Федеральное агентство по образованию

### Вестник МИТХТ

3/2009

*110нъ* Научно-технический журнал

Издается с февраля 2006 г. Выходит один раз в два месяца

Учредитель МИТХТ им. М.В.Ломоносова

Главный редактор: проф. Тимофеев В.С. Зам. главного редактора: проф. Фролкова А.К. проф. Фомичев В.В.

Редакционная коллегия: доц. Биглов Р.Р. проф. Дробот Д.В. проф. Корнюшко В.Ф. акад. РАН Кузнецов Н.Т. акад. РАН Мирошников А.И. проф. Мирошников Ю.П. проф. Озерин А.Н. проф. Серафимов Л.А. проф. Сухорукова С.М. проф. Тверской В.А. акад. РАН Цивадзе А.Ю. акад. РАМН Швец В.И. доц. Юловская В.Д.

© МИТХТ им. М.В. Ломоносова

### СОДЕРЖАНИЕ

МАТЕМАТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ И ИНФОРМАЦИОННЫЕ ТЕХНОЛОГ ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ	ии в
Б.В. Алексеев. Солитоны в обобщенной квантовой гипродинамике и теория шаровой молнии	3
А.А. Горшков, Е.А. Коровайцева. О решении задачи Коши с помощью решетчатых функций в математической физике и	22
химической кинетике	
СА Решетов АК Фролкова Ионные жилкости как	
разлеляющие агенты	27
А.К. Фролкова, Л.А. Хахин. Оценка оптимального расположения	
уровня питания при ректификации бинарных и	45
многокомпонентных смесей разной природы ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ	
Д.М. Карлинский, А.П.Каплун, М.Е. Попов. Предсказание	
активности низкомолекулярных ингибиторов активации	57
классического пути комплемента методом компьютерного скрининга	57
Е.А. Коробова, А.В. Гаврилова, Л.О. Белова, А.Д. Кирилин.	
Карбофункциональные кремнийазотсодержащие органические	64
соединения – исходное сырье в синтезе линейных и	04
гетероциклических продуктов	
Е.В. Ожимкова, А.И. Сидоров, И.Г. Плащина, Е.И. Мартиросова,	
И.В. Ущаповский, А.Н. Даниленко. Низкочастотная	/0
ультразвуковая экстракция гликанов из <i>Linum usitatissimum</i> ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ	
В.А. Бакун, Д.М. Федулов, Е.А. Осипова, Н.К. Зайцев,	
И.Ю. Ловчиновский. О механизме влияния алифатических	75
спиртов на инверсионно-вольтамперометрическое	15
поведение свинца и кадмия	
В.А. Бакун, Д.М. Федулов, Е.А. Осипова, Н.К. Зайцев,	
И.Ю. Ловчиновский. Электрохимическое поведение свинца	80
и кадмия в композициях неионогенного поверхностно-	00
активного вещества и алифатических спиртов	
СИНТЕЗ И ПЕРЕРАБОТКА ПОЛИМЕРОВ И КОМПОЗИТОВ НА ИХ ОСН	IOBE
И.А. Грицкова, Н.И. Прокопов, Т.С. Соловьева, Е.В. Матвеев,	
А.Н. Лобанов, А.С. Бирлов. Свойства бутадиен-стирольных	85
латексов, модифицированных кремнийорганическими ПАВ	
<i>Г.В. Козлов, З.Х. Афашагова, Г.Е. Заиков.</i> Гермодинамическая	89
модель эффекта наноадгезии для полимерных нанокомпозитов	
В.С. Копытин, В.М. Комаров, А.Н. Грофимов, И.Д. Симонов-	02
Емельянов. Влияние молекулярно-массового распределения	92
на поверхностное натяжение расплавов олигомеров $B \downarrow Kypuenoe \downarrow M Cruerum B \square Папашко \downarrow A Болгое$	
D.А. Кузпецов, А.И. Сливкий, D.И. Липенко, А.А. Долгов. Хитоган и легоксикрахмал в канестве полимерных матрии	97
лля иммобилизации биологически активных компонентов	)1
<b>ΞΚΟΛΟΓΟ-ΞΚΟΗΟΜΑΨΕΓΚΑΕ ΠΡΟΕΛΕΜΗ ΧΑΜΑΨΕΓΚΑΧ ΤΕΧΗΟΛΟΙ</b>	ий
F C Деетина F II Пинтареа ПП Радиареа О Грахт-Нитсен	
Е.С. Посрина, Б.Ц. Пинински, Э.Д. Гиониски, О. Грим Пинсен,	103
полкожной жировой ткани морских и пресноволных тюленей	105
О.А. Усанова, М.В. Бушуев. А.В. Невский. В.А. Шапнин	
Интегрированная ресурсосберегающая система водопотребления	113
и водоотведения стекольного производства	
Abstracts	118

