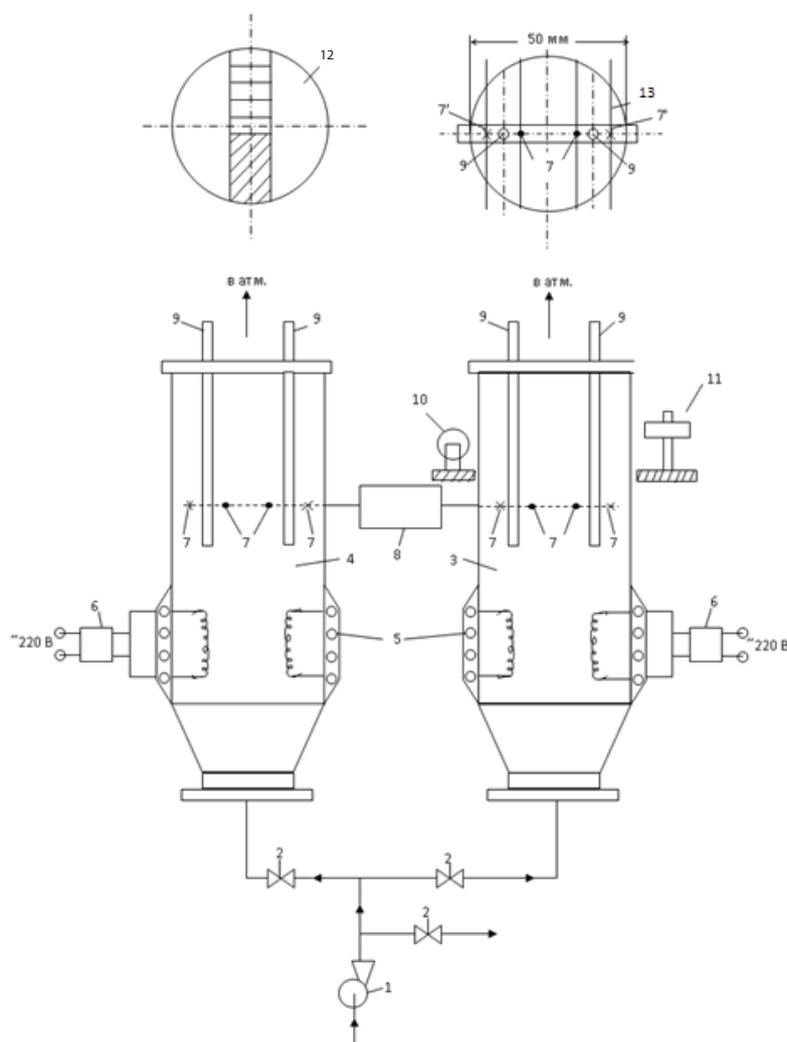
за зарождением и ростом одиночных кристаллов с обработкой экспериментальных данных с помощью разработанного нами программного обеспечения [1, 5–8]. Разработанную и описанную нами установку [1, 5, 8] модифицировали для исследования высокотемпературных процессов кристаллизации расплавов гидроксидов и нитратов щелочных металлов. Непосредственное определение  $v_n$  в «стесненных» условиях для поликристаллического фронта и опосредованное изучение  $\omega_3$  в «нестесненных» условиях проводили кристаллизацией в капиллярах. Высокая температура кристаллизации исследуемых расплавов заставила отказаться от жидкостных термостатов и заменить их воздушными [1, 8].

В случае энантиотропных полиморфных превращений, кристаллизации непрозрачных расплавов и других фазовых и формально аналогичных им превращений (например, гранулирования порошков или образования отложений на стенках пор при их закупорке и др.) определяли опосредованно [1, 5, 6, 8] по зависимостям степени превращения  $\eta(\tau)$  от времени и кинетике  $\omega_3 = f(\Delta t)$ . Кинетику энантиотропных полиморфных превращений в гидроксидах и нитратах щелочных металлов, в  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  (с наполнителями) исследовали волюмометрическим и ДТА методами.

Установка исследования кинетики кристаллизации расплавов в капиллярах позволяет одновременно определять скорости «нестесненного» зарождения центров кристаллизации и линейную скорость роста «стесненного» поликристаллического фронта. Схема экспериментальной установки показана на рис. 1.

Определение продолжительности индукционного периода  $\tau_{\text{инд}}$ , предшествующего началу кристаллизации, создание переохлаждения в капиллярах, измерение скорости движения поликристаллического фронта  $v_n$  проводили с использованием предложенной системы термостагирования.

Термостаты 3 и 4 использовали для нагревания (расплавления) и термостагирования капилляров. Они имели независимые системы регулировки и стабилизации напряжения 6 и нихромовые изолированные теплоизоляционным шнуром электронагревательные спирали наружного обогрева и «открытые» спирали внутреннего обогрева 5. Температура воздуха вблизи капилляров измерялась малоинерционными термистором 7, термопарой 7 из проволоки диаметром 0.05 мм с диаметром спая 0.08 мм и блоком 8, который будет описан ниже, для измерения, пересчета, оцифровки, ввода информации в ЭВМ. Сверху на термостаты устанавливали пакет 9 из двух или трех капилляров диаметром 1 мм, длиной 150 мм с нанесенными на них через каждые 5 мм делениями. Оптимальные размеры капилляра: диаметр 1 мм, толщина стенок 0.1 мм; заполнение капилляра рабочим расплавом на 30–100 мм с помощью вакуума и «отпаивание» одного конца отработаны ранее [1, 2, 5–8].



**Рис. 1.** Схема экспериментальной установки для исследования кинетики кристаллизации высокотемпературных расплавов в капиллярах: 1 – лабораторные воздуходувки; 2 – вентили; 3 и 4 – воздушные термостаты из кварцевого стекла; 5 – нихромовые нагревательные обмотки с теплоизоляцией; 6 – система регулирования напряжения на обмотках и его стабилизации; 7, 7' – малоинерционные термопары и термисторы соответственно для измерения температуры термостатирующего воздуха вблизи капилляров; 8 – блок измерения, фиксации и преобразования сигналов с термопар и термисторов; 9 – капилляры с расплавом; 10 – источник направленного света; 11 – измерительный микроскоп с ценой деления 0.1 мм (МИР-1); 12 – картина, наблюдаемая в микроскопе; 13 – схема расположения капилляров термопар и термисторов в термостате.

Методика проведения экспериментов кратко заключалась в следующем. Перед началом опыта устанавливали требуемый расход воздуха, сбрасывая его часть в атмосферу через вентиль 2, и необходимые температуры в термостате для расплавления (термостатирования) 4 и в измерительной ячейке 3. Пакет капилляров термостатировали 5 мин (время термостатирования, другие параметры, методика проведения эксперимента отработаны, обоснованы и приведены в [1, 2, 5–8]), визуально наблюдая за состоянием расплава в капиллярах. Затем пакет термопар переносили в измерительную ячейку 3, где поддерживали температуру  $t_c$ , соответствующую требуемому переохлаждению расплава. Включали секундомер, визуально фиксировали момент начала кристаллизации  $\tau_{\text{инд}}$  в каждом капилляре, скорость перемещения

межфазной границы  $v_d$ . Проводили 30 экспериментов. Отдельные прецизионные эксперименты при каждом переохлаждении проводили на одном капилляре с инструментальной (с помощью микроскопа) фиксацией описанных явлений. Значение внешнего коэффициента теплоотдачи  $\alpha_c$  определяли решением обратной задачи [1, 14, 15] по экспериментальным кривым изменения во времени температуры внутри заполненного капилляра при его охлаждении. Диапазон исследованных величин переохлаждений указан в табл. 1.

Сопоставление скоростей зарождения и роста одиночных кристаллов в «безграничном» объеме оптически прозрачных расплавов (в «нестесненных» условиях) и определение этих же параметров (в «стесненных» условиях) образования и роста поликристаллического слоя

Таблица 1. Параметры интерполяционных уравнений для восходящих ветвей зависимостей скоростей зарождения  $\omega_s = B_s \Delta t_s^{n_s}$  и роста  $v_l = B_l \Delta t_s^{n_l}$  кристаллов

Вещество	$B_s, [м/(с \cdot град)]$		$n_s$	
	В капиллярах	Одиночный кристалл	В капиллярах	Одиночный кристалл
NaOH	$(6.4 \pm 0.6) \cdot 10^{-7}$	$(1.18 \pm 0.1) \cdot 10^{-5}$	$2.0 \pm 0.2$	$2.0 \pm 0.2$
KOH	$(5 \pm 0.5) \cdot 10^{-7}$	$(8.2 \pm 0.8) \cdot 10^{-6}$	$2.0 \pm 0.2$	$2.0 \pm 0.2$
KNO <sub>3</sub>	$(1.9 \pm 0.2) \cdot 10^{-7}$	$(4.47 \pm 0.4) \cdot 10^{-6}$	$2.3 \pm 0.2$	$2.2 \pm 0.2$

Вещество	$B_l, [м^3 \cdot с, град]^{-1}$		$n_l$	
	В капиллярах	Одиночный кристалл	В капиллярах	Одиночный кристалл
NaOH	$(1.1 \pm 0.1) \cdot 10^4$	$(1.1 \pm 0.1) \cdot 10^4$	$2.5 \pm 0.3$	$2.5 \pm 0.3$
KOH	$(1.7 \pm 0.2) \cdot 10^4$	$(1.7 \pm 0.2) \cdot 10^4$	$2.2 \pm 0.2$	$2.2 \pm 0.2$
KNO <sub>3</sub>	$(8.0 \pm 0.8) \cdot 10^3$	$(8.0 \pm 0.8) \cdot 10^3$	$2.3 \pm 0.2$	$2.3 \pm 0.2$

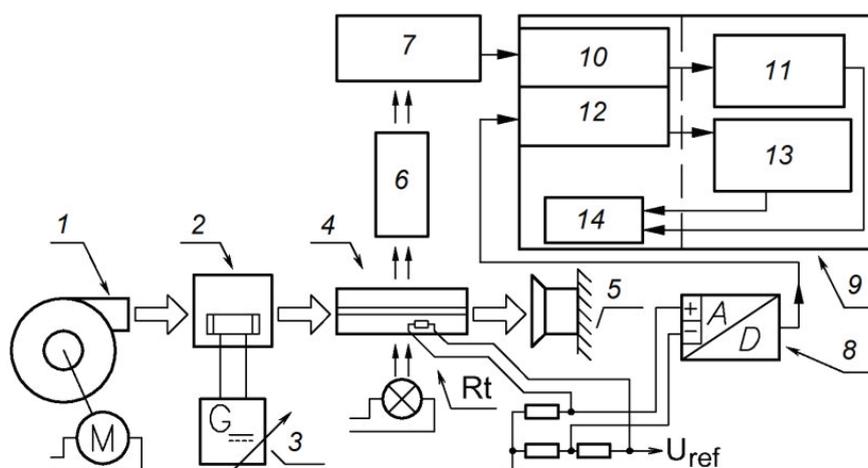


Рис. 2. Блок-схема измерительной установки для метода кристаллизации в тонком слое: 1 – центробежный вентилятор, 2 – воздухопровод с нагревателем, 3 – регулируемый источник питания, 4 – измерительная ячейка, 5 – вытяжка, 6 – объектив микроскопа, 7 – матрица видеокамеры, 8 – АЦП (аналого-цифровой преобразователь), 9 – ПК (персональный компьютер), 10 – карта видеозахвата, 11 – программное обеспечение видеозаписи, 12 – порт для подключения АЦП, 13 – программное обеспечение записи температуры, 14 – диск для записи данных, Rt – термистор (датчик температуры).

имеет научно-практическое значение. Для определения кинетических параметров у веществ (табл. 1) была использована установка [16]. Для работы с веществами с температурой кристаллизации до 400°C (расплавами гидроксидов и нитратов щелочных металлов) применяли модернизированную установку (рис. 2) [1, 5, 8].

Она в качестве инструментальной записи с оптического микроскопа с увеличением ( $\times 10^3$ ) двухмерного изображения зарождения и роста центров кристаллизации в тонком ( $\delta = 0.5$  мм) слое расплава (раствора) дает видеоряд и одновременно производит запись температуры образца. После цифровой обработки каждый кадр видеоряда содержал численные значения температуры образца и соответствующего момента времени с начала процесса, выводимые на ПЭВМ и обрабатываемые с использованием предложенного программного обеспечения.

Измерительная установка (рис. 2) включала (так же, как и в [16]) персональный компьютер 9 с картой видеовыхода – видеотюннером 10 и блоками

11–14, преобразующими и согласующими обработку и запись изображения, температуры образца и поддержание этой температуры с помощью воздушного термостата – поз. 1, 2, 3, входящие в термический блок.

Этот блок работает по принципу динамической стабилизации температуры потока воздуха. Он содержит центробежный вентилятор 1 с регулируемым (в отличие от [16]) расходом прокачиваемого воздуха, в котором установлен многоспиральный нагреватель, обеспечивающий нагрев воздуха до температуры 400°C и управление мощностью нагрева при помощи как ручного регулирования, так и автоматического за счет включения в этот контур измерения температуры в ячейке 4. Далее нагретый воздух проходит через измерительную ячейку 4 и вытяжку 5.

Верхняя и нижняя грани измерительной ячейки, в отличие от [16], были выполнены из двух сваренных покровных стекол, отвакуумированных и отпаянных, что обеспечивало хорошую теплоизоляцию.

В измерительной ячейке имелись пазы для сдвига и фиксации образцов в поле микроскопа и смены образцов. Образец представлял собой два покровных стекла, между которыми находился слой исследуемого вещества. Наблюдение за образцом было возможно как в отраженном, так и в проходящем свете, а слой исследуемого вещества находился в фокусе объектива микроскопа 6. Изображение участка слоя исследуемого вещества проецировалось на ПЗС-матрицу видекамеры 7, видеосигнал с которой поступал в модуль видеотюнера 10 в ПЭВМ.

Установка позволяла записывать температуру непосредственно в образце с помощью малоинерционной термопары, выполненной из проводов диаметром 0.05 мм Pt-AuPd, протестированных в агрессивных высокотемпературных расплавах  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , NPK,  $\text{KNO}_3$ , KOH, NaOH, S [1, 5–8, 12, 16] и используемой на кафедре ПАХТ МИТХТ на установке скоростного термического анализа (СТА) Е.А. Казаковой [12], модифицированной [1, 5–8, 16] под решение задач исследования процесса кристаллизации расплавов. Обычно для ускорения работы измерение температуры проводили опосредованно лишь контрольным термистором, находящимся у поля зрения микроскопа. Корпус термистора был выполнен из стекла с толщиной ~ 0.1 мм, что соответствует толщине покровных

стеклообразца. Поэтому можно полагать, что качественно и количественно динамика изменения температуры в слое исследуемого вещества и полупроводниковом материале термистора сходны.

Запись температуры проводили путем оцифровки сигналов с измерительного моста (рис. 2), в одно из плечей которого включали термистор (термопару), при помощи двухканального АЦП интегрирующего типа, управляемого программным обеспечением ПЭВМ.

Требования к исследуемым веществам, методика приготовления образцов, оценка погрешности измерения температуры в термостатирующем потоке воздуха и материале образца и пути ее минимизации, оценка возможности гетерогенного зарождения на стеклянной стенке образца и «ползучего» роста кристалла по поверхности стеклянной стенки подробно описаны в [1, 5–8, 16] и здесь не приводятся. Оценка параметров работы узлов установки (рис. 2) с использованием метода натуральных масштабов [9, 10] приведена ниже.

### Оценка параметров узлов установки и характеристика их работы

1. *Определение длины участка стабилизации потока воздуха в плоском канале, подводящем воздух к измерительной ячейке (рис. 3):*

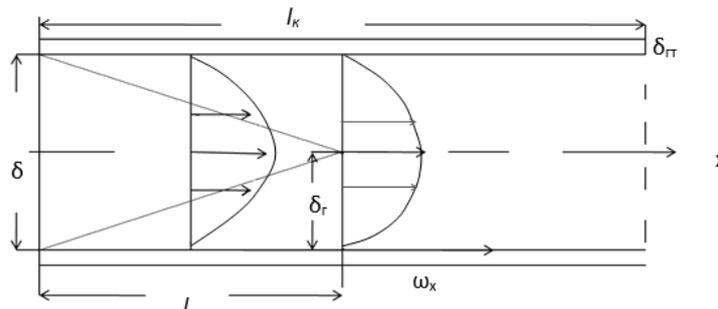


Рис. 3. Участок стабилизации потока воздуха в плоском канале, подводящем воздух к измерительной ячейке.

Параметры канала:  $l_k = 85$  мм;  $\delta_{cr} = 2$  мм;  $\lambda_{cr} = 0.7$  Вт/(м·град) (стекло);  $\delta = 7$  мм;  $\omega = \frac{1}{\delta} \int_0^\delta \omega dh = 1$  м/с.

Опираясь на известное [17] выражение для определения толщины гидродинамического слоя  $\delta_r / l = 5,1 / \sqrt{\text{Re}}$ , имеем зависимость для длины участка гидродинамической стабилизации:

$$l = 0.098 \sqrt{\frac{\omega \delta^3}{\nu_s}} = 0,013 \text{ м} - \text{согласуется с уточненными оценками [18].}$$

2. *Оценка величины охлаждения воздуха при прохождении канала:*

- конвективный коэффициент теплоотдачи от потока воздуха к стенке канала  $\alpha_s$  :

$$\text{Re} = \frac{\omega \delta}{\nu_s} = 368 \Rightarrow \text{оценки } \alpha_s = \begin{cases} \frac{2\lambda_s}{\delta} = 8 \frac{\text{Вт}}{\text{м}^2 \text{град}} \text{ снизу} \\ \frac{3,66\lambda_s}{\delta} = 14,6 \frac{\text{Вт}}{\text{м}^2 \text{град}} \text{ оценка сверху} \end{cases}$$

- коэффициент (фиктивный) теплоотдачи в стенке канала  $\alpha_{cm}$  :

$$\alpha_{cm} = \frac{\lambda_{cm}}{\delta_{cm}} = 350 \frac{\text{Вт}}{\text{м}^2 \text{град}} ;$$

- эффективный коэффициент теплоотдачи от потока воздуха в канале к внешней среде (с):

$$\frac{1}{\alpha_s} = \frac{1}{\alpha_s} + \frac{1}{\alpha_{cm}} + \frac{1}{\alpha_c} \Rightarrow \alpha_s = 7,8 \frac{\text{Вт}}{\text{м}^2 \text{град}} .$$

Определение величины падения температуры воздуха при его движении по каналу:

$$\Delta t = \frac{2l_k \alpha_s (t_s - t_c)}{\delta \rho_s c_s \omega} = 11,4^\circ\text{C} .$$

Экспериментальная проверка показала, что поток воздуха менял температуру со  $150^\circ\text{C}$  на входе до

140°C на выходе. Это подтверждает достоверность оценочных расчетов.

3. *Определение длины участка стабилизации потока воздуха в канале измерительной ячейки (рис. 4):*

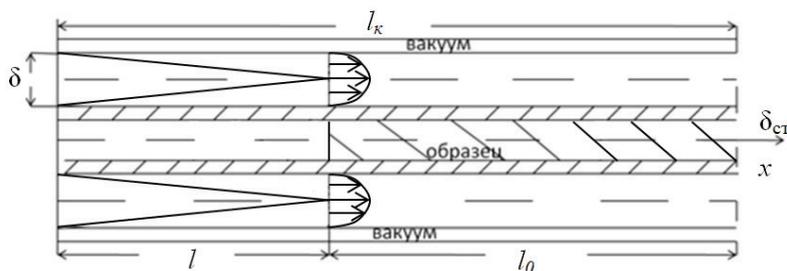


Рис. 4. Участок стабилизации потока воздуха в канале измерительной ячейки.

Параметры ячейки и находящегося в ней образца:  $l_k = 47$  мм;  $l_0 = 24$  мм;  $\delta_{ст} = 0.1$  мм;  $\lambda_{см.} = 0,7 \frac{Вт}{м \cdot град}$  (стекло);  $\delta = 1$  мм; скорость воздуха в канале ячейки  $\omega_1; \omega_1 \cdot 2 = \omega \cdot 7 \Rightarrow \omega = \frac{7}{2} = 3,5$  м/с. Длина участка стабилизации:

$$l = 0,098 \sqrt{\frac{\omega_1 \delta^3}{\nu_a}} = 0,0013 = 1,3 \text{ мм}; (l_k - l_0) / 2 = 11,5 \text{ мм},$$

т.е. образец обдувается стабилизированным потоком воздуха. Оценка величины охлаждения термостатирующего воздуха при прохождении канала измерительной ячейки:

$$\alpha_a = \frac{2\lambda_a}{\delta} = 56 \frac{вт}{м^2 \cdot град}; \alpha_{см.} = \frac{\lambda_{см.}}{\delta_{см.}} = 7000 \frac{вт}{м^2 \cdot град}; \alpha_{вак} \rightarrow 0$$

– коэффициент теплоотдачи через отвакуумированную стенку.

Экспериментальная проверка показала, что поток воздуха при прохождении ячейки в стационарном режиме меняет температуру на 0.15°C, что согласуется с проведенной оценкой.

4. *Использование метода натуральных масштабов для оценки хода процесса переноса тепла в измерительной ячейке и образце (рис. 5):*

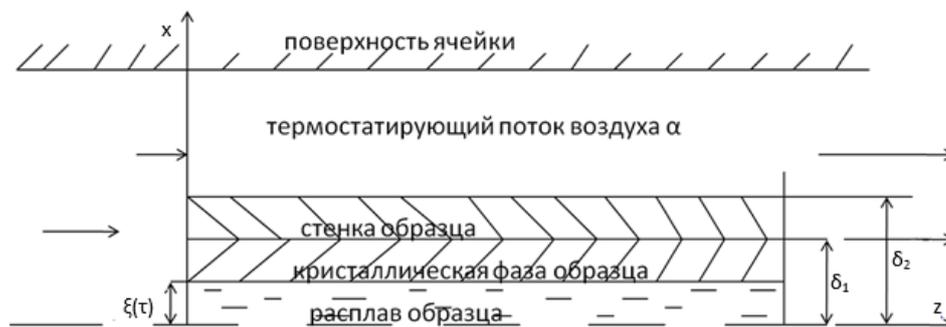


Рис. 5. Схема расположения образца в измерительной ячейке (z – ось симметрии).

Возможная погрешность процессов, происходящих в измерительных ячейках экспериментальных установок для определения кинетических параметров, оценена методом натуральных масштабов [10].

Процесс переноса тепла в образце в приближении последовательного превращения и изотропности параметров сред, установленных экспериментально, описывается известной системой уравнений переноса теплоты [1, 8].

Ввели натуральные масштабы  $(t_0, \tau_0, x_0, \nu_0)$  и обезразмерили переменные. Записали систему уравнений переноса теплоты в безразмерных переменных. Записали цепочку определительных уравнений, оставляя знаки при соответствующих производных. Оценки натуральных масштабов процесса переноса теплоты в образце описываются системой полученных уравнений.

- Перенос теплоты в покрывном стекле:

$$x_{02} = \frac{\lambda_2}{\alpha} = \frac{0,7}{56} = 0,0125 \text{ м}; \delta_{см.} = \delta_2 - \delta_1 = 0,0001 \text{ м}$$

стенка препарата практически не оказывает термического сопротивления переносу теплоты по сравнению с термическим сопротивлением конвективного переноса теплоты в хладоагенте (термостатирующем воздухе).

Времена релаксации температурного слоя в стекле препарата и время протекания процесса близки. Процесс близок к стационарному:

$$\tau_{ок} = \frac{\lambda_k C_k \rho_k}{\alpha^2} = \frac{0,2 \cdot 1,3 \cdot 10^3 \cdot 1 \cdot 1 \cdot 10^3}{56^2} = 91 \text{ с} \approx \tau_{проц} \geq 60 \text{ с}$$

Процесс в кристаллической фазе близок к стационарному.

- Перенос теплоты в расплаве:

$$Ki = \frac{L}{C_k (t_{кр} - t_c)} = \frac{199 \cdot 10^3}{1,6 \cdot 10^3 \cdot (320 - 310)} = 12,4.$$

$$x_{\text{осж}} = \lambda_{\text{жс}} / [\alpha(Ki - 1)] = \frac{0,9}{56(12,4 - 1)} = 0,0014 \text{ м}$$

$$\xi(\tau) < \frac{\delta}{2} = 0,0005 \text{ м}$$

Слой расплава не представляет термического сопротивления. Время релаксации температурного поля в расплаве много меньше продолжительности процесса. Процесс близок к стационарному:

$$\tau_{\text{осж}} = \frac{\lambda_{\text{жс}} C_{\text{жс}} \rho_{\text{жс}}}{\alpha^2 (Ki - 1)^2} = \frac{0,9 \cdot 2,19 \cdot 10^3 \cdot 1696}{56^2 \cdot (12,4 - 1)^2} = 8,2 \text{ с } \tau_{\text{проц}} \geq 60 \text{ с.}$$

Масштаб линейной скорости роста кристаллов  $v_{\text{л}}$ :

$$v_{\text{осл}} = B_{\text{л}} \Delta t_{\text{S}}^{n_{\text{л}}} = \frac{\alpha}{c_{\text{k}} \rho_{\text{k}}} = \frac{56}{1,6 \cdot 10^3 \cdot 1696} = 0,00002 \text{ м/с};$$

$v_{\text{л}} \cong 8 \cdot 10^{-3} \text{ м/с}$  – много меньше скоростей движения фронта кристаллизации в экспериментах. Поэтому необходимо учитывать различие температур на фронте кристаллизации  $t_{\text{s}}$  (разогрев фронта) и в термостатирующем воздухе  $t_{\text{c}}$ .

5. Оценка температуры фазового превращения на межфазной границе (рис. 6):

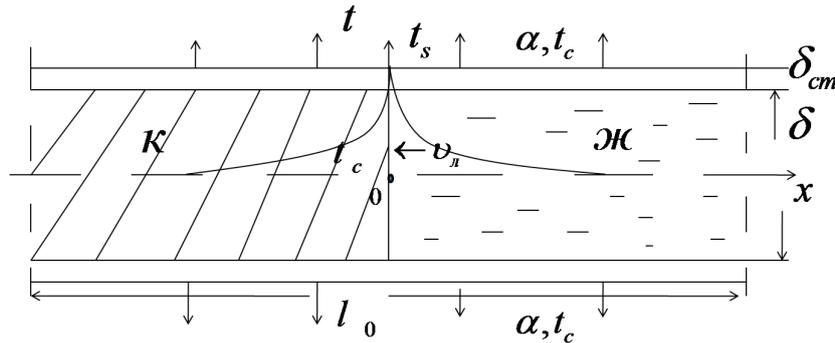


Рис. 6. Фазовое превращение на межфазной границе.

При стационарном движении межфазной границы со скоростью  $v_{\text{л}}$  и стационарном переносе теплоты в достаточно протяженном образце  $\delta \ll l_0$  в случае, когда перенос теплоты в поперечном сечении образца лимитируется лишь термическим сопротивлением отводу теплоты превращения в хладагент (термостатирующий воздух), математическое описание процесса переноса теплоты имеет вид квазистационарного конвективного уравнения (1):

$$\frac{d^2 t_i}{dx^2} \pm \frac{v_{\text{л}}}{\alpha_i} \frac{dt_i}{dx} - \frac{\alpha \Pi}{\lambda_i S} (t_i - t_c) = 0, \quad -\infty < x < \infty, \quad (1)$$

$i = \text{Ж}, \text{К}; \Pi, S$  – периметр и сечение образца; с граничными условиями:

$$t_i(\infty) = t_c; \quad \frac{dt_i(\infty)}{dx} = 0$$

$$t_i(0) = t_s$$

$$-\lambda_{\text{k}} \frac{dt_{\text{k}}(0)}{dx} - \lambda_{\text{жс}} \frac{dt_{\text{жс}}(0)}{dx} = L \rho_{\text{k}} v_{\text{л}}$$

Данная задача описывает процесс стационарного движения поликристаллического фронта в капилляре и растущего монокристалла в плоском препарате. В общем случае  $\alpha$  может учитывать термические сопротивления отводу тепла в термостатирующий поток  $1/\alpha'$  и термические сопротивления стенок препарата  $-\lambda_{\text{см}}/\delta_{\text{см}}$  капилляра (покровного стекла) и  $2\lambda_{\text{k}}/\delta$  – слоя кристаллизующегося вещества. Для

капилляра  $\Pi/S = 4/d_{\text{k}}, d_{\text{k}}$  – внутренний диаметр капилляра; для пластины  $\Pi/S = 2/\delta, \delta$  – толщина кристаллизующего слоя вещества.

Переписали систему (1), введя безразмерную температуру:  $\theta_i = (t_i - t_c)/(t_s - t_c)$ .

Характеристическое для уравнения (1) уравнение (1') имело вид:

$$m^2 \pm \frac{v_{\text{л}}}{\alpha_i} m - \frac{\alpha \Pi}{\lambda_i S} = 0, \quad (1')$$

где корни имеют значения:

$$m_{1,2} = -\frac{v_{\text{л}}}{2\alpha_{\text{жс}}} \pm \sqrt{\left(\frac{v_{\text{л}}}{2\alpha_{\text{жс}}}\right)^2 + \frac{\alpha \Pi}{\lambda_{\text{k}} S}} \text{ и } m_{1,2} = \frac{v_{\text{л}}}{2\alpha_{\text{k}}} \pm \sqrt{\left(\frac{v_{\text{л}}}{2\alpha_{\text{k}}}\right)^2 + \frac{\alpha \Pi}{\lambda_{\text{k}} S}} \quad (2)$$

Общее решение уравнения:

$$\theta_i = C_1 e^{m_1 x} + C_2 e^{m_2 x}. \quad (3)$$

Из условия ограниченности температур при  $x \rightarrow \infty; -\infty$  пригодны лишь решения:

$$\theta_{\text{жс}} = C_1 \exp \left[ \left( -\frac{v_{\text{л}}}{2\alpha_{\text{жс}}} - \sqrt{\left(\frac{v_{\text{л}}}{2\alpha_{\text{жс}}}\right)^2 + \frac{\alpha \Pi}{\lambda_{\text{k}} S}} \right) x \right] \quad (4)$$

$$\theta_{\text{k}} = C_1 \exp \left[ \left( \frac{v_{\text{л}}}{2\alpha_{\text{k}}} - \sqrt{\left(\frac{v_{\text{л}}}{2\alpha_{\text{k}}}\right)^2 + \frac{\alpha \Pi}{\lambda_{\text{k}} S}} \right) x \right] \quad (5)$$

Из граничного условия  $x = 0 \Rightarrow C_1 = 1$ .

Подставляем выражения для температур в

$$\lambda_k \left[ -\frac{v_d}{2a_k} + \sqrt{\left(\frac{v_d}{2a_k}\right)^2 + \frac{\alpha\Pi}{\lambda_k S}} \right] + \lambda_{жс} \left[ \frac{v_d}{2a_{жс}} + \sqrt{\left(\frac{v_d}{2a_{жс}}\right)^2 + \frac{\alpha\Pi}{\lambda_{жс} S}} \right] = \frac{L\rho_k v_d}{t_s - t_c} \quad (6)$$

При определенном экспериментальном  $v_d$  из уравнения (6) находим  $t_s$  – температуру на межфазной границе, а, следовательно, и реальное переохлаждение (перегрев) метастабильной фазы при движении в ней гранул стабильной фазы.

$$\omega_3 = C \exp\left(-\frac{a}{T}\right) \exp\left[-\frac{b}{T(T_\phi - T)^2}\right] = C \exp\left[-\frac{a}{T}\right] \exp\left[-\frac{b}{T\Delta t_s^2}\right]. \quad (7)$$

Поскольку процесс зародышеобразования при кристаллизации и энантиотропных полиморфных превращениях носит вероятностный характер [1–4], то скорость зарождения определяют как наиболее вероятное число зародышей  $M(\tau)$ , образующихся в единице объема метастабильной фазы  $V$  в единицу времени  $\tau$ :

$$\omega_3 = \frac{1}{V} \frac{dM(\tau)}{d\tau}. \quad (8)$$

Число ожидаемых событий (образования зародышей критического размера) много меньше числа элементарных актов, поэтому вероятность  $P(k, \tau)$  образования  $k$  центров фазового превращения можно описать распределением Пуассона [1, 5, 6]:

$$P(k, \tau) = \frac{M(\tau)^k}{k!} \exp[-M(\tau)]; \quad k \geq 0. \quad (9)$$

Вероятность фиксации начала превращения (образования одного и более центров превращения) равна:

$$P(k, \tau) = 1 - \exp[-M(\tau)]; \quad k \geq 1. \quad (10)$$

Ее определяли экспериментально, вычисляя эмпирическую функцию ожидания начала превращения  $F(\tau)$ :

$$P(k, \tau) = F(\tau) = \frac{n(\tau)}{n_\Sigma + 1} = 1 - \exp[-M(\tau)]; \quad k \geq 1, \quad (11)$$

где  $n(\tau)$  – число опытов, где зафиксировано начало превращения ко времени  $\tau$ ;  $n_\Sigma$  – общее число опытов. Используя зависимости (8) и (11), скорость зарождения можно рассчитать по уравнениям, записанным в дифференциальной и разностной форме:

фазах (4, 5) в условие Стефана на подвижной межфазной границе при  $x = 0$ :

### Результаты экспериментального определения кинетических параметров и их обсуждение

В случае гомогенного зародышеобразования (при отсутствии в метастабильной фазе центров размером больше критического) стационарное распределение зародышей субкритического размера описывается уравнением Френкеля [1–4]:

$$\omega_3 = -\frac{1}{V} \frac{d\{\ln[1 - F(\tau)]\}}{d\tau}, \quad (12)$$

$$\omega_3 = -\frac{1}{V} \frac{\Delta \ln[1 - F(\tau)]}{\Delta \tau}. \quad (13)$$

При определении скорости зародышеобразования используют приращения  $\Delta \ln[1 - F(\tau)]$  и  $\Delta \tau$ . Поэтому точная фиксация времени появления критического зародыша не важна. Методика позволяет определять  $\omega_3$  в изотермическом и в неизотермическом образцах при образовании одного или  $k$  зародышей [1, 5, 6, 11]. Доказательством адекватности методики определения  $\omega_3$  ходу реального процесса является удовлетворительное согласование расчетных и независимых экспериментальных продолжительностей индукционных периодов, предшествующих началу: кристаллизации, полученных методами скоростного термического анализа (СТА), осаждения капель расплавов в прозрачных жидких хладагентах, полиморфному превращению, полученных методами ДТА, волюмометрии, СТА для  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  (расхождение не более  $10 \pm 2\%$  с вероятностью 90%) [1–5].

Преимущество предложенной методики: ее универсальность (применимость для экспериментального определения значений скоростей зарождения и роста новообразований различных фазовых превращений) и экономичность. В каждом эксперименте одновременно фиксировали продолжительности индукционного периода (для определения  $\omega_3$ ) и изменение во времени степени превращения  $\eta = f(\tau)$  (для непрозрачных сред), либо скорость перемещения образовавшейся межфазной границы (для прозрачных сред), т.е. сразу  $v_d$ . В последнем случае по формулам, приведенным в [1, 5, 6], нужно пересчитывать температуру на межфазной границе, отличную от темпера-

туры термостабилизирующей среды (уравнение (6)), и строить зависимости:  $\omega_3 = f(\Delta t_s)$ ,  $v_{\text{пл}} = f(\Delta t_s)$  кинетических параметров

от движущей силы (для названных процессов, от переохладения (перегрева) метастабильной фазы –  $\Delta t_s$ ):

$$\lambda_k \left[ -\frac{v_{\text{пл}}}{2a} + \left( \frac{v_{\text{пл}}^2}{4a_k^2} + \frac{a_c P}{\lambda_k S} \right)^{1/2} \right] + \lambda_{\text{жс}} \left[ -\frac{v_{\text{пл}}}{2a_{\text{жс}}} + \left( \frac{v_{\text{пл}}^2}{4a_{\text{жс}}^2} + \frac{a_c P}{\lambda_{\text{жс}} S} \right)^{1/2} \right] = \frac{L \rho_k v_{\text{пл}}}{t_s - t_c}$$

В первом случае, линейную скорость роста центров превращения  $v_{\text{пл}}$  определяли опосредованно, фиксируя зависимость степени превращения во времени, по которой, определив предварительно скорость зародышеобразования  $\omega_3$ , рассчитывали ли-

нейную скорость роста  $v_{\text{пл}}$  [1, 5–8]. В основу расчета положены выведенные в [1, 8] формулы зависимости степени объемного превращения от времени при гомогенном и гетерогенном зародышеобразовании соответственно:

$$\eta(\tau_k) = \int_{\tau}^{\tau_k} \beta [v_{\text{пл}}(\tau') d\tau']^n \omega_3(\tau) [\eta_{\text{max}} - \eta(\tau)] d\tau + \frac{\beta}{V} \left[ \int_{\tau_{\text{инд}}}^{\tau_k} v_{\text{пл}}(\tau') d\tau' \right]^m \quad (14)$$

$$\eta(\tau_k) = N_{\text{уд}} \beta \left[ \left( r + \int_0^{\tau_k} v_{\text{пл}}(\tau') d\tau' \right)^n - r^n \right] + \int_{\tau_{\text{инд}}}^{\tau_k} \beta \left[ \int_{\tau}^{\tau_k} v_{\text{пл}}(\tau') d\tau' \right]^n \omega_3(\tau) [\eta_{\text{max}} - \eta(\tau)] d\tau + \frac{\beta}{V} \left[ \int_{\tau_{\text{инд}}}^{\tau_k} v_{\text{пл}}(\tau') d\tau' \right]^m, \quad (15)$$

где  $\beta$  – фактор формы растущих зародышей,  $\beta = 4/3\pi$  – для сфер;  $1 \leq n \leq 3$  – мерность роста зародышей;  $\tau_{\text{инд}}$ ,  $\tau_k$  – время начала и окончания процесса;  $\eta_{\text{max}} \leq 1$  – максимальная степень превращения;  $N_{\text{уд}}$  – количество гетерогенных зародышей в единице объема метастабильной фазы;  $r$  – радиус гетерогенного зародыша.

Для практических расчетов  $v_{\text{пл}}$  по экспериментально определенным зависимостям  $\eta = f(\tau)$  в случае «нестесненного»  $v_{\text{пл}} \neq f(\eta)$  и «стесненного»  $v_{\text{пл}} = f(\eta)$  роста использовали разностные аналоги уравнений (14), (15), которые для сферических зародышей имеют вид:

$$\eta(\tau_k) = \frac{3}{4} \pi \left[ \sum_{i=1}^{N_1} \left[ \sum_{j=1}^{N_2} v_{\text{пл}j} \Delta \tau_i \right]^3 \right] \omega_{3i} \left[ \eta_{\text{max}} - \eta \left( \sum_{i=1}^{N_1} \Delta \tau_i \right) \right] \Delta \tau_i + \frac{1}{V} \left[ \sum_{i=1}^{N_1} v_{\text{пл}i} \Delta \tau_i \right]^3 \quad (16)$$

$$\eta(\tau_k) = N_{\text{уд}} \frac{3}{4} \pi \left[ \left( r + \sum_{k=1}^{N_3} v_{\text{пл}k} \Delta \tau_k \right)^3 - r^3 \right] + \frac{3}{4} \pi \left[ \sum_{i=1}^{N_1} \left[ \sum_{j=1}^{N_2} v_{\text{пл}j} \Delta \tau_i \right]^3 \right] \omega_{3i} \left[ \eta_{\text{max}} - \eta \left( \sum_{i=1}^{N_1} \Delta \tau_i \right) \right] \Delta \tau_i + \frac{1}{V} \left[ \sum_{i=1}^{N_1} v_{\text{пл}i} \Delta \tau_i \right]^3 \quad (17)$$

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

$\Delta \tau_j = \begin{cases} 0.5 \Delta \tau_i & \text{при } j = 1; \\ \Delta \tau_i & \text{при } j > 1; \end{cases}$   $N_3 = \tau_k / \Delta \tau_i$ ;  $\Delta \tau_k \neq \Delta \tau_j$ .

Выбор расчетного уравнения определяется наличием или отсутствием  $\tau_{\text{инд}}$ . В чистых средах [1, 2, 4–8]  $\tau_{\text{инд}} \neq 0$ . То есть, надо брать уравнения (14), на практике (16). Затем пошагово по времени, зная связь  $\eta$  и  $\tau$ , находят  $v_{\text{пл}}$ , минимизируя однопараметрической оптимизацией функционал  $\sum_{i=1}^{N_1} |\eta_i^{\text{д}} - \eta_i^{\text{р}}| \xrightarrow{v_{\text{пл}}} \min$  [1, 5–8]. Установлено, что при кристаллизации (серы, карбамида,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ,  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{KOH}$ ,  $\text{NaOH}$ , ацетонанила и др.) до  $\eta \leq 0.3-0.4 \pm 0.05$  с вероятностью 90% рост кристаллов «нестесненный» [1, 5, 6, 8], при энантиотропных полиморфных превращениях в  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ,  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{KOH}$ ,  $\text{NaOH}$  до  $\eta = 0,4 \pm 0,05$  с вероятностью 90% рост областей образующихся модификаций тоже «нестесненный». Предложенная методика позволяет учесть на каждом шаге  $\Delta \tau$  по времени и из-

менение фактора формы  $\beta$  растущего центра, если об этом имеется дополнительная (визуальная, рентгеноструктурная, оптическая и др.) информация. Для облегчения расчетов  $v_{\text{пл}}$  на основе уравнений (14, 15) в [1, 5, 6, 8] при фиксированных допущениях получен ряд упрощенных частных зависимостей.

До настоящего времени не проводили сравнение значений скоростей зарождения и роста кристаллов, полученных (например, в капиллярах) для «стесненных» условий, как это имеет место в реальном процессе, со значениями этих кинетических параметров для одиночных кристаллов в «нестесненных условиях». Все теоретические зависимости по расчету скоростей зарождения и роста кристаллов получены и справедливы только для последнего случая, а их равенство постулируется по умолчанию [1, 4–8]. Без детального анализа этого, невозможны достоверные расчеты хода кристаллизации и полиморфных превращений [1–4, 7, 8]. Экспериментальное определение скоростей зарождения и роста центров превращения возможно при относительно небольших

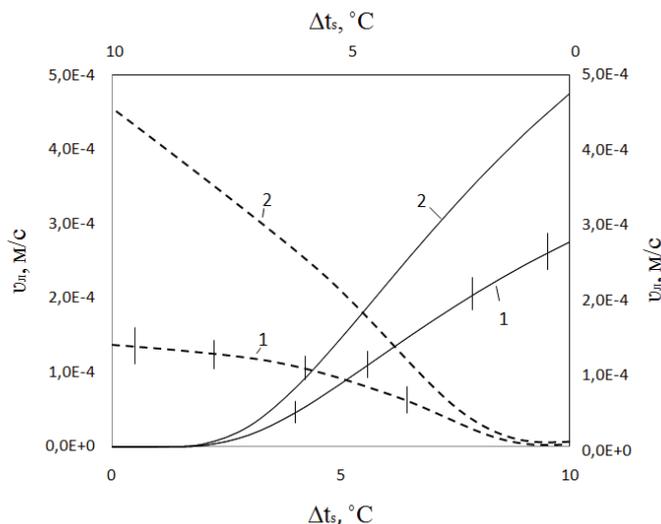
переохлаждениях (перегревах для обратных энантиотропных полиморфных превращений), чаще на восходящей ветви зависимости  $\omega_3=f(\Delta t_s)$ ,  $v_n=f(\Delta t_s)$ . Экстрапо-

лировать экспериментальные данные  $v_n=f(\Delta t_s)$  в область больших  $\Delta t_s$  предложено известной зависимостью для теоретического расчета  $v_n=f(\Delta t_s)$  [1, 2, 4–8]:

$$v_n = C' \exp\left(-\frac{a}{T}\right) \exp\left[-\frac{d}{T(|T_\phi - T|)}\right] = C' \exp\left[-\frac{a}{T}\right] \exp\left[-\frac{d}{T(\Delta t_s)}\right]. \quad (18)$$

где  $C, D = \text{const}$ ,  $d = D_\sigma$ ,  $a = \frac{U}{R}$ ;  $U, \sigma$  – энергия активации самодиффузии и поверхностная энергия на межфазной границе, соответственно. Хорошее совпадение значений  $U$  (с погрешностью не более  $10 \pm 3\%$  и вероятностью 90%), полученных обработкой независимых экспериментальных данных  $\omega_3=f(\Delta t_s)$  и  $v_n=f(\Delta t_s)$  по уравнениям (7), (18) и по зависимости вязкости расплава от температуры соответственно, косвенно свидетельствует об адекватности предложенной процедуры определения зависимостей ходу реального процесса [1, 5–8]. На это же указывает со-

гласование экстраполяционных данных и результатов непосредственных экспериментов применительно к ряду трудно кристаллизуемых веществ (ацетонанил, сера с высоким содержанием полимерной серы и др.) (рис. 7). Полученные экспериментальные данные (восходящие ветви зависимостей (7) и (18) соответственно) для широкого круга веществ с погрешностью  $10 \pm 2\%$  и вероятностью 90%  $\omega_3=f(\Delta t_s)$  и  $v_n=f(\Delta t_s)$  интерполировали степенными зависимостями  $\omega_3 = B_3 \Delta t_s^{n_3}$ , где  $B_3 = \text{const}$ , а  $2 \leq n_3 \leq 5$ ,  $v_n = B_n \Delta t_s^{n_n}$ , где  $B_n = \text{const}$ , а  $1 \leq n_n \leq 2$ , соответственно, что хорошо согласуется с известными теоретическими представлениями [1, 2, 4–8].



**Рис. 7.** Зависимости линейной скорости роста кристаллов  $v_n$  серы (сплошные линии) и карбамида (штриховые линии) от переохлаждения  $\Delta t_s$ : 1 – полученные экспериментально и отнесенные к  $\Delta t_s = t_{кр} - t_c$ , рассчитанной по температуре термостатирующей среды  $t_c$  (отсечки – доверительный интервал измерения экспериментальных данных с вероятностью 90%); 2 – полученные экспериментально и отнесенные к  $\Delta t_s = t_{кр} - t_c$ , рассчитанной по температуре на межфазной границе, вычисленной с учетом условия Стефана.

По сравнению с [16] программное обеспечение установки (рис. 2) было дополнено возможностью определения  $\omega_3$  не только по количеству образовавшихся к данному моменту времени зародышей, но и путем обработки массива  $\tau_{инд}$  по уравнениям (7–18) с применением изложенного алгоритма. Это позволило сопоставить два подхода к определению скорости зародышеобразования, подтвердить их адекватность реальному процессу. Программное обеспечение позволяло также выбрать участок(тки) поверхности растущего кристалла, рассчитать скорость их роста, а по мере накопления информации о линейной скорости роста кристаллов, в зависимости от пе-

реохлаждения, – обработать полученные массивы описанными интерполяционными  $v_n = B_n \Delta t_s^{n_n}$  и экстраполяционными (18) зависимостями.

Все то же самое проделали применительно к экспериментальным данным по скорости зародышеобразования в зависимости от переохлаждения расплава, обработав их интерполяционными  $\omega_3 = B_3 \Delta t_s^{n_3}$  и экстраполяционными (7) зависимостями. Кроме того, обработкой экспериментальных зависимостей  $\omega_3, v_n = f(\Delta t_s)$  программно определяли и сравнивали рассчитанные по независимым данным  $\omega_3 = f(\Delta t_s), v_n = f(\Delta t_s)$  энергии активации самодиффузии  $U$ , согласование значений последних между собой и данными,

полученными по зависимости вязкости плава от температуры, что явилось дополнительным косвенным свидетельством корректности проделанной работы и ее адекватности ходу реального процесса [1]. Так-

же определяли величину поверхностной энергии на межфазной границе  $\sigma$ , частоту нуклеации  $\nu^*$ , включенную в постоянные  $c$  и  $c'$  (уравнения 7 и 18). Полученные данные приведены в табл. 2.

**Таблица 2.** Значения параметров, входящих в экстраполяционные уравнения для определения скоростей зарождения и роста кристаллов (доверительные интервалы указаны с вероятностью 90%)

Параметр	NaOH		KOH		KNO <sub>3</sub>	
	Одиночный кристалл	В капилляре	В капилляре	Одиночный кристалл	В капилляре	Одиночный кристалл
$c, (M^3c)^{-1}$	$3.6 \cdot 10^7 \pm 3 \cdot 10^6$	$3.3 \cdot 10^8 \pm 1.2 \cdot 10^7$	$2.2 \cdot 10^9 \pm 2 \cdot 10^8$	$9.2 \cdot 10^8 \pm 2.2 \cdot 10^7$	$1.7 \cdot 10^9 \pm 1.5 \cdot 10^8$	$1.1 \cdot 10^6 \pm 1.2 \cdot 10^5$
$a, K$	$1.6 \cdot 10^3 \pm 0.2 \cdot 10^2$	$1.6 \cdot 10^3 \pm 1.5 \cdot 10^2$	$2.9 \cdot 10^3 \pm 2 \cdot 10^2$	$2.9 \cdot 10^3 \pm 3 \cdot 10^2$	$2.2 \cdot 10^3 \pm 2 \cdot 10^2$	$2.2 \cdot 10^3 \pm 2 \cdot 10^2$
$U, Дж/кгмоль$	$1.8 \cdot 10^7 \pm 2 \cdot 10^6$	$1.8 \cdot 10^7 \pm 1.9 \cdot 10^6$	$6.2 \cdot 10^7 \pm 5 \cdot 10^5$	$6.2 \cdot 10^7 \pm 4 \cdot 10^5$	$1.9 \cdot 10^7 \pm 2 \cdot 10^6$	$1.9 \cdot 10^7 \pm 2 \cdot 10^6$
$b, K^3$	$1.1 \cdot 10^5 \pm 1.2 \cdot 10^4$	$1.1 \cdot 10^5 \pm 1 \cdot 10^4$	$1.2 \cdot 10^5 \pm 1.1 \cdot 10^4$	$1.2 \cdot 10^5 \pm 1.2 \cdot 10^4$	$3.1 \cdot 10^5 \pm 2 \cdot 10^4$	$3.1 \cdot 10^5 \pm 3 \cdot 10^4$
$\sigma, Дж/кгмоль$	$1.9 \cdot 10^5 \pm 1.5 \cdot 10^4$	$1.9 \cdot 10^5 \pm 1.5 \cdot 10^4$	$2.0 \cdot 10^5 \pm 1 \cdot 10^4$	$2.0 \cdot 10^5 \pm 2 \cdot 10^4$	$3.9 \cdot 10^5 \pm 4 \cdot 10^4$	$3.9 \cdot 10^5 \pm 4 \cdot 10^4$
$T(\omega_3^{max}), K$	555±50	555±50	593±5	593±55	557	557
$\omega_3^{max} (M^3c)^{-1}$	$1.5 \cdot 10^7 \pm 1.2 \cdot 10^6$	$1.6 \cdot 10^7 \pm 1.5 \cdot 10^6$	$1.4 \cdot 10^7 \pm 1.3 \cdot 10^6$	$1.2 \cdot 10^7 \pm 1.1 \cdot 10^5$	$2.7 \cdot 10^7 \pm 2.5 \cdot 10^6$	$2.4 \cdot 10^7 \pm 2 \cdot 10^5$
$\frac{T(\omega_{3l}^{max})}{T_{cryst}}$	0.93±0.1	0.93±0.1	0.94±0.1	0.94±0.1	0.92±0.1	0.92±0.1
$c', м/с$	0.3±0.05	16.4±1.4	$1.1 \cdot 10^2 \pm 1 \cdot 10^1$	1.8±0.15	$1.4 \cdot 10^2 \pm 15$	2.0±0.15
$a, K$	$1.6 \cdot 10^3 \pm 1.5 \cdot 10^2$	$1.6 \cdot 10^3 \pm 1.5 \cdot 10^2$	$2.9 \cdot 10^3 \pm 2.5 \cdot 10^2$	$2.9 \cdot 10^3 \pm 3 \cdot 10^2$	$2.2 \cdot 10^3 \pm 2.1 \cdot 10^2$	$2.2 \cdot 10^3 \pm 2 \cdot 10^2$
$U, Дж/кгмоль$	$1.8 \cdot 10^7 \pm 1.9 \cdot 10^6$	$1.8 \cdot 10^7 \pm 1.5 \cdot 10^6$	$6.2 \cdot 10^7 \pm 5 \cdot 10^6$	$6.2 \cdot 10^7 \pm 5 \cdot 10^6$	$1.9 \cdot 10^7 \pm 2 \cdot 10^6$	$1.9 \cdot 10^7 \pm 2 \cdot 10^6$
$d, K^2$	$1.7 \cdot 10^4 \pm 1.5 \cdot 10^3$	$1.7 \cdot 10^4 \pm 1.5 \cdot 10^3$	$1.9 \cdot 10^4 \pm 1.6 \cdot 10^3$	$1.9 \cdot 10^4 \pm 1.5 \cdot 10^3$	$3.1 \cdot 10^4 \pm 3 \cdot 10^3$	$3.1 \cdot 10^4 \pm 3 \cdot 10^3$
$D, K^2 \text{ кгмоль/Дж}$	$8.9 \cdot 10^{-2} \pm 9 \cdot 10^{-3}$	$8.9 \cdot 10^{-2} \pm 9 \cdot 10^{-3}$	$9.5 \cdot 10^{-2} \pm 9 \cdot 10^{-3}$	$9 \cdot 10^{-2} \pm 1.5 \cdot 10^{-3}$	$7.9 \cdot 10^{-2} \pm 7 \cdot 10^{-3}$	$7.9 \cdot 10^{-2} \pm 7 \cdot 10^{-3}$
$T(v_d^{max}), K$	525±50	525±50	573±50	573±50	527±50	527±50
$v_d^{max} (M/c)$	$9.7 \cdot 10^{-3} \pm 9 \cdot 10^{-4}$	$0.5 \cdot 10^{-4} \pm 0.6 \cdot 10^{-5}$	$3.8 \cdot 10^{-4} \pm 4 \cdot 10^{-5}$	$6.2 \cdot 10^{-3} \pm 7 \cdot 10^{-4}$	$1.1 \cdot 10^{-3} \pm 1 \cdot 10^{-4}$	$1.5 \cdot 10^{-2} \pm 1 \cdot 10^{-3}$
$\frac{T(v_d^{max})}{T_{cryst}}$	0.88±0.09	0.88±0.09	0.91±0.09	0.91±0.09	0.87±0.09	0.87±0.08

## Заключение

1. Описана теоретически обоснованная фундаментальная универсальная методика непосредственного и опосредованного определения скоростей зарождения и роста новообразований (в частности, кристаллической фазы), разработанная авторами на кафедре ПАХТ имени Н.И. Гельперина Московского технологического университета (МИТХТ).

2. Представлено описание схемы, возможный элементный состав, созданных универсальных экспериментальных лабораторных установок для определения скоростей зарождения и роста центров кристаллизации в поликристаллическом фронте растущего коллектива кристаллов, как это имеет место при работе кристаллизационных аппаратов в реальных условиях («стесненный» рост кристаллов) и одиночных кристаллов в тонком слое («нестесненный» рост кристаллов). Последние данные необходимы для оценки механизмов роста кристаллов и

трудно определяемых кинетических коэффициентов. Впервые установлено, что скорости зародышеобразования различаются в «стесненных» и «нестесненных» условиях незначительно 10-20±2% с вероятностью 90% в большую сторону, то скорости роста кристаллов различаются значительно (в разы). Возможно это объясняет невоспроизводимость результатов, полученных разными авторами в различающихся условиях. Таким образом физико-химические и кристаллографические исследования, а также коэффициенты, например, поверхностной энергии кристалл-расплав, энергии активации самодиффузии, частоты нуклеации при образовании кристаллической поверхности надо определять по экспериментальным данным для одиночных кристаллов, а расчет динамики образования новой фазы, движения межфазных границ и другие инженерные расчеты, используя значительно меньшую скорость стесненного роста кристаллов. Изложенное, видимо, относится и к другим видам превращений со структурной перестройкой исходной системы.

3. Перенос тепла в измерительной ячейке и образце, а также возможные погрешности экспери-

ментальных результатов оценены с использованием метода натуральных масштабов.

### Список литературы:

1. Таран Ю.А. Разработка и анализ процессов гранулирования расплавов с использованием экологически безопасных энергосберегающих схем: дис. ... канд. техн. наук. М.: МИТХТ, 2011. 254 с.
2. Любов Б.Я. Теория кристаллизации в больших объемах. М.: Наука, 1975. 256 с.
3. Мелихов И.В. // Теорет. основы хим. технологии. 1988. Т. 22. № 2. С. 168–176.
4. Френкель Я.И. Кинетическая теория жидкостей. Л.: Наука, 1975. 592 с.
5. Таран Ю.А., Пынкова Т.И., Таран А.Л. // Вестник МИТХТ. 2012. Т. 7. № 2. С. 38–42.
6. Taran Yu.A., Kholin A.Yu. // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. 2011. V. 45. № 3. P. 272–283.
7. Таран А.Л., Долгалев Е.В., Таран Ю.А. // Хим. технология. 2007. Т. 8. № 11. С. 518–524.
8. Таран Ю.А., Таран А.В. / Под общ. ред. А.Л. Тарана. Теория и практика изучения кинетики фазовых и формально аналогичным им превращениях. М.: Издательство МИТХТ, 2015. 246 с.
9. Калмыков В.А., Прохоренко Н.Н., Булычев Э.Ю., Крутов П.В., Громакова А.И. // Тонкие химические технологии. 2015. Т.10. № 5. С. 44–47.
10. Прохоренко Н.Н. Метод натуральных масштабов. Калуга: Изд-во научной литературы Н.Ф. Бочкаревой, 2006. 187 с.
11. Покидько Б.В., Лукин В.А., Булавцев В.В. // Вестник МИТХТ. 2014. Т. 9. № 6. С. 87–94.
12. Казакова Е.А. Гранулирование и охлаждение азотсодержащих удобрений. М.: Химия, 1980. 289 с.
13. Олевский В.М. Технология аммиачной селитры. М.: Химия, 1978. 312 с.
14. Лыков А.В. Теория теплопроводности. М.: Высшая школа, 1967. 593 с.
15. Самарский А.А. Теория разностных схем. М.: Наука, 1983. 616 с.
16. Холин А.Ю. Кристаллизация расплавов бинарных смесей на охлаждаемых поверхностях: дис. ... канд. техн. наук. М.: МИТХТ, 2009. 190 с.
17. Ландау Л.Д., Лившиц Е.М. Теоретическая физика: учебное пособие. В 10 т. Т. 6. Гидродинамика. М.: Наука. Гл. ред. физ.-мат. лит., 1988. 736 с.
18. Шлихтинг Г. Теория пограничного слоя. М.: Наука, 1974. 390 с.

### References:

1. Taran Yu.A. Design and analysis of melt granulation processes using environment friendly energy-saving schemes: diss. ... Ph.D. Moscow, 2011. 254 p. (in Russ.).
2. Lubov B.Ya. The theory of crystallization in large volumes. Moscow: Nauka Publ., 1975. 256 p. (in Russ.).
3. Melichov I.V. Teoret. osnovy chim. technologii (Theoretical Foundations of Chemical Technology). 1988. V. 22. № 2. P. 168–176. (in Russ.).
4. Frenkel Ya.I. Kinetic Theory of Liquids. Leningrad: Nauka Publ., 1975. 592 p. (in Russ.).
5. Taran Yu.A., Pyinkova T.I., Taran A.L. Vestnik MITHT (Fine Chemical Technologies). 2012. V. 7. № 2. P. 38–42. (in Russ.).
6. Taran Yu.A., Cholin A.Yu. Theoretical Foundations of Chemical Technology. 2011. V. 45. № 2. P. 1–12.
7. Taran A.L., Dolgalyev E.V., Taran Yu.A. Chimihsckaya tehnologiya (Chemical Technology) 2007. V. 8. № 11. P. 518–524. (in Russ.).
8. Taran Yu.A., Taran A.V. / Ed. by A.L. Taran. Theory and Practice of Studying the Kinetics of Phase and Formally Analogous Transformations. Moscow: MITHT Publ., 2015. 246 p.
9. Kalmykov V.A., Prochorenko N.N., Bulychov E.Yu. [et al.] Tonkiye khimicheskie tekhnologii (Fine Chemical Technologies). 2015. V. 10. № 5. P. 44–47. (in Russ.).
10. Prochorenko N.N. Method of natural scales. Kaluga: Izd. nauchnoi literatury – N.F. Bochkaryeva Publ., 2006. 187 p. (in Russ.).
11. Pokid'ko B.V., Lukin V.A., Bulavtsev V.V. Vestnik MITHT (Fine Chemical Technologies). 2014. V. 9. № 6. P. 87–94. (in Russ.).
12. Kazakova E.A. The granulation and cooling of nitrogen fertilizers. Moscow: Khimiya Publ., 1980. 289 p. (in Russ.).
13. Olevskiy V.M. Technology of ammonium nitrate. Moscow: Khimiya, 1978. 312 p. (in Russ.).
14. Lykov A.V. Theory of thermal conductivity. Moscow: Vysshaya shkola Publ., 1967. 593 p. (in Russ.).
15. Samarskiy A.A. The theory of differential schemes. Moscow: Nauka Publ., 1983. 616 p. (in Russ.).
16. Cholin A.Yu. Crystallization of binary mixtures melts on cooled surfaces: diss. ... Ph.D. Moscow, 2009. 190 p. (in Russ.).
17. Landau L.D., Livshitz E.M. Theoretical Physics. In 10 vol. V. 6. Hydrodynamics. Moscow: Nauka Publ. (Gl. red. fiz.-mat. lit.), 1988. 736 p. (in Russ.).
18. Shlihting G. Boundary layer theory. Moscow: Nauka Publ., 1974. 390 p. (in Russ.).

## ЛИПОСОМЫ, СОДЕРЖАЩИЕ КАРНОЗИН: ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА

**Н.А. Антонова<sup>1</sup>, студент, Г.М. Сорокоумова<sup>1,@</sup>, доцент, Т.Н. Федорова<sup>2</sup>, заведующий лабораторией, С.Л. Стволинский<sup>2</sup>, ведущий научный сотрудник, Д.А. Абаймов<sup>2</sup>, старший научный сотрудник, В.И. Попенко<sup>3</sup>, ведущий научный сотрудник, В.И. Швец<sup>1</sup>, профессор**

<sup>1</sup>Кафедра биотехнологии и промышленной фармации, Московский технологический университет (Институт тонких химических технологий), Москва, 119571 Россия

<sup>2</sup>Научный центр неврологии, Москва, 125367 Россия

<sup>3</sup>Институт молекулярной биологии им. В.А. Энгельгардта, РАН, Москва, 119991 Россия

@ Автор для переписки, e-mail: galinams@yandex.ru

*Настоящая работа посвящена созданию лекарственной формы природного дипептида карнозина в виде липосом, характеризующихся максимально возможной эффективностью включения карнозина. Для этого проведен подбор условий получения липосом, содержащих карнозин. Определены оптимальные липидный состав липосом, метод загрузки карнозина в липосомы, pH и температура получения липосом. В качестве липидов использовали дипальмитоилфосфатидилхолин (ДПФХ) и его смесь с холестерином (ХС). Сравнивали методы пассивной и активной загрузки карнозина в липосомы. В результате показано, что использование метода активной загрузки с помощью создания градиента pH сульфатом аммония позволяет получить липосомы с максимально возможной эффективностью включения, равной 41.7% (по данным <sup>1</sup>H-ЯМР-спектроскопии) при использовании в качестве липидов смеси ДПФХ-ХС (7:3). Методом динамического светорассеяния и электронной микроскопии было показано, что полученные из смеси ДПФХ-ХС липосомы с карнозином представляют собой сферические наночастицы со средним размером 133 нм. Кинетика высвобождения карнозина из липосом с липидным составом ДПФХ-ХС, изученная с помощью ячейки Франца, показала, что карнозин высвобождается из липосом в течение 24 ч. Исследование действия карнозиназы на липосомальный карнозин выявило, что большее количество карнозина сохранялось в неизменном виде при использовании липосом с липидным составом ДПФХ-ХС.*

**Ключевые слова:** карнозин, липосомы, дипальмитоилфосфатидилхолин, метод активной загрузки липосом, карнозиназа.

## CARNOSINE-CONTAINING LIPOSOMES: PREPARATION AND PROPERTIES

**N.A. Antonova<sup>1</sup>, G.M. Sorokoumova<sup>1,@</sup>, T.N. Fedorova<sup>2</sup>, S.L. Stvolynsky<sup>2</sup>, D.A. Abaimov<sup>2</sup>, V.I. Popenko<sup>3</sup>, V.I. Shvets<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Moscow Technological University (Institute of Fine Chemical Technologies), Moscow, 119571 Russia

<sup>2</sup>Research Center of Neurology, Moscow, 125367 Russia

<sup>3</sup>Engelhardt Institute of Molecular Biology RAS, Moscow, 119991 Russia

@Corresponding author e-mail: galinams@yandex.ru

*Carnosine is a natural dipeptide antioxidant. It is proved that it protects human's cells from oxidative stress. However, it has a short lifetime in a human organism due to the carnosinase activity. In order to solve this problem we used carnosine encapsulated in liposomes. Thus, the aim of this study was the creation of a new liposomal carnosine drug form. We used two encapsulation methods that show different carnosine behavior: a passive and an active one. We took into account that conditions of obtaining liposomes such as lipid composition, pH and temperature are important. In this study the lipid composition providing the maximum encapsulation efficiency was determined. Dipalmitoylphosphatidylcholine (DPPC) and its mixture with cholesterol (Chol) were*

*used as composition lipids. It was shown that the active encapsulation method using the creation of ammonium sulphate pH gradient provided the best results: 41.7% encapsulation efficiency (according to NMR spectroscopy) when using DPPC:Chol (7:3) mixture as lipids. Moreover, the properties of the liposomes were studied. Using the dynamic light scattering and electron microscopy methods carnosine liposomes (DPPC:Chol) were shown to be spherical nanoparticles with an average size of 133 nm. Carnosine release kinetics studied with the use of a France's cell showed that carnosine was released in 24 hours (liposomal composition DPPC:Chol was 7:3). A study of carnosinase action on liposomal carnosine showed that the maximum amount of carnosine remained unchanged in DPPC:Chol liposomes (7:3). The results of the study make it possible to conclude that liposomal carnosine has a better activity in the human organism.*

**Keywords:** carnosine, liposomes, dipalmitoylphosphatidylcholine, active carnosine encapsulation method, carnosinase.

## Введение

В последние годы значительно возрос интерес исследователей к карнозину – дипептиду природного происхождения, известному уже более 100 лет. Карнозин встречается в мышечных и нервных тканях человека и других млекопитающих и выполняет функции гидрофильного внутриклеточного антиоксиданта, который обладает антиишемическим, репаративным, антикатарактальным действием [1–3]. На сегодняшний день карнозин, в основном, применяется как биологически активная добавка, и только при катаракте используется лекарственная форма – глазные капли. В России и за рубежом активно ведутся работы по созданию лекарственных препаратов, содержащих карнозин [4–7]. В настоящее время предприняты попытки использования карнозина в виде биологически активной добавки «Севитин» для повышения эффективности базисной терапии у пациентов с дисциркуляторной энцефалопатией [8] и болезнью Паркинсона [9]. На экспериментальных моделях паркинсонизма, ишемии головного мозга, болезни Альцгеймера, старения, а также в пилотных клинических исследованиях было показано нейропротекторное действие карнозина. Однако для достижения стабильного протекторного эффекта у пациентов требуется введение высоких суточных доз карнозина – от 1.5 до 2.0 г, чтобы компенсировать его гидролиз под действием тканевой и сывороточной карнозины. Для увеличения времени жизни карнозина проводят химическую модификацию, получая его производные, например, сложные эфиры и их соли [10], которые трудно расщепляются этим ферментом.

Другим подходом, который позволяет защитить лекарственный препарат от деградации и вместе с этим пролонгировать его действие в организме, является создание липосомальной формы действующей субстанции. Липосомы – наночастицы, имеющие внутреннее водное пространство, окруженное липидным бислоем [11]. Именно благодаря наличию липидного бислоя липосомы способны изолировать препарат, например, дипептид, от прямого воздей-

ствия фермента и обладают свойством изменять фармакокинетику лекарственных препаратов, повышая их фармакологическую эффективность [12].

В работе [13] исследовали включение карнозина в липосомы, состоящие из различных синтетических липидов: дипальмитоилфосфатидилхолина (ДПФХ), пальмитоилолеоилфосфатидилхолина (ПОФХ), диолеоилфосфатидилхолина (ДОФХ). При этом было показано, что эффективность включения карнозина уменьшалась в ряду липосом следующим образом: ДПФХ > ПОФХ > ДОФХ и составила, соответственно, 21.96, 18.86 и 17.12%. В упомянутой работе липосомы получали путем экструзии с использованием метода пассивной загрузки.

Целью настоящей работы являлась оптимизация способа получения липосомальных форм карнозина, обладающих большей эффективностью его включения, изучение их морфологии и размеров, а также определение кинетики высвобождения карнозина из липосом и действия карнозины на липосомальный карнозин.

## Экспериментальная часть

В работе использовали карнозин (Yonezawa Hamari Chemicals, Ltd, Япония), дипальмитоилфосфатидилхолин (ДПФХ), холестерин (ХС) (Sigma-Aldrich, США), хлороформ, этиловый спирт, дистиллированную воду, дейтерированную воду, хлорид натрия, сульфат аммония марки х.ч. (Химмед, Россия).

Для регистрации электронных спектров использовали спектрофотометр Shimadzu UV-1700 (Япония), спектров <sup>1</sup>H-ЯМР – спектрометр BrukerBioSpin 300 GmbH (Германия). Электронные микрофотографии получали с помощью электронного микроскопа JEOL 100CX (Япония). Размеры липосом определяли методом динамического светорассеяния на приборе Delsa NanoC, Beckman CoulterInc (США). Определение карнозина в реакции с карнозиной проводили методом хромато-масс-спектрометрии с помощью хроматографа Surveyor LC PumpPlus в сочетании с масс-спектрометрическим детектором LCQ Fleet (Thermo Scientific,

США); аналитическая колонка – Ultrasphere ODS (250 × 4.6 мм; C18, 100А, 5 мкм; Nichrom Ltd, Великобритания).

Включение карнозина в липосомы проводили методами пассивной [14] и активной [15] загрузки.

**Получение липосом с карнозином методом пассивной загрузки.** Липиды (ДПФХ или смесь ДПФХ-ХС в соотношении 7:3) в количестве 40 мг помещали в круглодонную колбу и растворяли в хлороформе. Растворитель удаляли на ротаторном испарителе, и полученную липидную пленку диспергировали водным раствором карнозина с концентрацией 20 мг/мл, содержащим 0.9% NaCl. Таким путем получали мультламеллярные везикулы (МЛВ). Затем методом экструзии при многократном продавливании МЛВ через фильтр с порами 100 нм (19 раз) получали одноламеллярные везикулы (ОЛВ). Эксперименты проводили при различных pH (6.3; 7.1; 8.2).

**Получение липосом с карнозином методом активной загрузки.** Липиды (ДПФХ или смесь ДПФХ-ХС в соотношении 7:3) в количестве 40 мг помещали в круглодонную колбу и растворяли в хлороформе. Растворитель удаляли на ротаторном испарителе, и полученную липидную пленку диспергировали 1 мл 0.3 М раствора сульфата аммония. После этого получали ОЛВ методом экструзии (как указано выше). Затем полученные ОЛВ в количестве 500 мкл наносили на колонку для эксклюзионной хроматографии NAP-5 с сорбентом Sephadex G25 для отделения липосом от сульфата аммония. Далее отбирали 0.75 мл полученных липосом, добавляли 0.25 мл раствора карнозина ( $C_{исх.} = 20$  мг/мл) и выдерживали препарат на водяной бане в течение 30 мин. Эксперименты проводили при температуре 50 и 60°C.

**Определение эффективности включения карнозина в липосомы методом <sup>1</sup>H-ЯМР.** Для определения эффективности включения карнозина в липосомы с помощью метода <sup>1</sup>H-ЯМР при получении ОЛВ вместо дистиллированной воды и изотонического раствора была использована дейтерированная вода. Растворы с различными значениями pH получали добавлением DCl. Полученные ОЛВ (600 мкл) помещали в ампулу для ЯМР-образцов. Регистрацию спектров проводили на ЯМР-спектрометре с частотой 300 Гц, число сканов 11, число точек 128000.

**Определение скорости высвобождения карнозина из липосом.** Для установления скорости высвобождения карнозина из липосом использовали ячейку Франца. Эксперимент проводили с липосомами, имеющими липидный состав ДПФХ-ХС (7:3), приготовленными методом активной загрузки. Для этого липосомы с карнозином помещали в донорную камеру, а в реципиентную камеру – изотонический раствор. Между камерами был установлен фильтр с диаме-

тром пор 60 нм. Фракции собирали первые 7 ч через один час, потом через 24 ч. Концентрацию карнозина устанавливали методом диазореакции, описанным в работе [16].

**Определение действия карнозиназы, содержащейся в сыворотке крови, на липосомальный карнозин** проводили аналогично [17].

**Получение сыворотки, содержащей карнозиназу, из крови доноров.** Кровь отбирали из вены доноров натощак, центрифугировали при 1000 г в течение 15 мин, отбирали сыворотку, затем объединяли образцы от 5-6 доноров, делили их на аликвоты по 1.5 мл и замораживали при -80°C. У всех участников было получено добровольное согласие на взятие биоматериала.

**Действие карнозиназы на липосомальный карнозин.** После размораживания 200 мкл сыворотки преинкубировали при 37°C в течение 30 мин в инкубационной среде следующего состава: 800 мкл 125 мМ Tris-HCl, pH 7.8; 300 мкл 5 мМ CdCl<sub>2</sub>, приготовленного на 30 мМ цитрате Na; 300 мкл H<sub>2</sub>O. Затем реакцию запускали добавлением 400 мкл дисперсии липосом, содержащих карнозин, или раствора карнозина; стартовая концентрация субстратов составляла 5 мг/мл по карнозину (22 мМ). В 0 – 15 – 30 – 60 – 90 – 120 – 150 – 180 мин отбирали пробы инкубационной смеси объемом 100 мкл и смешивали их с 400 мкл охлажденного 20%-ного водного раствора ТХУ для осаждения белков в ультрацентрифуге при 16000 г в течение 10 мин при +5°C. Полученный супернатант переносили в хроматографическую виалу, которую помещали в автосамплер хроматографа для хромато-масс-спектрометрического анализа.

Содержание карнозина в липосомах, подвергшихся действию сывороточной карнозиназы, определяли методом жидкостной хромато-масс-спектрометрии. Приготовленный, как описано выше, супернатант вводили в петлю хроматографа в объеме 10 мкл. Подвижная фаза состояла из двух растворов: 10 мМ ацетата аммония, доведенного до pH 3.7 ледяной уксусной кислотой (раствор А), и смеси ацетонитрил – 10 мМ ацетат аммония (90:10) (раствор Б), взятых в соотношении 85:15. Скорость потока подвижной фазы составляла 0.7 мл/мин, температура разделения 35°C. Продолжительность хроматографирования – 10 мин. Время удерживания карнозина – 5.59±0.1 мин. Масс-спектрометр работал в режиме регистрации ионов, положительно заряженных электропреем, создаваемым напряжением в 5 кВ. Карнозин определяли по суммарному ионному току дочерних ионов в диапазоне масс от 60 до 250 а.е.м., образующихся при распаде молекулярного иона карнозина ( $m/z$  227.1) при нормализованной энергии соударений 25 eV. Данные обрабатывались с помощью

программы Xcalibur 2.1 Foundation 1.0.1. Для количественного измерения концентрации карнозина применяли метод внешнего стандарта. При градуировке измеряли соотношение площадей хроматографических пиков карнозина в зависимости от его концентрации. Градуировочная зависимость для карнозина была линейной и описывалась формулой:  $C_{\text{карн.}} = 0.28784 \cdot S_{\text{карн.}}$ , где  $C_{\text{карн.}}$  – концентрация карнозина (мкг/мл),  $S_{\text{карн.}}$  – площадь пика карнозина в единицах интегрирования. Коэффициент корреляции составил  $R_2 = 0.997$ , что соответствует надлежащей аналитической аппроксимации. Предел количественного определения составлял 0.39 мкг/мл. Метод был метрологически валидирован. Ошибка метода не превышала 10%.

### Результаты и обсуждение

Карнозин – хорошо растворимый в воде дипептид (β-аланил-L-гистидин), при различных pH имеющий разные ионизированные формы: например, в растворе с pH 6.3 преобладает его цвиттер-ионная форма (70.84%), а при pH 7.1 и 8.2 карнозин имеет анионную форму (72.65 и 95.66% соответственно) [18]. Основываясь на литературных данных [13] и физико-химических свойствах карнозина, для получения липосом, характеризующихся высокой эффективностью включения (ЭВ), и уменьшения риска выхода карнозина из водного простран-

ства липосом, мы решили использовать следующие липиды: синтетический фосфолипид ДПФХ, обладающий насыщенными жирнокислотными остатками, что обеспечивает жесткую структуру липидного бислоя липосом, а также смесь липидов – ДПФХ-ХС (7:3), поскольку введение холестерина делает липосомы еще более прочными, уплотняя липиды в бислое. Вместе с этим для достижения максимально возможного содержания карнозина в липосомах варьировали метод загрузки, pH среды и температуру.

Эффективность включения карнозина в липосомы определялась методом  $^1\text{H}$ -ЯМР-спектроскопии. Использование такого подхода было описано в работе [13]. Преимущество этого метода заключается в том, что нет необходимости проводить предварительное разделение включенного в липосомы и свободного (не включенного в липосомы) карнозина различными методами, например, гель-хроматографией, что исключает возможность утечки карнозина из липосом. Возможность дифференцировать в  $^1\text{H}$ -ЯМР спектре липосомальный и свободный карнозин основана на том, что в молекуле карнозина есть два pH-чувствительных протона в имидазольном кольце гистидина, которые в спектре  $^1\text{H}$ -ЯМР имеют сигналы, различающиеся по значению химических сдвигов. На рис. 1 представлена область протонов *a* и *б* имидазольного кольца карнозина в спектрах  $^1\text{H}$ -ЯМР карнозина в водных растворах при различных pH.

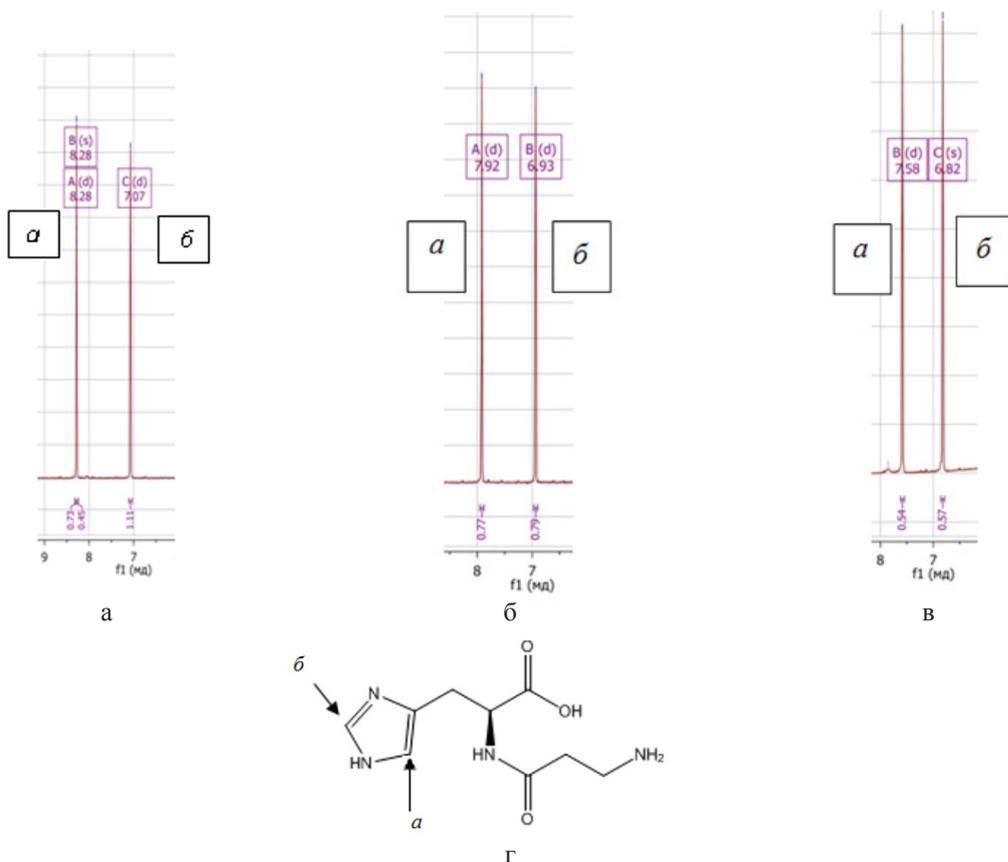


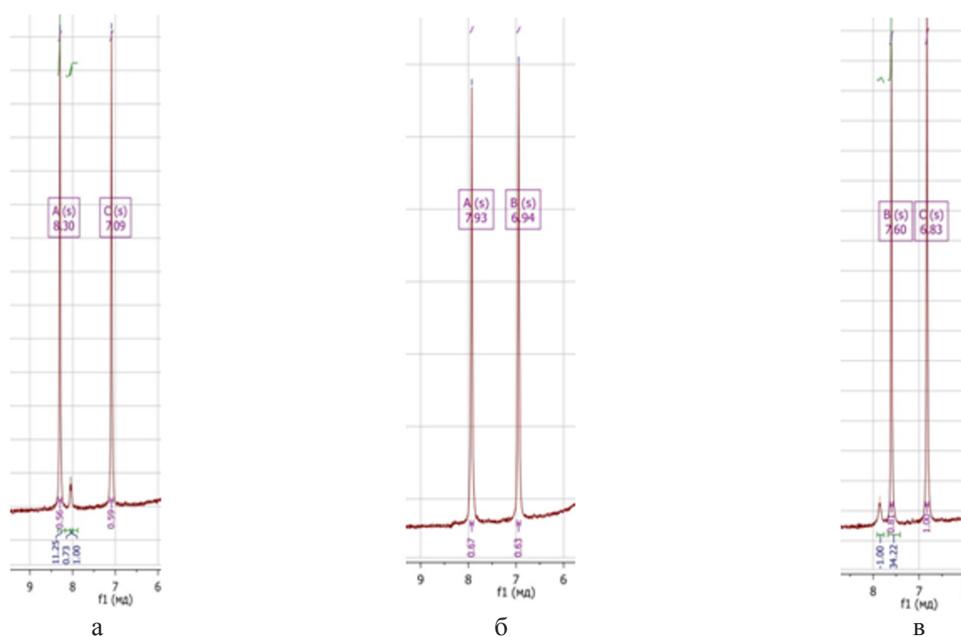
Рис. 1. Фрагменты  $^1\text{H}$ -ЯМР-спектров карнозина в водных растворах при различных pH: а) 6.3; б) 7.1; в) 8.2 в области сигналов протонов *a* и *б* имидазольного кольца карнозина (γ).