# Review MITHT

### CONTENTS

ΜΙΤΗΤ		
	INFORMATION TECHNOLOGIES AND APPLIED MATHEMATICS	
	<i>B.V. Alexeev.</i> Solitons in the generalized quantum hydrodynamics and the theory of lightning balls <i>A.A. Gorshkov, E.A. Korovaytseva.</i> Application of identical	3 22
a /aaaa	transformations in Cauchy problem solving	
3/2009	<b>THEORETICAL BASED OF CHEMICAL TECHNOLOGY</b> S.A. Reshetov, A.K. Frolkova. Ionic liquids as entrainers A.K. Frolkova, L.A. Khakhin. Estimation of an optimal	27
<b>Редакция:</b> Агаянц И.М.	arrangement of a power supply level at rectification of binary and multicomponent mixtures of different nature	45
Наумова Ю.А. Семерня Л.Г. Середина Г.Д.	<b>CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF ORGANIC SUBSTANCES</b> D.M. Karlinsky, A.P. Kaplun, M.E. Popov. Prediction of activity of low-molecular inhibitors of the classic complement pathway using computational screening approach	57
_	<i>E.A. Korobova, A.V. Gavrilova, L.O. Belova, A.D. Kirilin.</i> The carbofunctional organosilicon compounds containing nitrogen is the raw material in synthesis of the line and cycle products <i>E.V. Ozhimkova, A.I. Sidorov, I.G. Plashchina, E.I. Martirosova.</i>	64
Адрес редакции: 119571, г. Москва, пр. Вернадского, 86,	<i>I.V. Uschapovsky, A.N. Danilenko.</i> Low-frequency ultrasonic extraction of polysaccharides <i>Linum usitatissimum</i>	70
к. Л-119	CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF INORGANIC MATERIALS	
телефон: (495) 936-82-88 e-mail: vestnik@mitht.ru	V.A. Bacun, D.M. Fedulov, E.A. Osipova, N.K. Zaytsev, I.Yu. Lovchinovski. About mechanizm of aliphatic alcohols' influence on stripping voltammetry behavior of lead and cadmium V.A. Bacun, D.M. Fedulov, E.A. Osipova, N.K. Zaytsev,	75
	aqueous solitions containing Triton X-100 and aliphatic alcohols	80
Подписано в печать	SYNTHESIS AND PROCESSING OF POLYMERIC COMPOSITES	
15.06.2009 г. Формат 60х90/8. Бумага офсетная. Гарнитура Times. Печать офсетная.	I.A. Gritskova, N.I. Prokopov, T.S. Solovyeva, E.V. Matveev, A.N. Lobanov, A.S. Birlov. Properties of butadiene-styrene latexes modified by silicon surface-active substances G.V. Kozlov, Z.Kh. Aphashagova, G.F. Zaikov	85
уч. изд. листов 4,4. Заказ № 163.	The thermodynamic model of the nanoadhesion effect for	89
Тираж 500 экз.	polymer nanocomposites V.S. Kopytin, V.M. Komarov, A.N. Trofimov, I.D. Simonov-Emeljanov. Effect of molecular-mass distribution on surface tension of oligomers	92
Отпечатано с оригинал-макета в «ГЕЛИОПРИНТ»	<i>V.A. Kuznetsov, A.I. Slivkin, V.L. Lapenko, A.A. Bolgov.</i> Chitosan and deoxy-starch as polymeric matrixes for immobilization of bioactive components	97
119602, Москва, Ак. Анохина, 38, к. 1		GIES
	<i>E.S. Averina, E.Ts. Pintaeva, L.D. Radnaeva, O. Grahl-Nielson,</i> <i>E.A. Petrov.</i> Blubber fatty acids of marine and freshwater seals <i>O.A. Usanova, M.V. Bushuev, A.V. Nevskv, V.A. Sharnin.</i>	103
	Integrated resource-saving water-consumption and water- disposal system of glass-work	113
	Abstracts	118

2

#### МАТЕМАТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ И ИНФОРМАЦИОННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ В ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

#### УДК 536.75

# СОЛИТОНЫ В ОБОБЩЕННОЙ КВАНТОВОЙ ГИДРОДИНАМИКЕ И ТЕОРИЯ ШАРОВОЙ МОЛНИИ

Б.В. Алексеев, заведующий кафедрой

кафедра Физики МИТХТ им. М.В. Ломоносова

e-mail: B.Alexeev@ru.net

вантовые солитоны открыты с помощью обобщенной квантовой гидродинамики. Солитоны имеют характер стабильных квантовых объектов в самосогласованном электрическом поле. Теория квантовых солитонов приводит к объяснению существования стабильных атомов на микроскопическом уровне и шаровых молний на макроскопическом уровне описания физических систем. Разработанная теория обобщенной квантовой демонстрирует большие возможности гидродинамики в исследовании квантовых солитонов как типичных образований в обобщенной квантовой теории. Статья может также рассматриваться как продолжение исследований, изложенных в известной монографии автора (Boris V. Alexeev, Generalized Boltzmann Physical Kinetics. – Elsevier, 2004).

**Ключевые слова:** Основы теории процессов переноса, физическая кинетика, обобщенные гидродинамические уравнения, теория турбулентных течений, основания нелокальной физики, квантовые солитоны, теория шаровой молнии.