Из рис. 1 видно, что при рН 6.3 химический сдвиг сигнала протона *a* равен 8.28 м.д., а протона *b* – 7.07 м.д.; при рН 7.1 химический сдвиг сигнала протона *a* – 7.92 м.д., протона *b* – 6.93 м.д.; при рН 8.2 химический сдвиг сигнала протона *a* – 7.57 м.д., протона *b* – 6.81 м.д., т.е. наиболее выражены изменения химических сдвигов в зависимости от рН для сигналов протонов *a* имидазольного кольца гистидина: с увеличением рН сигнал сдвигается в область слабого поля. Это свойство карнозина и было использовано нами в дальнейшей работе.

Первоначально включение карнозина в липосомы проводили методом пассивной загрузки.

Анализируя методом <sup>1</sup>H-ЯМР образцы липосом, содержащих карнозин, полученные при различных рН методом пассивной загрузки, мы обнаружили, что сигналы от протона *a* имидазольного кольца карнозина, включенного в липосомы, меняли поло-

жение в зависимости от рН. Так, при рН 6.3 наряду с сигналом 8.3 м.д. (от свободного карнозина) появлялся сигнал в области слабого поля 8.03 м.д. (от липосомального карнозина); при рН 7.1 второй сигнал не фиксировался, т.е. сдвига сигнала не было; а при рН 8.2 новый (второй) сигнал появлялся в области более сильного поля 7.86 м.д. (от липосомального карнозина), сигнал 7.60 м.д. соответствовал наличию свободного карнозина (рис. 2). Таким образом, как было показано в работе [13] и подтверждено нами, в липосомах, по-видимому, создается рН, близкий к 7.1, поэтому в липосомах, полученных при рН 7.1, сигналы протонов имидазольного кольца липосомального и свободного карнозина не отличаются. В образцах, полученных при других значениях рН, карнозин, включенный в липосомы, в спектре <sup>1</sup>H-ЯМР можно определить по сигналу имидазольного протона *a* 8.03 м.д. при рН 6.3 или 7.86 м.д. при рН 8.2 (рис. 2).



**Рис. 2.** Фрагменты <sup>1</sup>H-ЯМР-спектров в области сигналов протонов имидазольного кольца свободного и липосомального (ДПФХ-ХС (7:3)) карнозина, полученного при пассивной загрузке, при различных рН: а) 6.3; б) 7.1; в) 8.2.

Интегрированием сигналов имидазольных протонов *a*, соответствующих липосомальному и

$$\text{ЭВ} = \left( \frac{m_{\text{карнозина в липосомах}}}{m_{\text{карнозина исход}}} \right) \times 100\% = \left( \frac{I_{\text{карнозина в липосомах}}}{(I_{\text{карнозина в липосомах}} + I_{\text{карнозина свободного}})} \right) \times 100\%$$

результаты экспериментов с липосомами, полученными пассивной загрузкой, представлены в табл. 1.

Из табл. 1 видно, что по данным ЯМР-анализа, максимальной ЭВ карнозина в липосомы в рамках метода пассивной загрузки – 11.5% удалось добиться при липидном составе липосом ДПФХ-ХС (7:3) и рН 8.2. Это значение ЭВ близко к результатам работы [13].

Следующим этапом нашей работы в достижении более высокой ЭВ карнозина в липосомы было использование метода активной загрузки путем соз-

свободному карнозину, рассчитали эффективность включения карнозина (ЭВ) в липосомы по формуле:

дания градиента рН с помощью сульфата аммония. Такой подход подробно описан в работах [14, 15, 19].

Анализ методом <sup>1</sup>H-ЯМР образцов липосом с карнозином (рН 8.2) в этом случае показал, что химический сдвиг протона *a* имидазольного кольца карнозина, включенного в липосомы, равнялся 7.96 м.д., а в случае свободного карнозина – 7.65 м.д. ЭВ карнозина в липосомы рассчитывали по формуле, приведенной выше.

Результаты влияния липидного состава липосом и температуры на ЭВ карнозина в липосомы, полу-

**Таблица 1.** Зависимость эффективности включения карнозина, определенной методом <sup>1</sup>H-ЯМР, от липидного состава липосом ( $C_{\text{липидов}} = 40$  мг/мл) и pH среды при пассивной загрузке

Состав липосом	pH среды	Эффективность включения, %
ДПФХ	6.3	8±5
ДПФХ	7.1	не определена
ДПФХ	8.2	7±5
ДПФХ-ХС (7:3)	8.2	11.5±5

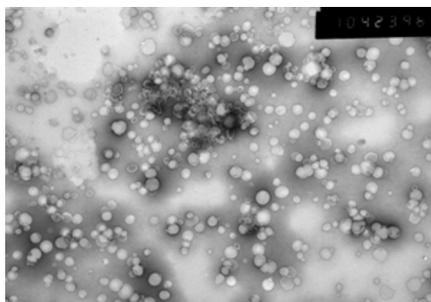
ченные методом активной загрузки, представлены в табл. 2.

Изменение температуры процесса активной загрузки не влияло на эффективность включения карнозина в липосомы. Наибольшее включение карнозина в липосомы, определенное методом <sup>1</sup>H-ЯМР, было достигнуто при липидном составе липосом ДПФХ-ХС (7:3) и составило 41.7%. Содержание карнозина в липосомах из ДПФХ было незначительно меньше.

В табл. 2 приведен средний диаметр липосом, полученных методом активной загрузки, измеренный с помощью динамического светорассеяния.

**Таблица 2.** Зависимость эффективности включения карнозина от липидного состава липосом ( $C_{\text{липидов}} = 40$  мг/мл) и температуры и размеры липосом с карнозином при активной загрузке, pH 8.2

Состав липосом	Температура, °C	Эффективность включения, %	Средний диаметр липосом, нм
ДПФХ	50 и 60	40.5±5	1941±20
ДПФХ-ХС (7:3)	60	41.7±5	133±20



**Рис. 3.** Микрофотография липосом липидного состава ДПФХ-ХС (7:3) с карнозином, полученных методом активной загрузки (увеличение 10 000×).

Одной из основных характеристик липосомальной формы препарата является скорость высвобождения лекарственной субстанции из липосом. Нами для установления скорости высвобождения карнозина из липосом была использована ячейка Франца. Анализировали липосомы состава ДПФХ-ХС, контрольным образцом был водный раствор карнозина. Результаты эксперимента представлены на рис. 4.

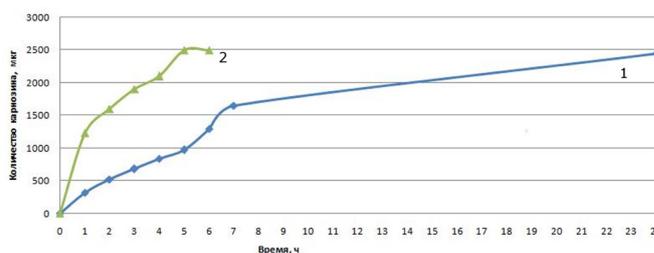
Из представленных данных видно, что диффузия карнозина из раствора проходила в течение 6 ч, а карнозин из липосом выходил в течение 24 ч.

На завершающем этапе работы было определено действие сывороточной карнозины на липосомальный карнозин. Для этого образцы карнозин-содержа-

щих липосом инкубировали с сывороткой доноров в условиях, описанных в Экспериментальной части. Определение содержания в пробах карнозина после действия карнозины проводили методом обращенно-фазовой ВЭЖХ с использованием масс-спектрометрического детектора. Результаты представлены на рис. 5.

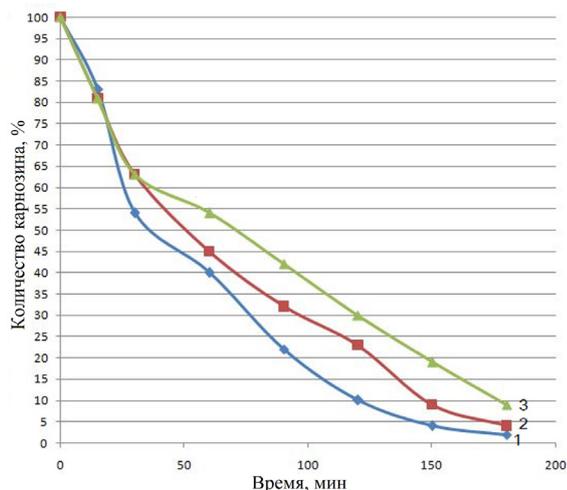
Анализ размеров полученных липосом показал, что липосомы с карнозином из ДПФХ нестабильны и с течением времени происходит их агрегация (частицы достигают размеров 2 мкм). В то же время липосомы с карнозином, имеющие липидный состав ДПФХ-ХС (7:3), наиболее стабильны и сохраняют свои наноразмеры долгое время.

Электронная микрофотография липосом состава ДПФХ-ХС (7:3) с карнозином, полученных методом активной загрузки, представлена на рис. 3. Видно, что липосомы обладают сферической формой, гладкой поверхностью и гомогенны по размеру.



**Рис. 4.** Кинетика высвобождения карнозина из липосом с липидным составом ДПФХ-ХС (7:3) (1) и диффузия карнозина из контрольного раствора,  $C_{\text{карнозина}} = 2.5$  мг/мл (2), определенные с помощью ячейки Франца.

Анализ результатов показал, что лучше защищен карнозин, находящийся в липосомах, имеющих липидный состав ДПФХ:ХС (7:3). Так, после 3 ч инкубации этих липосом с карнозиной сохранилось около 12% нативного, не расщепленного на аминокислоты карнозина, а в липосомах из ДПФХ содержание карнозина составило только 7%.



**Рис. 5.** Динамика изменения содержания карнозина в условиях гидролиза сывороточной карнозиной в растворе (1) и в дисперсии карнозин-содержащих липосом разного липидного состава: ДПФХ (2), ДПФХ-ХС (7:3) (3).

#### Список литературы

1. Болдырев А.А. Карнозин: Биологическое значение и возможности применения в медицине. М.: Изд-во МГУ, 1998. 326 с.
2. Boldyrev A.A., Aldini G., Derave W. // *Physiol. Rev.* 2013. V. 93. № 4. P. 1803–1845.
3. Фадеева Д.А., Халикова М.А., Жилиякова Е.Т., Новиков О.О., Новикова М.Ю., Попов Н.Н., Сорокопудов В.Н. // *Научные ведомости Белгородского гос. ун-та: Серия: Медицина. Фармация.* 2010. № 22 (93). Вып. 12. С. 179–184. DOI: 10.1089/rej.2008.0716
4. Ярыгина Е.Г., Прокопьева В.Д., Бохан Н.А. // *Успехи современного естествознания.* 2015. № 4. С. 106–113.
5. Cararo J.H., Streck E.L., Schuck P.F., Ferreira G. da C. // *Aging & Disease.* 2015. V. 6. № 5. P. 369–379. DOI: 10.14336/AD.2015.0616
6. Babizhayev M.A., Micans P., Guiotto A., Kasus-Jacobi A. // *Amer. J. Therapeutics.* 2009. V. 16. P. 517–533. DOI: 10.1097/MJT.0b013e318195e327
7. Капцов В.В., Болдырев А.А., Кулебякин К.Ю., Стволинский С.Л., Суслина З.А., Иллариошкин С.Н. Применение L-карнозина для приготовления нанопрепарата, обладающего антигипоксической и антиоксидантной активностью: пат. 2482867 Рос. Федерация. № 2012110343/15; заявл. 20.03.2012; опубл. 27.05.2013. Бюл. № 15.
8. Федорова Т.Н., Беляев М.С., Трунова О.А., Гнездицкий В.В., Максимова М.Ю., Болдырев А.А. // *Биол. мембраны.* 2008. Т. 25. № 6. С. 479–483.
9. Boldyrev A., Fedorova T., Stepanova M., Dobrotvorskaya I., Kozlova E., Boldanova N., Bageyeva G., Ivanova-Smolenskaya I., Illarioshkin S. //

#### Заключение

В ходе работы были подобраны условия получения липосом, обеспечивающих максимально возможную эффективность включения карнозина (состав липосом ДПФХ-ХС, 7:3); показано, что полученные липосомы, представляют собой гомогенные по размеру сферические наночастицы, высвобождение карнозина из которых происходит постепенно, и карнозин, находящийся в липосомах, лучше защищен от воздействия карнозины.

Получение липосомальных форм карнозина открывает перспективы проведения экспериментальных исследований с целью оценки эффективности их нейропротекторного действия в моделях заболеваний ЦНС и разработки нового лекарственного препарата.

#### Благодарности

Работа по получению липосомальной формы карнозина проведена в рамках гранта Президента РФ для государственной поддержки ведущих научных школ, регистрационный номер НШ-7946.2016.11.

#### References:

1. Boldyrev A.A. Carnosine: Biological significance and application in medicine. Moscow: MSU Publ., 1998. 326 p. (in Russ.).
2. Boldyrev A.A., Aldini G., Derave W. *Physiological Reviews.* 2013. V. 93. № 4. P. 1803–1845. DOI: 10.1152/physrev.00039.2012
3. Fadeeva D.A., Khalikova M.A., Zhilyakova E.T., Novikov O.O., Novikova M.Yu., Popov N.N., Sorokopudov V.N. *Nauchnye vedomosti Belgorodskogo gos. unversiteta. Ser. Medicina. Farmatsiya (Journal of BGU. Ser. Medicine. Pharmacy).* 2010. № 22 (93). Is. 12. P. 179–184. (in Russ.). DOI: 10.1089/rej.2008.0716
4. Yarigina E.G., Prokop'eva V.D., Bokhan N.A. *Uspehi sovremennogo estestvoznaniya (Successes of Modern Natural Sciences).* 2015. № 4. P. 106–113. (in Russ.).
5. Cararo J.H., Streck E.L., Schuck P.F., Ferreira G. da C. *Aging and Disease.* 2015. V. 6. № 5. P. 369–379. DOI: 10.14336/AD.2015.0616
6. Babizhayev M.A., Micans P., Guiotto A., Kasus-Jacobi A. *Amer. J. Therapeutics.* 2009. V. 16. P. 517–533. DOI: 10.1097/MJT.0b013e318195e327
7. Kaptsov V.V., Boldyrev A.A., Kulebyakin K.Yu., Stvolynsky S.L., Suslina Z.A., Illarioshkin S.N. The use of L-carnosine for the preparation of nanopreparation possessing antihypoxic and antioxidant activity: pat. 2482867 Russian Federation. № 2012110343/15; appl. 20.03.2012; publ. 27.05.2013. (in Russ.).
8. Fedorova T.N., Belyaev M.S., Trunova O.A., Gnezdizkiy V.V., Maximova M.Yu., Boldyrev A.A. *Biologicheskie membrany (Biological Membranes).* 2008. V. 25. № 6. P. 479–483. (in Russ.).

- Rejuvenation Res. 2008. V. 11. № 4. P. 821–827. DOI: 10.1089/rej.2008.0716
10. Болдырев А.А., Никаноров В.А., Хребтова С.Б., Булыгина Е.Р., Крамаренко Г.Г., Лейнсоо Т.А., Сорокина Е.В., Стволинский С.Л., Тюлина О.В., Федорова Т.Н., Юнева М.О. Способ получения сложных эфиров L-карнозина и их солей: пат. 2188204 Рос. Федерация. № 20011111960; заявл. 26.04.2001; опубл. 27.08.2002.
11. Каплун А.П., Ле Банг Ш., Краснопольский Ю.М., Швеце В.И. // Вопросы мед. химии. 1999. Т. 45. № 1. С. 3–12.
12. Тараховский Ю.С. Интеллектуальные липидные наноконтейнеры в адресной доставке лекарственных веществ. М: Издательство ЛКИ, 2011. 280 с.
13. Maherani B., Arab-Tehrany E., Kheirilomoom A., Cleymand F., Linder M. // Food Chem. 2012. V. 134. P. 632–640. DOI: 10.1016/j.foodchem.2012.02.098
14. Тазина Е.В., Костин К.В., Оборотова Н.А. // Хим.-фарм. журн. 2011. Т. 45. № 8. С. 30–40.
15. Барышников А.Ю. // Вестник Российской академии медицинских наук. 2012. № 3. С. 23–31.
16. Северин С.Е., Соловьева Г.А. Практикум по биохимии, 2-е изд. М: МГУ, 1989. 509 с.
17. Pegova A., Abe H., Boldyrev A. // Comp. Biochem. Physiol. 2000. V. 127. Part B. P. 443–446. DOI: 10.1016/S0305-0491(00)00279-0
18. Chemicalize.org by ChemAxon [Электронный ресурс] – Режим доступа: <http://www.chemicalize.org/> (Дата обращения: 08.08.2016).
19. Sousa I., Gameiro P. // J. Pharmaceut. and Drug Delivery Res. 2013. V. 2. Is. 2. P. 1–4. DOI: 10.4172/2325-9604.1000114
9. Boldyrev A., Fedorova T., Stepanova M., Dobrotvorskaya I., Kozlova E., Boldanova N., Bagyeva G., Ivanova-Smolenskaya I., Illarioshkin S. Rejuvenation Research. 2008. V. 11. № 4. P. 821–827. DOI: 10.1089/rej.2008.0716
10. Boldyrev A.A., Nikanorov V.A., Khrebtova S.B., Bulygina E.R., Kramarenko G.G., Leinsoo T.A., Sorokina E.V., Stvolynsky S.L., Tyulina O.V., Fedorova T.N., Yuneva V.O. A method of producing esters of L-carnosine and their salts: pat. 2188204 Russian Federation. № 20011111960; appl. 26.04.2001; publ. 27.08.2002. (in Russ.).
11. Kaplun A.P., Le Bang Sh., Krasnopolskiy Yu.M., Shvets V.I. Voprosy Med. Khimii (Questions of Medical Chemistry). 1999. V. 45. № 1. P. 3–12. (in Russ.).
12. Tarakhovskiy Yu.S. Intelligent lipid nanocontainers in the targeted drugs delivery. Moscow: LKI Publ., 2011. 280 p. (in Russ.).
13. Maherani B., Arab-Tehrany E., Kheirilomoom A., Cleymand F., Linder M. Food Chemistry. 2012. V. 134. P. 632–640. DOI: 10.1016/j.foodchem.2012.02.098
14. Tazina E.V., Kostin K.V., Oborotova N.A. Khimiko-pharmatcevticheskiy zhurnal (Chem.- Pharm. Journal). 2011. V. 45. № 8. P. 30–40 (in Russ.).
15. Baryshnikov A.Yu. Vestnik Rossiyskoi Akademii Meditsinskikh Nauk (Herald of Russian Academy of Medical Sciences). 2012. № 3. P. 23–31 (in Russ.).
16. Severin S.E., Solov'eva G.A. Biochemistry practicum. Moscow: MSU Publ., 1989. 509 p. (in Russ.).
17. Pegova A., Abe H., Boldyrev A. Comp. Biochem. Physiol. 2000. V. 127. Part B. P. 443–446. DOI: 10.1016/S0305-0491(00)00279-0
18. Chemicalize.org by ChemAxon [web resource] – access mode: <http://www.chemicalize.org/> – (accessed date: 08.08.2016).
19. Sousa I., Gameiro P. J. Pharmaceut. and Drug Delivery Res. 2013. V. 2. Is. 2. P. 1–4. DOI: 10.4172/2325-9604.1000114

## ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ НАНОЧАСТИЦ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ УЛЬТРАЗВУКОВОГО ДИСПЕРГИРОВАНИЯ В ПРОТОЧНОМ РЕЖИМЕ

**Ю.М. Домнина<sup>@</sup>, аспирант, С.А. Кедик, заведующий кафедрой,  
В.В. Суслов, ведущий инженер, Е.А. Шняк, ведущий инженер,  
С.С. Крюкова, студент**

*Кафедра биотехнологии и промышленной фармации,  
Московский технологический университет (Институт тонких химических технологий),  
Москва, 119571 Россия*

<sup>@</sup> Автор для переписки, e-mail: domnina.yulia@mail.ru

*Работа посвящена получению полимерных суспензий с использованием ультразвукового диспергирования в проточном режиме. Разработана конструкция установки на базе проточного ультразвукового диспергатора российского производства. Показана применимость данной установки для получения водных дисперсий полимерных микро- и наночастиц методом одностадийного эмульгирования с последующей экстракцией/испарением растворителя. Изучено влияние параметров процесса диспергирования на характеристики получаемых суспензий. Средний размер полученных частиц и распределение частиц по размерам оценивали с помощью лазерного анализатора Delsa Nano S, Beckman Coulter (США). Показана зависимость среднего диаметра частиц суспензий от концентрации стабилизатора и изменения скорости подачи фаз. При использовании в качестве стабилизатора поливинилового спирта в диапазоне концентраций от 0.5 до 2% средний размер частиц составил от 30 до 400 нм, причем на характер распределения частиц по размерам влияют скорости подачи водной и органической фаз.*

**Ключевые слова:** полимерные микрочастицы, ультразвуковое диспергирование, одностадийное эмульгирование, проточные системы, полимерные дисперсии.

## PREPARATION OF POLYMERIC NANOPARTICLES BY FLOW ULTRASONIC EMULSIFICATION

**Yu.M. Domnina<sup>@</sup>, S.A. Kedik, V.V. Suslov, E.A. Shnyak, S.S. Kryukova**

*Moscow Technological University (Institute of Fine Chemical Technologies),  
Moscow, 119571 Russia*

<sup>@</sup>Corresponding author e-mail: domnina.yulia@mail.ru

*The work is dedicated to the production of polymer suspensions using ultrasonic dispergation in a flow mode. An apparatus was designed on the basis of a Russian flow ultrasonicator. The applicability of this apparatus for obtaining aqueous dispersions of polymeric micro- and nanoparticles by means of one-step emulsification followed by solvent extraction / evaporation was demonstrated. The influence of the process parameters on the characteristics of the obtained suspensions was studied. The particle size distribution and the average size of the resulting particles were evaluated by using Delsa Nano S, Beckman Coulter laser analyzer (USA). The dependence of the average diameter of the suspension particles on the stabilizer concentration and on the change of the phases feed rate was shown. When polyvinyl alcohol was used as a stabilizer in the concentration range 0.5–2%, the average particle size was 30–400 nm. The feed rates of the aqueous and organic phases affect the nature of the particle size distribution.*

**Keywords:** polymeric microspheres, ultrasonic flow emulsification, one-step emulsification, flow systems, polymer dispersion.

### Введение

Интерес к применению полимерных микро- и наночастиц в качестве носителей активных веществ для создания пролонгированных лекарственных форм и препаратов адресной доставки постоянно увеличивается.

Одним из способов получения полимерных суспензий микро- и наночастиц является метод экстракции/испарения растворителя [1], который включает следующие стадии: получение раствора полимера, эмульгирование этого раствора водным раствором ПАВ, удаление растворителя. Получение полимерных суспензий осуществляют как в периодическом, так и в непрерывном режимах, в качестве диспергирующих устройств используют лопастные мешалки, гомогенизаторы и ультразвуковые диспергаторы. Размер полимерных частиц в полимерных дисперсиях находится в интервале от 100 нм до 100 мкм [2].

Наиболее часто ультразвуковое диспергирование органических растворов полимеров в водных средах проводят в периодическом режиме, при этом полимерные суспензии имеют широкое распределение частиц по размерам и средний диаметр 1–5 мкм [3–12]. В ряде работ было предложено использовать проточные ультразвуковые диспергаторы специальной конструкции, позволившие получить полимерные суспензии в непрерывном режиме со средним

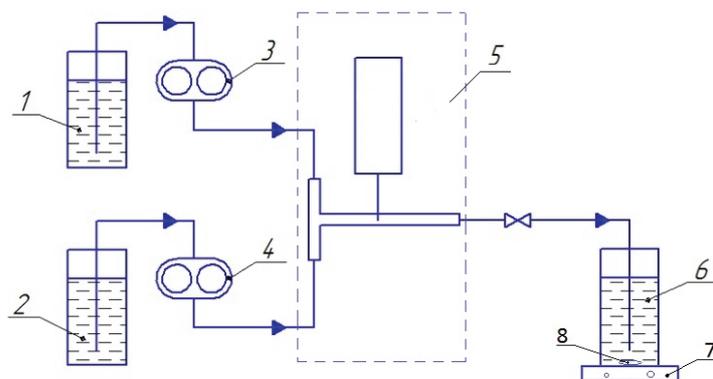
размером частиц 1 мкм и узким распределением [13–15]. Такие решения являются перспективными для получения стерильных устойчивых суспензий и пригодными для их внедрения в промышленность.

В работе представлены данные по получению полимерных суспензий методом одностадийного диспергирования с использованием проточного ультразвукового диспергатора отечественного производства с последующей экстракцией/испарением растворителя.

### Экспериментальная часть

Для получения дисперсий полимерных наночастиц в качестве полимера использовали сополимер молочной и гликолевой кислот – PLGA (75:25) Resomer RG 755 S производства Evonik Industries (Германия), органический растворитель – метилхлорид (ГОСТ 9968-86), стабилизатор – поливиниловый спирт, Polyvinyl Alcohol BF-08 производства Chang Chun Petrochemical Co. Ltd (Тайвань).

Для получения дисперсий полимерных наночастиц использовали установку (см. рис. 1 и 2), состоящую из ультразвукового проточного диспергатора МОД МЭФ 92 (ООО «МЭЛФИЗ-ультразвук», Россия), перистальтических насосов V 2015/YZ1515X (SHENCHEN Lab, КНР) и магнитной мешалки без подогрева РИТМ-01 (Аквилон, Россия).



**Рис. 1.** Принципиальная схема установки для получения полимерных частиц на базе ультразвукового проточного гомогенизатора МОД МЭФ 92: 1 и 2 – емкости с исходными реагентами, 3 и 4 – перистальтические насосы, 5 – проточный ультразвуковой диспергатор, 6 – приемная емкость, 7 – магнитная мешалка, 8 – стержень магнитной мешалки.



**Рис. 2.** Установки для получения полимерных частиц на базе ультразвукового проточного гомогенизатора МОД МЭФ 92.

Водные дисперсии полимерных наночастиц получали по следующей методике: водный раствор поливинилового спирта (ПВС) и органический раствор PLGA в хлористом метиле подавали с помощью насосов 3 и 4 в рабочую камеру проточного диспергатора 5, в которой происходило их смешение и обработка ультразвуком (мощность 600 Вт). Полученную дисперсию собирали в приемную емкость 6, установленную на магнитной мешалке 7, и выдерживали при перемешивании в течение 12-14 ч для полного удаления растворителя и затвердевания частиц.

Полученные дисперсии анализировали и оценивали средний размер частиц и распределение частиц по размерам с использованием лазерного анализатора частиц Delsa Nano S, Beckman Coulter (США).

### Результаты и их обсуждение

Дисперсии наночастиц сополимера молочной и гликолевой кислот получали диспергированием раствора сополимера PLGA в водной фазе. На основании литературных данных была выбрана концентрация ПВС, равная 0.5% [15]. Концентрацию полимера выбирали в интервале значений 0.05–0.4% мас./мас., которая рекомендована для получения полимерных дисперсий биотехнологического применения. Предварительно изучили влияние концентрации сополимера в исходном растворе на средний диаметр частиц. Видно (табл. 1), что средний диаметр частиц изменяется незначительно и составляет  $350.0 \pm 17.5$  нм. Для дальнейших исследований была выбрана концентрация PLGA в органической фазе 0.1% мас./мас.

**Таблица 1.** Зависимость среднего диаметра полимерных наночастиц от концентрации полимера при соотношении скоростей подачи (мл/мин) орг. фазы/вод. фазы 7:150

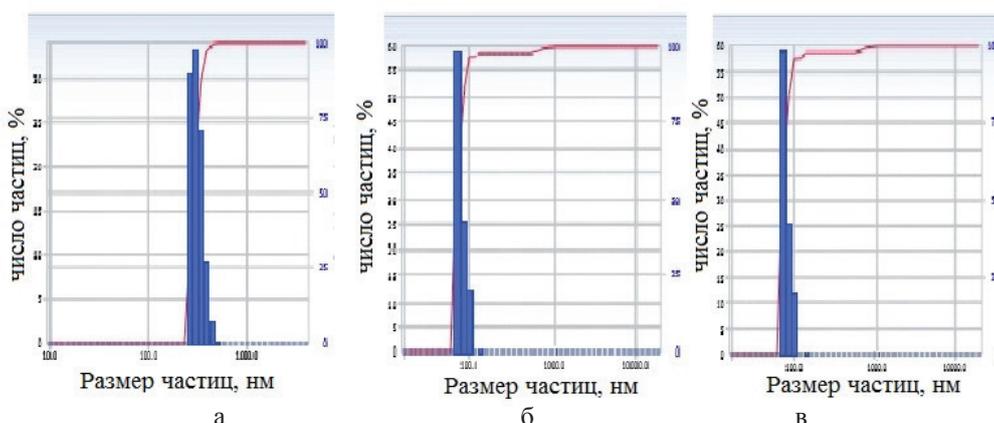
Параметры	Концентрация PLGA в органической фазе, % мас./мас.			
	0.05	0.1	0.2	0.4
Средний диаметр, нм	$316.0 \pm 15.8$	$386.0 \pm 19.3$	$353.0 \pm 17.6$	$328.0 \pm 16.4$

Средний диаметр и распределение частиц по размерам в полимерных суспензиях зависит от изменения скоростей подачи фаз и концентрации ПВС. При изменении концентрации ПВС в диапазоне от 0.5 до 2.0% образуются полимерные дисперсии со средним диаметром частиц от 30 до 400 нм (табл.

2, рис. 3). Увеличение скорости подачи органической фазы в выбранном для исследований диапазоне практически не влияет на средний диаметр частиц и их распределение по размерам. Во всех исследованиях частицы в полимерных суспензиях имели узкое распределение по размерам.

**Таблица 2.** Зависимость среднего диаметра полимерных наночастиц (нм) от концентрации стабилизатора и соотношения скоростей подачи фаз

Концентрация ПВС в водной фазе	Соотношение скоростей подачи (мл/мин) орг. фазы/вод. фазы		
	7:150	10:150	13:150
0.5%	$394.4 \pm 19.7$	$304.2 \pm 15.2$	$260.0 \pm 13.0$
1.0%	$99.5 \pm 4.9$	$142.7 \pm 7.1$	$108.0 \pm 5.4$
2.0%	$81.0 \pm 4.0$	$32.6 \pm 1.6$	$50.0 \pm 2.5$



**Рис. 3.** Распределение частиц по размерам при разных концентрациях ПВС (соотношение скоростей подачи (мл/мин) орг. фазы/вод. фазы 7:150): а – 0.5% ПВС, б – 1.0% ПВС, в – 2.0% ПВС.

При использовании в качестве дисперсионной среды раствора ПВС с концентрацией 1.0% были получены полимерные дисперсии с размерами частиц в интервале от 100 до 150 нм (рис. 4), представляющие наибольший интерес в

качестве носителей лекарственных препаратов [11].

Изменение скорости подачи водной фазы от 150 до 220 мл/мин приводило к уменьшению среднего диаметра частиц от 300 до 30 нм (табл. 3, рис. 5).

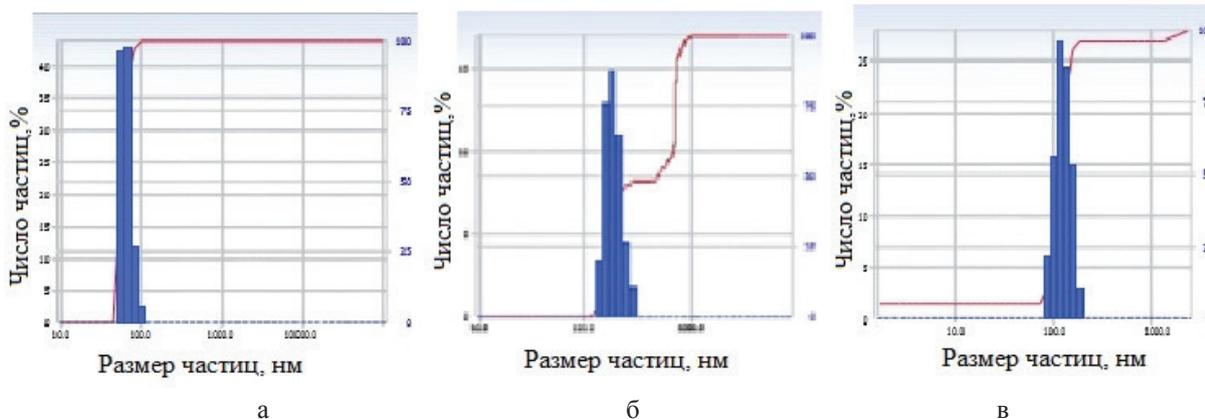


Рис. 4. Распределение частиц по размерам при диспергировании в 1% ПВС при разных соотношениях скоростей подачи (мл/мин) орг.фазы/вод.фазы: а – 7:150, б – 10:150, в – 13:150.

Таблица 3. Зависимость среднего диаметра полимерных наночастиц от соотношения скоростей подачи фаз

Параметры	Соотношение скоростей подачи (мл/мин) орг.фазы/вод.фазы		
	10:150	10:180	10:220
Средний диаметр частиц, нм	280.0 ± 14.0	170.0 ± 8.5	33.0 ± 1.6

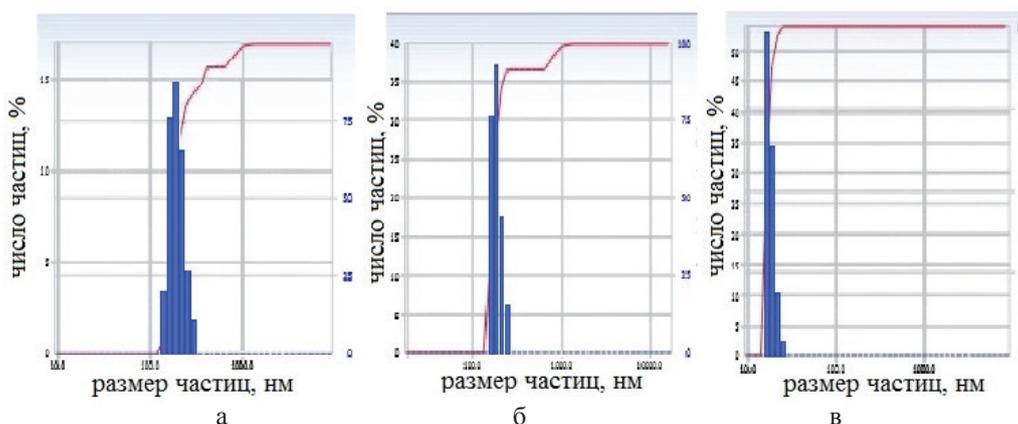


Рис. 5. Распределение частиц по размерам при диспергировании в 1% ПВС при разных соотношениях скоростей подачи (мл/мин) орг.фазы/вод.фазы: а – 10:150, б – 10:180, в – 10:220.

### Заключение

Ультразвуковое диспергирование органических растворов полимеров в водных средах в проточном (непрерывном) режиме позволило получить полимерные суспензии с узким распределением частиц по размерам и средним диаметром частиц, в зависи-

мости от состава органической и водной фаз и скоростей их подачи, в диапазоне от 30 до 400 нм.

*Работа выполнена в рамках НИР кафедры биотехнологии и промышленной фармации Института тонких химических технологий Московского технологического университета.*

## Список литературы:

1. Freitas S., Merkle H.P., Gander B. // *J. Control. Rel.* 2005. V. 102. № 2. P. 313–332.
2. Жаворонок Е.С., Кедик С.А. Полимерные микрочастицы для медицины и биологии / под ред. проф. С.А. Кедика. М.: ЗАО «ИФТ», 2014. 480 с.
3. Петрова Е.А., Кедик С.А., Алексеев К.В., Блынская Е.В., Панов А.В., Суслов В.В., Тихонова Н.В. // *Хим.-фарм. журнал.* 2014. Т. 48. № 1. С. 50–53.
4. Тхань Там Нгуен Тхи, Кедик С.А., Суслов В.В., Шняк Е.А., Ворфоломеева Е.В., Никонорова Е.В. // *Тонкие химические технологии.* 2015. Т. 10. № 4. С. 27–31.
5. Richards W.T. // *J. Amer. Chem. Soc.* 1929. V. 51. № 6. P. 1724–1729.
6. Bondy C., Söllner K. // *Trans. Faraday Soc.* 1935. V. 31. P. 835–843.
7. Campbell H., Long C.A. // *Pharm. J.* 1949. V. 109. № 4476. P. 127.
8. Маа Y.F., Hsu C.C. // *Pharm. Developm. & Technol.* 1999. V. 4. № 2. P. 233–240.
9. Behrend O., Ax K., Schubert H. // *Ultrasonics Sonochem.* 2000. V. 7. № 2. P. 77–85.
10. Gaikwad S.G., Pandit A.B. // *Ultrasonics Sonochem.* 2008. V. 15. № 4. P. 554–563.
11. Алексеев К.В., Кедик С.А., Блынская Е.В. Фармацевтическая нанотехнология: учебное пособие / под ред. проф. С.А. Кедика. М.: ЗАО «ИФТ», 2016. 544 с.
12. Петрова Е.А., Кедик С.А., Алексеев К.В., Блынская Е.В., Панов А.В., Суслов В.В., Тихонова Н.В. // *Вестник МИТХТ.* 2013. Т. 8. № 2. С. 58–63.
13. Freitas S., Rudolf B., Merkle H.P., Gander B. // *Eur. J. Pharm. & Biopharm.* 2005. V. 61. № 3. P. 181–187.
14. Лузгин В.И., Шестовских А.Е., Петров А.Ю., Коптыков А.С. Ультразвуковые резонансные излучатели для технологий получения нанодисперсных эмульсий и суспензий // *Актуальные проблемы энергосберегающих электротехнологий АПЭЭТ-2014: сб. научных трудов.* Екатеринбург: УрФУ, 2014. С. 72–77.
15. Freitas S., Hielscher G., Merkle H.P., Gander B. // *Ultrasonics Sonochem.* 2006. V. 13. № 1. P. 76–85.

## References:

1. Freitas S., Merkle H.P., Gander B. *J. Control. Rel.* 2005. V. 102. № 2. P. 313–332.
2. Zhavoronok E.S., Kedik S.A. *Polymer Microparticles for Medicine and Biology.* Ed. by prof. S.A. Kedik. M.: ЗАО «ИФТ», 2014. 480 p. (in Russ.).
3. Petrova E.A., Kedik S.A., Alekseev K.V., Blynskaya E.V., Panov A.V., Suslov V.V., Tikhonova N.V. *Khim.-farm. zhurnal (Chemical Pharmaceutical Journal).* 2014. V. 48. № 1. P. 50–53.
4. Tkhan' Tam Nguen Tkhi, Kedik S.A., Suslov V.V., Shnyak E.A., Vorfolomeeva E.V., Nikonorova E.V. *Tonkie khimicheskie tekhnologii (Fine Chemical Technologies).* 2015. V. 10. № 4. P. 27–31. (in Russ.).
5. Richards W.T. *J. Amer. Chem. Soc.* 1929. V. 51. № 6. P. 1724–1729.
6. Bondy C., Söllner K. *Trans. Faraday Soc.* 1935. V. 31. P. 835–843.
7. Campbell H., Long C.A. *Pharm. J.* 1949. V. 109. № 4476. P. 127.
8. Maa Y.F., Hsu C.C. *Pharm. Developm. & Technol.* 1999. V. 4. № 2. P. 233–240.
9. Behrend O., Ax K., Schubert H. *Ultrasonics Sonochem.* 2000. V. 7. № 2. P. 77–85.
10. Gaikwad S.G., Pandit A.B. *Ultrasonics Sonochem.* 2008. V. 15. № 4. P. 554–563.
11. Alekseev K.V., Kedik S.A., Blynskaya E.V. *Pharmaceutical Nanotechnology.* Ed. by prof. S.A. Kedik. M.: ЗАО «ИФТ», 2016. 544 p. (in Russ.).
12. Petrova E.A., Kedik S.A., Alekseev K.V., Blynskaya E.V., Panov A.V., Suslov V.V., Tikhonova N.V. *Vestnik MITHT (Fine Chemical Technologies).* 2013. V. 8. № 2. P. 58–63. (in Russ.).
13. Freitas S., Rudolf B., Merkle H.P., Gander B. *Eur. J. Pharm. & Biopharm.* 2005. V. 61. № 3. P. 181–187.
14. Luzgin V.I., Shestovskih A.E., Petrov A.Y., Koptyakov A.S. *Ultrasonic resonant transducer for technologies to produce dispersed emulsions and suspensions. / Actual problems of energy-saving electric technologies APEET-2014: collection of scientific papers.* Ekaterinburg: UrFU, 2014. P. 72–77 (in Russ.).
15. Freitas S., Hielscher G., Merkle H.P., Gander B. *Ultrasonics Sonochem.* 2006. V. 13. № 1. P. 76–85.

## **ИЗМЕНЕНИЯ УРОВНЯ 8-ОКСО-2'-ДЕЗОКСИГУАНОЗИНА В ДНК КЛЕТОК ПЕЧЕНИ МЫШЕЙ ПРИ ОСТРОМ ТОКСИЧЕСКОМ СТРЕССЕ**

**Н.В. Мармий<sup>@</sup>, аспирант, Д.С. Есипов, доцент**

*Кафедра биоорганической химии, Биологический факультет, МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва, 119991 Россия*

*<sup>@</sup>Автор для переписки, e-mail: marmiyuv@gmail.com*

*Изучены изменения соотношения 8-оксо-2'-дезоксигуанозина (8-охо-dG)/dG в ДНК гепатоцитов лабораторных мышей под действием токсического стресса. Показано, что введение четыреххлористого углерода вызывает рост содержания 8-охо-dG. При кратковременном токсическом стрессе происходит быстрое нарастание уровня 8-охо-dG в ДНК в течение первых суток эксперимента. Далее, через 48 часов после первичной инъекции, содержание 8-охо-dG падает до уровня контрольных значений. Такое поведение биомаркера можно объяснить активацией репарационной и антиоксидантных систем ткани. При последующей инъекции снова происходит повышение уровня 8-охо-dG, и в дальнейшем он только возрастает. Это свидетельствует об исчерпании репарационного потенциала организма и сопутствует развитию воспаления и патологического изменения ткани печени.*

**Ключевые слова:** 8-оксо-2'-дезоксигуанозин, индуцированный цирроз печени, биомаркер окислительного стресса, обращенно-фазовая ВЭЖХ, электрохимическая детекция.