#### 1. Введение

В статьях [1-3] изложена на основе принципов нелокальной физики разработанная автором обобщенная квантовая механика, из которой следует квантовая механика Шредингера – Маделунга как глубокий частный случай. Последующее изложение предполагает, что читателю известны основные базовые принципы построения нерелятивистской квантовой механики в рамках нелокальной физики. Эти сведения можно найти также в учебных пособиях автора [4, 5]. Установлено, что теория процессов переноса (включая квантовую механику) может быть представлена в рамках универсальной теории, основанной на нелокальном физическом описании. Показано, что уравнения нелокальной физики приводят к появлению солитонов, что поддерживает мнение Шредингера, трактовавшего квантовую механику с позиции существования волн материи. Уравнение Шредингера не является диссипативным уравнением. Поэтому изложенная квантовая гидродинамика является инструментом для решения задач в теории диссипативных наносистем. Результаты исследования могут быть применены также в теории шаровой молнии. Мы начнем изложение с напоминания (на качественном уровне) основных положений нелокальных принципов в теории диссипативных неравновесных статистических систем. В физической кинетике рассматриваются процессы переноса в открытых диссипативных системах. Поэтому кинетическое статистическое описание неизбежно связано с диагностикой системы. Таким элементом диагностики при теоретическом описании в физической кинетике является понятие физически бесконечно малого объема (ФБМО). Связь теоретического описания с диагностикой системы общеизвестна в физике. Достаточно вспомнить роль пробного заряда в электростатике или пробного контура в физике магнитных явлений.

Традиционное определение ФБМО содержит утверждение, что ФБМО V<sub>м</sub> содержит достаточное число частиц для введения статистического описания, но вместе с тем ФБМО много меньше объема V рассматриваемой физической системы, что обеспечивает локальный подход при исследовании процессов переноса. Именно поэтому в классической гидродинамике предполагается, устанавливается сначала что локальное термодинамическое равновесие (ЛТР) в пределах ФБМО, и лишь затем наступает переход к глобальному термодинамическому равновесию, если оно вообще возможно для изучаемой системы. Тем самым неявно предполагается, что роль приграничных частиц в открытой термодинамической системе, каковой является ФБМО, ничтожна. Зачастую приходится сталкиваться с убеждением, что возможные поправки, связанные с граничными эффектами, порядка диаметра частицы, и уточнение концепции ФБМО, например, в теории разреженных газов, не могут приводить к эффектам, имеющим практическое значение. Покажем, что подобная трактовка

Рассмотрим эту трактовку подробнее, поставив вопрос, как иногда говорят в физической кинетике, «о размере точки». Пусть имеются два соседних физически бесконечно малых объема  $V_{M,1}$  и  $V_{M,2}$  в неравновесной системе. Объему V<sub>и1</sub> отвечает одночастичная функция распределения  $f_{M,1}(\mathbf{r}_1, \mathbf{v}, t),$  а объему  $(\Phi P)$  $V_{M,2}$ , соответственно,  $f_{M,2}$ . В первом приближении можно считать, что  $f_{M,1}$  не изменяется в пределах  $V_{\scriptscriptstyle M,1}$ , также как  $f_{\scriptscriptstyle M,2}$  не изменяется в пределах соседнего объема V<sub>м.2</sub>. Именно это предположение и содержится неявно в теории Больцмана. Однако предположение является слишком грубым. Действительно, частица, испытавшая последнее столкновение в  $V_{M,1}$  в окрестности границы двух объемов и направляющаяся в сторону V<sub>м,2</sub>, вносит информацию о ФР $\,f_{\scriptscriptstyle \!M,1}$  в соседний объем $\,V_{\scriptscriptstyle M,2}\,.$ Аналогично, частица на границе двух объемов, испытавшая последнее столкновение в  $V_{M,2}$  и направляющаяся в сторону  $V_{{}_{\!M},\!1}$ , вносит информацию о ФР  $f_{{}_{\!M},\!2}$  в соседний объем  $V_{M,1}$ . Релаксация по поступательным степеням свободы частиц одинаковых масс происходит за несколько столкновений. В результате на границе соседних физически бесконечно малых объемов образуются «кнудсеновские слои», характерный размер которых порядка длины пробега. Следовательно в ФР в ФБМО должна быть введена поправка, пропорциональная среднему времени между столкновениями и субстанциональной производной от измеряемой ФР (строгий вывод в [6]).

Пусть частица конечного радиуса характеризуется по-прежнему положением  $\mathbf{r}$  в момент времени t ее центра масс, движущегося со скоростью  $\mathbf{v}$ . Тогда возможна ситуация, когда в некоторый момент времени t частица располагается на границе раздела двух объемов. При этом возможен эффект опережения (скажем для  $V_{M,2}$ ), когда центр масс частицы, направляющейся в соседний объем  $V_{M,2}$ , еще находится в  $V_{M,1}$ . Но имеет место и эффект запаздывания, когда центр масс частицы, направляющейся в соседний объем (скажем  $V_{M,2}$ ), уже находится в  $V_{M,2}$ , но часть частицы еще принадлежит  $V_{M1}$ .

Весь этот комплекс эффектов определяет нелокальные эффекты в пространстве и времени при редуцированном описании статистических систем.

Нелокальные эффекты могут быть продемонстрированы с помощью анимации движения частиц - твердых сфер в нейтральном газе. В Московской государственной академии тонкой химической технологии имени М.В. Ломоносова (МИТХТ) создан анимационный фильм по идее Б.В. Алексеева (авторы Б.В. Алексеев, В.В. Михайлов, Е. Михайлова), иллюстрирующий нелокальные эффекты. Обратимся к упомянутой анимационной картине.

Пусть в некотором объеме содержится однокомпонентный разреженный газ, в котором в основном происходят парные столкновения. С помощью пространственной сетки разобьем неравновесную физическую систему на открытые подсистемы – набор физически бесконечно малых объемов. Выделим один из этих малых объемов. Для наблюдения эволюции частиц в выделенном объеме и соседних малых объемах окрасим частицы и проследим за их движением. В выделенном объеме частицы окрашены в синий цвет; их достаточно много, для того чтобы говорить о возможности локального статистического описания на уровне одночастичной функции распределения ( $\Phi P$ ) f. В соседних прилегающих малых объемах частицы окрашены в другие цвета, отвечающие другим функциям распределения, отличным от f. Частицы соседних объемов являются носителями информации о других ФР и, проникнув в «синий» объем, подстраиваются под «синюю» ФР (если речь идет о релаксации по поступательным степеням свободы) после нескольких столкновений. Пусть, для простоты, процесс релаксации требует лишь одного столкновения.

Иначе говоря, частица, проникшая в «синий» объем, меняет свой цвет на синий после первого же столкновения с «синей» частицей.

Воочию можно наблюдать, как в выделенном физически бесконечно малом объеме («синем» объеме) появляется приграничная «разноцветная» область, характерный размер которой порядка *средней длины пробега*. Ясно, что этот приграничный эффект будет существовать всегда при избранном методе диагностики независимо от способа разбиения системы набором физически бесконечно малых открытых подсистем.

Этот факт и отражает существование нелокальных эффектов, пропорциональных средней длине пробега, числу Кнудсена или среднему времени  $\tau$  *между* столкновениями частиц. Анимационный фильм может быть получен по запросу с кафедры физики МИТХТ; следует иметь в виду, что фильм занимает 34.8 MB.

При выводе уравнения Больцмана (УБ)

$$Df/Dt = J^{B}(f) \tag{1.1}$$

где D/Dt есть субстанциональная производная, полностью игнорируются нелокальные эффекты, и УБ содержит только локальный интеграл столкновений  $J^B$ . Но указанные нелокальные эффекты несущественны только в равновесных системах, где кинетический подход переходит в методы статистической механики. Отсюда и проистекают трудности классической больцмановской физической кинетики.

Слабым местом классической больцмановской кинетической теории является и трактовка динамических свойств взаимодействующих частиц. С одной стороны, как следует из так называемого «физического» вывода УБ, больцмановские частицы рассматриваются как материальные точки, с другой стороны – интеграл столкновений в УБ приводит к появлению сечений столкновений.

Строгий подход к выводу кинетического уравнения относительно одночастичной ФР  $f(KY_f)$  основан на использовании иерархии уравнений Боголюбова-Борна-Грина-Классическое Кирквуда-Ивона (ББГКИ). уравнение Больцмана справедливо на двух масштабах, связанных, например, с гидродинамическим временем и средним временем между столкновениями частиц. Полученное уравнение КУ , превращается в УБ, если не учитывается изменение ФР на временах порядка времени столкновения (или, что то же самое, на длинах порядка радиуса взаимодействия частиц). Важно отметить, что учет этого третьего из упомянутых масштабов приводит до введения любых аппроксимаций, направленных на расцепление цепочки Боголюбова, к появлению дополнительных и, вообще говоря, однопорядковых членов в УБ [6-12].

Если  $KY_f$  выводится из ББГКИ методом корреляционных функций, то переход к УБ означает отказ от учета нелокальных эффектов. Структура  $KY_f$ , вообще говоря, выгля-

дит следующим образом

$$Df/Dt = J^B + J^{nl} \tag{1.2}$$

где  $J^{nl}$  – нелокальный интегральный член.

Поскольку нелокальные эффекты пропорциональны числу Кнудсена, то появляется возможность описания нелокальных эффектов в рамках двухмасштабной аппроксимации.

По сути, в обобщенной больцмановской физической кинетике предлагается локальная аппроксимация для второго интеграла столкновений [6]

$$J^{nl} = \frac{D}{Dt} \bigg( \tau \frac{Df}{Dt} \bigg), \qquad (1.3)$$

где  $\tau$  есть среднее время между столкновениями частиц. Можно провести аналогию с аппроксимацией Бхатнагара-Гросса-Крука (БГК) для  $J^B$ 

$$J^{B} = \left(f^{(0)} - f\right) / \tau$$
 (1.4)

популярность которой для больцмановского интеграла столкновений объясняется тем колоссальным упрощением, которое достигается при ее использовании. Порядок величины отношения второго и первого членов правой части (1.2)

$$J^{nl} / J^B \approx O(Kn^2) \tag{1.5}$$

и при больших числах Кнудсена эти члены становятся однопорядковыми. Казалось бы, при малых числах Кнудсена, отвечающих гидродинамическому описанию, вкладом второго члена правой части (1.2) можно пренебречь.