## **CHANGES OF 8-OXO-2'-DEOXYGUANOSINE LEVEL IN MOUSE LIVER CELLS DNA IN CASE OF ACUTE TOXIC STRESS**

**N.V. Marmiy<sup>@</sup>, D.S. Esipov**

*Faculty of Biology, Lomonosov Moscow State University, Moscow, 119991 Russia*

*<sup>@</sup>Corresponding author e-mail: marmiyuv@gmail.com*

*The changes of the 8-oxo-2'-deoxyguanosine (8-oxo-dG)/dG ratio in the DNA of laboratory mice hepatocytes under the influence of toxic stress were studied. It was shown that the injection of carbon tetrachloride causes the growth of 8-oxo-dG level. A rapid increase in the level of 8-oxo-dG in DNA occurs during the first day of the experiment at short-term toxic stress. Subsequently, 48 hours after the initial injection, the level of 8-oxo-dG decreases to the control values. This change in the value of the biomarker can be attributed to the activation of the reparative and antioxidant systems. The subsequent injection results again in an increase of 8-oxo-dG level, and the latter only increases thereafter. This reflects the exhaustion of the reparative potential of the organism and accompanies the progress of inflammation and pathological change of the liver tissue.*

**Keywords:** 8-oxo-2'-deoxyguanosine, induced cirrhosis, biomarker of oxidative stress, reversed-phase HPLC, electrochemical detection.

### **Введение**

8-Оксо-2'-дезоксигуанозин (8-охо-dG) – известный биомаркер окислительного стресса и сопряженных с ним заболеваний [1]. Как правило, его содержание в клеточной ДНК увеличивается при патологии и после стрессовых воздействий и возвращается к нормальному величинам при назначении адекватной

терапии или устранении стрессового фактора. Последнее связано с наличием в клетках всех живых организмов репаративного механизма удаления 8-охо-dG из цепи ДНК с последующим замещением его нормальным 2'-дезоксигуанозином. Благодаря таким достаточно быстрым изменениям содержания этого соединения в ДНК в ответ на внешние и внутренние факторы, его можно использовать в качестве «ран-

него» биомаркера эффективности медикаментозной и иной терапии. В частности, существуют исследования, выявившие корреляции между изменением уровня 8-охо-dG в крови и моче онкобольных при прохождении химиотерапии и их выживаемостью впоследствии [2]. Кроме того, по литературным данным, 8-охо-dG уже давно используется в качестве биомаркера аутоиммунных [3], воспалительных [4], аллергических [5] и нейродегенеративных заболеваний [6], а также старения [7] и ответа на стрессовые воздействия [8].

Также в последние годы в литературе появились данные о том, что 8-охо-dG может выступать в роли регуляторной молекулы, влияющей на активность ряда антиоксидантных и репаративных комплексов, а также на развитие воспалительных реакций [9–13]. В частности, экзогенный 8-охо-dG может ингибировать RAC/STAT-каскад и связанные с ним функции, такие как синтез воспалительных цитокинов и простагландинов, фагоцитоз и продукцию активных форм кислорода иммунокомпетентными клетками [9, 10]. За счет этого 8-охо-dG может оказывать противовоспалительное [11, 12] и противоаллергическое [13, 14] действие. Согласно экспериментальным данным корейской исследовательской группы, 8-охо-dG при применении в высоких дозах уменьшал у экспериментальных животных выраженность симптомов бронхиальной астмы [13], аутоиммунного энцефаломиелимита [12], язвы желудка [11] и аллергии на овальбумин [14]. Также под действием этого соединения значительно сокращалась смертность мышей при сепсисе, индуцированном введением бактериальных липополисахаридов [10]. Также есть данные, что 8-охо-dG способен активировать экспрессию генов антиоксидантных и репаративных ферментов, в частности, ДНК-полимеразы  $\beta$ , и улучшать состояние клеточных культур при гипоксии, голодании и облучении [15].

В наших экспериментах по изучению влияния продолжительного токсического стресса, вызванного введением четыреххлористого углерода, на развитие цирроза печени было замечено аномальное снижение уровня 8-охо-dG на ранних стадиях эксперимента [16]. Поэтому целью настоящего исследования было отслеживание динамики изменения соотношения 8-охо-dG/dG при остром токсическом стрессе. В работе использовали мышей-самцов линии C57Bl/СВА в возрасте двух месяцев и модель острого токсического цирроза печени, вызванного введением четыреххлористого углерода.

Цирроз печени – тяжелое заболевание, нередко приводящее к смертельному исходу. Гистологически – это необратимый диффузный процесс, характерными чертами которого являются узелковая трансформация паренхимы и образование фиброзных септ,

соединяющих портальную систему с системой печеночных вен. В зависимости от этиологии, лечение его на настоящий момент производится аналогами желчных кислот (урсодиол), противовоспалительными (глюкокортикоиды) и иммуносупрессивными средствами. Последние имеют серьезные побочные эффекты. Есть основания полагать, что развитие цирроза сопровождается выраженным окислительным стрессом из-за инфильтрации и воспалительной активации иммунокомпетентных клеток, высвобождения свободных радикалов из митохондрий, а также ишемии и гипоксии на поздних стадиях [17]. Соответственно, содержание 8-охо-dG в ДНК должно возрастать пропорционально степени тяжести поражения печеночной ткани. В этом случае 8-охо-dG мог бы быть полезным биомаркером как для диагностики и оценки степени тяжести заболевания, так и для последующего определения эффективности терапии.

Выбор метода определения 8-охо-dG в составе клеточной ДНК также имеет существенное значение. Разработанный и прошедший валидацию в нашей лаборатории метод определения 8-охо-dG с помощью высокоэффективной жидкостной хроматографии с амперометрической детекцией [18] является точным, селективным и чувствительным. Он более трудоемок, чем достаточно широко распространенный метод иммуноферментного анализа, однако при диагностическом использовании биомаркера точность метода важнее скорости анализа, особенно если требуется наблюдать динамику ответа на лечение.

### Результаты и их обсуждение

В нашем эксперименте мыши были разделены на две опытных и одну контрольную группы. Токсический стресс у мышей первой опытной группы вызывали путем внутрибрюшинного введения четыреххлористого углерода в дозе 1 мкл/г в виде 30% раствора в персиковом масле. Чтобы учесть возможные изменения окислительного статуса из-за стресса при инъекции, а также исключить возможные биологические эффекты персикового масла, была создана вторая опытная группа, получавшая внутрибрюшинно чистое персиковое масло в том же количестве и с той же частотой, что и первая.

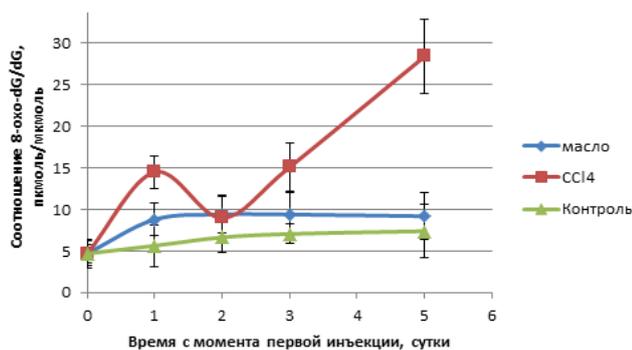
Во все дни эксперимента у животных, получавших инъекции масла, были обнаружены несколько более высокие уровни 8-охо-dG, нежели у интактных, однако не всегда эти различия были достоверны. При этом, по всей видимости, стресс от инъекции является кратковременным, так как на третий день эксперимента, когда с момента вмешательства прошло 72 часа, соотношение 8-охо-dG/dG в ДНК мышей, получивших инъекцию масла, приблизилось к таковому для контрольных животных. В то же время, на первый день, когда с момента последней

инъекции прошли всего сутки, у этих мышей наблюдалось достоверное повышение содержания 8-оксо-dG в сравнении с контролем.

В отличие от простого повреждения тканей при инъекции персикового масла, введение четыреххлористого углерода оказывает долговременный и накопительный эффект на соотношение 8-оксо-dG/dG в составе ДНК. Теоретически, в это время должен наблюдаться выраженный окислительный стресс – согласно литературным данным, гепатотоксичность четыреххлористого углерода обусловлена тем, что в процессе его метаболизма образуется активный трихлорметильный радикал ( $CCl_3\cdot$ ), который повреждает клеточные мембраны и стимулирует в них перекисное окисление липидов [19]. В результате этого генерируются свободные радикалы, взаимодействующие далее с белками и, в конечном итоге, с нуклеотидами и ДНК.

На следующий день после инъекции содержание 8-оксо-2'-дезоксигуанозина у мышей 1-ой опытной группы было достоверно выше, чем у контрольных животных и животных, получивших инъекцию персикового масла (см. рисунок).

На второй день эксперимента (через 48 ч) у мышей, получивших инъекции четыреххлористого углерода, наблюдалось достоверное снижение содержания 8-оксо-dG в ДНК клеток печени в сравнении с уровнем 8-оксо-dG, полученным через 24 ч после инъекции (см. рисунок). Соотношение 8-оксо-dG/dG в этот день приблизилось к значению уровня 8-оксо-dG для 2-ой группы, получившей инъекцию масла. Эти результаты воспроизводились в трех сериях эксперимента.



Динамика соотношения 8-оксо-dG/dG за первые 5 дней эксперимента для животных, получивших инъекции масла и четыреххлористого углерода, и контрольной группы.

Наблюдаемое снижение уровня 8-оксо-dG можно объяснить активизацией системы репарации ДНК в ходе адаптивной реакции организма на стресс. При этом, несмотря на то, что токсический агент все еще присутствует в организме, накопления 8-оксо-dG не происходит. Более того, уровень окислительных по-

вреждений ДНК, повысившийся спустя 24 ч после инъекции, по прошествии 48 ч возвращался к значениям, практически соответствующим контрольным.

Следует отметить, что детектируемое количество 8-оксо-dG всегда отражает «равновесие» двух процессов – окисления 2'-дезоксигуанозина, приводящего к образованию 8-оксо-dG, и репарации 8-оксо-dG в цепи ДНК с замещением на неокисленный dG. Оба процесса постоянно протекают на некоем базовом уровне, который соответствует обнаруживаемому у интактных здоровых животных содержанию 8-оксо-dG. Соответственно, в первые сутки после введения четыреххлористого углерода мы наблюдали четкий сдвиг равновесия в сторону образования 8-оксо-dG, его содержание возросло примерно в 3 раза в сравнении с контролем. Это закономерно и ожидаемо, если учесть известные из литературы механизмы как действия четыреххлористого углерода, так и развития поражения печени в условиях токсического стресса. Но спустя 48 ч после инъекции этот сдвиг компенсируется увеличением интенсивности обратного процесса – процесса репарации, приводящего к удалению 8-оксо-dG из ДНК. При этом интенсивность репарации 8-оксо-dG возрастает в сравнительно короткий срок даже не до уровня, компенсирующего его образование (в этом случае кривая показала бы плато или небольшой спад), а до более высокого значения, способного сдвинуть равновесие в обратную сторону. Вряд ли столь значительная и быстрая интенсификация репарации возможна без некоего сигнала, приводящего либо к увеличению экспрессии 8-оксигуанин-гликозилазы-1 (OGG-1), либо к возрастанию ее активности при неизменном количестве копий фермента, либо к подключению альтернативных механизмов репарации, обычно не применяемых для удаления 8-оксо-dG из ДНК неделяющейся клетки. Возможно, такого рода сигналом для индукции адаптивного ответа клетки может служить и сам 8-оксо-dG, либо аналогичный продукт окислительных повреждений биомолекул. В пользу того, что 8-оксо-dG мог бы выступить регулятором адаптивной активизации репарации, свидетельствует ряд как теоретических соображений, так и экспериментальных данных. В частности, его предшественник – 2'-дезоксигуанозин присутствует в клетке в больших количествах, притом не только в составе труднодоступной для свободных радикалов ДНК, но и в цитоплазматическом пуле, и имеет сравнительно низкий окислительно-восстановительный потенциал. Сам 8-оксо-dG является маленькой и подвижной молекулой и в этом схож со многими сигнальными соединениями. Что немаловажно, 8-оксо-dG легко подвергается дальнейшему окислению и, по всей видимости, в условиях активной внутриклеточной среды живет недолго [20]. Это обеспечивает

быстрое прекращение сигнала, когда необходимость в нем отпадает. Наконец, версию подтверждают экспериментальные данные, сообщающие об активации некоторых ферментов репарации экзогенным 8-охо-dG либо смесью окисленных нуклеотидов, а также их общем протекторном и адаптогенном действии [21].

После повторной инъекции четыреххлористым углеродом, на третий день эксперимента соотношение 8-охо-dG/dG в ДНК животных первой опытной группы снова увеличивалось в сравнении с интактным контролем. По всей видимости, очередное поступление четыреххлористого углерода приводит к превышению компенсационного порога, и системы репарации и антиоксидантной защиты более не способны справиться со все возрастающим окислительным повреждением ДНК и клетки в целом.

К пятому дню эксперимента содержание 8-охо-dG в ДНК печеночных клеток мышей первой опытной группы превысило более, чем в 5 раз таковое как у интактных животных, так и у второй опытной группы. По-видимому, при такой продолжительности и интенсивности токсического стресса стала невозможной его компенсация с помощью любых имеющихся в клетке репарационных и антиоксидантных систем. В экспериментах наших коллег [22] как раз на пятый день при аналогичной схеме опыта выявлялись выраженные гистологические симптомы токсического цирроза печени. Это явственно свидетельствует о том, что адаптивный потенциал клетки к этому моменту оказывается исчерпанным, и далее следуют уже тканевые реакции, такие как воспаление, фиброидизация, инфильтрация макрофагов и иные в той или иной степени успешные попытки справиться с возрастающим повреждением ткани.

Как можно заметить, механический стресс от инъекции масла накопительного эффекта не дает – уровень биомаркера на пятый день вновь показывает достоверные различия с исходной точкой и группой интактного контроля, но в среднем не отличается от такового для второго и третьего экспериментального дня.

Таким образом, показано, что при кратковременном токсическом стрессе происходило быстрое нарастание уровня 8-охо-dG в ДНК, который падал до уровня контрольных значений через 48 часов после первичной инъекции четыреххлористого углерода. Такое поведение биомаркера можно объяснить активацией репарационной и антиоксидантных систем. При последующей инъекции снова происходило повышение уровня 8-охо-dG, который в дальнейшем только возрастал, что свидетельствовало об исчерпании репарационного потенциала организма и приводило к развитию воспаления и паталогическому изменению ткани печени.

### Экспериментальная часть

**Реактивы:** ацетат натрия, ацетат аммония (Химмед), Трис-НСl, додецилсульфат натрия (SDS)

(Reanal), ЭДТА (Chemika), 2'-дезоксигуанозин (Sigma Grade). 8-Оксо-2'-дезоксигуанозин был синтезирован аналогично [23].

РНКаза А 10 мг/мкл (Qiagen), нуклеаза P1 100U, лиофилизованная из смеси 20 мМ ацетата натрия, pH 5.3, 1 мМ ZnCl<sub>2</sub>, 50 мМ NaCl (USBiological), протеиназа К, 100 мкг/мл (Fermentas), щелочная фосфатаза 1 ед./мкл, растворенная в 20 мМ HEPES (pH 7.4), 1 мМ MgCl<sub>2</sub>, 0.1 мМ ZnCl<sub>2</sub>.

Ацетонитрил HPLC-R (Biosolve), этанол (SERVA), хлороформ «х.ч.», изоамиловый спирт «ч.» (Химмед).

### Буферные растворы

Буфер I: 150 мМ NaCl, 10 мМ Трис-НСl, ЭДТА (pH 8.0).

Буфер для нуклеазы PI: 20 мкл 10 мМ (AcO)<sub>2</sub>Zn, 40 мкл 0.1 М AcONa.

Буфер для щелочной фосфатазы FastAP™: 10 × 100 мМ Трис-НСl (pH 8.0 при 37°C), 50 мМ MgCl<sub>2</sub>, 1М KCl, 0.2% Тритон X-100 и 1 мг/мл бычий сыроточный альбумин (BSA).

**Оборудование:** Аналитическую ВЭЖХ образцов гидролизата ДНК проводили на хроматографе «Beckman» (США), оснащенном двумя насосами модели 114М «Beckman», УФ-детектором «KNAUER» с переменной длиной волны (детекцию осуществляли при длине волны 254 нм и толщине кюветы 2 мм), инжектором Altex 210A Valve «Beckman», контроллером Beckman 421A, электрохимическим детектором фирмы «НПО Химавтоматика». Использовали колонку ULTRASPHERE ODS (5 мкм, 4.6×250 мм) фирмы «Beckman». УФ-спектры регистрировали на спектрометре Helios α «Unicam» (Великобритания) в интервале длин волн 220–300 нм. Образцы осаждали на центрифуге Sigma 202 МК «Sigma» (США) и высушивали на аппарате Speed Vac Concentrator «Savant» (США).

Концентрацию ДНК определяли спектрофотометрически при λ = 260 нм; dG при λ = 254 нм, 8-охо-dG при λ = 293 нм.

Хроматограммы регистрировали с помощью программы «Мультихром» («Ampersand Ltd.» версия 1,52u, Россия).

### Модель острого токсического повреждения печени

В эксперименте использовали мышей-самцов линии C57Bl/СВА в возрасте 2-х месяцев. Животные содержались в условиях вивария при свободном доступе к воде и пище, с естественной сменой дня и ночи, t=20°C.

Мыши были разделены на три группы – две опытных и контрольную. У животных первой опытной группы вызывали токсический стресс путем внутрибрюшинного введения ССl<sub>4</sub> в дозе 1 мкл/г в виде 30% масляного раствора в персиковом масле в нача-

ле первых и третьих суток эксперимента. Животные второй опытной группы внутривенно получали чистое персиковое масло в том же количестве и с той же частотой, что и первая. Для изучения динамики развития оксидативного стресса животных выводили из эксперимента на разных сроках – 1-й, 2-й, 3-й и 5-й дни от его начала. Печень мышей использовали для выделения ДНК и измерения соотношения 8-оксо-dG/dG.

#### Выделение нуклеиновых кислот из печени мышей

Примерно 100 мг образца печени мышши помещали в пластиковые пробирки для центрифугирования, прибавляли 400 мкл буфера (150 мМ NaCl, 10 мМ Трис-HCl, ЭДТА (pH 8.0)) и гомогенизировали. Затем к 400 мкл полученного гомогената добавляли 20 мкл 20% SDS, 40 мкл протеиназы К (10 мг/мл) и инкубировали 2 ч при 55°C. После инкубации добавляли 3 М LiClO<sub>4</sub> (40 мкл) и 3 М ацетат натрия (40 мкл) и перемешивали встряхиванием.

К полученному раствору добавляли смесь хлороформ – изоамиловый спирт (24:1, 600 мкл), встряхивали и центрифугировали при 13400 об./мин в течение 10 мин, отбирали водную фазу. Данную процедуру повторяли 2 раза. Затем к водной смеси добавляли охлажденный до -18°C 96% этанол (1.5 мл). Образцы выдерживали ночь при -20°C и центрифугировали при 8000 об./мин в течение 10 мин. Затем декантировали спирт и добавляли охлажденный до -18°C 75% этанол до 2 мл. Образцы перемешивали на аппарате «Вортекс», а затем центрифугировали при 13400 об./мин в течение 10 мин. Спиртовой раствор удаляли. Полученный осадок нуклеиновых кислот подсушивали в течении 30 мин в вакууме. Хранили при -18°C.

#### Выделение ДНК

Осадок, полученный на предыдущей стадии, растворяли в 200 мкл буфера (150 мМ NaCl, 10 мМ Трис-HCl, ЭДТА (pH 8.0)), добавляли 1 мкл РНКазы А (10 мг/мл) и инкубировали в термостате при 37°C в течение 4 ч. После инкубации в каждую пробирку приливали охлажденный до -18°C 96% этанол (1.8 мл) и оставляли на ночь при -20°C. Центрифугиро-

вали при 8000 об./мин в течение 10 мин. Затем спирт сливали, добавляли охлажденный до -18°C 75% этанол (1 мл), перемешивали и центрифугировали при 13400 об./мин и -30°C в течение 5 мин. Спирт декантировали и образцы высушивали. Осадок растворяли в 400 мкл дистиллированной воды. Концентрацию ДНК определяли методом УФ-спектроскопии и отбирали в пробирки аликвоты, содержащие по 10 о.е., для последующего гидролиза. Образцы высушивали на аппарате Speed Vac Concentrator в течение 30 мин. Высушенные образцы хранили при -80°C.

#### Гидролиз ДНК

Образцы, полученные после экстракции, растворяли в 200 мкл дистиллированной воды. К полученным растворам добавляли буфер для нуклеазы Р1 (20 мкл). Прогревали растворы 3 мин при 95°C, затем быстро охлаждали и добавляли 2.0 ед. акт. нуклеазы Р1 и инкубировали при 55°C в течение 2 ч. После этих процедур добавляли буфер для щелочной фосфатазы (22 мкл) и по 1 мкл щелочной фосфатазы (1 ед. акт.). Инкубировали при 37°C в течение 1 ч, прогревали при 80°C 5 мин и центрифугировали 5 мин при 13400 об./мин.

#### Обращенно-фазовая ВЭЖХ в сочетании с амперометрической детекцией (для гидролизата ДНК)

Полученный гидролизат ДНК анализировали с помощью ОФ ВЭЖХ с использованием спектрофотометрической и амперометрической детекции. Колонка ULTRASPHERE ODS 4.6×250 мм (5 мкм). Подвижная фаза А: 0.1 М AcONH<sub>4</sub>; подвижная фаза Б: CH<sub>3</sub>CN; градиент 5–15% ацетонитрила за 20 мин; скорость потока 1 мл/мин. Детекцию осуществляли на УФ-детекторе при 254 нм и на амперометрическом детекторе при постоянном режиме при напряжении на электроде 0.4 В.

#### Благодарности

*Благодарим за предоставление биологического материала для исследований сотрудника кафедры эмбриологии Биологического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова Супруненко Е.А.*

#### Список литературы:

1. Невредимова Т.С., Мармий Н.В., Есипов Д.С. Есипова О.В., Швец В.И. // Вестник МИТХТ. 2014. Т. 9. № 5. С. 3–10.
2. Roszkowski K., Jozwicki W., Blaszczyk P., Mucha-Malecka A., Siomek A. // Med. Sci. Monit. 2011. V. 17. № 6. P. 329–333.
3. Lisitsyna T.A., Durnev A.D. // Eksperimental'naia i klinicheskaia farmakologija (Experimental and Clinic Pharmacology). 1999. V. 62. P. 38–41. (in Russ.).

#### References:

1. Nevredimova T.S., Marmiy N.V., Esipov D.S., Esipova O.V., Shvets V.I. Vestnik MITHT (Fine Chemical Technologies). 2014. V. 9. № 5. P. 3–10. (in Russ.).
2. Roszkowski K., Jozwicki W., Blaszczyk P., Mucha-Malecka A., Siomek A. Med. Sci. Monit. 2011. V. 17. № 6. P. 329–333.
3. Lisitsyna T.A., Durnev A.D. Eksperimental'naia i klinicheskaia farmakologija (Experimental and Clinic

4. Haghdoost S., Maruyama Y., Pecoits-Filho R., Heimburger O., Seeberger A., Anderstam B., Suliman M.E., Czene S., Lindholm B, Stenvinkel P., Harms-Ringdahl M. // *Antioxidants & Redox Signaling*. 2006. V. 8. № 11-12. P. 2169–2173.
5. Svecova V., Rossner P.J., Dostal M., Topinka J., Solansky I., Sram R.J. // *Mutation Research / Fundamental and Molecular Mechanisms of Mutagenesis*. 2009. V. 662. № 1. P. 37–43.
6. Dorszewska J., Florczak J., Rozycka A., Kempisty B., Jaroszevska-Kolecka J., Chojnacka K., Trzeciak W.H., Kozubski W. // *Acta Neurobiol. Exp. (Wars)*. 2007. V. 67. № 2. P. 113–129.
7. Hamilton M.L., Van Remmen H., Drake J.A., Yang H., Guo Z.M., Kewitt K., Walter C.A., Richardson A. // *Proc. Nat. Acad. Sci. USA*. 2001. V. 98 № 18. P. 10469–10474.
8. Haghdoost S., Czene S., Näslund I., Skog S., Harms-Ringdahl M. // *Free Radical Research*. 2005. V. 39. Is. 2. P. 153–162.
9. Huh J.Y., Son D.J., Lee Y., Lee J., Kim B., Lee H.M., Jo H., Choi S., Ha H., Chung M.H. // *Free Radic. Biol. Med*. 2012. V. 53. № 1. P. 109–121.
10. Kim D.H., Cho I.H., Kim H.S., Jung J.E., Kim J.E., Lee K.H., Park T., Yang Y.M., Seong S.Y., Ye S.K., Chung M.H. // *Experimental & Molecular Medicine*. 2006. V. 38. № 4. P. 417–427.
11. Ock C.Y., Kim E.H., Choi D.J., Lee H.J., Hahm K.B., Chung M.H. // *World J. Gastroenterol*. 2012. V. 18. № 4. P. 302–308.
12. Hong G.U., Kim N.G., Jeoung D., Ro J.Y. // *J. Neuroimmunol*. 2013. V. 260. № 1. P. 60–73.
13. Kim J.S., Kim D.Y., Lee J.K., Ro J.Y., Chung M.H. // *Eur. J. Pharmacol*. 2011. V. 651. № 1. P. 218–226.
14. Hong G.U., Kim N.G., Ro J.Y. // *Radiat. Res*. 2014. V. 181. № 4. P. 425–438.
15. Unnikrishnan A., Prychitko T.M., Patel H.V., Chowdhury M.E., Pilling A.B., Ventrella-Lucente L.F., Papakonstantinou E.V., Cabelof D.C., Heydari A.R. // *Free Radic. Biol. Med*. 2011. V. 50. № 2. P. 270–280.
16. Невредимова Т.С., Ключ К.А., Мармий Н.В., Налобин Д.С., Чернышева М.Б., Василегина Ю.И., Супруненко Е.А., Беспятых А.Ю., Есипов Д.С. Изучение защитного действия мелатонина на модели индуцированного цирроза печени с помощью анализа содержания 8-оксо-2'-дезоксигуанозина // X Междунар. симпозиум «Биологические механизмы старения»: сб. тезисов. 16–19 мая 2012, Харьков, Украина. Харьков: Изд-во Харьковского госуд. ун-та, 2012. С. 45.
17. Lieber C.S. // *Advances in Pharmacology*. 1997. V. 38. P. 601–628.
18. Есипов Д.С., Сидоренко Е.В., Есипова О.В., Горбачева Т.А., Невредимова Т.С., Крушинский А.Л., Кузенков В.С., Реутов В.П. // *Вестник МИТХТ*. 2010. Т. 5. № 3. С. 69–74.
- Pharmacology). 1999. V. 62. P. 38–41. (in Russ.).
4. Haghdoost S., Maruyama Y., Pecoits-Filho R., Heimburger O., Seeberger A., Anderstam B., Suliman M.E., Czene S., Lindholm B, Stenvinkel P., Harms-Ringdahl M. *Antioxidants & Redox Signaling*. 2006. V. 8. № 11-12. P. 2169–2173.
5. Svecova V., Rossner P.J., Dostal M., Topinka J., Solansky I., Sram R.J. *Mutation Research / Fundamental and Molecular Mechanisms of Mutagenesis*. 2009. V. 662. № 1. P. 37–43.
6. Dorszewska J., Florczak J., Rozycka A., Kempisty B., Jaroszevska-Kolecka J., Chojnacka K., Trzeciak W.H., Kozubski W. *Acta Neurobiol. Exp. (Wars)*. 2007. V. 67. № 2. P. 113–129.
7. Hamilton M.L., Van Remmen H., Drake J.A., Yang H., Guo Z.M., Kewitt K., Walter C.A., Richardson A. *Proc. Nat. Acad. Sci. USA*. 2001. V. 98. № 18. P. 10469–10474.
8. Haghdoost S., Czene S., Näslund I., Skog S., Harms-Ringdahl M. *Free Radical Research*. 2005. V. 39. Is. 2. P. 153–162.
9. Huh J.Y., Son D.J., Lee Y., Lee J., Kim B., Lee H.M., Jo H., Choi S., Ha H., Chung M.H. *Free Radic. Biol. Med*. 2012. V. 53. № 1. P. 109–121.
10. Kim D.H., Cho I.H., Kim H.S., Jung J.E., Kim J.E., Lee K.H., Park T., Yang Y.M., Seong S.Y., Ye S.K., Chung M.H. *Experimental & Molecular Medicine*. 2006. V. 38. № 4. P. 417–427.
11. Ock C.Y., Kim E.H., Choi D.J., Lee H.J., Hahm K.B., Chung M.H. *World J. Gastroenterol*. 2012. V. 18. № 4. P. 302–308.
12. Hong G.U., Kim N.G., Jeoung D., Ro J.Y. *J. Neuroimmunol*. 2013. V. 260. № 1. P. 60–73.
13. Kim J.S., Kim D.Y., Lee J.K., Ro J.Y., Chung M.H. *Eur. J. Pharmacol*. 2011. V. 651. № 1. P. 218–226.
14. Hong G.U., Kim N.G., Ro J.Y. *Radiat. Res*. 2014. V. 181. № 4. P. 425–438.
15. Unnikrishnan A., Prychitko T.M., Patel H.V., Chowdhury M.E., Pilling A.B., Ventrella-Lucente L.F., Papakonstantinou E.V., Cabelof D.C., Heydari A.R. *Free Radic. Biol. Med*. 2011. V. 50. № 2. P. 270–280.
16. Nevredimova T.S., Klyus K.A., Marmiy N.V., Nalobin D.S., Chernysheva M.B., Vasilegina Yu.I., Suprunenko E.A., Bespyatykh A.Yu., Esipov D.S. Study of the protective effect of melatonin on the model of induced liver cirrhosis by analyzing the content of 8-oxo-2'-deoxyguanosine / X Int. Symp. "Biological mechanisms of aging": a collection of abstracts. May 16–19, 2012, Kharkov, Ukraine. Kharkov: Kharkov State University Publ., 2012. P. 45. (in Russ.).
17. Lieber C.S. *Advances in Pharmacology*. 1997. V. 38. P. 601–628.
18. Esipov D.S., Sidorenko E.V., Esipova O.V., Gorbacheva T.A., Nevredimova T.S., Krushinskiy A.L., Kuzenkov V.S., Reutov V.P. *Vestnik MITHT (Fine*

19. Ingawale D.K., Mandlik S.K., Naik S.R. // *Environmental Toxicology and Pharmacology*. 2014. V. 37. № 1. P. 118–133.
20. Меньшикова Е.Б., Ланкин В.З., Зенков Н.К., Бондарь И.А., Круговых Н.Ф., Труфакин В.А. Окислительный стресс. Проксиданты и антиоксиданты. М.: Слово, 2006. 556 с.
21. Glebova K., Veiko N., Kostyuk S., Izhevskaya V., Baranova A. // *Cancer Lett*. 2015. V. 356. № 1. P. 22–33.
22. Чернышева М.Б., Василегина Ю.И., Налобин Д.С., Клюс К.А., Невредимова Т.С., Мармий Н.В., Супруненко Е.А., Беспятых А.Ю., Есипов Д.С. Изучение защитного действия мелатонина на модели индуцированного фиброза печени: оценка гистологической картины // X Междунар. симпозиум «Биологические механизмы старения»: сб. тезисов. 16–19 мая 2012, Харьков, Украина. Харьков: Изд-во Харьковского госуд. ун-та, 2012. С. 64.
23. Satyam Nampalli, Shiva Kumar // *Bioorganic & Med. Chem. Lett*. V. 1
- Chemical Technologies). 2010. V. 5. № 3. P. 69–74. (in Russ.).
19. Ingawale D.K., Mandlik S.K., Naik S.R. *Environmental Toxicology and Pharmacology*. 2014. V. 37. № 1. P. 118–133.
20. Menshikova E.B., Lankin V.Z., Zenkov N.K., Bondar I.A., Krugovich N.F., Trufakin V.A. Oxidative stress. Pro-oxidants and antioxidants. Moscow: Slovo Publ., 2006. 556 p. (in Russ.).
21. Glebova K., Veiko N., Kostyuk S., Izhevskaya V., Baranova A. *Cancer Lett*. 2015. V. 356. № 1. P. 22–33.
22. Chernysheva M.B., Vasilegina Y.I., Nalobin D.S., Klyus K.A., Nevredimova T.S., Marmiy N.V., Suprunenko E.A., Bespyatykh A.Yu., Esipov D.S. Study of the protective effect of melatonin on the model of induced liver fibrosis: histologic evaluation / X Int. Symp. "Biological mechanisms of aging": a collection of abstracts. May 16–19, 2012, Kharkov, Ukraine. Kharkov: Kharkov State University Publ., 2012. P. 64. (in Russ.).
23. Satyam Nampalli, Shiva Kumar. *Bioorganic & Med. Chem. Lett*. V. 10. Is. 15. P. 1677–1679.

**СИНТЕЗ, ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ И ИССЛЕДОВАНИЕ  
СТАБИЛЬНОСТИ ИТТЕРБИЕВЫХ КОМПЛЕКСОВ ТЕТРАФЕНИЛПОРФИРИНА  
МЕТОДАМИ ФОТОЭЛЕКТРОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ И ТЕРМОГРАВИМЕТРИИ**

**В.Д. Румянцева<sup>1,@</sup>, старший научный сотрудник, Р.Н. Можчи́ль<sup>2,3</sup>,  
аспирант, В.С. Божко<sup>3</sup>, инженер, С.И. Божко<sup>2</sup>, старший научный  
сотрудник, А.П. Менушенков<sup>3</sup>, профессор, А.М. Ионов<sup>2</sup>,  
ведущий научный сотрудник**

<sup>1</sup>Московский технологический университет (Институт тонких химических технологий),  
Москва, 119571 Россия

<sup>2</sup>Институт физики твердого тела РАН, Черноголовка, Московская область,  
142432 Россия

<sup>3</sup>Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ»,  
Москва, 115409 Россия

@ Автор для переписки, e-mail: vdrum@mail.ru

*В данной работе синтезированы ацетилацетонат иттербия, иттербиевые комплексы тетрафенилпорфирина и октабромтетрафенилпорфирина и исследованы особенности электронной структуры основных уровней Yb4d, N1s, C1s, O1s, Br3d и валентной зоны металлопорфиринов методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии.*

*Обнаружено изменение электронной структуры при внедрении центрального атома иттербия в порфириновый макроцикл, а именно, более равномерное перераспределение электронной плотности между атомами азота пиррольной и аза-групп. РФЭС-спектры состояний Yb4d металлопорфирина продемонстрировали трёхвалентное состояние металла (Yb<sup>3+</sup>) в металлокомплексах. Фотоэлектронная спектроскопия показала разрушение связи иттербий – азот и углерод – бром в иттербиевом комплексе октабромтетрафенилпорфирина при нагреве до 150°C. На основании данных термогравиметрии по изменению скорости испарения и анализу РФЭС-спектров сделан вывод о разрушении иттербиевого комплекса октабромтетрафенилпорфирина и свободного основания октабромтетрафенилпорфирина при термическом воздействии.*

**Ключевые слова:** тетрафенилпорфирин, иттербий, октабромтетрафенилпорфирин, термогравиметрия, фотоэлектронная спектроскопия, термическое осаждение.

**SYNTHESIS, ELECTRONIC STRUCTURE AND STUDY OF YTTERBIUM  
TETRAPHENYLPORPHYRIN COMPLEXES STABILITY  
BY PHOTOELECTRON SPECTROSCOPY AND THERMOGRAVIMETRY**

**V.D. Romyantseva<sup>1,@</sup>, R.N. Mozhchil<sup>2,3</sup>, V.S. Bozhko<sup>3</sup>, S.I. Bozhko<sup>2</sup>,  
A.P. Menushenkov<sup>3</sup>, A.M. Ionov<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Moscow Technological University (Institute of Fine Chemical Technologies),  
Moscow, 119571 Russia

<sup>2</sup>Institute of Solid State Physics, Russian Academy of Sciences, Chernogolovka,  
Moscow region, 142432 Russia

<sup>3</sup>National Research Nuclear University "Moscow Engineering Physics Institute",  
Moscow, 115409 Russia

@Corresponding author e-mail: vdrum@mail.ru

*Metalloorganic complexes of rare earth elements with porphyrins have attracted attention over the past years in view of potential applications as templates for biology, nanotechnology and*

medicine. For deeper understanding and studying of their properties the knowledge of electronic structure and bonding in these compounds is required and should be investigated essentially by a photoelectron spectroscopy.

In present work the electronic structure and stability of tetrakis-porphyrins and its ytterbium complexes were studied experimentally by X-ray (XPS) photoemission spectroscopy. The X-ray photoemission data show the different atomic constituents in accordance with its states in molecules which can be related to the peaks of N1s, C1s, O1s, Yb4d appearing in the electronic spectra. In the tetraphenylporphyrin free base spectrum of the N1s state core levels there are two peaks of N1s which were assigned to  $sp^3$  and  $sp^2$  nitrogen respectively (pyrrol- and aza-states). In Yb metalloporphyrin charge distribution is more uniform for N1s spectra and thus wide single peak of N1s states reflects small difference between pyrrol- and aza-nitrogen. The analysis of Yb4d electronic states shows that spectra do not consist of the spin-orbit split doublet, but instead is composed of asymmetric peak with multiplet splitting. Divalent Yb has a filled 4f shell, i.e. a  $4f^{14}$  configuration, and the 4d spectra shows the doublet with 3:2 ratio, while for trivalent Yb,  $4f^{13}$ , the 4d peaks consist of a multiplet. The spectrum analysis demonstrated the multiplet splitting of Yb 4d and trivalent state in Yb(acac)-5,10,15,20-tetrakis-porphyrins.

The research of thermal stability of tetraphenylporphyrin, octabrominetetraphenylporphyrin, ytterbium acetylacetonate octabrominetetraphenylporphyrin by X-ray photoelectron spectroscopy and thermogravimetry measurements in the range of temperatures of 30–450°C (when heating in ultrahigh vacuum) has shown destruction of the octabrominetetraphenylporphyrin and ytterbium acetylacetonate octabrominetetraphenylporphyrin after warming up higher than 150°C while free base porphyrines (tetraphenylporphyrines) have shown thermal stability under vacuum conditions.

**Keywords:** tetraphenylporphyrin, ytterbium, octabrominetetraphenylporphyrin, thermogravimetric, photoelectron spectroscopy, thermal evaporation.

## Введение

Металлопорфирины благодаря своим нелинейно-оптическим свойствам могут быть использованы в качестве активных сред для оптической коммуникации [1, 2], обработки оптических и электрических сигналов [3], хранения информации [4]. Порфирины, как низкоразмерные проводники [5, 6], вызывают интерес в области нанотехнологии и создания элементов и устройств на основе отдельных макромолекул, чувствительных к воздействию электрических, магнитных и электромагнитных полей [2–4]. Для углубленного изучения физико-химических свойств и особенностей электронной структуры валентной зоны макрогетероциклических соединений порфиринового ряда весьма перспективным направлением является исследование металлокомплексов с редкоземельными элементами.

Интерес к комплексам порфиринов с иттербием у ученых различных специальностей обусловлен тем, что эти вещества обладают уникальными биологическими и физико-химическими параметрами, а также возможностью применения при медицинских исследованиях, в качестве активных компонентов современных электронных и оптоэлектронных устройств [7].

Разработка новых устройств с применением металлокомплексов требует детального знания электронной структуры данных соединений и развития технологии создания тонкопленочных структур. Одними из ключевых аспектов работоспособности

устройств с металлокомплексами в качестве активной среды являются стабильность данных соединений при физико-химических воздействиях и возможность реализации тонкопленочных технологий.

Данная работа посвящена исследованию электронной структуры иттербиевых комплексов тетрафенилпорфирина и его октабромпроизводного методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), изучению стабильности данных соединений при термическом воздействии и возможности создания тонких пленок методом термического напыления.

## Экспериментальная часть

В работе использовали 1,2,4-трихлорбензол, 1,2-дихлорбензол (Acros Organics), диметилформамид, хлороформ, этанол, метанол (Химмед), силикагель 60 (0.040-0.063 мм) (Merck, Германия). Синтез ацетилацетоната иттербия ( $Yb(acac)_3$ ), тетрафенилпорфирина (TPP), октабромтетрафенилпорфирина ( $TPPBr_8$ ) и иттербиевых комплексов порфиринов ( $Yb(acac)TPP$  и  $Yb(acac)TPPBr_8$ ) проводили согласно методикам, описанным в работе [8]. ЭСП измеряли на спектрофотометре Helios Alpha Local Control System «TermoSpectronic» (США) в хлороформе. Масс-спектры получали на спектрометре Ultraflex TOF/TOF («Bruker Daltonics», Германия) с использованием 2,5-дигидробензойной кислоты в качестве матрицы.