Однако, это не так. При переходе к гидродинамическому приближению (после умножения кинетического уравнения на инварианты столкновений и последующего интегрирования по скоростям) больцмановская интегральная часть обращается в нуль, а второй член правой части (1.2) после указанного интегрирования не обращается в нуль и дает однопорядковый вклад при обобщенном навье-стоксовском описании. С математической точки зрения пренебрежение членом, содержащим малый параметр при старшей производной, не допустимо. С физической точки зрения, возникающие дополнительные члены, пропорциональные вязкости, соответствуют колмогоровской мелкомасштабной турбулентности. Итак, оказывается, что интегральный член J<sup>nl</sup> оказывается существенным в теории процессов переноса и при малых, и при больших числах Кнулсена.

Этот факт определяет революционную ситуацию в теории процессов переноса,

Тем самым уравнение Больцмана даже не соответствует классу *минимальных* моделей физики, являясь лишь *правдоподобной* моделью. Правдоподобные модели могут приводить к приемлемым результатам (зачастую после корректировки с помощью экспериментальных данных), но могут давать и «провальные» результаты (например, в теории турбулентности).

Отметим трактовку ОУБ с позиций теории флуктуаций:

$$Df^{a}/Dt = J^{B}(f), \qquad (1.6)$$

$$f^{a} = f - \tau Df / Dt \qquad (1.7)$$

Уравнения (1.6), (1.7) имеют правильный свободномолекулярный предел. Таким образом,  $\tau Df/Dt$  есть флуктуация функции распределения, а запись в форме (1.6) без учета (1.7) делает УБ не замкнутым. С точки зрения теории флуктуаций Больцман использовал простейшую процедуру замыкания

$$f^a = f \tag{1.8}$$

Итак, кинетическая теория с учетом

нелокальных эффектов принципиально ведет к флуктуационным эффектам, пропорциональным среднему времени между столкновениями. Этот факт имеет общетеоретическое значение и не связан с конкретной аппроксимацией (1.3). Флуктуационные эффекты имеют место в любой открытой системе, ограниченной прозрачной для частиц контрольной поверхностью. Интересно отметить, что ОУБ позволяет включить в рассмотрение и высшие производные от ФР [6].

Обобщенное уравнение Больцмана (ОУБ)

$$\frac{D}{Dt}\left(f - \tau \frac{Df}{Dt}\right) = J^B(f) \tag{1.9}$$

приводит к обобщенным гидродинамическим уравнениям (ОГУ). Например, уравнение неразрывности записывается так

$$\frac{\partial \rho^a}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \cdot (\rho \mathbf{v}_0)^a = 0 \qquad (1.10)$$

где  $\rho^a$  – плотность газа,  $\mathbf{v}_0^a$  – гидродинамическая скорость движения потока,  $(\rho \mathbf{v}_0)^a$  – плотность потока импульса без учета флуктуаций. Для случая локального максвелловского распределения имеем

$$\left(\rho - \rho^{a}\right)/\tau = \frac{\partial\rho}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \cdot \left(\rho \mathbf{v}_{0}\right), \quad \left(\rho \mathbf{v}_{0} - \left(\rho \mathbf{v}_{0}\right)^{a}\right)/\tau = \frac{\partial}{\partial t} \left(\rho \mathbf{v}_{0}\right) + \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \cdot \rho \mathbf{v}_{0} \mathbf{v}_{0} + \vec{I} \cdot \frac{\partial\rho}{\partial \mathbf{r}} - \rho \mathbf{a}, \quad (1.11)$$

где *I* – единичный тензор, **a** – ускорение, обусловленное действием массовых сил.

Структура записи уравнений (1.10), (1.11) весьма примечательна. Она может быть распространена на остальные обобщенные гидродинамические уравнения и напоминает уравнения двухжидкостной модели в теории сверхтекучести.

Известные Навье-Стокса уравнения приводят к весьма сложным проблемам существования и единственности решений. О.А. Ладыженской установлено, что даже при «мягких» начальных условиях для трехмерных течений единственное решение существует только на конечном временном интервале. Более того, О.А. Ладыженская даже предложила ввести в уравнения Навье -Стокса дополнительные члены с целью устранения этого недостатка классических гидродинамических уравнений (см. дискуссию в [13]). Обобщенные гидродинамические уравнения содержат вторые производные по времени и перекрестные производные «время – координаты» и лишены упомянутого недостатка.

Пусть теперь контрольный объем расположен в полости, ограниченной твердой стенкой. Запишем уравнения (1.11) в безразмерном виде, используя в качестве масштаба длины l – расстояние от пробного контура до твердой стенки. Тогда вместо  $\tau$ появится число Кнудсена  $Kn_l = \lambda/l$ . При  $l \to 0$  $Kn_l \to \infty$ , контур занимает всю полость, ограниченную твердыми стенками. Уравнения (1.10), (1.11) переходят в классические уравнения неразрывности и движения, при этом флуктуации на стенке исчезают.

Отсутствие флуктуаций гидродинамических величин на твердой поверхности является источником дополнительных граничных условий для ОГУ.

Переход к классическим гидродинамическим уравнениям вблизи твердой поверхности соответствует ламинарному подслою в турбулентном течении, а флуктуации гидродинамических величин – колмогоровским мелкомасштабным флуктуациям, которые табулируются из первых принципов физики [6–12].

Это означает, что создана строгая теория турбулентности, не требующая привлечения эмпирических моделей для расчета турбулентных течений.

Казалось бы, в механике сплошной среды

можно было бы вообще отказаться от принципа дискретности материи, рассматривая среду как сплошную в буквальном смысле этого термина. Такой подход, конечно, возможен, и в гидродинамике он приводит к уравнениям Эйлера. Но если мы собираемся учесть эффекты вязкости и теплопроводности, то положение радикально меняется. Как известно, динамическая вязкость пропорциональна среднему времени т между столкновениями частиц и сплошная среда в эйлеровской модели при  $\tau = 0$ означает отсутствие вязкости и теплопроводности. В гидродинамическом приближении среднее время между столкновениями т связано с вязкостью  $\eta$ ,  $\tau p = \Pi \eta$ , где множитель П определяется моделью столкновения частиц, для нейтрального газа твердых сфер П ≈ 0.8 [14].

С точки зрения теории флуктуаций появление флуктуационных членов в ОУБ (и. в виде следствия, в ОГУ) обусловлено введением контрольного объема как элемента измерения в системе частиц конечного диаметра при сохранении ФР в виде, используемом для описания точечных бесструктурных частиц. Остается лишь отметить, что перечисленные эффекты всегда будут иметь место в кинетической теории при редуцированном одночастичном описании, в том числе в жидкости, электродинамике и теории гравитации «сплошных» сред, в плазме, где введение самосогласованных сил и обрезание радиуса их действия приводит к расширению возможностей ОУБ. В частности, в систему уравнений Максвелла должны быть введены флуктуации плотности заряда и плотности тока [6].

В общем случае параметр  $\tau$  есть параметр нелокальности, и в квантовой гидродинамике [1] его величина связана соотношением неопределенности «времяэнергия». В результате на квантовом уровне обобщенные гидродинамические уравнения переходят в уравнения квантовой гидродинамики, а уравнение Шредингера оказывается глубоким частным случаем обобщенных гидродинамических уравнений [1–3].

Это означает, что создана новая квантовая механика диссипативных процессов.

Отметим, что уравнение Шредингера и его эквивалентная гидродинамическая форма Маделунга не описывает диссипативные процессы и, следовательно, не может эффективно использоваться в нанотехнологии. Уравнение Больцмана принципиально «не работает» на расстояниях порядка радиуса взаимодействия частиц и, следовательно, также не может эффективно использоваться при теоретическом исследовании проблем нанотехнологии даже в рамках «правдоподобных» моделей.

Для локальных статистических теорий установлено нарушение неравенств Белла и переход к нелокальному описанию неизбежен [15, 16]. Физика двадцать первого века – это нелокальная физика.

Итак, следующие выводы принципиального значения могут быть сделаны из предыдущего рассмотрения [1–3]:

1. Квантовая гидродинамика Маделунга эквивалентна уравнению Шредингера (УШ) и ведет к описанию эволюции квантовых частиц в форме уравнения Эйлера и «классического» уравнения неразрывности. УШ есть следствие уравнения Лиувилля как результат локальной аппроксимации нелокальных уравнений.

2. Обобщенная больцмановская физическая кинетика доставляет строгое описание нелокальных эффектов и после перехода к локальной аппроксимации приводит к параметру  $\tau$ , который на квантовом уровне для УШ соответствует принципу неопределенности «время – энергия» Гейзенберга.

3. Обобщенные гидродинамические уравнения приводят к уравнению Шредингера как к глубокому частному случаю обобщенной больцмановской физической кинетики и, следовательно, нелокальной физики.

В принципе обобщенные квантовые гидродинамические уравнения не нуждаются в использовании соотношения неопределенности «время – энергия» для оценки величины параметра нелокальности  $\tau$ . Более того, неравенство неопределенности «время – энергия» не является точным соотношением и с позиции нелокальной физики есть лишь простейшая оценка нелокальных эффектов. Действительно, рассмотрим два соседних физически бесконечно малых объема **PhSV** в использование собъема соседних

и **PhSV**<sub>2</sub> в неравновесной системе. Очевидно, время  $\tau$  должно уменьшаться с увеличением скорости *и* частиц, вторгающихся в ближайший соседний бесконечно малый объем (**PhSV**<sub>1</sub> или **PhSV**<sub>2</sub>):

$$\tau = H/u^n \tag{1.12}$$

Но величина  $\tau$  не может зависеть от направления скорости, поэтому естественно связать  $\tau$  с кинетической энергией частицы

$$\tau = \frac{H}{mu^2}, \qquad (1.13)$$

где H есть коэффициент пропорциональности, который отражает состояние физической системы. В простейшем случае коэффициент H равен постоянной Планка  $\hbar$  и соотношение (1.13) согласуется с неравенством Гейзенберга.