## Получение тонкопленочных покрытий

Для получения тонкопленочных покрытий на ос-

нове порфиринов и их металлокомплексов применяли термическое испарение и осаждение на подложку в высоком вакууме. Напыление порфиринов проводили на вакуумном универсальном poste ВУП-5, давление в камере  $4\text{--}5 \cdot 10^{-6}$  торр. Порфириновые комплексы распылялись из испарителя (кварцевый тигель) с резистивным нагревом. Расстояние от тигля до подложки 10 см. Скорость напыления контролировалась по показаниям кварцевого толщиномера. Нагрев проводили до достижения постоянной скорости распыления, а затем перемещали подложку в область напыления и производили напыление порфирина, по истечении времени экспозиции подложку перемещали из области напыления и выключали нагрев. Контроль температуры испарителя производился хромель-алюмелевой термопарой. Анализ состава пленок производился методом РФЭС.

**Исследования электронной структуры** комплексов порфиринов с иттербием проводили в Институте физики твердого тела РАН (ИФТТ РАН) на фотоэлектронном спектрометре «KRATOS AXIS ULTRA DLD» со сферическим секторным анализатором, с возможностью нагрева образца и ионными пушками, ультрафиолетовыми и рентгеновскими источниками. Эксперименты проводили в сверхвысоком вакууме  $5 \cdot 10^{-10}$ – $3 \cdot 10^{-9}$  торр, с использованием монохроматизированного излучения  $\text{Al K}_{\alpha}$  1486.6 эВ (моно) (энергетическое разрешение 0.48 эВ, энергии связи калибровались по линии  $\text{Ag } 3d_{5/2}$ ).

Образцы для исследований электронной структуры приготавливали методом химического осаждения раствора металлокомплекса порфирина в хлорофор-

ме или четыреххлористом углероде на серебряную подложку, а также механического впрессовывания в индиевую подложку, что позволило минимизировать толщину нанесенного образца и, соответственно, процессы зарядки. Так как образцы приготавливались *ex situ*, то они могли содержать загрязнения из атмосферы (адсорбция), такие как пары воды, углекислый газ и другие газы, поэтому перед проведением исследований методом РФЭС поверхность образцов порфирина и металлопорфиринов могла дополнительно очищаться отжигом ( $0.5\text{--}1$  ч) при  $T=150^{\circ}\text{C}$  *in situ* в сверхвысоком вакууме ( $10^{-9}$  торр) электронного спектрометра.

**Термогравиметрический анализ (ТГА)** соединений проводили с помощью прибора Setaram Setsys EVO 16/18 производства Setaram (Франция). Прибор оснащен газовой системой с контроллерами расхода, позволяющей проводить исследования в атмосферах кислорода, воздуха, аргона, углекислого газа и в вакууме. Максимальная рабочая температура во время исследования составляла  $450^{\circ}\text{C}$ , погрешность прибора при диапазоне изменения массы  $\pm 20$  мг составляет 10 мкг.

## Результаты и их обсуждение

### Синтез комплексов порфиринов с иттербием

Целевые соединения получали в соответствии со схемами, представленными на рис. 1 и 2, кипячением 5-10-ти-кратного избытка ацетилацетоната иттербия, свободных оснований тетрафенилпорфирина или его октабромпроизводного в 1,2,4-трихлорбензоле в инертной атмосфере.

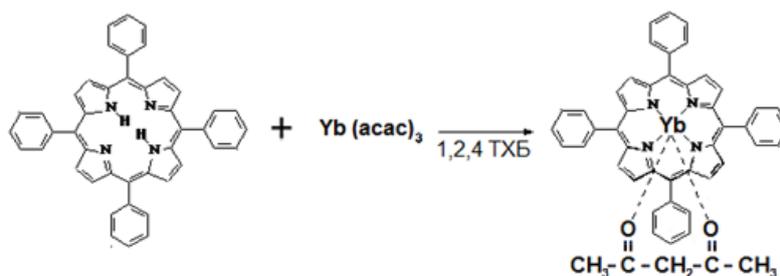


Рис. 1. Схема синтеза иттербиевого комплекса тетрафенилпорфирина  $\text{Yb}(\text{acac})\text{TPP}$ .

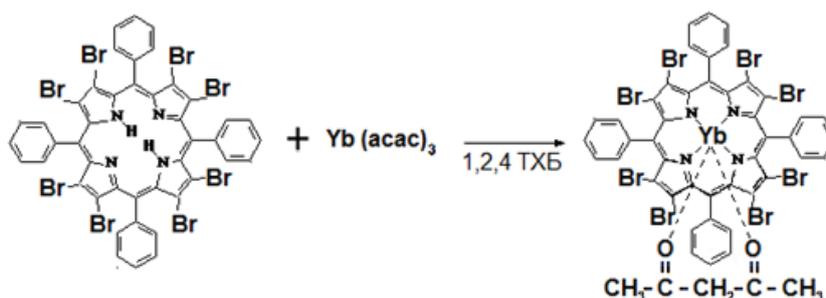


Рис. 2. Схема синтеза иттербиевого комплекса октабромтетрафенилпорфирина  $\text{Yb}(\text{acac})\text{TPPBr}_8$ .

### Особенности электронной структуры комплексов порфиринов с иттербием

В РФЭС-спектрах исследованных соединений выделялись линии глубоких (остовных) уровней C1s, N1s, O1s, Yb4d, Br3d и Br3p. Присутствующие загрязнения на поверхности металлокомплексов после очистки (нагрев в вакууме до 100°C в течение 0.5-1.5 ч) незначительны, за исключением следов кремния (линия

Si2s при 150 эВ и Si2p при 100 эВ), которые, возможно, сохранились после синтеза. Относительные концентрации элементов, в первом приближении, соответствуют химическому составу соединений.

Особое внимание было уделено исследованию электронной структуры прекурсорных базовых соединений (TPP и TPPBr<sub>8</sub>) (рис. 3, 4), на основе которых синтезировали иттербиевые комплексы порфиринов.

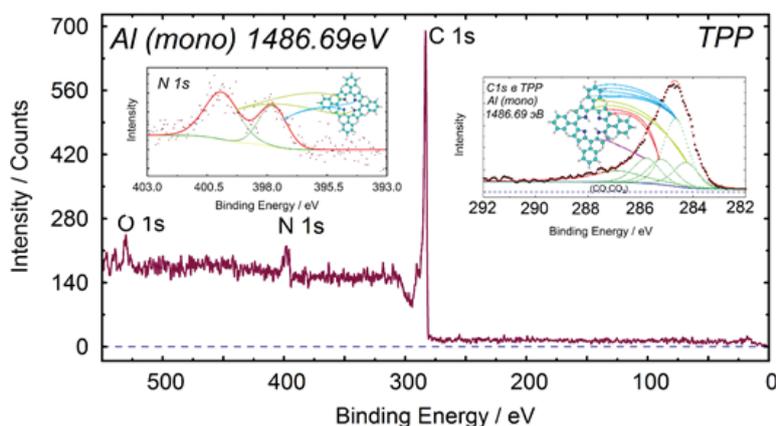


Рис. 3. Обзорный РФЭС-спектр тетрафенилпорфирина и разложение спектров области N1s и C1s.

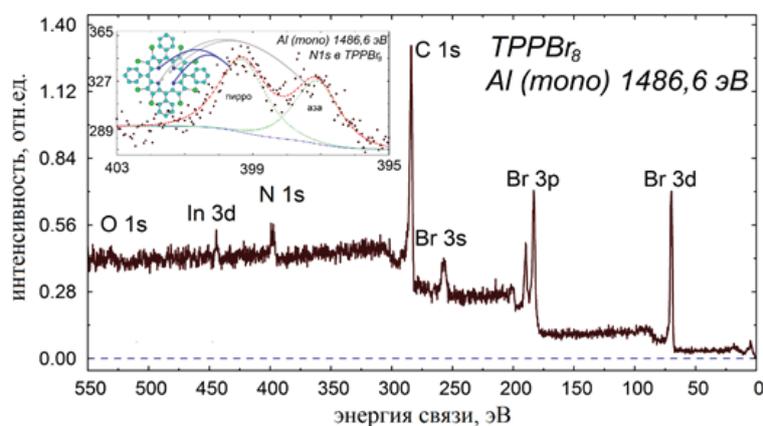


Рис. 4. Обзорный РФЭС-спектр октабромтетрафенилпорфирина и разложение спектра области N1s.

В РФЭС-спектрах остовных уровней N1s состояний тетрафенилпорфирина (рис. 3) и TPPBr<sub>8</sub> (рис. 4) отчетливо наблюдается характерная двухпиковая структура с энергиями связи 399.4 и 397.2 эВ для TPP, 399.3 и 397.1 эВ для TPPBr<sub>8</sub>, отвечающая азоту в пиррольной группе (конфигурация связи sp<sup>3</sup>) и аза-группе (sp<sup>2</sup>) соответственно. Это хорошо согласуется с результатами для тиолпорфиринов [9] и родственных им фталоцианиновых соединений [10].

В РФЭС-спектрах остовного C1s-уровня исследованных соединений наблюдается широкий пик, обусловленный фотоэмиссией различных состояний углерода, находящихся в неэквивалентных положениях в молекуле (ароматическое, пирро- и аза-;

анализ неэквивалентных положений углерода в макроцикле приведен на рис. 3). Аналогичные значения C1s-состояний для различных порфиринов были получены ранее методом РФЭС и для родственных пиридил-порфиринов [11]. Отношение количества атомов эквивалентных состояний углерода к общему количеству атомов углерода оказалось близким к значениям относительной площади смоделированных пиков.

На обзорных фотоэлектронных спектрах исследованных иттербиевых металлокомплексов присутствуют линии всех элементов (C, N, O, Yb, Br), входящих в состав соединений.

В РФЭС-спектрах исследованных металлопорфиринов (рис. 5) наблюдается один уширенный пик

N1s-состояний (на который накладывается линия Yb4p), демонстрирующий выравнивание электронной плотности между пирро- и аза-N, что находится в хорошем согласии с данными [9], полученными для металлопорфиринов (M = Fe, Co, Mn, Ni) и фталоцианинов Cu [12, 13]. Для учета вклада линии Yb4p<sub>1/2</sub> в спектр уровня N1s было дополнительно разложено и учтено расщепление основного уровня Yb4p для оксида иттербия(III).

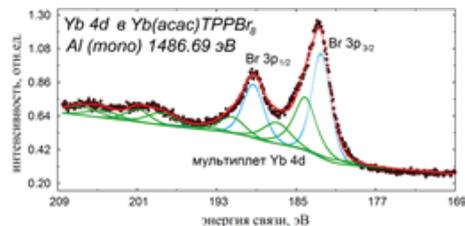
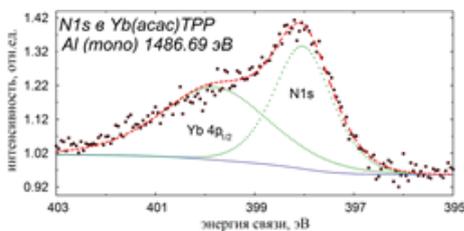


Рис. 5. Разложение спектральной линии N1s: слева – в Yb(acac)TPP, справа – в Yb(acac)TPPBr<sub>8</sub>.

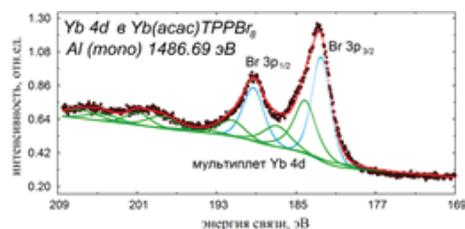
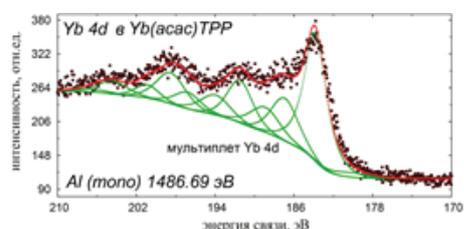


Рис. 6. Разложение спектральной линии Yb4d: слева – в Yb(acac)TPP, справа – в Yb(acac)TPPBr<sub>8</sub>.

В спектре уровней Yb4d для Yb(acac)TPPBr<sub>8</sub> (рис. 6) наблюдалось наложение линий Yb4d и Br3p, для корректного разложения предварительно был снят спектр уровня Br3p в порфирине TPPBr<sub>8</sub>, который представляет собой дублет с отношением площадей 1:2. Используя параметры разложения уровня Br3p в порфирине TPPBr<sub>8</sub>, был корректно описан дублет Br3p в спектре уровня Yb4d для Yb(acac)TPPBr<sub>8</sub>.

В РФЭС-спектре уровня Br3d в TPPBr<sub>8</sub> (рис. 7) отчетливо наблюдается дублет линий Br3d<sub>5/2</sub> и Br3d<sub>3/2</sub>, площади под компонентами которого соотносятся как 3:2, что указывает на единственное состояние брома в молекуле TPPBr<sub>8</sub>.

В РФЭС-спектре основного уровня Br3d для Yb(acac)TPPBr<sub>8</sub> (рис. 7) наблюдается спектрально неразрешаемый широкий пик, который может быть представлен двумя дублетами линий Br3d<sub>5/2</sub> и Br3d<sub>3/2</sub> с соотношением площадей 3:2. Это свидетельствует о наличии двух состояний брома в соединении, что может говорить о наличии примесей, образующихся в ходе синтеза.

Используя параметры предварительного разложения основного уровня Yb4d оксида иттербия(III) и металлического иттербия (рис. 6), было проведено разложение спектра состояний Yb4d для Yb(acac)TPP и Yb(acac)TPPBr<sub>8</sub>. В разложении спектров основного уровня Yb4d металлопорфиринов иттербия отчетливо наблюдается мультиплетное расщепление, что указывает на трехвалентное состояние иттербия в соединениях.

В спектрах соединений, в состав которых входит кислород, линия O1s отвечает кислороду в ацетилацетонатной группе, соединенной с макроциклом.

### Стабильность порфириновых комплексов при термическом воздействии в вакууме

Анализ элементного состава нанесенных пленок методом фотоэлектронной спектроскопии продемонстрировал, что TPP и Yb(acac)TPP испаряются конгруэнтно. В РФЭС-спектре термически напыленной пленки Yb(acac)TPP присутствуют линии всех элементов, входящих в состав соединения, и наблюдаются особенности, связанные с тетрафенилпорфиринами иттербия, такие как одиноковая структура области N1s, широкий пик линии углерода, обусловленный несколькими неэквивалентными состояниями углерода в соединении, и мультиплетное расщепление линии Yb4d (рис. 8). В то время как для октабромпроизводного данный метод показал изменение элементного состава, что предполагает разложение или неконгруэнтное испарение данных соединений.

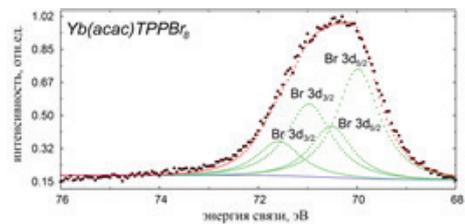
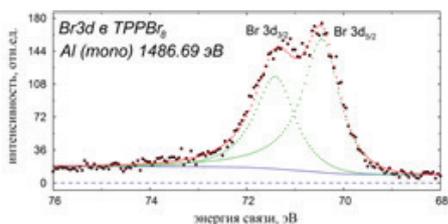


Рис. 7. Разложение спектральной линии Br3d: слева – в TPPBr<sub>8</sub>, справа – в Yb(acac)TPPBr<sub>8</sub>.

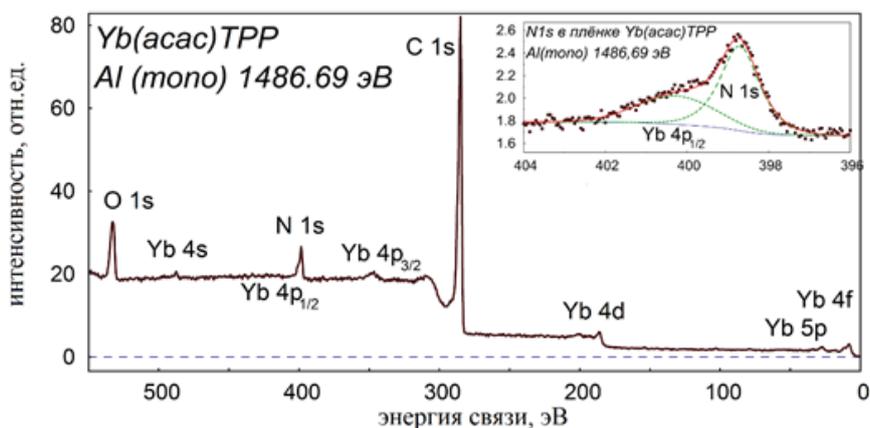


Рис. 8. РФЭС-спектр Yb(acac)TPP после термического напыления.

Предварительные исследования показали, что при термическом воздействии на Yb(acac)TPPBr<sub>8</sub> происходит частичное разрушение соединения. РФЭС-спектры основного уровня Br3d в Yb(acac)TPPBr<sub>8</sub>, исследованные на Российско-германской фотоэлектронной линии в BESSY-II (энергия фотона 600 эВ) (рис. 9), демонстрируют изменение линии Br3d при нагреве от комнатной температуры до 150°C. На полученных спектрах отчетливо наблюдается два состояния брома, первое состояние отвечает бром в соединении, а

второе, видимо, атомарному состоянию брома. Дальнейший нагрев образца (рис. 9) приводит к увеличению пика, отвечающего за свободное состояние, что говорит о термическом разрушении соединения [14].

Для анализа поведения металлопорфиринов и тетрафенилпорфиринов при нагреве были исследованы TPP и его комплексы, такие как TPPBr<sub>8</sub>, Yb(acac)TPP и Yb(acac)TPPBr<sub>8</sub> методом термогравиметрии (рис. 10). В процессе измерения образцы нагревались от 20-25 до 450°C, после чего охлаждались до 50°C с контролируемой скоростью.

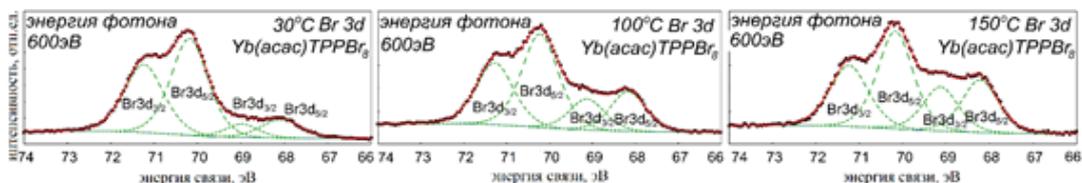


Рис. 9. РФЭС-спектр области Br3d соединения Yb(acac)TPPBr<sub>8</sub> при 30, 100 и 150°C *in situ*.



Рис. 10. Зависимости относительной скорости испарения (изменения массы образца) от температуры для TPP (верхняя кривая), TPPBr<sub>8</sub> (нижняя кривая) (слева) и Yb(acac)TPP (верхняя кривая), Yb(acac)TPPBr<sub>8</sub> (нижняя кривая) (справа).

Поскольку по результатам рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии из всех исследованных образцов только TPP и Yb(acac)TPP испаряются в вакууме конгруэнтно, а остальные комплексы нет, можно предположить, что при нагреве происходит разрушение бромированных соединений TPPBr<sub>8</sub> и Yb(acac)TPPBr<sub>8</sub>.

Отметим, что для октабромпроизводных TPPBr<sub>8</sub> и Yb(acac)TPPBr<sub>8</sub> при температуре выше 300°C наблюдается резкий скачок относительной скорости испарения и дальнейшее ее уменьшение, что, возможно, связано с

разрушением соединения. Принимая во внимания тот факт, что кривая для TPPBr<sub>8</sub> при температурах выше 350°C отличается от кривой для TPP, можно предположить, что имело место разрушение макроцикла, а не частичное или полное отщепление атомов брома.

К сожалению, анализ графика термогравиметрии для Yb(acac)TPPBr<sub>8</sub> не позволяет сделать аналогичные выводы, с этой целью был исследован методом РФЭС остаток соединения (из тигля) после нагрева до 450°C и последующего охлаждения (рис. 11).

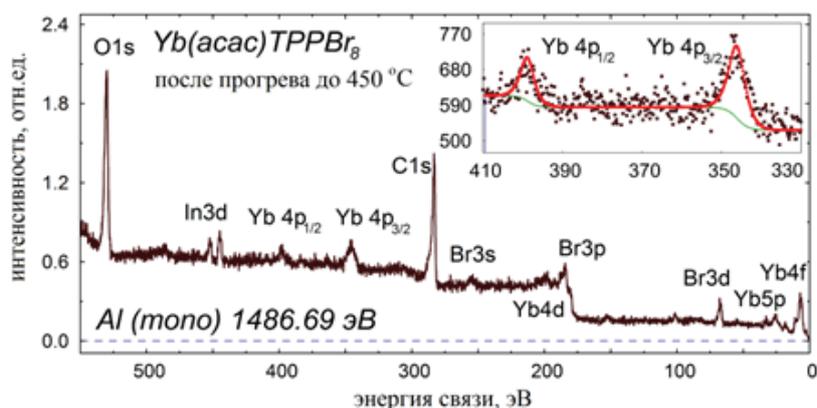


Рис. 11. РФЭС-спектр соединения  $\text{Yb}(\text{acac})\text{TPPBr}_8$  после термогравиметрии (прогрев до  $450^\circ\text{C}$ ).

Из анализа РФЭС-спектра соединения  $\text{Yb}(\text{acac})\text{TPPBr}_8$  после термогравиметрии (рис. 11) можно сделать вывод о разрушении молекулы на компоненты. На это указывает слабый сигнал азота, линия которого не превышает 5% от пика при энергии в диапазоне 390–400 эВ, в то время как нормальный вклад составляет 55–60%. Поскольку центральная «азотная полость» является характерной чертой порфириновых соединений, через которую ацетилацетонат иттербия соединен с макроциклом, можно предположить разрушение металлокомплекса.

### Заключение

Синтезированы ацетилацетонат иттербия, свободные основания тетрафенилпорфирина и его октабромпроизводного и иттербиевые комплексы на их основе.

В фотоэлектронных спектрах основного уровня N1s-состояния исходного TPP и  $\text{TPPBr}_8$  отчетливо наблюдается характерная двухпиковая структура, отвечающая азоту в пиррольной группе ( $sp^3$ ) и аза-группе ( $sp^2$ ). Наличие центрального атома иттербия в металлопорфирине приводит к более равномерному перераспределению электронной плотности между азотными группами. В РФЭС-спектрах исследованных

металлопорфиринов иттербия наблюдается один уширенный пик N1s-состояний, отражающий малую разность энергии связи пиррольного и аза-азота.

В спектрах состояний Yb4d металлопорфирина наблюдается электронная структура с мультиплетным расщеплением и близкими энергиями связи с оксидом иттербия(III), что указывает на схожие состояния иона иттербия, подтверждая трехвалентное состояние металла ( $\text{Yb}^{3+}$ ) в соединениях  $\text{Yb}(\text{acac})\text{TPP}$  и  $\text{Yb}(\text{acac})$ .

Исследования термической устойчивости TPP,  $\text{TPPBr}_8$ ,  $\text{Yb}(\text{acac})\text{TPP}$  и  $\text{Yb}(\text{acac})\text{TPPBr}_8$  методом РФЭС и термогравиметрии в интервале температур 30– $450^\circ\text{C}$  при нагреве в сверхвысоком вакууме продемонстрировали разрушение соединений  $\text{TPPBr}_8$  и  $\text{Yb}(\text{acac})\text{TPPBr}_8$  после прогрева выше  $150^\circ\text{C}$  и стабильность базовых тетрафенилпорфиринов.

### Благодарности

Данная работа была выполнена в рамках Государственного задания Минобрнауки РФ, проект № 4.128.2014/К. Выражаем глубокую благодарность за помощь в проведении экспериментов сотрудникам Берлинского центра синхротронных исследований и «Российско-германской лаборатории на BESSY» за техническую помощь.

### Список литературы:

1. Rosa A., Ricciardi G., Baerends E.J., Zimin M., Rodgers M.A.J., Matsumoto S., Ono N., Chimica D., Sauro V.N. // *Inorg. Chem.* 2005. V. 44. № 19. P. 6609–6622.
2. Ray P.C., Leszczynski J. // *Chem. Phys. Lett.* 2006. V. 419. № 4. P. 578–583.
3. Balzani V., Credi A., Venturi M. // *Chem. Eur. J.* 2008. V. 14. № 1. P. 26–39.
4. Li C., Ly J., Lei B., Fan W., Zhang D., Han J., Meuyappan M., Thompson M., Zhou C. // *J. Phys. Chem. B.* 2004. V. 108. № 28. P. 9646–9649.
5. Lovett J.E., Hoffmann M., Cnossen A., Shutter A.T.J., Hogben H.J., Warren J.E., Pascu S.I., Kay C.W.M., Timmel C.R., Anderson H.L. // *J. Am. Chem.*

### References:

1. Rosa A., Ricciardi G., Baerends E.J., Zimin M., Rodgers M.A.J., Matsumoto S., Ono N., Chimica D., Sauro V.N. *Inorg. Chem.* 2005. V. 44. № 19. P. 6609–6622.
2. Ray P.C., Leszczynski J. *Chem. Phys. Lett.* 2006. V. 419. № 4. P. 578–583.
3. Balzani V., Credi A., Venturi M. *Chem. Eur. J.* 2008. V. 14. № 1. P. 26–39.
4. Li C., Ly J., Lei B., Fan W., Zhang D., Han J., Meuyappan M., Thompson M., Zhou C. *J. Phys. Chem. B.* 2004. V. 108. № 28. P. 9646–9649.
5. Lovett J.E., Hoffmann M., Cnossen A., Shutter A.T.J., Hogben H.J., Warren J.E., Pascu S.I., Kay C.W.M., Timmel C.R., Anderson H.L. *J. Am. Chem.*

Soc. 2009. V. 131. № 38. P. 13852–13859.

6. Sedghi G., Sawada K., Esdaile L.J., Hoffmann M., Anderson H.L., Bethell D., Haiss W., Higgins S.J., Nichols R.J. // *J. Am. Chem. Soc.* 2008. V. 13. № 27. P. 8582–8583.

7. Ениколопян Н.С. Порфирины: структура, свойства, синтез. М.: Наука, 1985. 333 с.

8. Gorshkova A.S., Gorbachev S.V., Kopylova E.V., Rumyantseva V.D., Mozhchil R.N., Ionov A.M. / In: *Chemical and Biochemical Technology: Materials, Processing and Reliability*, Ch. 10 (Varfolomeev S.D., Ed.). Toronto; New Jersey: Apple Academic Press, 2014. P. 129–152.

9. Nishimura N., Ooi M., Shimazu K., Fujii H., Uosaki K. // *J. Electroanal. Chem.* 1999. V. 473 P. 75–84.

10. Ghosh A., Moulder J., Bröring M., Vogel E. // *Angew Chem. Int. Ed.* 2001. V. 40. № 2. P. 431–434.

11. Можчиль Р.Н., Менушенков А.П., Ионов А.М., Миронов А.Ф., Румянцева В.Д. // *Macroheterocycles*. 2015. V. 8(3). P. 252–258. DOI: 10.6060/mhc141244m

12. Peisert H., Knupfer M., Fink J. // *Surface Sci.* 2002. V. 515. P. 491–498.

13. Kenneth T.P., Miller A., Klier K., Opila R. L., Rowe J. E. // *Surface Sci.* 2003. V. 529. P. L285–L292.

14. Mozhchil R.N., Menushenkov A.P. Ionov A.M., Bozhko S.I., Rumyantseva V.D. Electronic structure of rare-earth metalloporphyrins by electron spectroscopy // *X Int. Conf. "Spectroscopy of coordination compounds": The book of abstracts*. September 2013. Tuapse, Russia. P. 63–64.

Soc. 2009. V. 131. № 38. P. 13852–13859.

6. Sedghi G., Sawada K., Esdaile L.J., Hoffmann M., Anderson H.L., Bethell D., Haiss W., Higgins S.J., Nichols R.J. *J. Am. Chem. Soc.* 2008. V. 13. № 27. P. 8582–8583.

7. Enikolopyan N.S. *Porphyrins: Structure, properties and synthesis*. M.: Nauka, 1985. 333 p. (in Russ.).

8. Gorshkova A.S., Gorbachev S.V., Kopylova E.V., Rumyantseva V.D., Mozhchil R.N., Ionov A.M. / In: *Chemical and Biochemical Technology: Materials, Processing and Reliability*, Ch. 10 (Varfolomeev S.D., Ed.). Toronto; New Jersey: Apple Academic Press, 2014. P. 129–152.

9. Nishimura N., Ooi M., Shimazu K., Fujii H., Uosaki K. *J. Electroanal. Chem.* 1999. V. 473 P. 75–84.

10. Ghosh A., Moulder J., Bröring M., Vogel E. *Angew Chem. Int. Ed.* 2001. V. 40. № 2. P. 431–434.

11. Mozhchil R.N., Menushenkov A.P., Ionov A.M., Mironov A.F., Rumyantseva V.D. *Macroheterocycles*. 2015. V. 8 (3). P. 252–258. (in Russ.). DOI: 10.6060/mhc141244m

12. Peisert H., Knupfer M., Fink J. *Surface Sci.* 2002. V. 515. P. 491–498.

13. Kenneth T.P., Miller A., Klier K., Opila R. L., Rowe J. E. *Surface Sci.* 2003. V. 529. P. L285–L292.

14. Mozhchil R.N., Menushenkov A.P. Ionov A.M., Bozhko S.I., Rumyantseva V.D. Electronic structure of rare-earth metalloporphyrins by electron spectroscopy / *X Int. Conf. "Spectroscopy of coordination compounds": The book of abstracts*. September 2013. Tuapse, Russia. P. 63–64.

**ОЧИСТКА КОНСТРУКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ ОТРАБОТАВШИХ ТЕПЛОВЫДЕЛЯЮЩИХ СБОРОК ОТ АКТИНИДНЫХ ЗАГРЯЗНИТЕЛЕЙ МЕТОДОМ ИНДУКЦИОННО-ШЛАКОВОЙ ПЕРЕПЛАВКИ В ХОЛОДНОМ ТИГЛЕ**

**М.Ю. Каленова, нач. отделения № 6 «Химические технологии замкнутого ядерного топливного цикла», А.В. Дмитриева, инженер, лаб. Д-3 «Металлургия и методы обращения с РАО», И.В. Кузнецов<sup>@</sup>, нач. лаб. Высокотемпературной химии и электрохимии, А.М. Кошечев, н.с., лаб. Д-3 «Металлургия и методы обращения с РАО», О.Н. Будин, инженер лаб. Д-3 «Металлургия и методы обращения с РАО», А.С. Щепин, м.н.с. лаб. Д-3 «Металлургия и методы обращения с РАО»**

*Акционерное общество «Ведущий научно-исследовательский институт химической технологии», Москва, 115409 Россия*

*@Автор для переписки, e-mail: ivan7501966@mail.ru*

*В настоящий момент в России реализуется федеральная целевая программа «Ядерные энерготехнологии нового поколения» Программа подразумевает разработку и создание опытно-демонстрационного энергокомплекса, включающего:*

*– реактор на быстрых нейтронах со свинцовым теплоносителем, обеспечивающий естественную безопасность, «БРЕСТ-300»;*

*– пристанционный модуль переработки, включающий фабрикацию и рефабрикацию топлива, иммобилизацию и удаление РАО в радиационно-эквивалентном состоянии.*

*В настоящее время эскизный проект модуля переработки включает операцию сухого растворения оболочек ТВЭЛ жидким цинком. ТВЭЛы изготовлены из специальной радиационно-стойкой стали марки ЭП-823, состоящей из следующих элементов (%):*

*C – 0.2; Mn – 0.8; Si – 1; S – 0.01; P – 0.015; Cr – 12; Ni – 0.5; Mo – 0.9; V – 0.2; N – 0.05; Fe – 84.325.*

*После растворения цинк подвергают дистилляции и направляют обратно в процесс растворения оболочек ТВЭЛ. Кубовый остаток дистилляции представляет собой крупку, химический состав которой соответствует исходной стали. Как показали результаты компьютерного моделирования, материал оболочек ТВЭЛ и, соответственно, кубовый остаток будут загрязнены актинидами. В соответствии с техническим заданием проекта содержание актинидов в утилизируемых материалах не должно превышать 0.0001% масс., в связи с чем кубовый остаток должен быть очищен. Для очистки был выбран и опробован в лабораторном масштабе метод окислительной индукционно-шлаковой переплавки в холодном тигле. Опробованы следующие типы флюсов:  $Al_2O_3-SiO_2$ ,  $B_2O_3-SiO_2$ ,  $Al_2O_3-CaO$ . Как показали эксперименты, наиболее эффективным оказался флюс на основе боросиликатного стекла  $B_2O_3-SiO_2$  при температуре процесса около 1600°C.*

**Ключевые слова:** *индукционная плавка в холодном тигле; актиниды, очистка, окисление, ЭП-823, БРЕСТ-300, шлак.*

**PURIFICATION OF CONSTRUCTION MATERIALS OF SPENT FUEL ASSEMBLIES BY COLD CRUCIBLE INDUCTION MELTING**

**M.Yu. Kalenova, A.V. Dmitrieva, I.V. Kuznetsov<sup>@</sup>, A.M. Koscheev, O.E. Budin, A.S. Schepin**

*Joint-Stock Company «Leading Research Institute of Chemical Technology»  
Moscow, 115409 Russia*

*@Corresponding author e-mail: ivan7501966@mail.ru*

*«New atomic energy technologies» federal program is being realized in Russia. This program includes experimental energy complex development and building, which contains:*

– a natural safety lead coolant fast reactor «BREST-300»;  
– a spent fuel recycle facility including fuel fabrication and re-fabrication, radioactive waste immobilization and discarding in accordance with radioactively-equivalent state.  
The current recycle facility preliminary design involves dry operation of spent fuel elements disassembly using steel shell dissolution by liquid zinc. Fuel element shells are made of special radiation-proof steel «EP-823» containing the following amounts of elements (%): C – 0.2; Mn – 0.8; Si – 1; S – 0.01; P – 0.015; Cr – 12; Ni – 0.5; Mo – 0.9; V – 0.2; N – 0.05; Fe – 84.325. After dissolution zinc liquid containing steel elements is distilled. Still zinc is sent back to shells dissolution. The bottom product is destructured particulate with the composition corresponding to original steel. Actinides steel shell and bottom product contamination was predicted using computer modeling. In accordance with the project technical specification actinide content in the disposable materials must be under 0.0001%. Thus, the bottoms product should be purified. Oxidative slag cold crucible induction melting purification was chosen and tested in laboratory scale. The following slag types were investigated:  $Al_2O_3-SiO_2$ ,  $B_2O_3-SiO_2$ ,  $Al_2O_3-CaO$ . It was found that the most appropriate slag is  $B_2O_3-SiO_2$ , and the optimal process temperature is about 1600°C.

**Keywords:** cold crucible induction melting, actinides, purification, oxidation, EP-823, BREST 300, slag.

## Введение

С целью обеспечения возможности значительного увеличения роли ядерной энергетики в решении проблем устойчивого развития России в рамках ФЦП «Ядерные энерготехнологии нового поколения на период 2010–2015 гг. и на перспективу до 2020 года» в 2011 г. выделен и на сегодняшний момент реализуется проект «Прорыв», объединяющий технологии быстрых реакторов и замкнутый ядерный топливный цикл, которые удовлетворяют требованиям естественной безопасности (в ядерной, экологической и политической областях) и ресурсной обеспеченности. Проект «Прорыв» призван решить проблемы, которые, безусловно, возникали и будут возникать при эксплуатации атомных станций, если не изменить концепцию получения ядерной энергии. К наиболее острым проблемам следует отнести:

- конкурентную способность ядерных электростанций по сравнению с существующими станциями, работающими на органическом топливе и с альтернативными источниками энергии; обеспечение нераспространения ядерного оружия;
- истощаемость основных источников энергии, т.е. топливное обеспечение;
- экологические аспекты, связанные с возможностью аварийных ситуаций;
- безопасность эксплуатации станций;
- обращение с радиоактивными отходами.

Одним из стратегических направлений проекта «Прорыв» является сооружение опытного энергетического комплекса для демонстрации работоспособности функциональных материалов и технологий, включающего:

- реактор БРЕСТ–ОД-300 со свинцовым теплоносителем на смешанном нитридном уран-плутониевом топливе;

– фабрикации/рефабрикации топлива, предназначенную для изготовления тепловыделяющих элементов (ТВЭЛ) из свежего сырья и регенированного из отработавших ядерных отходов (ОЯТ);

– пристанционный модуль: переработка ОЯТ по комбинированной схеме, сочетающей пиро-, электрохимические и гидрометаллургические процессы; подготовка радиоактивных отходов к окончательному удалению из технологического цикла, включая временные хранилища.

В пристанционном ядерно-топливном цикле отходы конструкционных материалов отработавших тепловыделяющих сборок (ОТВС) могут содержать в себе значительные количества делящихся материалов (ДМ) – U, Pu и минорных актинидов (МА) – Np, Am, Cm. В соответствии с требованиями выше указанного проекта их содержание в конструкционных материалах, направляемых на захоронение, не должно превышать 0.001% масс. Снижение количества делящихся материалов в металле до указанных значений решено проводить методом окислительного шлакования в индукционной печи с холодным тиглем. Схема процесса представлена на рис. 1.

Согласно полученным экспериментальным результатам, степень очистки стали ЭП-823 от имитаторов (неодим, обедненный уран) составляет более 99%, что является недостаточным для промышленного применения в пристанционном ядерно-топливном цикле. Для повышения эффективности процесса необходимо уменьшить количество остаточных шлаковых включений, содержащих делящиеся материалы.

Целью настоящей работы явились подбор расчетным методом окислителя для высокоэффективного извлечения делящихся материалов из оболочки ТВЭЛ и экспериментальная проверка эффективности выбранных окислительных добавок для индукционно-шлакового переплава.

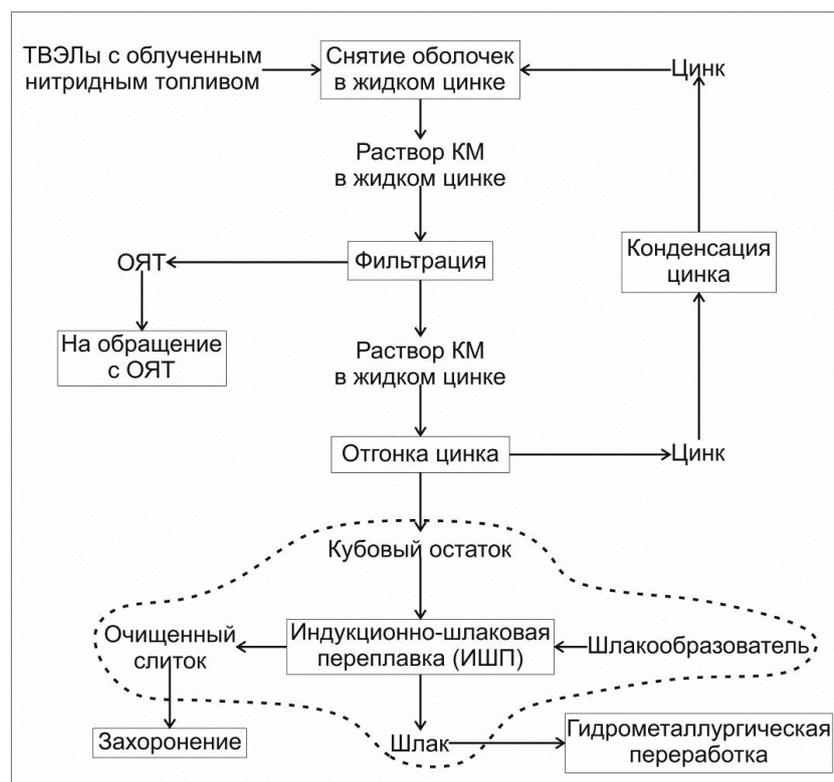


Рис. 1. Технологическая схема участка снятия оболочек ТВЭЛ жидким цинком. Пунктирной линией обозначена область настоящего исследования.

### Экспериментальная часть

Предмет исследования – кубовый остаток отгонки цинка – это металлическая композиция, идентичная по химическому составу материалу оболочек ТВЭЛов – стали ЭП-823, с дополнительно введенными неодимом и обедненным ураном, имитирующими ак-

тиниды (ДМ). Схема получения исходных образцов имитатора кубового остатка представлена на рис. 2, состав исходной стали ЭП-823 дан в табл. 1.

Эксперименты по индукционно-шлаковому переплаву проводили в индукционной печи с холодным тиглем (ИПХТ), технические характеристики которой представлены в табл. 2.

Таблица 1. Состав стали ЭП-823

Содержание элементов, %										
C	Mn	Si	S	P	Cr	Ni	Mo	V	N	Fe
0.2	0.8	1	0.01	0.015	12	0.5	0.9	0.2	0.05	84.325

Таблица 2. Технические характеристики установки ИПХТ

Внутренний диаметр холодного тигля, мм		95
Высота холодного тигля, мм		150
Максимальная масса садки, по стали ЭП-823		3
Температура в холодном тигле, °С		1600
Режим работы		периодический
Рабочая атмосфера		аргон
Источник питания	Мощность, кВт	320
	Частота, кГц	4
Способ измерения температуры		Пирометрический

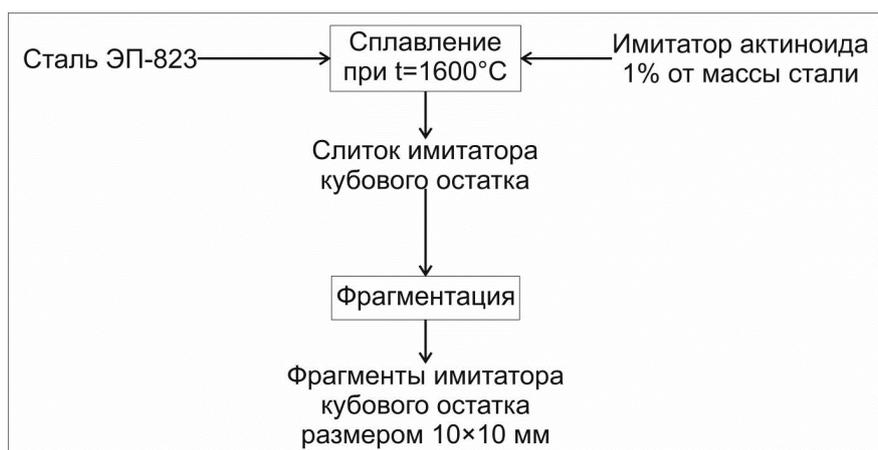


Рис. 2. Схема подготовки модельного кубового остатка, имитаторы актинидов – неодим или природный уран.

На танталовую/стальную подложку тигля, расположенную на уровне нижнего витка индуктора, загружали смесь шлака с окислителем, взятым со 150%-ным избытком сверх стехиометрии относительно имитатора. Сверху размещали фрагментированный модельный кубовый остаток. Камеру печи герметично закрывали, из нее откачивали воздух до 0.1 Па, после чего камеру заполняли аргоном высокой чистоты до избыточного давления 0.1 кПа, на индуктор подавали ток высокой частоты. В процессе расплавления стали ЭП-823 шлак, проходя через объем расплава, концентрировался в верхней части тигля, включая в себя попутно окисленные имитаторы ДМ. Процесс плавки представлен наглядно на рис. 3. Время переплава составляло 160–200 мин. Затем ток высокой частоты отключали, полученный слиток охла-

ждали, камеру разгерметизировали, слиток выгружали из тигля. Твердый слой шлака, насыщенного имитатором ДМ, отделяли от стального слитка.

Полученные после плавки образцы кубового остатка, шлакообразователя и шлака переводили в жидкое водорастворимое состояние в микроволновой системе разложения проб «Milestone Ethos», Италия, и анализировали для сведения материального баланса по имитаторам актинидов и оценки их перераспределения в процессе окислительного шлакования. Растворы анализировали на сертифицированных оптико-эмиссионном спектрометре с индуктивно связанной плазмой «Varian Vista PRO» (Австралия) и атомно-адсорбционном спектрометре «Varian AA 240 FS» (Австралия).

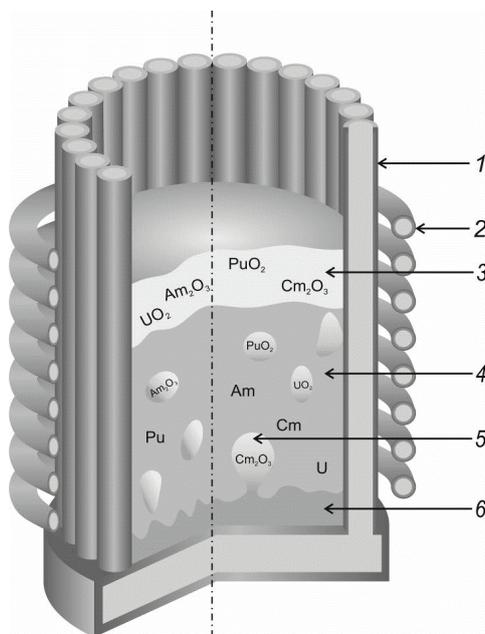


Рис. 3. Процесс индукционного-шлакового переплава:  
 1 – водоохлаждаемые секции холодного тигля; 2 – водоохлаждаемый индуктор;  
 3 – шлак, насыщенный актиноидами; 4 – расплавленный кубовый остаток;  
 5 – всплывающие капли шлака; 6 – шлакообразователь.

### Результаты и их обсуждение

С целью извлечения делящихся материалов в шлаковую фазу ранее нами были изучены системы  $Al_2O_3-SiO_2$ ,  $B_2O_3-SiO_2$ ,  $Al_2O_3-CaO$ . Расчетным путем установлено, что при использовании метасиликата алюминия может быть достигнута высокая степень очистки стали от актинидов. Применение боросиликатной системы также характеризуется высокой эффективностью очистки конструкционной стали ЭП-823 от урана. Использование флюса  $CaO-Al_2O_3$  оказалось нереализуемым, так как он требует существенного перегрева реакционной массы.

Согласно литературным данным [1], использование шлакообразующих смесей, характеризующихся высоким содержанием  $SiO_2$  и содержащих фторид кальция  $CaF_2$ , способствует концентрированию оксида урана в шлаковой фазе. Однако применение шлакообразующих смесей, содержащих соединения кремния и фтора, на практике вызывает ряд трудностей. Это прежде всего связано с тем, что по окончании процесса ИШП шлаковую фазу, содержащую актиниды, планируется подвергать гидрометаллургической переработке, следовательно, возникнет проблема вскрываемости шлаков. При выщелачивании шлаковой фазы, содержащей соединения кремния, может образоваться плохо фильтруемая пульпа за счет обильного выделения кремнегеля. Присутствие фторидов как реагентов, отличающихся высокой агрессивностью по отношению к оборудованию, налагает ограничения на выбор конструктивных материалов аппаратов.

Большинство стран для иммобилизации радиоактивных отходов методом витрификации используют боросиликатные или фосфатные системы. Исполь-

зуемая боросиликатная система отличается хорошей вместимостью актинидов, однако имеет высокое содержание  $SiO_2$  (до 68% масс.) [2].

В качестве флюсов для извлечения делящихся материалов следует рассмотреть уже разработанные системы для иммобилизации радиоактивных отходов, отличающиеся низкими значениями температуры плавления и вязкости, а также высокой поглотительной способностью по актинидам. Целесообразно исследовать и шлакообразующие смеси различных составов, используемые в металлургии.

С учетом значений физических параметров систем для перевода ДМ в индукционной печи с холодным тиглем, приведенных в работе [2], выбраны следующие интервалы параметров для оптимизации состава шлака: вязкость – 0.6...6 Па·с; электропроводность – 20...80 См. Температура плавления шлака должна составлять  $\approx 1400^\circ C$ . Данное значение обуславливается температурой плавления стали ( $\approx 1600^\circ C$ ), для снижения вязкости шлака при проведении ИШП должна быть перегретой). При температурах плавления оксидной фазы ниже  $1400^\circ C$  возрастет упругость её паров.

В качестве флюсов нами опробованы:

- метасиликат алюминия,
- боросиликатное стекло с гомогенно включенным окислителем  $Fe_2O_3+MnO_2$ ;
- боросиликатное стекло.

Для окислительного шлакования делящихся материалов и урана могут быть использованы газообразный кислород и кислородосодержащие соединения. Наиболее широко применяемые и дешевые окислители в металлургической практике – оксиды железа и марганца.

Составы флюсов представлены в табл. 3.

Таблица 3. Составы использованных флюсов

Шлакообразователь (флюс)	Компоненты, % масс.								Окислитель	
	$SiO_2$	$Na_2O$	$B_2O_3$	$Li_2O$	$MgO$	$Al_2O_3$	$MnO_2$	$Fe_2O_3$	% от стех.	Формула
Боросиликатное стекло	55.4	17.2	14.1	5.8	2.2	5.3	-	-	150	$Fe_2O_3$
Железистое боросиликатное стекло	34.9	11.9	8.5	3.5	1.4	5.5	7.8	26.5	150	$Fe_2O_3+MnO_2$
Метасиликат алюминия	36.17	62.83	-	-	-	-	-	-	150	$Fe_2O_3$

С помощью программы FactSage 6.4, основанной на методе расчета фазовых диаграмм CALPHAD (аббр. от англ. CALculation of PHase Diagrams), выполнен расчет равновесных состояний данной системы при заданных условиях.

Исходными данными для расчета по программе явились мольные доли всех компонентов системы. Для случаев использования газообразного кислорода и оксида железа(III) введен также варьируемый параметр <A>, который означал мольную долю окислителя, включенного в систему (для твердых оксидов)

или не включенного (окислитель – газообразный кислород). Для параметра <A> заданы следующие граничные условия: границы  $\chi = 0.0001-0.015$  с шагом 0.0001. Рассчитанные равновесные концентрации компонентов системы Fe–Cr–U–Pu–Np–Am в зависимости от избытка кислорода, вводимого в виде:  $O_2$ (газ),  $MnO_2$ (тв),  $Fe_2O_3$ (тв), приведены в графическом виде на рис. 4–15 в виде зависимостей мольных долей компонентов  $\chi(i)$  от  $\chi$ (окислителя).

Согласно диаграмме состояния U–Fe [4], уран находится в исходной системе в виде интерметал-

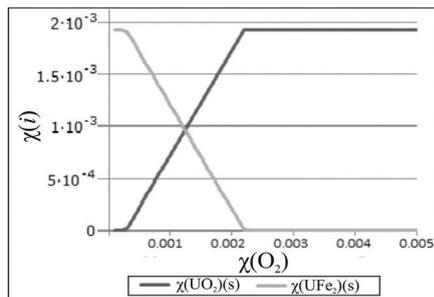


Рис. 4. Расчетные зависимости  $\chi(UO_2)$  и  $\chi(U)$  от  $\chi(O_2)$ .

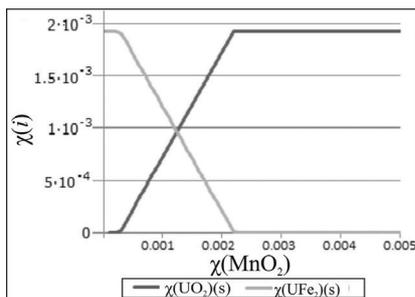


Рис. 5. Расчетные зависимости  $\chi(UO_2)$  и  $\chi(U)$  от  $\chi(MnO_2)$ .

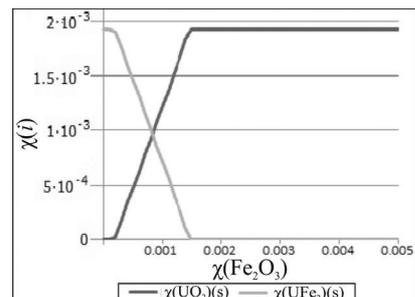


Рис. 6. Расчетные зависимости  $\chi(UO_2)$  и  $\chi(U)$  от  $\chi(Fe_2O_3)$ .

лида  $UFe_2$ . При добавлении в реакцию систему окислителя в одном из трех видов мольная доля  $UFe_2$  снижается, в то время как количество окисленного урана, а именно  $UO_2$ , возрастает и достигает максимума. Исходя из количественных сравнений, можно также сделать вывод, что наилучшим окислителем для урана является  $MnO_2$ ; при использовании именно этого окислителя, в соответствии с результатами расчета, достигается минимальная концентрация  $\chi(UFe_2)$   $4.3 \cdot 10^{-7}$  и его максимальное превращение в  $UO_2$ .

Из рис. 7–9 следует, что наилучшим реагентом для окисления нептуния в оксид  $NpO_2$  является  $MnO_2$ , так как в данном случае достигается минимальная доля нептуния  $\chi(Np)$  в расплаве ЭП-823 –  $7.07 \cdot 10^{-7}$  и его максимальное превращение в оксид.

Результаты, приведенные на рис. 10–12, показывают, что для плутония наиболее эффективным окислителем является газообразный  $O_2$ . Однако ввиду сложности применения газообразного кислорода при осуществлении процесса в горячей камере наиболее эффективным будем считать  $Fe_2O_3$ , обеспечивающий минимальную концентрацию плутония  $\chi(Pu)$  в расплаве –  $7.02 \cdot 10^{-5}$ .

Америций является самым активным при окислении среди рассматриваемых актинидов, о чем свидетельствует полное отсутствие его в металлическом состоянии при использовании газообразного кислорода еще до достижения  $\chi(O)$  0.001 (рис. 13–15), которая является нижней границей исследуемой области.

Как показали расчеты,  $MnO_2$  и  $Fe_2O_3$  являются достаточно эффективными окислителями, исполь-

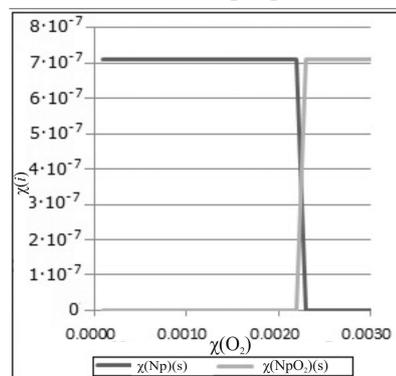


Рис. 7. Расчетные зависимости  $\chi(NpO_2)$  и  $\chi(Np)$  от  $\chi(O_2)$ .

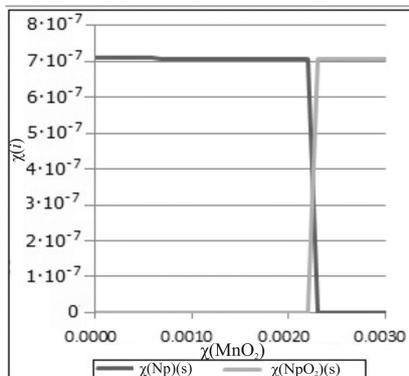


Рис. 8. Расчетные зависимости  $\chi(NpO_2)$  и  $\chi(Np)$  от  $\chi(MnO_2)$ .

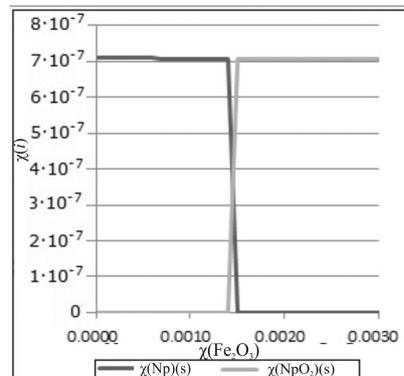


Рис. 9. Расчетные зависимости  $\chi(NpO_2)$  и  $\chi(Np)$  от  $\chi(Fe_2O_3)$ .

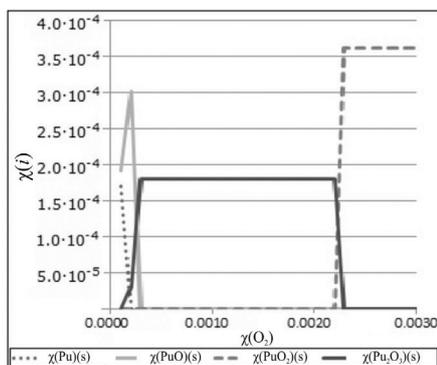


Рис. 10. Расчетные зависимости  $\chi(PuO_2)$ ,  $\chi(Pu_2O_3)$ ,  $\chi(PuO_2)$ ,  $\chi(Pu)$  от  $\chi(O_2)$ .

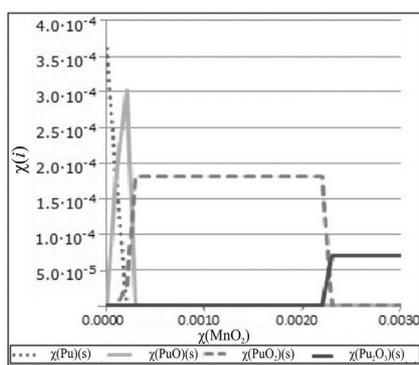


Рис. 11. Расчетные зависимости  $\chi(PuO_2)$ ,  $\chi(Pu_2O_3)$ ,  $\chi(PuO_2)$ ,  $\chi(Pu)$  от  $\chi(O_2)$ .

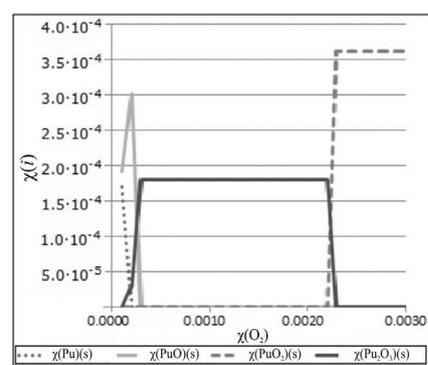


Рис. 12. Расчетные зависимости  $\chi(PuO_2)$ ,  $\chi(Pu_2O_3)$ ,  $\chi(PuO_2)$ ,  $\chi(Pu)$  от  $\chi(O_2)$ .

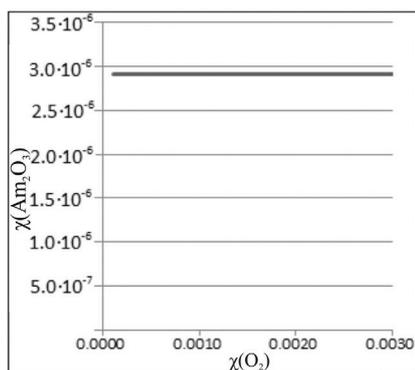


Рис. 13. Расчетные зависимости  $\chi(\text{Am}_2\text{O}_3)$  и  $\chi(\text{Am})$  от  $\chi(\text{O}_2)$ .

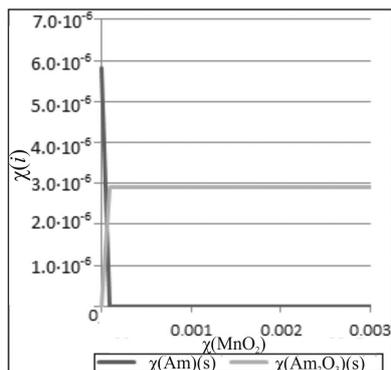


Рис. 14. Расчетные зависимости  $\chi(\text{Am}_2\text{O}_3)$  и  $\chi(\text{Am})$  от  $\chi(\text{MnO}_2)$ .

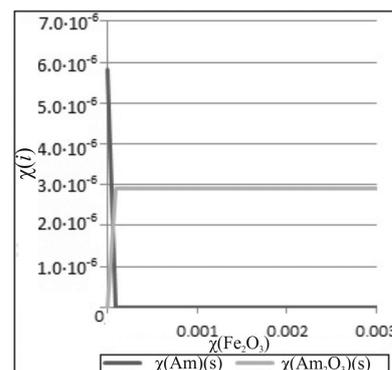


Рис. 15. Расчетные зависимости  $\chi(\text{Am}_2\text{O}_3)$  и  $\chi(\text{Am})$  от  $\chi(\text{Fe}_2\text{O}_3)$ .

зование которых позволяет достичь остаточного содержания ДМ и МА в стали. Как отмечалось выше, применение газообразного кислорода мало приемлемо в условиях инертной камеры. Несмотря на высокую эффективность пиролюзита в реакции с нептунием, от его использования решено отказаться, ибо он разлагается при температуре 535°C с выделением газообразного кислорода, что может привести к нарушению инертности атмосферы в камере переработки:



Поэтому в дальнейшем эксперимент проводили с использованием в качестве окислителя оксида железа(III).

Условия и результаты экспериментов по ИШП с метасиликатом алюминия представлены в табл. 4. Как видно, плавка с метасиликатом алюминия показала недостаточную эффективность, не соответствующую целевому показателю очистки. Установлено, что необходимое и достаточное время переплава для метасиликата алюминия составляет 160 мин. Наиболее эффективным оказалось боросиликатное стекло с подмешанным окислителем  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

Таблица 4. Результаты экспериментов по индукционно-шлаковой переплавке

Шлакообразователь (флюс)	Время выдержки, мин	Степень очистки, %	Среднее остаточное содержание имитатора в слитке, %	Среднее остаточное содержание имитатора в слитке, %
Метасиликат алюминия	120	93.2	0.068	0.002 – 0.004
	160	94.9	0.051	-
	200	95.3	0.047	-
Боросиликатное стекло с включенным $\text{Fe}_2\text{O}_3$	160	~ 100		0.0002
Боросиликатное стекло с подшихтованным $\text{Fe}_2\text{O}_3$	160	~ 100		0.00012

### Заключение

Экспериментально доказана эффективность метода ИШП-ХТ для удаления остаточных актинидов (ДМ) из стали ЭП-823. Установлено, что наиболее подходящими для индукционно-шлакового переплава являются шлаки на основе легкоплавкого боросиликатного стекла, предпочтительный окислитель оксид железа  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , подшихтованный к боросиликатной фритте.

Несмотря на то, что по расчетам использование

метасиликата алюминия должно давать приемлемый результат, на практике его эффективность оказалась недостаточной.

Оптимальные температура и время процесса индукционно-шлакового переплава составляют 1600°C и 160 минут, соответственно.

### Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке ГК от 16.08.2013 № Н.4х.44.90.13.1159.

### Список литературы:

- Song P.S., Min B.Y., Choi W.K., Jung C.H., Oh W.Z. // Separation and Purification Technology. 2008. V. 60. Iss. 2. P. 136–141.
- Smith G.L., Kim D., Schweiger M.J. Silicate

### References:

- Song P.S., Min B.Y., Choi W.K., Jung C.H., Oh W.Z. Separation and Purification Technology. 2008. V. 60. Iss. 2. P. 136–141.
- Smith G.L., Kim D., Schweiger M.J. Silicate

Based Glass Formulations for Immobilization of U.S. Defense Wastes Using Cold Crucible Induction Melters. 2014. PNNL-23288; EMSP-RPT-021. Pacific Northwest National Laboratory. Richland. WA.

3. Jantzen C.M. Savannah River National Laboratory, USA. Development of glass matrices for high level radioactive wastes. Woodhead Publishing Limited, 2011. DOI: 10.1533/9780857090959.2.230.

4. Харрингтон Ч. Рюэле А. Технология производства урана. М.: Госатомиздат. 1961. 587 с.

Based Glass Formulations for Immobilization of U.S. Defense Wastes Using Cold Crucible Induction Melters. 2014. PNNL-23288; EMSP-RPT-021. Pacific Northwest National Laboratory. Richland. WA.

3. Jantzen C.M. Savannah River National Laboratory, USA. Development of glass matrices for high level radioactive wastes. Woodhead Publishing Limited, 2011. DOI: 10.1533/9780857090959.2.230.

4. Hurrington C.D., Ruehle A.E. Uranium production technology. Toronto New – New York –London, 1959. 587 p.

## ПОЛУЧЕНИЕ И ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОПАЛОВЫХ МАТРИЦ С НАНОЧАСТИЦАМИ ОКСИДОВ Fe И Ti

**М.И. Самойлович<sup>1,2</sup>, профессор, А.Ф. Белянин<sup>1,2,3,@</sup>, профессор, А.С. Багдасарян<sup>2,3,4</sup>, профессор**

<sup>1</sup>Центральный научно-исследовательский технологический институт «Техномаш», Москва, 121108 Россия

<sup>2</sup>Научно-производственное предприятие «Технологии радиочастотной идентификации и связи», Москва, 127051 Россия

<sup>3</sup>Московский технологический университет (МИРЭА), Москва, 119454 Россия

<sup>4</sup>Институт радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН, Москва, 125009 Россия

@Автор для переписки, e-mail: belyanin@cnititm.ru

Рассмотрены особенности формирования нанокмозитов на основе решетчатых упаковок наносфер SiO<sub>2</sub> (опаловых матриц), содержащих в межсферических полостях кластеры соединений титана и железа (FeTiO<sub>3</sub>, FeTi<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, TiO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Для формирования нанокмозитов использовали образцы опаловых матриц с размерами монодоменных областей > 0,1 мкм<sup>3</sup>, диаметр наносфер SiO<sub>2</sub> составлял ~260 нм. Получены нанокмозиты объемом > 1 см<sup>3</sup> с заполнением 10–15% объема межсферических полостей кристаллитами соединений титана и железа. Изучены состав и строение нанокмозитов с использованием электронной микроскопии, рентгеновской дифрактометрии и спектроскопии комбинационного рассеяния света. Показана зависимость состава синтезированных веществ от условий их получения. Представлены результаты измерений частотных (в диапазоне 1 МГц – 3 ГГц) зависимостей магнитных и диэлектрических характеристик полученных наноструктур. Проведены исследования петель гистерезиса для полученных образцов.

**Ключевые слова:** нанокмозиты, опаловые матрицы, титанат железа, рентгенофазовый анализ, спектроскопия КР, диэлектрические и магнитные характеристики.

## PREPARATION AND PHYSICAL PROPERTIES OF OPAL MATRICES WITH NANOPARTICLES OF TITANIUM AND IRON OXIDES

**M.I. Samoylovich<sup>1,2</sup>, A.F. Belyanin<sup>1,2,3,@</sup>, A.S. Bagdasaryan<sup>2,3,4</sup>**

<sup>1</sup>CRTI «Technomash», Moscow, 121108 Russia

<sup>2</sup>SEC «Technological Developments of Telecommunication and Radio Frequency Identification», Moscow, 127051 Russia

<sup>3</sup>Moscow Technological University (MIREA), Moscow, 119454 Russia

<sup>4</sup>Kotel'nikov Institute of Radio-engineering and Electronics (IRE) of RAS, Moscow, 125009 Russia

@Corresponding author e-mail: belyanin@cnititm.ru

The article considers specific features of the formation of nanocomposites based on the lattice packing of SiO<sub>2</sub> nanospheres (opal matrices) with clusters of titanium and iron compounds (FeTiO<sub>3</sub>, FeTi<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, TiO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) embedded into nanopores between spheres. For the formation of the nanocomposites samples of opal matrices with the sizes of single-domain regions > 0.1 μm<sup>3</sup> were used. The diameter of the SiO<sub>2</sub> nanospheres was ~260 nm. Nanocomposites with the volume > 1 cm<sup>3</sup> and 10–15% of interspherical nanospacing filled by crystallites of titanium and iron compounds were obtained. The composition and structure of the nanocomposites were studied by electron microscopy, X-ray diffraction and Raman spectroscopy. The dependence of the composition of the synthesized materials on the conditions of their preparation is shown. Results of measurements of the frequency dependences (within the range 1 MHz – 3 GHz) of the magnetic and dielectric characteristics of the obtained nanostructures are presented. Hysteresis loops were studied for the obtained samples.

**Keywords:** nanocomposites, opal matrix, iron titanate, X-ray diffractometry, Raman spectroscopy, dielectric and magnetic properties.

## Введение

В разных странах активно проводятся исследования в области поиска новых материалов с мультиферроидными свойствами. Мультиферроики и мультиферроидные материалы создают в настоящее время с целью изучения возможности их применения в различных устройствах для широкого диапазона частот. Установлено [1], что полученный при высоком давлении титанат железа ( $\text{FeTiO}_3$ ) проявляет ферромагнетизм при температуре ниже 120 К и спонтанную сегнетоэлектрическую поляризацию, что необычно для известных материалов. Кроме того,  $\text{FeTiO}_3$  может проявлять свойства полупроводника и диэлектрика (ширина запрещенной зоны  $\sim 2.6\text{--}2.9$  эВ). У мультиферроика  $\text{FeTiO}_3$  антиферромагнитные, магнитные и сегнетоэлектрические свойства сосуществуют при низких температурах, и он может быть использован в качестве магнитного носителя и магнитного датчика в устройствах памяти, сенсорах, соленоидах и других приборах, которые работают как магнитные переключатели при изменении электрических полей [2]. Предполагается, что создание из мультиферроидных материалов 3D-решетки кластеров размерами до 50 нм позволит расширить частотный диапазон их применения, поскольку ограничения по частоте, как правило, связаны с дисперсией диэлектрической и магнитной проницаемости, характерной для массивных материалов.

Перспективным направлением получения твердотельных нанокмполитов является введение различных соединений в пористые матрицы с полостями нанометрового диапазона. Нанокмполиты на основе заполненных пористых матриц имеют ряд значительных преимуществ, связанных с возможностью задавать размер и взаимное расположение наночастиц за счет выбора матриц с определенной геометрией полостей. Кроме того, наночастицы в полостях защищены от влияния окружающей среды. Упорядоченные 3D-нанорешетки кристаллитов можно создавать с использованием опаловых матриц (трехмерных трехслойных кубических структур на основе решетчатой упаковки близких по диаметру наносфер рентгеноаморфного  $\text{SiO}_2$ ) за счет заполнения межсферических полостей мультиферроиками.

На состав, строение, оптические, электрические и магнитные свойства  $\text{FeTiO}_3$  сильно влияют условия синтеза [3]. Для заполнения пор получил распространение метод синтеза соединений непосредственно в пористой матрице. Несмотря на сложность, указанный метод предоставляет наиболее широкие возможности для получения нанокмполитов с разными характеристиками. Синтез в наноразмерном объеме межсферических полостей опаловых матриц способствует стабилизации при низких температурах

высокотемпературных фаз и снижению температуры формирования синтезируемого вещества [4]. Недостатком метода синтеза в полостях является получение нескольких фаз различного состава, что требует тщательной отработки условий синтеза и контроля свойств получаемых композитов.

Ранее были получены и исследованы строение и физические свойства опаловых матриц, в межсферических полостях которых синтезированы кристаллиты оксидов титана, а также титанатов металлов в том числе редкоземельных элементов [5–7].

В настоящей работе представлены результаты исследования взаимосвязи условий формирования и состава, строения, диэлектрических и магнитных свойств нанокмполитов на основе опаловых матриц, в межсферических полостях которых синтезированы наночастицы оксидов Fe и Ti.

## Экспериментальная часть

**Получение нанокмполитов.** В качестве пористой матрицы использовали опаловые матрицы, состоящие из шаров рентгеноаморфного кремнезема диаметром  $d \approx 260\text{--}270$  нм. Структура опаловых матриц представляет плотнейшую упаковку со степенью заполнения пространства наносферами  $\text{SiO}_2$ , равной  $\sim 74\%$  ( $\sim 26\%$  объема опаловых матриц приходится на октаэдрические и тетраэдрические межсферические полости) [8]. Строение последовательно плотноупакованных слоев наносфер  $\text{SiO}_2$  и вещества, заполняющего межсферические полости опаловых матриц, рассмотрено в работе [5]. Как показывают вычисления, в предположении жестких сфер октаэдрические и тетраэдрические полости должны иметь размеры (диаметры вписанных в них сфер)  $\sim 110$  и  $\sim 60$  нм ( $\sim 0.41 d$  и  $\sim 0.22 d$ ), соответственно. При идеальной форме сфер  $\text{SiO}_2$  полости в опаловой матрице соединяются каналами, имеющими в сечении форму треугольника с вогнутыми стенками [5].

Опаловые матрицы получали реакцией гидролиза тетраэфира ортокремниевой кислоты  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  с раствором этанола в присутствии катализатора  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . В ходе реакции сначала образуются мелкие разветвленные полимерные частицы кремнезема, которые за счет внутренней поликонденсации превращаются в аморфные частицы сферической формы. Сферические частицы  $\text{SiO}_2$  в такой структуре имеют близкое к точечному соприкосновение. Далее последовательно проводили ряд операций по упрочнению образцов. В случае гидротермального упрочнения опаловых матриц при повышенных температурах и давлениях происходит перенос кремнезема в зону контакта сферических частиц  $\text{SiO}_2$  с образованием прочных связей  $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$ . Следует отметить, что в реальных опаловых матрицах, прошедших процессы

упрочнения, размеры полостей и каналов меньше теоретических.

Образцы нанокompозитов на основе опаловых матриц, содержащих наночастицы оксидов Fe и Ti, готовили в два этапа. На первом этапе опаловые матрицы пропитывали (заполнение межсферических полостей) раствором нитрата Fe в 15%-ном растворе  $TiCl_3$  в 10%-ном водном растворе соляной кислоты и подвергали низкотемпературной термообработке при  $400^\circ C$ . Описанную процедуру, включающую пропитку и низкотемпературную термообработку, повторяли до 9 раз. На втором этапе заполненные опаловые матрицы подвергали высокотемпературной термообработке в различных режимах: в атмосфере  $H_2$  при  $800\text{--}1000^\circ C$ ; на воздухе при  $1200^\circ C$ ; последовательно в  $H_2$  при  $1000^\circ C$  и на воздухе при  $1200^\circ C$ . Контролируемую термообработку нанокompозитов в  $H_2$  проводили с использованием установки «Отжиг ТМ-6» (разработка «НИИ точного машиностроения», Зеленоград) [7]. Установка обеспечивала автоматическую обработку образцов в нагревательной камере по заданной программе. Параметры процесса термообработки образцов в  $H_2$  следующие: предварительная продувка реакционной камеры азотом – 20 мин; нагрев со скоростью  $600$  град/ч в потоке  $H_2$  (при давлении 5 атм); выдержка в течение 1–2 ч в потоке  $H_2$  при температуре  $800\text{--}1000^\circ C$  (при давлении  $H_2$  3–5 атм); охлаждение в  $H_2$  до  $250^\circ C$ . Высокотемпературную термообработку образцов на воздухе проводили при  $1200^\circ C$  в трубчатой печи.

**Методы исследования строения, состава и измерения диэлектрических и магнитных характеристик нанокompозитов.** Строение опаловых матриц исследовали с использованием растрового электронного микроскопа (РЭМ) Carl Zeiss Supra 40-30-87. Идентификацию кристаллических фаз соединений Fe и Ti, синтезированных в межсферических полостях наносфер  $SiO_2$ , проводили на рентгеновском дифрактометре ARL X'tra (Thermo Fisher Scientific) ( $Cu\ k_\alpha$ -излучение, энергодисперсионный твердотельный детектор с охладителем Пельтье, вращение образца, величина шага  $0.02^\circ$ , непрерывный режим (1 град/мин)). Процесс синтеза (состав и строение нанокompозитов) контролировали также методом спектроскопии комбинационного рассеяния (КР) света с использованием лазерного спектрометра LabRAM HR 800 (HORIBA Jobin-Yvon) (линия  $632.8$  нм He-Ne-лазера; мощность лазера  $< 300$  мВт; площадь пятна луча  $\sim 4$  мкм<sup>2</sup>, глубина анализируемого слоя  $\sim 3$  мкм), оснащенного приставкой для нагрева образцов THMS 600/720 (Linkam Scientific Instruments).

Частотные зависимости (в диапазоне 1 МГц – 3 ГГц) действительной и мнимой компонент диэлектрической проницаемости ( $\epsilon'$ ,  $\epsilon''$ ) и магнитной

восприимчивости ( $\mu'$ ,  $\mu''$ ), а также тангенса потерь ( $tg\delta_\epsilon$ ,  $tg\delta_\mu$ ) нанокompозитов измеряли на контроллере Agilent N5260A и анализаторе Agilent E4991A. Измерения намагниченности осуществляли с использованием SQUID магнетометра Quantum Design.

## Результаты и их обсуждение

**Состав нанокompозитов на основе опаловых матриц.** Для формирования нанокompозитов использовали образцы опаловых матриц объемом  $> 1$  см<sup>3</sup> с диаметром наносфер  $SiO_2$   $d \approx 260$  нм ( $\Delta d < 5\%$ , размер монодоменных областей  $> 0.1$  мкм<sup>3</sup>) (рис. 1). Различный фазовый состав и строение фаз материалов, синтезированных при высокотемпературной термообработке, зависел от состава пропитывающих растворов, числа пропиток и условий термической обработки нанокompозитов. Вещества, полученные в межсферических полостях при низкотемпературной термообработке, представляют собой рентгеноаморфные оксиды металлов, которые при высокотемпературной обработке частично кристаллизуются. Синтезируемые оксиды на основе Fe и Ti заполняли до 15% объема межсферических полостей опаловых матриц.

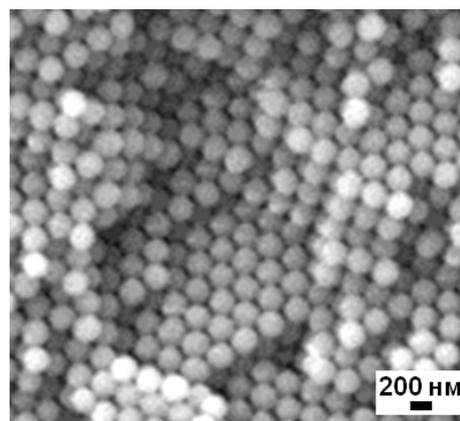
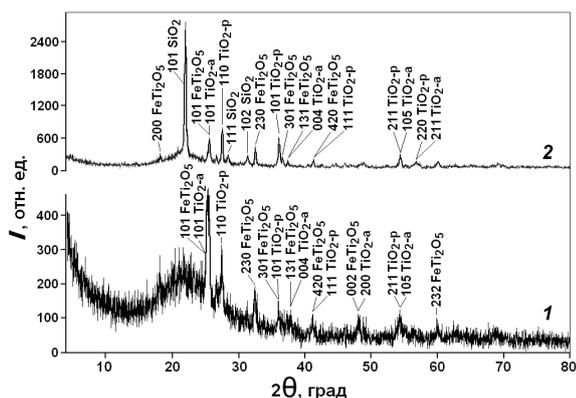


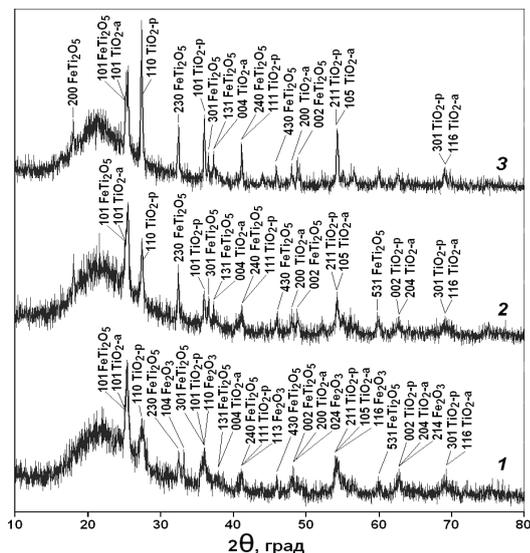
Рис. 1. РЭМ-изображение поверхности формирования объемного образца опаловой матрицы – упорядоченной упаковки наносфер  $SiO_2$ .

По рентгеновским дифрактограммам нанокompозитов со степенью заполнения межсферических полостей  $\sim 10$  и  $\sim 15\%$  (6 и 9 пропиток) и подвергнутых высокотемпературной термообработке в  $H_2$  при  $800\text{--}1000^\circ C$ , а также последовательно в  $H_2$  при  $1000^\circ C$  и на воздухе при  $1200^\circ C$ , установлено наличие следующих кристаллических фаз:  $FeTi_2O_5$  (пространственная группа  $Bbmm$ );  $TiO_2$ -рутил ( $P4_2/mnm$ ) и  $TiO_2$ -анатаз ( $I4_1/amd$ ) (рис. 2 и 3, где  $TiO_2$ -р и  $TiO_2$ -а –  $TiO_2$ -рутил и  $TiO_2$ -анатаз, соответственно). Размер областей когерентного рассеяния кристаллитов  $FeTi_2O_5$  составлял  $24\text{--}38$  нм, а оксидов титана –  $15\text{--}60$  нм, что меньше диаметров сфер, вписанных в те-

траэдрические и октаэдрические полости опаловых матриц. В ряде случаев в зависимости от концентрации пропитывающих растворов при отжиге в  $H_2$  при температурах  $\leq 800^\circ C$  происходит образование оксида железа  $Fe_2O_3$ -гематит (*R-3c*) (рис. 3, кривая 1). Высокотемпературный отжиг на воздухе при  $1200^\circ C$  сопровождается образованием в небольших концентрациях кристаллических фаз  $SiO_2$  (рекристаллизация рентгеноаморфного кремнезема):  $SiO_2$ -кристоалит (*P4<sub>1</sub>2<sub>1</sub>2*);  $SiO_2$  (*I2/a*) и др. [4].



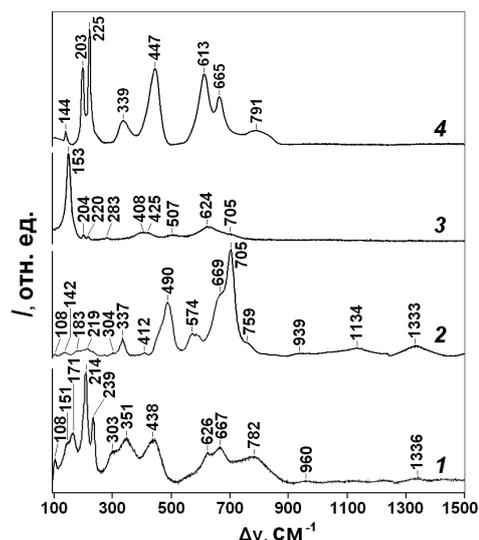
**Рис. 2.** Рентгеновские дифрактограммы опаловых матриц с синтезированными в межсферических полостях кристаллитами на основе оксидов Fe и Ti (полости заполнены на ~10%), полученных при термической обработке: 1 – в  $H_2$  при  $1000^\circ C$ ; 2 – на воздухе при  $1200^\circ C$ .



**Рис. 3.** Рентгеновские дифрактограммы опаловых матриц с синтезированными в межсферических полостях кристаллитами на основе оксидов Fe и Ti (полости заполнены на ~15%), полученных при термической обработке в  $H_2$  при температурах: 1 –  $800^\circ C$ ; 2 –  $900^\circ C$ ; 3 –  $1000^\circ C$ .

Изменения фазовых соотношений в условиях ограниченной геометрии межсферических полостей иллюстрируется изменениями в спектрах КР. Спектры КР нанокompозитов, содержащих кристаллиты оксидов Fe и Ti, представлены на рис. 4. Ширина и положение полос на спектрах КР полученных веществ меняются в зависимости от условий синтеза, определяющих состав и размер кристаллитов. На спектрах КР проявляются полосы от фаз  $FeTiO_3$ ,  $FeTi_2O_5$ ,  $TiO_2$ -рутил и  $TiO_2$ -анатаз. Изменения в положении полос в спектре КР наноструктурированных фаз  $TiO_2$ -анатаз и  $TiO_2$ -рутил обусловлены отклонением состава от стехиометрии [9].