Действительно, следуя Гейзенбергу [17], рассмотрим одномерное движение частицы в системе координат, в которой средняя фазовая скорость частицы равна нулю, ( $\overline{p_x} = 0$ ), а начало координат совпадает со средним положением частицы в указанной подвижной системе координат. Тогда средние квадратичные неточности в определении координаты частицы и ее импульса в теории Шредингера записываются через средние квадратичные значения координаты и импульса частицы в виде [17]

$$\sqrt{(\Delta x)^2} \sqrt{(\Delta p_x)^2} = \sqrt{x^2} \sqrt{p_x^2} \ge \frac{\hbar}{2}$$
(1.14)

или в терминах нелокального описания в представлении «энергия – время» в подвижной системе координат

$$mu^2 \tau \ge \hbar \tag{1.15}$$

Для квазистационарных систем неравенство (1.15) соответствует неопределенности энергии системы на интервале времени наблюдения  $\tau$ .

Строгое рассмотрение приводит к следующей системе обобщенных гидродинамических уравнений [6] записанных в форме обобщенных уравнений Эйлера.

Обобщенное уравнение неразрывности для компонента  $\alpha$ :

$$\frac{\partial}{\partial t} \left\{ \rho_{\alpha} - \tau_{\alpha}^{(0)} \left[ \frac{\partial \rho_{\alpha}}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \cdot \left( \rho_{\alpha} \mathbf{v}_{0} \right) \right] \right\} + \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \cdot \left\{ \rho_{\alpha} \mathbf{v}_{0} - \tau_{\alpha}^{(0)} \left[ \frac{\partial}{\partial t} \left( \rho_{\alpha} \mathbf{v}_{0} \right) + \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \cdot \left( \rho_{\alpha} \mathbf{v}_{0} \right) + \vec{I} \cdot \frac{\partial p_{\alpha}}{\partial \mathbf{r}} - \rho_{\alpha} \mathbf{F}_{\alpha}^{(1)} - \frac{q_{\alpha}}{m_{\alpha}} \rho_{\alpha} \mathbf{v}_{0} \times \mathbf{B} \right] \right\} = R_{\alpha},$$
(1.16)

Уравнение неразрывности для смеси:

$$\frac{\partial}{\partial t} \left\{ \rho - \sum_{\alpha} \tau_{\alpha}^{(0)} \left[ \frac{\partial \rho_{\alpha}}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \cdot (\rho_{\alpha} \mathbf{v}_{0}) \right] \right\} + \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \cdot \left\{ \rho \mathbf{v}_{0} - \sum_{\alpha} \tau_{\alpha}^{(0)} \left[ \frac{\partial}{\partial t} (\rho_{\alpha} \mathbf{v}_{0}) + \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \cdot (\rho_{\alpha} \mathbf{v}_{0} \mathbf{v}_{0}) + \vec{I} \cdot \frac{\partial p_{\alpha}}{\partial \mathbf{r}} - \frac{\rho_{\alpha} \mathbf{F}_{\alpha}^{(1)} - \frac{q_{\alpha}}{m_{\alpha}} \rho_{\alpha} \mathbf{v}_{0} \times \mathbf{B}} \right] \right\} = 0,$$
(1.17)