Термообработка на воздухе при  $1200^\circ C$  приводит к увеличению концентрации фазы  $FeTiO_3$ , при этом опаловая матрица может быть описана как сплошной материал, содержащий 3D-подрешетку кристаллитов  $FeTiO_3$  с размером областей когерентного рассеяния рентгеновских лучей  $< 1$  нм, что не позволяет их идентифицировать рентгеновской дифрактометрией. На рис. 4, кривая 4, показан спектр КР нанокompозита, содержащий полосы, положение которых близко к положению полос в спектре нанокристаллического  $FeTiO_3$  [10] (см. таблицу).



**Рис. 4.** Спектры КР нанокompозитов, полученных при термообработке: 1 – в  $H_2$  при  $1000^\circ C$ ; 2, 3 – на воздухе при  $1200^\circ C$ ; 4 – последовательно в  $H_2$  при  $1000^\circ C$  и на воздухе при  $1200^\circ C$ .

На спектрах КР  $FeTiO_3$  присутствуют полосы, связанные с колебательными модами связей оксидов железа, которые характеризуются  $\Delta\nu$ , равным 225, 339, 447, 613 ( $Fe_2O_3$ -гематит) и  $665\text{ см}^{-1}$  ( $Fe_2O_3$ -магемит). Размытая полоса при  $\Delta\nu 791\text{ см}^{-1}$  соответствует рентгеноаморфному кремнезему и фазе  $SiO_2$ -кристоалит.

Общие полосы при  $\Delta\nu$  в области 138–146, 220–235, 246–258, 286–298, 425–439 и 633–647  $\text{см}^{-1}$ , характерные для оксидов титана, можно найти в спектрах

Спектры КР нанокристаллического FeTiO<sub>3</sub>

Колебательные моды FeTiO <sub>3</sub>	Сдвиг КР полос Δν, см <sup>-1</sup>	
	Эксперим. Данные	Литер. Данные [10]
A <sub>1g</sub>	144	144
E <sub>1g</sub>	203	200
E <sub>2g</sub> или E <sub>3g</sub>	225	224
A <sub>2g</sub> или A <sub>3g</sub>	339	336
A <sub>4g</sub>	447	443
E <sub>4g</sub>	615	612
E <sub>5g</sub>	665	662

КР нанокомпозитов на основе опаловых матриц, межсферические полости которых заполнены оксидами титана (TiO<sub>2</sub> и TiO), а также такими мультиферроиками, как титанаты редкоземельных элементов (РЗЭ) – оксотитанаты общей формулы R<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub> и дититанаты R<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, где R – РЗЭ (Er<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub>, La<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub>, Dy<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, Gd<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, Pr<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, Tb<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, Yb<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub>); дититанаты лития-цинка и висмута (Li<sub>2</sub>ZnTi<sub>3</sub>O<sub>8</sub> и Bi<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub>); титанаты свинца (PbTiO<sub>3</sub> и PbTi<sub>3</sub>O<sub>7</sub>) [5–7].

Нагревание полученных образцов на воздухе до 550°C (используется приставка для нагрева образцов к спектрометру КР) показывает перераспределение интенсивностей и уширение полос, причем у образца, содержащего нанокристаллиты FeTiO<sub>3</sub>, не появляются полосы, принадлежащие FeTi<sub>2</sub>O<sub>5</sub> и другим фазам (рис. 5). Отметим, что метод рентгеновской дифрактометрии выявил только максимумы, соответствующие оксидам титана и FeTi<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Можно предположить, что при синтезе соединений Ti и Fe в межсферических полостях опаловой матрицы возникают частицы FeTiO<sub>3</sub> с размером областей коге-

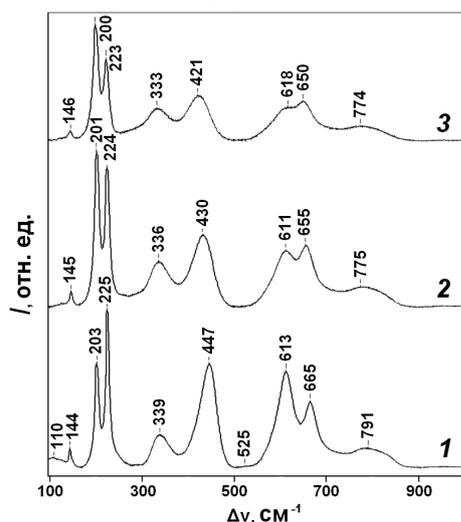


Рис. 5. Спектры КР опаловой матрицы, межсферические полости которой заполнены нанокристаллитами FeTiO<sub>3</sub> (образец получен при термообработке последовательно в H<sub>2</sub> при 1000°C и на воздухе при 1200°C). Съемка спектров КР при температурах: 20°C (1); 300°C (2); 550°C (3).

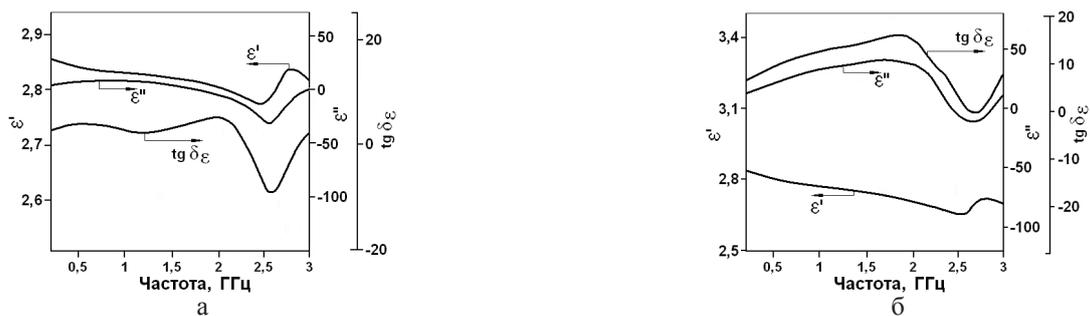
рентного рассеяния порядка 1 нм, что не позволяет их увидеть на рентгеновских дифрактограммах из-за размерного уширения дифракционных максимумов.

**Диэлектрические и магнитные свойства исследуемых материалов.** Результаты исследований частотных зависимостей действительной и мнимой компонент диэлектрической проницаемости, магнитной восприимчивости и тангенса потерь опаловых матриц с синтезированными в межсферических полостях кристаллитами соединений Fe и Ti представлены на рис. 6–8.

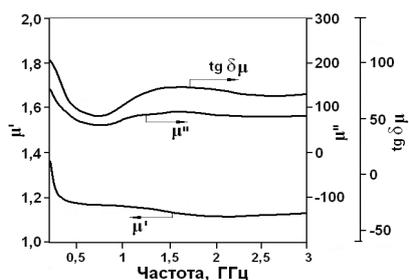
Из рис. 6–8 видно, что диэлектрические потери низкие во всем диапазоне и мало зависят от частоты. Диэлектрическая дисперсия частот в микроволновом диапазоне выражена слабо, все основные изменения, возможно, происходят на более низких частотах. Изученные материалы являются так называемыми «плохими» диэлектриками с высокими потерями и развитой релаксационной поляризацией. Диэлектрические потери и проводимость на высоких частотах мало отличаются от аналогичных параметров опаловой матрицы с незаполненными межсферическими полостями. Измерения образцов, полученных при различных температурах синтеза, показали, что имеет место влияние на измеряемые параметры концентрации кристаллических фаз в составе синтезированных веществ.

При низкой температуре у образцов, содержащих кластеры FeTiO<sub>3</sub>, наблюдаются петли гистерезиса, обусловленные ферромагнетизмом. Для исследованных нанокомпозитов обнаружены два магнитных фазовых перехода [11]: один при температуре ~345 К и второй – около ~50 К. Намагниченность системы наночастиц FeTiO<sub>3</sub> в поле 1 кЭ, согласно [9], составляла при температурах в области 30 К величину порядка 0.1 А·м<sup>2</sup>/кг. Для исследуемого образца намагниченность в указанной температурной области в поле 1 кЭ зависела от количества кластеров FeTiO<sub>3</sub>, и при заполнении ~15% объема полостей составляла ~0.01 А·м<sup>2</sup>/кг. Подобное свойство означает, что количество фазы FeTiO<sub>3</sub> в исследуемом образце значительно меньше полного объема вещества, заполняющего межсферические полости.

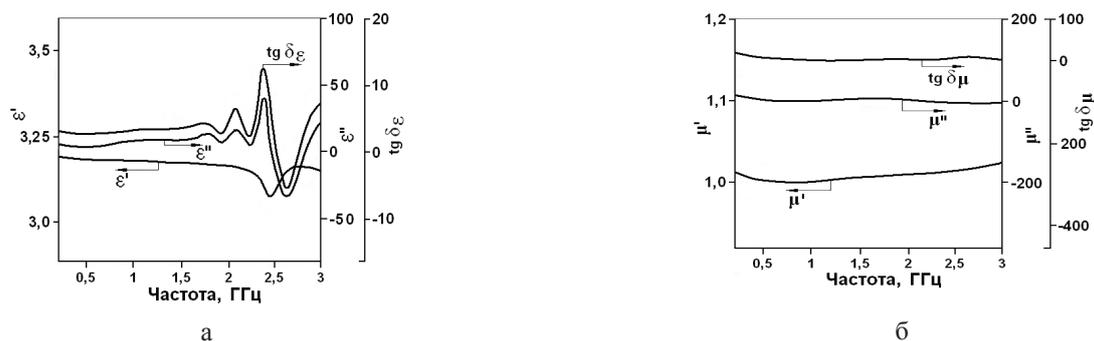
Изменение характера температурной зависимости восприимчивости образца около 50 К может быть интерпретировано как переход в антиферромагнитное состояние в наночастицах FeTiO<sub>3</sub>, присутствующих в межсферических полостях опаловой матрицы. Однако объемный FeTiO<sub>3</sub> не проявляет ферромагнитных свойств. Обнаруженные методом рентгеновской дифракции кристаллические фазы не демонстрируют заметных магнитных свойств в тех температурных областях, в которых видны магнитные фазовые переходы.



**Рис. 6.** Частотные зависимости действительной ( $\epsilon'$ ) и мнимой ( $\epsilon''$ ) компонент диэлектрической проницаемости и тангенса потерь для опаловых матриц со степенью заполнения межсферических полостей: а)  $\sim 10\%$ ; б)  $\sim 15\%$ .



**Рис. 7.** Частотные зависимости действительной ( $\mu'$ ) и мнимой ( $\mu''$ ) компонент магнитной восприимчивости и тангенса потерь для опаловой матрицы, межсферические полости которой заполнены на  $\sim 15\%$ .



**Рис. 8.** Частотные зависимости действительной и мнимой ( $\epsilon'$  и  $\epsilon''$ ) компонент диэлектрической проницаемости (а) и магнитной восприимчивости ( $\mu'$  и  $\mu''$ ) (б) и тангенса потерь для опаловой матрицы, межсферические полости которой частично заполнены кристаллитами оксидов Fe и Ti (фазы  $\text{FeTiO}_3$ , по данным спектроскопии КР, в образце нет).

### Закключение

Рассмотрены особенности формирования нанокомпозитов на основе решетчатых упаковок наносфер  $\text{SiO}_2$  (опаловых матриц), содержащих в межсферических полостях кластеры оксидов Fe и Ti. Образцы нанокомпозитов на основе опаловых матриц, содержащих наночастицы оксидов Fe и Ti, готовили в два этапа, включающие низкотемпературную – при  $400^\circ\text{C}$  и высокотемпературную в  $\text{H}_2$  – при  $800\text{--}1000^\circ\text{C}$  и/или на воздухе при  $1200^\circ\text{C}$  термообработки. Высокотемпературная термообработка (на воздухе и в водороде) образцов нанокомпозитов, полученных при различных условиях пропитки и низкотемпературной термообработки, может приводить к формированию различной концентрации кристаллических фаз оксидов Fe и Ti. Изменения

фазовых соотношений в условиях ограниченной геометрии межсферических полостей иллюстрируется изменениями в рентгеновских дифрактограммах и спектрах КР. По рентгеновским дифрактограммам фиксируется образование в полостях дититаната железа  $\text{FeTi}_2\text{O}_5$  и оксидов титана  $\text{TiO}_2$  со структурой рутила и анатаза. На спектрах КР проявляются полосы от фазы  $\text{FeTiO}_3$ , концентрация которой увеличивается при термообработке на воздухе при  $1200^\circ\text{C}$ , при этом опаловая матрица может быть описана как сплошной материал, содержащий 3D-подрешетку кристаллитов  $\text{FeTiO}_3$  с размером областей когерентного рассеяния рентгеновских лучей  $< 1$  нм. Синтезируемые оксиды на основе Fe и Ti заполняли до 15% объема межсферических полостей опаловых матриц.

Результаты исследований частотных зависимостей (в диапазоне 1 МГц – 3 ГГц) действительной и мнимой компонент диэлектрической проницаемости, магнитной восприимчивости и тангенса потерь опаловых матриц с синтезированными в межсферических полостях кристаллитами оксидов Fe и Ti показывают, что диэлектрические потери низкие во всем диапазоне и мало зависят от частоты. Исследования позволили установить взаимосвязь между микроволновыми характеристиками и фазовым составом нанокомпозитов, содержащих кристаллические фазы FeTiO<sub>3</sub>, FeTi<sub>2</sub>O<sub>5</sub> и оксидов титана, а также получить данные, необходимые для применения подобных некристаллических неоднородных материалов с пространственной модуляцией (дисперсией) диэлектрических параметров в нанодиапазоне.

Синтезированные в полостях наночастицы показали слабые ферромагнитные свойства ниже

температуры 345 К. При низкой температуре у образцов, содержащих кластеры FeTiO<sub>3</sub>, наблюдаются петли гистерезиса, обусловленные ферромагнетизмом. Для исследуемых образцов намагниченность в указанной температурной области в поле 1 кЭ зависела от количества кластеров FeTiO<sub>3</sub> и при заполнении ~15% объема полостей, составляла ~0.01 А·м<sup>2</sup>/кг.

Понимание особенностей фазовых превращений и кристаллизации в полостях опаловых матриц при синтезе материалов заданного состава и строения позволяет создавать метаматериалы с управляемыми значениями функциональных свойств и эксплуатационных характеристик.

#### Благодарности

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант 15-07-00529 А).

#### Список литературы:

1. Tang X., Hu K. // J. Materials Sci. 2006. V. 41. Is. 23. P. 8025–8028.
2. Varga T., Kumar A., Vlahos E., Denev S., Park M., Hong S., Sanehira T., Wang Y., Fennie C.J., Streiffer S.K., Ke X., Schiffer P., Gopalan V., Mitchell J.F. // Phys. Rev. Lett. 2009. V. 103. P. 047601-1–047601-4.
3. Wilson N.C., Muscat J., Mkhonto D., Ngoepe P.E., Harrison N.M. // Phys. Rev. B 71. 2005. P. 075202-1–075202-9.
4. Самойлович М.И., Белянин А.Ф., Клещева С.М. // Российский химический журнал. 2012. Т. LVI. № 3-4. С. 155–162.
5. Самойлович М.И., Белянин А.Ф., Багдасарян А.С., Бовтун В. // Тонкие химические технологии. 2016. Т. 11. № 2. С. 66–73.
6. Самойлович М.И., Белянин А.Ф., Багдасарян А.С., Бовтун В., Багдасарян С.А. // Научные технологии. 2016. Т. 17. № 1. С. 54–59.
7. Самойлович М.И., Белянин А.Ф., Одинокоев В.В., Бовтун В., Кемпа М., Нужный Д., Савинов М. // Наноиндустрия. 2016. № 4(66). С. 78–93.
8. Белов Н.В. Структура ионных кристаллов и металлических фаз. М.: Изд-во АН СССР, 1947. 237 с.
9. Hardcastle F.D. // Journal of the Arkansas Academy of Science. 2011. V. 65. P. 43–48.
10. Raghavender A.T., Hong N.H., Lee K.J., Jung M.-H., Skoko Z., Vasilevskiy M., Cerqueira M.F., Samantilleke A.P. // J. Magnetism and Magnetic Materials. 2013. V. 331. P. 129–132.
11. Шевченко Е.В., Чарная Е.В., Самойлович М.И., Бугаев А.С. Магнитные свойства опаловых матриц с наночастицами соединений титана и железа // Наноинженерия. Сб. науч. трудов VIII Междунар. науч.-техн. конф. М.: МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2016. С. 362–364.

#### References:

1. Tang X., Hu K. J. Materials Sci. 2006. V. 41. Is. 23. P. 8025–8028.
2. Varga T., Kumar A., Vlahos E., Denev S., Park M., Hong S., Sanehira T., Wang Y., Fennie C.J., Streiffer S.K., Ke X., Schiffer P., Gopalan V., Mitchell J.F. Phys. Rev. Lett. 2009. V. 103. P. 047601-1–047601-4.
3. Wilson N.C., Muscat J., Mkhonto D., Ngoepe P.E., Harrison N.M. Phys. Rev. B 71. 2005. P. 075202-1–075202-9.
4. Samoylovich M.I., Belyanin A.F., Klesheva S.M. Russian Chemical Journal. 2012. V. LVI. № 3-4. P. 155–162. (in Russ.).
5. Samoylovich M.I., Belyanin A.F., Bagdasaryan A.S., Bovtun V. Tonkie khimicheskie tekhnologii (Fine Chemical Technologies). 2016. V. 11. № 2. P. 66–73. (in Russ.).
6. Samoylovich M.I., Belyanin A.F., Bagdasaryan A.S., Bovtun V., Baghdasaryan A.S. High Technologies. 2016. V. 17. № 1. P. 54–59. (in Russ.).
7. Samoylovich M.I., Belyanin A.F., Odinokov V.V., Bovtun V., Kempa M., Nuzhnyi D., Savinov M. Nanoindustry. 2016. № 4(66). P. 78–93. (in Russ.).
8. Belov N.V. The structure of ionic crystals and metal phases. Moscow: AN SSSR Publ. (Publ. of Academy of Sciences of the USSR), 1947. 237 p. (in Russ.).
9. Hardcastle F.D. Journal of the Arkansas Academy of Science. 2011. V. 65. P. 43–48.
10. Raghavender A.T., Hong N.H., Lee K.J., Jung M.-H., Skoko Z., Vasilevskiy M., Cerqueira M.F., Samantilleke A.P. J. Magnetism and Magnetic Materials. 2013. V. 331. P. 129–132.
11. Shevchenko E.V., Chamaya E.V., Samoylovich M.I., Bugaev A.S. Magnetic properties of opal matrices with nanoparticles of titanium compounds and iron / Nanoengineering: Scientific proceed. of the VIII Int. Scientific-Tech. Conf. Moscow: MGTU im. Bauman, 2016. P. 362–364. (in Russ.).

МОДИФИКАЦИЯ ЭПОКСИАМИННЫХ ПОЛИМЕРОВ  
ОЛИГОГЕКСАМЕТИЛЕНГУАНИДИНАМИ

**И.Н. Сенчихин<sup>1,@</sup>, старший научный сотрудник, Е.С. Жаворонок<sup>2</sup>,  
старший научный сотрудник, Е.В. Харитонова<sup>1</sup>, техник 1-й категории,  
В.И. Ролдугин<sup>1</sup>, заведующий лабораторией**

<sup>1</sup>Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,  
Москва, 119071 Россия

<sup>2</sup>Кафедра биотехнологии и промышленной фармации,  
Московский технологический университет (Институт тонких химических технологий),  
Москва, 119571 Россия

@Автор для переписки, e-mail: isenchikhin.ras@gmail.com

*Исследованы способы введения водорастворимого биоцидного модификатора – гидрохлорида олигогексаметиленгуанидина в эпоксиаминные системы. Очевидным способом является введение этого модификатора в водоразбавляемые эпоксиаминные системы, однако отвержденные системы такого рода должны иметь сниженные механические показатели. Введение гидрохлорида олигогексаметиленгуанидина в эпоксиаминные системы в виде растворов в органических растворителях позволяет получить гомогенные системы, однако их использование ограничено наличием летучего растворителя. Наконец, хорошими перспективами обладает введение гидрохлорида олигогексаметиленгуанидина в эпоксиаминную систему в виде раствора в водорастворимом аминном отвердителе. Показано, что исследуемый модификатор хорошо растворяется в этилендиаминах, но плохо растворим в олигооксипропилендиаминах. Установлено, что в гомогенной системе этот модификатор способен химически взаимодействовать с ЭО уже при 22°С, с образованием эластичного нерастворимого материала. В эпоксиаминной системе, дополнительно содержащей более активный отвердитель (этилендиамин), олигогексаметиленгуанидин выступает в роли пластификатора или флексибилизатора, значительно снижая температуру стеклования матрицы (с 53 до 37°С).*

**Ключевые слова:** эпоксидный олигомер, диамин, олигогексаметиленгуанидин, растворимость, отверждение, пластификация.

MODIFICATION OF EPOXY-AMINE POLYMERS  
BY OLIGOHexamethyleneguanidines

**I.N. Senchikhin<sup>1,@</sup>, E.S. Zhavoronok<sup>2</sup>, E.V. Kharitonova<sup>1</sup>, V.I. Roldugin<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry RAS,  
Moscow, 119071 Russia

<sup>2</sup>Moscow Technological University (Institute of Fine Chemical Technologies),  
Moscow, 119571 Russia

@Corresponding author e-mail: isenchikhin.ras@gmail.com

*Methods of introducing a water-soluble biocide modifier, oligohexamethyleneguanidine hydrochloride, into epoxy-amine systems were studied. The obvious way is the introduction of the modifier in the waterborne epoxy-amine systems. However, this leads to cured systems with reduced mechanical properties. Introduction of oligohexamethyleneguanidine hydrochloride solutions in organic solvents into epoxy-amine systems allows obtaining a homogeneous system, but their application is limited by the presence of a volatile solvent. Finally, introduction of oligohexamethyleneguanidine hydrochloride solutions in a water-soluble amine curing agent into epoxy-amine systems has good prospects. It is shown that the analyzed modifier has good*

*solubility in ethylenediamine, but poor solubility in oligoxypropylenediamine. It was found that the modifier is capable of interacting chemically with epoxy resins at 22°C to form an elastic insoluble material. In an epoxy-amine system with a more active hardener (ethylenediamine) oligohexamethyleneguanidine hydrochloride acts as a plastifier (flexibilizer). This significantly reduces the glass transition temperature of the matrix (from 53 to 37°C).*

**Keywords:** epoxy resin, diamine, oligohexamethyleneguanidine, solubility, curing, plastification.

### Введение

Модификация эпоксидных олигомеров (ЭО) и составов на их основе в настоящее время является основным способом направленного улучшения их свойств [1–3]. В качестве модификаторов ЭО используют огромное количество неорганических и органических веществ, в том числе олигомеров и полимеров. Особый интерес вызывают модификаторы, обладающие реакционноспособными по отношению к ЭО и/или отвердителю фрагментами. Это позволяет им химически связываться с полиэпоксидной матрицей, в результате чего модифицирующий эффект заметно усиливается [4–6]. Новыми интересными модификаторами такого рода могут быть олигогексаметиленгуанидины (ОГМГ) – биоцидные вещества с удачным сочетанием антимикробных, токсикологических и физико-химических свойств [7, 8]. Введение таких олигомеров в эпоксидные композиции позволило бы заметно улучшить стойкость отвержденных составов к различным микроорганизмам, причем закрепление фрагментов ОГМГ в эпоксидной сетке обеспечило бы стойкий длительный эффект. Однако в открытой литературе информация об эпоксидных материалах, модифицированных ОГМГ, крайне ограничена – одним из немногих источников являются работы [9, 10]. В этой связи большой научный и практический интерес представляет исследование модификации эпоксидных систем ОГМГ и создание новых модифицированных композиций на их основе, чему и посвящена настоящая работа.

### Экспериментальная часть

В качестве основных объектов исследования использовали диановый ЭО – Epikote 828 (Hexion) с  $M_n=376$  и средней функциональностью по эпоксидным группам  $f_{эп}=1.99$  и алифатический ЭО – полиглицидиловый эфир олигооксипропиленetriола Лапроксид 703 (Макромер) с  $M_n=742$  и  $f_{эп}=2.43$  (характеристики определены по ЯМР-методике, изложенной в [11]). В качестве модификатора был выбран гидрохлорид олигогексаметиленгуанидина ОГМГ-Гх (Фарма-Покров) с  $M_n=951$  и средним количеством разветвлений на молекулу 0.47 экв/моль (характеристики определены по ЯМР-методике, изложенной в [12]). В качестве отвердителей модифицированного ЭО использовали диамины различной природы: этилендиамин с  $M_{NH}=15.0$  (ч.д.а., Aldrich)

и олигооксипропилендиамин Jeffamine D-230 с  $M_{NH}=57.6$  (Huntsman). В ряде случаев дополнительно использовали водорастворимые органические растворители: ацетон (х.ч.), тетрагидрофуран (х.ч.), диметилсульфоксид (х.ч.), диметилформамид (х.ч.), этиловый спирт (х.ч.).

Растворы исходных компонентов друг в друге готовили путем механического перемешивания, в отдельных случаях интенсифицируя его с помощью ультразвуковой обработки в ванне Elma D-78224 Singen-Htw при частоте 35 кГц в течение 15 мин. Оценку растворимости вели визуально и с помощью метода дифференциальной сканирующей калориметрии. Диановый ЭО перед использованием предварительно выдерживали при 60°C в течение 3 ч в вакуумном термощкафу для удаления возможных кристаллитов, с последующим охлаждением до 22°C.

Образцы для отверждения представляли собой смеси ЭО или их смеси со стехиометрическим количеством диамина, введенным в расчете на общее содержание эпоксидных групп, в присутствии модификатора, введенного различным образом. Отверждение проводили при 22°C, считая временем начала реакции момент смешения отвердителя и ЭО.

Термограммы ДСК получали с помощью дифференциального сканирующего калориметра DSC Q-100 (TA Instruments, США) в диапазоне от –85 до 200°C в атмосфере аргона при скорости 10 град./мин; обработку экспериментальных данных выполняли с помощью пакета программ TA Universal Analysis 2000 (V4.5A).

### Результаты и их обсуждение

Как известно, олиго- и полигексаметиленгуанидины (и, тем более, их соли типа гидрохлоридов) представляют собой гидрофильные вещества [7]. По этой причине они хорошо совместимы с водоразбавляемыми полимерными составами и водными дисперсиями олиго- и полимеров. Однако при смешении ОГМГ с гидрофобными веществами, к которым относятся и ЭО, возникают значительные трудности. Так, смешение ОГМГ-Гх с Epikote 828, Лапроксид 703 или их бинарной смесью 1: 1 (мас.ч.) в течение 2 ч в интервале температур 20–140°C, в том числе, в условиях ультразвуковой обработки (при частоте 35 кГц в течение 15 мин) не привело к заметному растворению ОГМГ: содержание растворенного вещества в ЭО составляло менее 0.1% мас.

Для гомогенного введения ОГМГ-Гх в эпоксиаминные составы нами было исследовано три подхода:

- растворение ОГМГ в воде, с последующим введением этого раствора в водоразбавляемые эпоксиаминные аддукты, способные отверждаться;
- растворение ОГМГ в гидрофильном органическом растворителе, с последующим введением этого раствора в ЭО, их смеси или неотвержденные эпоксиаминные системы;
- растворение ОГМГ в аминном отвердителе, с последующим совмещением с ЭО или их смесями.

*Совмещение водных растворов ОГМГ с водоразбавляемыми эпоксиаминными аддуктами.* Одним из очевидных способов введения ОГМГ в эпоксиаминные системы, как уже было отмечено выше, является использование водоразбавляемых эпоксиаминных систем. Подобными системами могут быть предлагаемые на рынке водные дисперсии ЭО в сочетании с водоразбавляемыми аминными отвердителями, не нарушающими стабильность дисперсии, а также обычные ЭО в сочетании с эмульгирующими полиаминами, выступающими не только в роли отвердителя ЭО, но и как ПАВ для него. Такие отвердители, как правило, включают в свой состав неионогенные полярные фрагменты (например, оксипропиленовые) – это позволяет надеяться, что аддукты олигооксипропилендиаминов и ЭО могут быть компонентами указанных отвердителей.

На основании предварительно проведенных исследований [13, 14] известно, что гелеобразование в системе Epikote 828 – Jeffamine D-230 наступает при степени превращения оксидных групп ~40%. Поэтому, в соответствии с [15], можно считать, что аддукты Epikote 828 – Jeffamine D-230 не являются сетчатыми при избытке амина свыше 0.6 моль/моль смеси. Однако при комнатной температуре даже такие аддукты достаточно вязки (1.5–7.0 Па с при 22°C) и плохо растворимы в воде (несмотря на то, что сам амин хорошо растворяется в ней), что препятствует введению ОГМГ-Гх в эпоксиаминную систему этим способом. Отметим, что помимо этого, водоразбавляемые системы, как правило, имеют более низкие механические характеристики и повышенную усадку, по сравнению с водорастворимыми [16, 17]. Это снижает привлекательность исследуемого подхода для дальнейшей разработки.

*Растворение ОГМГ в гидрофильных органических растворителях.* Более простым и традиционным способом введения плохо совместимого модификатора в полимерную матрицу является его предварительное растворение в низкомолекулярном растворителе. Нами была исследована растворимость ОГМГ-Гх в ряде водорастворимых органических растворителей (таблица), причем оказалось, что лучше всего он растворяется в диметилсульфоксиде и этаноле. Отметим, что 10% мас. спиртовой раствор

ОГМГ-Гх хорошо совместим с Epikote 828, причем при выдерживании этой системы в течение 7 сут. при 22°C формируется твердая эластичная масса с температурой стеклования 11.5°C (по данным ДСК при  $w^*=10$  К/мин). Это указывает на протекание химического взаимодействия ОГМГ с ЭО, которое, по всей видимости, осуществляется, прежде всего, по реакции оксидных групп ЭО с аминогруппами гексаметилендиаминовых концевых фрагментов ОГМГ.

Растворимость ОГМГ-Гх в органических растворителях при 22°C

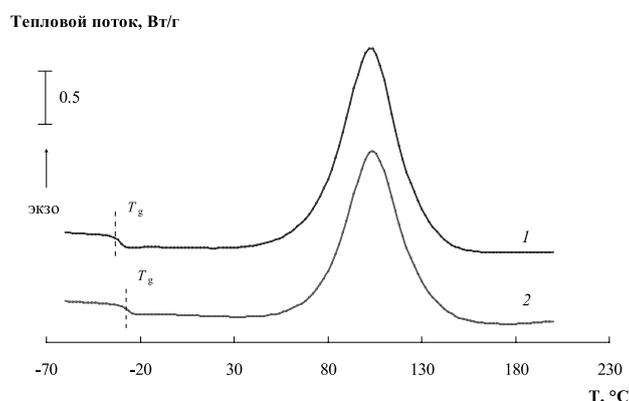
Растворитель	Растворимость, г/мл
Ацетон	н/р
Диметилформамид	н/р
Тetraгидрофуран	0.0066
Диметилсульфоксид	0.0696
Этанол	0.1049

Таким образом, этот путь введения ОГМГ в состав эпоксиаминной системы обладает хорошей перспективой, хотя его значительным недостатком является использование летучего органического растворителя. Последнее обстоятельство может осложнить применение эпоксиаминных систем, модифицированных ОГМГ, в качестве «зеленых» (экологически благоприятных) материалов, а также спровоцировать повышенную усадку за счет испарения растворителя.

*Растворение ОГМГ в аминном отвердителе.* Отметим, что амины сами по себе являются гидрофильными и, зачастую, водорастворимыми веществами, поэтому вероятность хорошей растворимости ОГМГ в них высока. Однако исследования показали, что, несмотря на то, что и этилендиамин (ЭДА), и Jeffamine D-230 хорошо растворяются в воде (растворимость при 22°C не хуже 0.4 г/мл), ОГМГ-Гх растворим только в первом из них. Поэтому для дальнейших исследований использовали 70% мас. раствор ОГМГ-Гх в ЭДА. Оказалось, что он хорошо (без помутнения) совмещается с диановым ЭО Epikote 828, причем закономерности отверждения такого состава, по-видимому, принципиально не отличаются от закономерностей отверждения немодифицированной эпоксиаминной системы. Так, на термограммах ДСК (рис. 1) регистрируется мономодальный экзотермический пик с максимумом в области 105°C и тепловыми эффектами 434 и 353 Дж/г для исходной и модифицированной систем соответственно. Температуры начала (~35°C) и максимума (~105°C) этого экзопика практически не изменяются при введении ОГМГ-Гх, что указывает на его малое участие в процессах отверждения. Отметим, что и модифицированная, и немодифицированная системы до начала отверждения характеризуются единствен-

ной температурой  $T_g$  стеклования ( $-26.8$  и  $-31.2^\circ\text{C}$ , соответственно), что косвенно указывает на полное растворение ОГМГ-Гх в эпоксиаминной системе. При этом  $T_g$  модифицированной композиции немно-

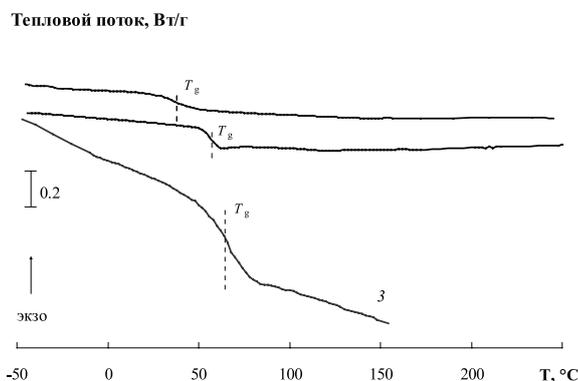
го выше, что связано, по всей видимости, с образованием дополнительных водородных связей в системе за счет первичных и вторичных аминогрупп, входящих в состав молекулы ОГМГ-Гх.



**Рис. 1.** Термограммы ДСК исходно неотвержденной немодифицированной (1) и модифицированной 5% мас. ОГМГ-Гх (2) эпоксиаминной системы Epikote 828 – этилендиамин.

Термограммы ДСК полностью отвержденных составов (рис. 2) также характеризуются единственной предельной температурой стеклования (определенной по термограммам, полученным при повторном сканировании недоотвержденных образцов):  $53^\circ\text{C}$  для немодифицированной эпоксиаминной системы и  $37^\circ\text{C}$  – для

модифицированной ОГМГ-Гх (для сравнения, температура стеклования исходного ОГМГ-Гх составляет  $65^\circ\text{C}$ ). Это свидетельствует об отсутствии выделения ОГМГ-Гх в отдельную фазу при отверждении: таким образом, он выступает в качестве пластификатора или флексибилизатора эпоксиаминной матрицы.



**Рис. 2.** Термограммы ДСК полностью отвержденной немодифицированной (1) и модифицированной 5% мас. ОГМГ-Гх (2) эпоксиаминной системы Epikote 828 – этилендиамин, а также исходного ОГМГ-Гх (3).

Следует отметить, что отверждение диановых ЭО с невысокой молекулярной массой (таких, как Epikote 828) короткоцепочечными диаминами (в данном случае – этилендиамином) ведет к получению достаточно жестких и хрупких изделий [15]. С этой точки зрения, их модификация ОГМГ, помимо придания биоцидных свойств, потенциально улучшит еще и механические показатели. Основной проблемой в данном случае является расширение ассортимента и поиск других гидрофильных отвердителей ЭО, способных растворять ОГМГ.

### Заключение

Исследованы способы введения водорастворимого биоцидного модификатора – гидрохлорида олигогекса-

метилenguанидина в эпоксиаминные системы. Показано, что в гомогенной системе этот модификатор способен химически взаимодействовать с ЭО уже при  $22^\circ\text{C}$ , с образованием эластичного нерастворимого материала. В эпоксиаминной системе, дополнительно содержащей более активный отвердитель, ОГМГ выступает в роли пластификатора или флексибилизатора, значительно снижая температуру стеклования матрицы (с  $53$  до  $37^\circ\text{C}$ ).

### Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 15-38-70052 мол\_а\_мос).

Список литературы:

1. Хозин В.Г. Усиление эпоксидных полимеров. Казань: ПИК «Дом печати», 2004. 446 с.
2. Epoxy Polymers. New Materials and Innovations / ed. by J.-P. Pascault and R.J.J. Williams. Weinheim: Wiley-VCH, 2010. 390 p.
3. Petrie E.M. Epoxy Adhesive Formulations. New York, Chicago, San Francisco, Lisbon, London, Madrid, Mexico City, Milan, New Delhi, San Juan, Seoul, Singapore, Sydney, Toronto: McGraw-Hill, 2006. 530 p.
4. Зайцев Ю.С., Кочергин Ю.С., Пактер М.К., Кучер Р.В. Эпоксидные олигомеры и клеевые композиции. Киев: Наукова думка, 1990. 200 с.
5. Истомина Т.С., Тиунова Т.Г., Борисова И.А., Ощепкова Т.Е., Якушев Р.М. // Вестник Концерна ПВО «Алмаз-Антей». 2015. № 1. С. 94–98.
6. Li Ch., Liu M.-H., Liu Zh.-Y., Qing M.-L., Wang G. // J. Thermal Analysis and Calorimetry. 2014. V. 116. P. 411–416.
7. Воинцева И.И., Гембицкий П.А. Полигуанидины – дезинфекционные средства и полифункциональные добавки в композиционные материалы. М.: ЛКМ-пресс, 2009. 303 с.
8. Кедик С.А. // Минеральные и питьевые воды. 2012-2013. № 2. С. 80–81.
9. Светлов Д.А. Разработка биостойких композиционных материалов с биоцидными добавками, содержащими гуанидин: дис. ... канд. техн. наук. Пенза: Мордовский гос. у-т им. Н.П. Огарева, 2008. 218 с.
10. Старцев О.В., Махоньков А.Ю., Молоков М.В., Ерофеев В.Т., Гудожников С.С. // Фундаментальные исследования. 2014. № 5. С. 1177–1182.
11. Жаворонок Е.С., Панов А.В., Чалых А.Е., Колесникова Е.Ф. // Пласт. массы. 2009. № 6. С. 23–27.
12. Кедик С.А., Бочарова О.А., Ха Кам Ань, Панов А.В., Седишев И.П., Жаворонок Е.С., Тимофеева Г.И., Суслов В.В., Бексаев С.Г. // Хим.-фарм. журнал. 2010. Т. 44. № 10. С. 40–45.
13. Чалых А.Е., Жаворонок Е.С., Колесникова Е.Ф., Костина Ю.В., Бондаренко Г.Н. // Высокомолек. соед. Б. 2011. Т. 53. № 8. С. 1464–1473.
14. Жаворонок Е.С., Чалых А.Е., Колесникова Е.Ф., Котомин С.В. // Высокомолек. соед. Б. 2013. Т. 55. № 8. С. 1134–1139.
15. Чернин И.З., Смехов Ф.М., Жердев Ю.В. Эпоксидные полимерные композиции. М.: Химия, 1982. 232 с.
16. Wegmann A. // Progr. Org. Coat. 1997. V. 32. P. 231–239.
17. Jackson M.L., Love B.J., Hebner S.R. // J. Mater. Sci. Mater. Electronics. 1999. V. 10. P. 71–79.

References:

1. Khozin V.G. Strengthening of epoxy polymers. Kazan: PIK «Dom Pechati», 2004. 446 p. (in Russ.).
2. Epoxy Polymers. New Materials and Innovations, ed. by J.-P. Pascault and R.J.J. Williams. Weinheim: Wiley-VCH, 2010. 390 p.
3. Petrie E.M. Epoxy Adhesive Formulations. New York, Chicago, San Francisco, Lisbon, London, Madrid, Mexico City, Milan, New Delhi, San Juan, Seoul, Singapore, Sydney, Toronto: McGraw-Hill, 2006. 530 p.
4. Zaitsev Ju.S., Kochergin Ju.S., Pakter M.K., Kucher R.V. Epoxy resins and adhesive compounds. Kiev: Naukova dumka, 1990. 200 p. (in Russ.).
5. Istomina T.S., Tiunova T.G., Borisova I.A., Oshhepkova T.E., Yakushev R.M. Vestnik Koncerna PVO «Almaz-Antej». 2015. № 1. P. 94–98. (in Russ.).
6. Li Ch., Liu M.-H., Liu Zh.-Y., Qing M.-L., Wang G. J. Thermal Analysis and Calorimetry. 2014. V.116. P. 411–416.
7. Vointseva I.I., Gembitskij P.A. Polyguanidines – disinfecting agents and multifunctional additives to composites. M.: LKM-press, 2009. 303 p. (in Russ.).
8. Kedik S.A. Mineral'nye i pit'evye vody (Mineral and Drinking Water). 2012-2013. № 2. P. 80–81. (in Russ.).
9. Svetlov D.A. Development of biostable composite materials with biocidal additives containing guanidine. Dis. ... PhD. Penza, 2008. 218 p. (in Russ.).
10. Startsev O.V., Mahonkov A.Ju., Molokov M.V., Erofeev V.T., Gudozhnikov S.S. Fundamentalnye Issledovaniya (Fundamental Research). 2014. № 5. P. 1177–1182. (in Russ.).
11. Zhavoronok E.S., Panov A.V., Chalykh A.E., Kolesnikova E.F. Plast. Massy (Plastics). 2009. № 6. P. 23–27. (in Russ.).
12. Kedik S.A., Bocharova O.A., Kha Kam An', Panov A.V., Sedishev I.P., Zhavoronok E.S., Timofeeva G.I., Suslov V.V., Beksaev S.G. Pharm. Chem. J. 2010. V. 44. № 10. P. 568–573. (in Russ.).
13. Chalykh A.E., Zhavoronok E.S., Kolesnikova E.F., Kostina Yu.V., Bondarenko G.N. Polym. Sci. B., 2011. V. 53. № 7-8. P. 466–475. (in Russ.).
14. Zhavoronok E.S., Chalykh A.E., Kolesnikova E.F., Kotomin S.V. Polym. Sci. B. 2013. V. 55. № 7-8. P. 484–489. (in Russ.).
15. Chernin I.Z., Smehov F.M., Zherdev Yu.V. The epoxy resin compositions]. M.: Khimiya Publ., 1982. 232 p. (in Russ.).
16. Wegmann A. Progr. Org. Coat. 1997. V. 32. P. 231–239.
17. Jackson M.L., Love B.J., Hebner S.R. J. Mater. Sci., Mater. Electronics. 1999. V. 10. P. 71–79.

ВЛИЯНИЕ РАЗБАВИТЕЛЕЙ НА КИНЕТИКУ ОБЪЕМНОЙ УСАДКИ  
И НАПРЯЖЕНИЙ ПРИ ОТВЕРЖДЕНИИ ЭПОКСИДИАНОВЫХ ОЛИГОМЕРОВ

**А.Н. Трофимов<sup>1</sup>, исполнительный директор, Н. В. Апексимов<sup>2,@</sup>,  
ассистент, И.Д. Симонов-Емельянов<sup>2</sup>, заведующий кафедрой,  
Ю.С. Прохорова<sup>1</sup>, инженер**

<sup>1</sup>ОАО «НПО Стеклопластик», Московская область, 141551 Россия

<sup>2</sup>Кафедра химии и технологии переработки пластмасс и полимерных композитов,  
Московский технологический университет (Институт тонких химических технологий),  
Москва, 119571 Россия

@Автор для переписки, e-mail: apeksimov@mirea.ru

*Рассматривается влияние активных и инактивных разбавителей на кинетику объемной усадки и напряжений при отверждении эпоксидиановых олигомеров. Установлены зависимости, описывающие влияние на усадку, кинетику нарастания и максимальный уровень напряжений содержания разбавителей и температуры отверждения эпоксидных олигомеров. Введение до ~20% активных разбавителей (ДЭГ-1 и СО-3) в систему на основе эпоксидных олигомеров приводит к снижению вязкости в ~3 раза, улучшению качества пропитки волокнистых наполнителей, увеличению усадки (на ~2,5%) и уменьшению остаточных напряжений в ~6 раз в результате увеличения подвижности сегментов полимерной цепи в трехмерной сетке, а также к снижению температуры стеклования не более чем ~20°C.*

**Ключевые слова:** матрица, разбавитель, эпоксидная смола, обобщенные параметры структуры.

THE INFLUENCE OF DILUENTS ON THE KINETICS OF VOLUME SHRINKAGE  
AND STRESS UPON CURING OF EPOXY OLIGOMERS

**A.N. Trofimov<sup>1</sup>, N.V. Apeksimov<sup>2,@</sup>, I.D. Simonov-Emelyanov<sup>2</sup>,  
Yu.S. Prokhorova<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>JSC "NPO Stekloplastik", Moscow region, 141551 Russia

<sup>2</sup>Moscow Technological University (Institute of Fine Chemical Technologies),  
Moscow, 119571 Russia

@Corresponding author e-mail: apeksimov@mirea.ru

*It is known that for decrease in viscosity polymeric binding on the basis of epoxy oligomers in their composition injecting solvents of the different nature and thermodynamic compatibility. In this paper the dependences describing influence on shrinkage, kinetics of increase and maximum level of strains from diluents content and temperature of curing of epoxy oligomers are established. Introduction about 20 % of the active diluents (DEG-1 and SO-3) in system on the basis of epoxy oligomers leads to decrease in viscosity in ~3 times, to improvement of imbibition quality of fibrous fillers, increase of volume contraction (on ~2.5. %) and decrease in residual stresses in ~6 times as a result of increase of mobility of pieces of a polymeric chain in a three-dimensional grid, and also to decrease in glass transition temperature no more than ~20°C.*

**Keywords:** epoxy resin, diluents, generalized structure parameters.

**Введение**

Для снижения вязкости полимерных связующих на основе эпоксидных олигомеров в их состав вводят растворители разной природы и термодинамической совместимости [1].

Введение активных и инактивных растворителей может приводить к изменению структуры отвержденного эпоксидного полимера, что оказывает влияние на объемную усадку и остаточные напряжения, возникающие при отверждении.

В работе [2] приведены данные о влиянии на уровень и кинетику роста остаточных напряжений молекулярных характеристик, начальной и вторичной гетерогенности, а также конверсии функциональных групп и кинетики усадки при отверждении эпокси-диановых олигомеров (ЭДО). Ранее было установлено, что резкое снижение уровня усадки и остаточных напряжений наблюдается при возрастании содержания ассоциатов ( $\varphi_{acc}$ ) с 5 до 20% об., в связи с началом формирования в объеме ЭДО с  $MM_{cp} \approx 450$  г/моль квазинепрерывного «каркаса» из ассоциатов при  $\varphi_{acc} \sim 25.5\%$  об. (для кубической упаковки).

Для исследования влияния разбавителей на кинетику изменения объемных усадок и напряжений при отверждении целесообразно использовать ЭДО с  $MM_{cp}$  не менее 400-450 г/моль, характеризующийся наибольшей стабильностью свойств.

### Экспериментальная часть

В качестве объектов исследования были выбраны композиции на основе ЭДО марки ЭД-20 (ГОСТ 10587-84,  $MM_{cp} \sim 405$  г/моль) и жидкого алифатического отвердителя аминного типа – триэтилентетрамина (ТЭТА) (фирма «Dow Chemical»). Количество вводимого отвердителя рассчитывали, исходя из равенства эпоксидного и аминного эквивалентов. Для регулирования вязкости композиции на основе ЭДО использовали неактивные (толуол, ГОСТ 5789-78) и активные (диглицидиловый эфир диэтиленгликоля марки ДЭГ-1, ТУ 2225-027-00203306-97) и СО-3 (модифицированный ДЭГ-1) разбавители.

Кинетику объемной усадки при отверждении ЭО исследовали методом дилатометрии с использованием разборного стеклянного дилатометра с градуиро-

ванным капилляром. Исследование проводили при ступенчатом режиме отверждения ЭО по методике, описанной в работе [3], где каждая ступень представляла собой изотермический процесс с заданной температурой и временем выдержки. В данной работе был использован режим: 25°C – 24 ч, 50°C – 6 ч и 80°C – 4 ч. Это позволило получить образцы на основе ЭО с аминными отвердителями со степенью конверсии до 98%.

Для исследования кинетики нарастания и определения уровня остаточных напряжений ( $\sigma$ ) использовали консольный метод (ГОСТ 13036-67). Кинетику нарастания напряжений в ходе отверждения ЭДО исследовали методом консольного изгиба с использованием подложек из алюмоборосиликатного стекла размером 100×15×0.35 мм в изотермическом режиме отверждения ЭДО при 25°C в течение 24 ч. Стеклянные пластины моделировали системы на основе стеклянных волокон и полимерных связующих.

### Результаты и их обсуждение

Одной из основных технологических характеристик процесса формования изделий из полимерных композиционных материалов (ПКМ) является величина вязкости связующего, которая определяет технологичность, качество пропитки волокнистых наполнителей, выбор метода переработки и свойства ПКМ [4].

Как видно из данных табл. 1, неактивный разбавитель (толуол) в наибольшей степени снижает вязкость ЭДО (почти в 8 раз). Активные разбавители ДЭГ-1 и СО-3, несмотря на разницу в значениях их исходной вязкости, снижают вязкость системы примерно с одинаковой эффективностью (приблизительно в 3 раза).

Таблица 1. Вязкость ЭД-20 (Па·с) с различными разбавителями

Разбавитель	Содержание разбавителя, % об.					
	0	5	10	15	20	100
Толуол	16.0	9.60	5.76	3.46	2.07	0.0006
ДЭГ-1	16.0	12.2	9.3	7.1	5.40	0.07
СО-3	16.0	12.10	9.15	6.9	5.24	0.06

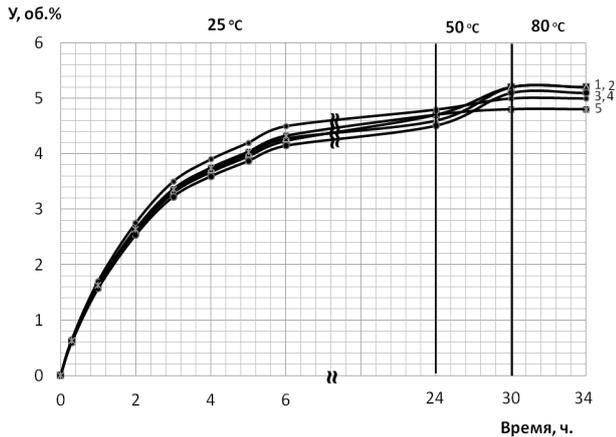
Так как разбавители термодинамически совместимы с ЭДО, то композиции не расслаиваются и не проявляют свойств опалесценции. Однако, при их введении в композицию более 20% об. наблюдается снижение показателей комплекса физико-механических характеристик отвержденных систем, что необходимо учитывать при создании низковязких композитов на основе ЭДО.

Следует отметить, что введение разбавителей в ЭДО приводит к изменению структуры отвержденного полимера. Так, неактивные разбавители изменяют его физическую структуру, не вступая с ним в химические взаимодействия, а введение активных

разбавителей приводит к перестройке молекулярной структуры ЭДО и изменению ее Ван-дер-Ваальсова объема, сокращение которого при отверждении вызывает усадку композиции на основе ЭДО [5].

Усадка является важной технологической характеристикой, влияющей на формирование комплекса свойств изделий из полимерных композиционных материалов на основе эпоксидных связующих, однако в научно-технической литературе недостаточно данных о кинетике изменения объемной усадки при отверждении.

На рис. 1 приведены зависимости кинетики усадки ( $U$ ) ЭД-20 при отверждении аминным отвер-



**Рис. 1.** Кинетические кривые усадки композиции ЭД-20 + ТЭТА с разным содержанием инактивного разбавителя – толуола (% об.): 1 – 0; 2 – 5; 3 – 10; 4 – 15; 5 – 20.

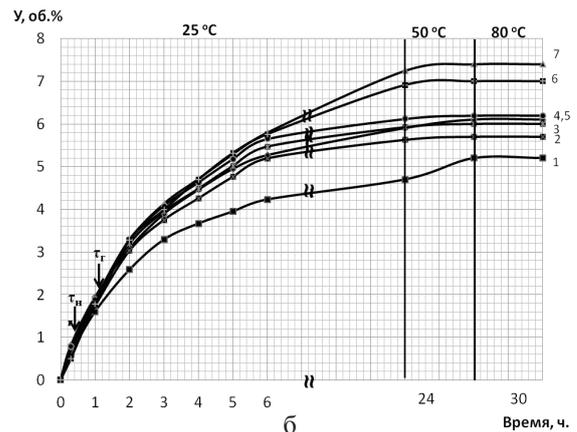
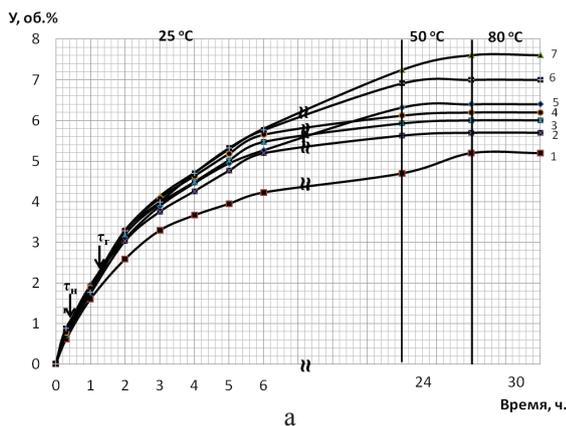
дителем и введении инактивного растворителя (толуол) в различных концентрациях.

Введение в ЭД-20 толуола приводит к незначительному снижению конечной усадки (не более чем

на 0.5% об.) и практически не влияет на кинетику процесса. Существенным недостатком использования инактивных разбавителей является необходимость их удаления из объема связующего в процессе сушки и отверждения ЭДО с образованием микродефектов и пор, снижающих прочность композиционного материала [6].

Активные разбавители хорошо совмещаются с ЭДО и содержат в своей химической структуре функциональные эпоксидные группы, что позволяет им, в отличие от инактивных разбавителей, встраиваться в структуру отвержденного полимера с образованием химических связей. Следует отметить, что системы ЭД-20 + ДЭГ-1 и ЭД-20 + СО-3 не расслаиваются как до, так и в процессе отверждения, что указывает на хорошую термодинамическую совместимость исходных компонентов и включение молекул разбавителя в химическую трехмерную структуру полимерной матрицы.

На рис. 2 приведены зависимости кинетики усадки ЭД-20 при разном содержании активных разбавителей ДЭГ-1 и СО-3.

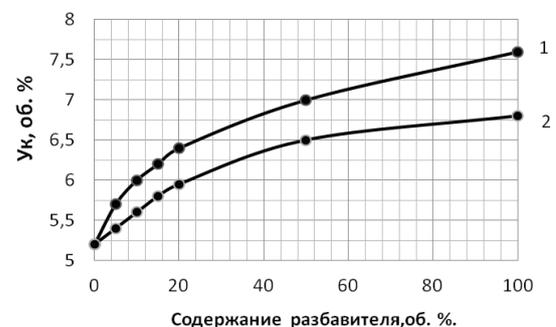


**Рис. 2.** Кинетические кривые усадки системы ЭД-20 + ТЭТА с разбавителями ДЭГ-1 (а) и СО-3 (б) при разном их содержании (% об.): 1 – 0; 2 – 5; 3 – 10; 4 – 15; 5 – 20; 6 – 50; 7 – 100.

Скорость нарастания и величины конечной усадки ( $Y_k$ ) для всех исследованных систем с введением активных разбавителей ДЭГ-1 и СО-3 возрастают на 15–30% по сравнению с исходной ЭД-20 (рис. 3).

Зависимость, представленная на рис. 3 (кривая 1), иллюстрирует изменение конечной усадки ЭД-20 с увеличением содержания ДЭГ-1. ДЭГ-1 практически не оказывает влияния на кинетику отверждения композиции на начальных стадиях. При введении 20% об. ДЭГ-1 в ЭД-20 конечная усадка возрастает в 1.34 раза по сравнению с усадкой ЭД-20 без разбавителя, что будет влиять на параметры структуры при отверждении.

Активный разбавитель марки СО-3 является модифицированным продуктом ДЭГ-1, и его влияние



**Рис. 3.** Зависимость конечной усадки ( $Y_k$ ) при отверждении ЭД-20 с активными разбавителями ДЭГ-1(1) и СО-3(2) от их содержания.

на кинетику усадки и конечную усадку практически идентично влиянию ДЭГ-1 (рис. 3, кривая 2). При введении 20% об. СО-3 конечная усадка ЭД-20 возрастает в 1.31 раза. Следует отметить, что образец отвержденного СО-3 был более эластичен, чем ДЭГ-1.

Исходя из экспериментальных данных, можно сделать вывод о том, что применение активных разбавителей, таких как ДЭГ-1 и СО-3, для регулирования вязкости ЭДО в больших концентрациях (более 20% об.) нецелесообразно. Снижая вязкость примерно в 3 раза, они повышают усадку в 1.30 раза в сравнении с исходной, что может сопровождаться ростом остаточных напряжений и снижением показателей комплекса физико-механических характеристик. Однако выбранные разбавители являются также эластификаторами. В результате при их использовании увеличивается молекулярная подвижность, что приводит к ускорению релаксационных процессов в формирующейся при отверждении химической сетке межмолекулярных связей, и остаточные напряжения снижаются.

На рис. 4 приведены зависимости, иллюстрирующие нарастание остаточных напряжений при отверждении для системы ЭДО марки ЭД-20 + ТЭТА с различным содержанием ДЭГ-1 при температуре 25°C. Зависимости, полученные при других температурах (50, 70 и 100°C) имеют аналогичный вид.

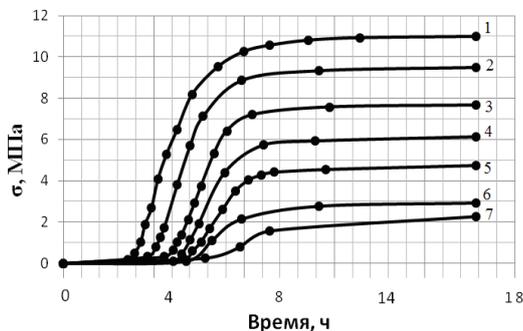


Рис. 4. Кинетика нарастания напряжений при 25°C в системе ЭД-20 + ТЭТА (1) и ЭД-20 + ТЭТА + ДЭГ-1 (2-7) при отверждении от содержания ДЭГ-1 (% об.): 2 – 0; 3 – 5; 4 – 10; 5 – 15; 6 – 20; 7 – 40.

Кинетические зависимости нарастания остаточных напряжений смесей ЭД-20 с ДЭГ-1 имеют S-образный вид и по характеру не отличаются от кривых, полученных для немодифицированных ЭДО. В зависимости от содержания разбавителя в системе ЭДО при отверждении возникают напряжения от 2.0 до 12.4 МПа (при 25°C), что составляет от 1.0 до 11.0% от прочности эпоксиминового полимера.

При повышении температуры, как и в случае с немодифицированными ЭДО, уровень напряжений возрастает. Однако и в этом случае эластификатор

ДЭГ-1 эффективно снижает остаточные напряжения в ЭДО. Так, при температуре отверждения 100°C напряжение снижается с 42 до 2.3 МПа.

На рис. 5 представлены обобщенные зависимости максимальных остаточных напряжений в композиции ЭД-20 + ТЭТА + ДЭГ-1 от содержания разбавителя ДЭГ-1 при разных температурах.

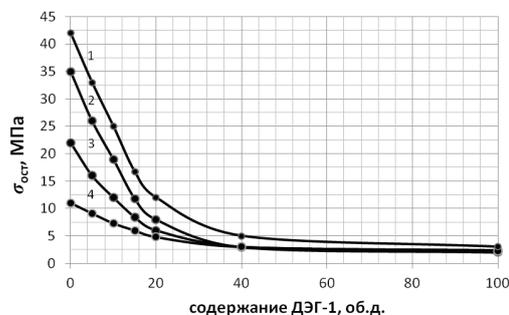


Рис. 5. Кривые изменения остаточных напряжений ( $\sigma_{ост}$ ) в системе ЭД-20 + ТЭТА + ДЭГ-1 при различных температурах отверждения, °C: 1 – 100; 2 – 70; 3 – 50; 4 – 25.

Конечная усадка ( $U_k$ ) при отверждении композиций ЭД-20 + ТЭТА + ДЭГ-1 за 24 ч при 30°C изменяется от 5.1 до 7.0 % об., при этом напряжения снижаются с 11.0 до 2.0 МПа.

При всех температурах зависимости максимальных остаточных напряжений композиций ЭД-20 с активным разбавителем имеют перегиб в области его содержания около 20% об., а затем фактически стабилизируются при значении около 2 МПа.

Однако следует отметить, что увеличение содержания разбавителя до 40% об. и более приводит к снижению температуры стеклования (теплостойкости) на 30°C, о чем свидетельствуют данные ДСК (рис. 6).

Введение до 20% об. активных разбавителей (ДЭГ-1 и СО-3) в систему на основе ЭДО приводит к снижению вязкости до 3 раз, улучшению качества пропитки волокнистых наполнителей, повышению объемной усадки не более чем на 2.5% об. и снижению остаточных напряжений до 5 раз в результате возрастания молекулярной подвижности, одновременно  $T_{ст}$  снижается менее чем на 20°C.

### Заключение

На основании данных термомеханического анализа, а также исследований кинетики усадки и остаточных напряжений, возникающих при отверждении, можно заключить, что оптимальная концентрация активного разбавителя ДЭГ-1 в композиции на основе ЭДО с аминным отвердителем составляет ~ 10-20% об.

*Работа выполнена в рамках госбюджетной темы «Фундаментальные основы получения новых наноносителей и материалов».*

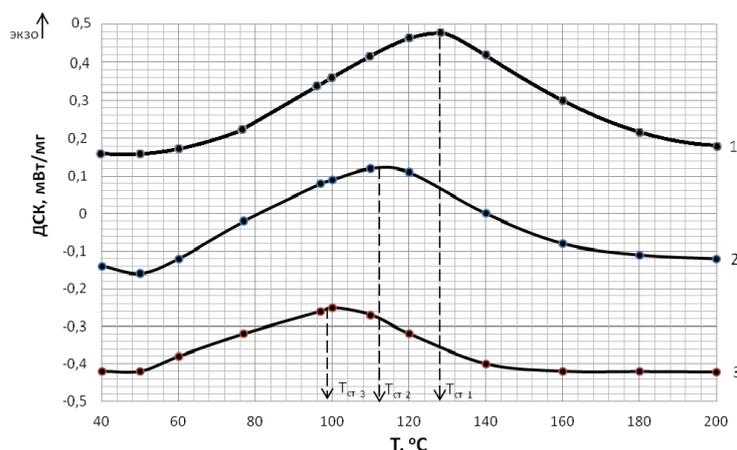


Рис. 6. Термограммы ДСК для систем ЭД-20 + ТЭТА + разбавитель ДЭГ-1, отвержденных при 130°C, при содержании ДЭГ-1, % об.: 0 (1), 10 (2) и 40 (3).

### Список литературы:

### References:

1. Справочник по композиционным материалам: В 2-х кн. / Под ред. Дж. Любина; пер. с англ. А.Б. Геллера, М.М. Гельмонта; под ред. Б.Э. Геллера. М.: Машиностроение, 1988. 448 с.
2. Симонов-Емельянов И.Д., Трофимов А.Н., Апексимов Н.В., Шулаев Н.С. // Клеи. Герметики. Технологии. 2015. № 2. С. 23–27.
3. Симонов-Емельянов И.Д., Апексимов Н.В., Трофимов А.Н., Суриков П.В., Хомяков А.К. // Вестник МИТХТ. 2011. Т. 6. № 4. С. 89–92.
4. Кандырин Л.Б., Саматадзе А.И., Суриков П.В., Кулезнев В.Н. // Пластические массы. 2010. № 9. С. 35–39.
5. Межиковский С.М., Иржак В.И. Химическая физика отверждения олигомеров. М.: Наука, 2008. 269 с.
6. Хозин В.Г. Усиление эпоксидных полимеров. Казань: ПИК«Дом печати», 2004. 446 с.

1. Handbook of composite materials: In 2 vol. / Ed. J. Lubin; Trans. from English. A.B. Geller, M. Gelmont; Ed. B.E. Geller. M.: Mashinostroenie Publ., 1988. 448 p. (in Russ.).
2. Simonov-Emelyanov I.D., Trofimov A.N., Apeksimov N.V., Shulaev N.S. Klei. Germetiki. Tekhnologii (Adhesives. Sealants. Technologies). 2015. № 2. P. 23–27. (in Russ.).
3. Simonov-Emelyanov I.D., Apeksimov N.V., Trofimov A.N., Surikov P.V., Homyakov A.K. Vestnik MITHT (Fine Chemical Technologies). 2011. T. 6. № 4. P. 89–92. (in Russ.).
4. Mezhevikskii S.M., Irzhak V.I. Chemical Physics of Oligomers Curing. Moscow: Nauka Publ., 2008. 269 p. (in Russ.).
5. Kandyrin L.B., Samatadze A.I., Surikov P.V., Kuleznev V.N. Plasticheskiye massi (Plastics). 2010. № 9. P. 35–39. (in Russ.).
6. Khozin V.G. Strengthening of Epoxy Polymers. Kazan: PIK "Printing House", 2004. 446 p. (in Russ.).

**В ЛУЧШИХ ТРАДИЦИЯХ УНИВЕРСИТЕТСКОГО ОБРАЗОВАНИЯ.  
К 115-ЛЕТИЮ БИБЛИОТЕКИ МИТХТ****Г.Н. Яковлева<sup>@</sup>, заместитель заведующего Музеем истории МИТХТ,  
Б.Ф. Богатиков, заведующий Музеем истории МИТХТ***Московский технологический университет (Институт тонких химических технологий),  
Москва, 119571 Россия**<sup>@</sup>Автор для переписки, e-mail: muzey@mitht.ru*

*Статья посвящена некоторым страницам истории библиотеки одного из старейших вузов России – Московского института тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова (МИТХТ): организация библиотеки на Московских высших женских курсах (1901–1918 гг.), фундаментальная библиотека 2-го МГУ (1918–1930 гг.), научно-техническая библиотека МИТХТ (1930–2015 гг.). Рассказывается о сегодняшнем дне библиотеки кампуса МИТХТ Московского технологического университета. Отмечается вклад выдающихся ученых, преподававших в разное время в МИТХТ, в дело создания специализированной вузовской библиотеки университетского типа. Приводятся фамилии заведующих библиотекой МИТХТ, начиная с советского периода. Ряд материалов публикуется впервые.*

**Ключевые слова:** *вузовская библиотека, физико-математический факультет МВЖК, 2-й МГУ, МИТХТ им. М.В. Ломоносова, Музей книги библиотеки МИТХТ.*

**IN KEEPING WITH THE BEST TRADITIONS OF UNIVERSITY EDUCATION.  
ON THE OCCASION OF THE 115<sup>th</sup> ANNIVERSARY OF MITHT LIBRARY****G.N. Yakovleva<sup>@</sup>, B.F. Bogatikov***Museum of the MITHT History,  
Moscow Technological University (Institute of Fine Chemical Technologies),  
Moscow, 119571 Russia**<sup>@</sup>Corresponding author, e-mail: muzey@mitht.ru*

*The article is devoted to some pages in the history of the library of one of Russia's oldest higher education institutions, M.V. Lomonosov Moscow Institute of Fine Chemical Technology (MITHT): the organization of the library at the Moscow High Women Courses (1901–1918), the main library of the 2nd MSU (1918–1930), the MITHT scientific and technical library (1930–2015). The today's library of the MITHT campus of the Moscow Technological University is described. The contribution of outstanding scientists that taught at different times in MITHT to the creation of the specialized university type library is noted. The surnames of the MITHT library managers starting with the Soviet period are given. Some information is published for the first time.*

**Keywords:** *high school library, physico-mathematical faculty of the Moscow High Women Courses, the 2nd MSU, M.V. Lomonosov Moscow Institute of Fine Chemical Technology (MITHT), the Book Museum of MITHT library.*

Библиотека, по определению, это учреждение, собирающее и хранящее произведения печати и письменности для общественного пользования, а также осуществляющее справочно-библиографическую работу. Университетские, институтские, школьные библиотеки нацелены, главным образом, на обеспечение учащихся литературой, необходимой для учебного процесса, и по составу фонда приближаются к специальным библиотекам. В отличие от специальных, институтские библиотеки не являются общедоступными и обслуживают только читателей, относящихся к соответствующему учебному заведению.

Перелистывая страницы истории библиотеки МИТХТ, следует сказать несколько слов о библиотеке Московских высших женских курсов (МВЖК). Известно, что основатели МВЖК с самого начала всеми силами

боролись за высшее женское образование и стремились вести преподавание на уровне университетского. Еще в первый год существования Курсов на заседании физико-математического факультета (ФМФ) в марте 1901 г. профессор Болеслав Корнелиевич Млодзеевский инициировал создание библиотеки, высказав пожелание, «чтобы администрация курсов ... <связалась> с некоторыми наиболее известными научными учреждениями и лицами, прося их пожертвовать для библиотеки <ФМФ> ... их научные издания...» [1]. «Собрание поручило приват-доценту Реформатскому А.Н. и декану ФМФ Давыдовскому В.Ф. выработать форму обращения к тем учреждениям и лицам, какие будут рекомендованы преподавателями курсов, и просило директора разослать циркуляр за его подписью» [2]. Библиотечный фонд складывался также из библиотечек землячеств и обществ слушательниц при факультетах и учебных кабинетах. В дальнейшем, разумеется, библиотека пополнялась не только за счет пожертвований, но и целенаправленно – на это Попечительным советом ежегодно выделялись средства. Преподаватели и курсистки принимали непосредственное участие в закупке необходимой литературы, в поисках у букинистов редких изданий, выписке периодики. Для пополнения фонда приобретались личные библиотеки ученых.



Б.К. Млодзиевский

Случались и крупные приобретения. Вскоре после кончины профессора В.В. Марковникова, осенью 1904 г. А.Н. Реформатский проинформировал Совет ФМФ о том, что наследники ученого готовы продать его обширную библиотеку, и Курсам следовало бы подумать о ее приобретении. Совет решил «просить директора ходатайствовать на Попечительном совете об ассигновании суммы на покупку библиотеки умершего проф. Марковникова. Поручить А.Н. Реформатскому выяснить предварительно размер необходимой для этого суммы» [3]. В мае 1905 г. Реформатский доложил Совету, что он вместе с Н.Д. Зелинским по поручению ФМФ произвел осмотр библиотеки Марковникова. Стоимость книг по каталогу составляет от 3000 до 3500 руб., наследники профессора Марковникова согласны продать ее за 1500 руб. Библиотека, по мнению Реформатского, содержит много ценных научных химических изданий и журналов, но есть также книги, не имеющие специального характера или имеющие историческую ценность. Попечительный совет в октябре 1905 г. выделил на покупку библиотеки Марковникова просимую сумму – 1500 руб. [4].

Начиная с 1903 года Попечительский Совет утвердил ежегодные небольшие ассигнования на пополнение библиотек, в основу которых легли пожертвованные книги. Как вспоминала выпускница МВЖК 1908 года (впоследствии профессор математики МИТХТ) О.Н. Цубербиллер, всю работу в библиотеках слушательницы выполняли безвозмездно. Особенно быстро разрасталась и четко работала библиотека Математического Отделения, которую создал и которой многие годы заведовал Б.К. Млодзеевский. Успешно формировалась и работала библиотека под руководством А.Н. Реформатского [5].

Введение предметной системы и специализации слушательниц способствовали и изменениям в библиотечном обеспечении.

В 1911 г. группа преподавателей естественного отделения (ЕО), в число которых входили профессора М.И. Прозин и С.С. Намёткин, предложили организовать специальную библиотеку для курсисток-естественниц, представив при этом и проект положения об учреждаемой библиотеке. Проект был утвержден, на нужды новой библиотеки ассигновали 400 руб., а в дальнейшем положили ежегодно отпускать по 200 руб. [6]. В октябре 1911 г. библиотека открыла свои двери в здании Физико-химического института на Малой Царицынской улице (ныне здание МИТХТ на Малой Пироговской). В ноябре 1912 г., согласно первому годовичному отчету библиотеки ЕО, в ней числилось уже более 1000 томов по разным отраслям естествознания: 159 томов – по физике, 275 – по химии, 346 – по биологии, 45 – по кристаллографии и т.д. Крупные пожертвования сделали г-жа А.М. Минина (собрание книг по методике естествознания – 164 т.) и г-жа А.К. Кентман (138 т.), присылали книги также М.А. Сеченова (2 экз. полного собрания сочинений И.М. Сеченова), К.А. Тимирязев, Б.М. Беркенгейм, Е.А. Богданов, Н.Д. Зелинский, И.А. Каблуков, Л.М. Кречетович, Н.А. Морозов, С.С. Намёткин, И.Ф. Огнев, М.И. Прозин, А.Н. Реформатский, Г.Л. Стадников, С.Н. Реформатский, В.Г. Руднев, А.А. Чернов и др. [7].

Стоит отметить и замечательный пример книжной благотворительности, относящийся к трудному времени Первой мировой войны. В конце февраля 1915 г. на имя директора Курсов пришла посылка, в которой были 20 томов различных изданий XVIII века, а чуть раньше было получено сопроводительное письмо от капитана Ивана Шуструйского:



«Господину директору МВЖК.

8 февраля 1915 г., Гродно.

В декабре месяце прошлого года я со своей ротой был командирован в немецкий городок Эйдкунен, занятый русскими войсками. Городок этот наполовину разрушен артиллерийской стрельбой... При осмотре мною города в одном из домов... я увидел кучу каких-то старинных книг в кожаных переплетах, которые каким-то чудом уцелели ... При ближайшем рассмотрении оказалось, что эти книги представляют собой следующие издания:

- 1) *L'Encyclopedie ou Dictionnaire raisonne des sciences*. 1765. 17 т.
- 2) *L'antiquite expliquee et representee en figures*. 1722. 1 т.
- 3) *Histoire naturelle des oiseaux*. 1783. Том 16-й.
- 4) *Musei Capitolini*. 1755. 3 том, на лат. яз.

Наиболее целой оказалась энциклопедия, все 17 томов которой остались нетронутыми... От остальных трех изданий уцелело только по одному тому...

Узнавши частным образом, что в библиотеке Высших женских курсов еще нет Французской Энциклопедии эпохи Просвещения, я препровожаю собранные мною книги в это симпатичное учреждение, и буду от души рад, если эти книги, спасенные мною от уничтожения в немецком городке, хоть немного могут быть полезны для наших милых русских девушек, стремящихся к высшему образованию.

Командир роты капитан Шуструйский» [8].

К сожалению, проследить судьбу этих книг до сегодняшнего времени не удалось.

Менялись названия вуза: МВЖК – 2-й МГУ – МИТХТ, но во все времена работе библиотеки, пополнению ее фондов уделялось пристальное внимание. Так, например, судя по финансовым отчетам, стоимость разного имущества в учебно-научных учреждениях МВЖК за 5 лет увеличилась в 2.7 раза – с 212.16 тыс. руб. в 1909 г. до 581.42 тыс. руб. в 1914 г. [9]. Первое место по этому показателю держала библиотека историко-философского факультета (95.48 тыс. руб.), второе – химические лаборатории (65.19 тыс. руб.), третье – физический кабинет (49.91 тыс. руб.), четвертое – биологический музей (43.97 тыс. руб.). Коллекция минералов в соответствии с описью состояла из 900 позиций, а библиотека Минералогического кабинета включала в себя 305 экземпляров книг и брошюр, среди которых имелись ценные издания XIX века. На покупку изданий для библиотеки кабинета Курсы израсходовали 1.07 тыс. руб.

В сложные для страны 30-40-е годы XX века руководство МИТХТ находило средства пополнять фонды научно-технической библиотеки и оформлять подписку на периодические издания. Так в 1937-38 гг. было выписано 177 названий русских журналов на сумму 6100 руб. и 22 названия иностранных журналов на общую сумму 2900 руб., а также 3 справочника (2 немецких и 1 английский) на сумму 694 руб. [10]. Вспоминая библиотеку 2-го МГУ, нельзя не упомянуть о ее первой заведующей Щёкиной Надежде Евграфовне. Слушательница Медицинского факультета МВЖК, Надежда Евграфовна начала работу библиотекарем Фундаментальной библиотеки 2-го МГУ в 1918 году. С 1922 г. – она зав. отделением естествознания библиотеки, а после реорганизации 2-го МГУ в 1930 г. – заведующая библиотекой МИТХТ. Участница революционного движения 1905 года, владеющая тремя иностранными языками, она много сил и здоровья отдала становлению библиотеки родного вуза. Вот как писала Н.Е. Щёкина об этом: «После разделения 2-го МГУ на институты (1930 г.) меня назначают зав. библиотекой МИТХТ (тогда Химико-технологического института)... Здесь я поняла более, чем когда-либо, значение библиотеки в деле подготовки кадров, а потому сознание, что я участвую в большом деле, ... придает мне энтузиазм и силу в моей работе. Моя работа является для меня делом, которым я живу, которому предана всей душой» [11].



Щекина Н.Е.

Сегодня работа библиотеки в кампусе МИТХТ на проспекте Вернадского направлена на обеспечение главной задачи университета – подготовки высококвалифицированных специалистов современного уровня, не только владеющих специальными знаниями, но и участвующих в научных работах, обладающих широким кругозором и активной жизненной позицией. Для этого библиотека имеет сейчас все условия.



Библиотека 2-го МГУ. 1920-1930 гг.



Основной задачей современной библиотеки, конечно, является обслуживание читателей – студентов и преподавателей, обеспечение их учебной и научной литературой, доступом к новейшей информации. В первую очередь, этому служит фонд библиотеки, составляющий около 285 000 экземпляров. Он состоит из учебной литературы (112 000 экземпляров), научной и справочной литературы (141 800 экземпляров), художественной литературы. Также в его состав входят фонд диссертаций, защищенных в МИТХТ имени М.В. Ломоносова в период с 1980 года (3 400 экземпляров), фонд научной периодики (более 30 500 экземпляров), фонд научно-методических изданий МИТХТ (около 30 000 экземпляров) [12].

Новейшие достижения в области информации позволяют организовать удаленный доступ читателей МИТХТ к каталогам и фондам библиотеки. Так, на сайте университета открыт библиотечный портал (<http://www.mitht.ru/e-library>), где можно не только знакомиться с каталогами библиотеки на книги, диссертации, периодику, но и получить полнотекстовый доступ ко всем учебно-методическим изданиям вуза. Производится сканирование не потерявших научной и учебной ценности учебно-методических изданий прошлых лет.

Активно участвует библиотека и в массовой работе с читателями, особенно поддерживая творческие коллективы студентов. Так, кроме тематических книжно-иллюстративных выставок, приуроченных к различным датам и праздничным дням (70-летию Победы в Великой Отечественной войне, юбилеям Д.И. Менделеева, А.П. Чехова, Н.В. Гоголя и др.), в студенческом читальном зале открыта постоянная выставка работ художников изостудии МИТХТ, проводятся шахматные турниры.

На основе ряда поистине уникальных изданий в библиотеке создан Музей книги. Здесь бережно сохраняются и предоставляются в пользование читателям издания, имеющие научную, библиографическую и историческую ценность. Так, в справочном фонде читатели используют «Энциклопедический словарь» Ф.А. Брокгауза и И.Р. Ефрона, который начал издаваться с 1890 года. В фонде периодики



имеются коллекции журналов, сохранившиеся с Высших женских курсов и со времен 2-го МГУ. Среди таких коллекций — «Журнал Русского физико-химического общества» с 1873 года, «Журнал химической промышленности» с 1925 года, Journal für Praktische Chemie с 1833 года, Chemische Zentralblatt с 1887 года.

Особо выделен в библиотеке и фонд книг, написанных сотрудниками МИТХТ. На многих изданиях из этой коллекции имеются автографы авторов.

В 2005 году библиотека переехала в новое помещение главного корпуса на Юго-Западе. Сейчас площадь библиотеки с огромным двухъярусным книгохранилищем составляет 1520 квадратных метров. Для читателей МИТХТ



работают три абонементов — учебной, научной и художественной литературы, читальный зал рассчитан на 120 мест.

Но, пожалуй, самое ценное, что дошло до сегодняшнего дня с тех времен, — это атмосфера доброжелательности и высокого профессионализма, которой всегда славилась библио-





*Коллектив библиотеки МИТХТ им. М.В. Ломоносова.  
1972 год*

тека МИТХТ. Конечно, это немыслимо без высококвалифицированных специалистов, скромных энтузиастов, преданных своему делу. Это, в первую очередь, заведующие библиотекой. Вот их неполный список: Щёкина Надежда Евграфовна (2-й МГУ – МИТХТ, 1930–1941 гг.); Чернякова Екатерина Андреевна (МИТХТ, октябрь 1941 – 1976 гг.); Сазонникова Мария Васильевна (МИТХТ им. М.В. Ломоносова, 1976–1990 гг.); Голомазова Елена Владимировна (МИТХТ им. М.В. Ломоносова, 1990–2012 гг.); Филатова Татьяна Николаевна (МИТХТ им. М.В. Ломоносова, 2012–2015 гг.). Более 40 лет проработали в библиотеке МИТХТ Курпякова Наталья Ивановна и Кошелькова Елена Тимофеевна. Они передают профессиональные знания и славные традиции библиотеки МИТХТ новым сотрудникам.

*Авторы благодарят сотрудников библиотеки МИТХТ Курпякову Н.И. и Кошелькову Е.Т. за помощь в проведении архивного поиска и благожелательное обсуждение.*

### Список литературы:

1. Женщины-химики: биографический портрет, вклад в образование и науку, признание / Отв. ред. В.В. Лунин. Москва: Янус-К, 2013. С. 224
2. ЦИАМ. Ф. 363. Оп. 1. Д. 2, л. 6 об.
3. ЦИАМ. Ф. 363. Оп. 1. Д. 12, л. 58 об.
4. ЦИАМ. Ф. 363. Оп. 1. Д. 19, л. 11.
5. Очерки истории МИТХТ: сб. статей / сост., авт. вступ. ст. Р.Р. Биглов. М.: МИТХТ им. М.В. Ломоносова, 2010. С. 12.
6. ЦИАМ. Ф. 363. Оп. 1. Д. 67, л. 175 об., 250.
7. ЦИАМ. Ф. 363. Оп. 1. Д. 88, л. 61-62 об.
8. ЦИАМ. Ф. 363. Оп. 1. Д. 114, л. 245-245 об.
9. Москвин В.В., Баранов А.В., Дайч З.Г., Ильин С.В., Полозов Г.П., Савельев П.Ю., Чураков Д.О. Московский педагогический университет. 125 лет. – М.: Флинта, 1997. 560 с.
10. Памятная записка «Периодика» / Архив Музея истории МИТХТ.
11. Личное дело Щёкиной Надежды Евграфовны / Архив Музея истории МИТХТ.
12. Золотые страницы МИТХТ. РЕАЛ-МЕДИА-Холдинг. Издательский дом «Губернский», 2011. 148 с.

Свидетельство о регистрации СМИ *ПИ № ФС77-64884* от 10 февраля 2016 г.

Подписано в печать 26.12.2016  
Уч.-изд. листов 14,0.

Формат 60×90/8  
Тираж 100 экз.

Печать цифровая  
Заказ № 690

Московский технологический университет  
119454, Москва, пр. Вернадского, 78.

Цена 700 руб.