Уравнение движения

$$\frac{\partial}{\partial t} \left\{ \rho_{\alpha} \mathbf{v}_{0} - \tau_{\alpha}^{(0)} \left[ \frac{\partial}{\partial t} (\rho_{\alpha} \mathbf{v}_{0}) + \frac{\partial}{\partial t} \cdot \rho_{\alpha} \mathbf{v}_{0} \mathbf{v}_{0} + \frac{\partial \rho_{\alpha}}{\partial t} - \rho_{\alpha} \mathbf{F}_{\alpha}^{(1)} - \left[ -\left(\frac{q_{\alpha}}{m_{\alpha}}\right) \rho_{\alpha} \mathbf{v}_{0} \times \mathbf{B} \right] \right\} - \mathbf{F}_{\alpha}^{(1)} \left[ \rho_{\alpha} - \tau_{\alpha}^{(0)} \left( \frac{\partial \rho_{\alpha}}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial t} \cdot (\rho_{\alpha} \mathbf{v}_{0}) \right) \right] - \left[ -\frac{q_{\alpha}}{m_{\alpha}} \left\{ \rho_{\alpha} \mathbf{v}_{0} - \tau_{\alpha}^{(0)} \left[ \frac{\partial}{\partial t} (\rho_{\alpha} \mathbf{v}_{0}) + \frac{\partial}{\partial t} \cdot \rho_{\alpha} \mathbf{v}_{0} \mathbf{v}_{0} + \frac{\partial \rho_{\alpha}}{\partial t} - \rho_{\alpha} \mathbf{F}_{\alpha}^{(1)} - \right] - \left[ -\frac{q_{\alpha}}{m_{\alpha}} \rho_{\alpha} \mathbf{v}_{0} \times \mathbf{B} \right] \right\} \times \mathbf{B} + \frac{\partial}{\partial t} \cdot \left\{ \rho_{\alpha} \mathbf{v}_{0} \mathbf{v}_{0} + p_{\alpha} \vec{I} - \tau_{\alpha}^{(0)} \left[ \frac{\partial}{\partial t} (\rho_{\alpha} \mathbf{v}_{0} \mathbf{v}_{0} + \right] + \rho_{\alpha} \vec{I} \cdot \left( \rho_{\alpha} (\mathbf{v}_{0} \mathbf{v}_{0}) \mathbf{v}_{0} + \rho_{\alpha} (\mathbf{v}_{0} \overline{\mathbf{v}_{0}}) \mathbf{v}_{\alpha} + \rho_{\alpha} (\overline{\mathbf{v}_{\alpha} \mathbf{v}_{0}) \mathbf{v}_{\alpha} + \right] + \rho_{\alpha} \overline{\partial t} \cdot \left( \rho_{\alpha} (\mathbf{v}_{0} \mathbf{v}_{0}) \mathbf{v}_{0} - \rho_{\alpha} \mathbf{v}_{0} \mathbf{F}_{\alpha}^{(1)} - \right] - \left[ -\frac{q_{\alpha}}{m_{\alpha}} \rho_{\alpha} \left[ \mathbf{v}_{0} \times \mathbf{B} \right] \mathbf{v}_{0} - \frac{q_{\alpha}}{m_{\alpha}} \rho_{\alpha} \left[ \overline{\mathbf{v}_{\alpha} \times \mathbf{B} \right] \mathbf{v}_{\alpha} - \left[ -\frac{q_{\alpha}}{m_{\alpha}} \rho_{\alpha} \mathbf{v}_{0} \left[ \mathbf{v}_{0} \times \mathbf{B} \right] - \frac{q_{\alpha}}{m_{\alpha}} \rho_{\alpha} \overline{\mathbf{v}_{\alpha} \left[ \mathbf{v}_{\alpha} \times \mathbf{B} \right] \right] \right\} = \\ = \int m_{\alpha} \mathbf{v}_{\alpha} J_{\alpha}^{st,el} d\mathbf{v}_{\alpha} + \int m_{\alpha} \mathbf{v}_{\alpha} J_{\alpha}^{st,inel} d\mathbf{v}_{\alpha}.$$

$$(1.18)$$

#### Вестник МИТХТ, 2009, т. 4, № 3

Уравнение энергии для смеси:

$$\frac{\partial}{\partial t} \left\{ \frac{\rho v_0^2}{2} + \frac{3}{2} p + \sum_{\alpha} \varepsilon_{\alpha} n_{\alpha} - \sum_{\alpha} \tau_{\alpha}^{(0)} \left[ \frac{\partial}{\partial t} \left( \frac{\rho_{\alpha} v_0^2}{2} + \frac{3}{2} p_{\alpha} + \varepsilon_{\alpha} n_{\alpha} \right) \right] + \frac{\partial}{\partial t} \cdot \left( \frac{1}{2} \rho_{\alpha} v_0^2 \mathbf{v}_0 + \frac{5}{2} p_{\alpha} \mathbf{v}_0 + \varepsilon_{\alpha} n_{\alpha} \mathbf{v}_0 \right) - \mathbf{F}_{\alpha}^{(1)} \cdot \rho_{\alpha} \mathbf{v}_0 \right] \right\} + \frac{\partial}{\partial t} \cdot \left\{ \frac{1}{2} \rho v_0^2 \mathbf{v}_0 + \frac{5}{2} p \mathbf{v}_0 + \mathbf{v}_0 \sum_{\alpha} \varepsilon_{\alpha} n_{\alpha} - \sum_{\alpha} \tau_{\alpha}^{(0)} \left[ \frac{\partial}{\partial t} \left( \frac{1}{2} \rho_{\alpha} v_0^2 \mathbf{v}_0 + \frac{1}{2} \rho_{\alpha} v_0^2 \mathbf{v}_0 + \frac{1}{2} \rho_{\alpha} v_0^2 \mathbf{v}_0 \right) \right] \right\} + \frac{\partial}{\partial t} \cdot \left\{ \frac{1}{2} \rho v_0^2 \mathbf{v}_0 + \mathbf{v}_0 \sum_{\alpha} \varepsilon_{\alpha} n_{\alpha} - \sum_{\alpha} \tau_{\alpha}^{(0)} \left[ \frac{\partial}{\partial t} \left( \frac{1}{2} \rho_{\alpha} v_0^2 \mathbf{v}_0 + \frac{1}{2} \rho_{\alpha} v_0^2 \mathbf{v}_0 + \frac{1}{2} \rho_{\alpha} v_0^2 \mathbf{v}_0 \right] \right\} + \frac{\partial}{\partial t} \cdot \left\{ \frac{1}{2} \rho_{\alpha} v_0 + \frac{\partial}{\partial t} \cdot \left( \frac{1}{2} \rho_{\alpha} v_0^2 \mathbf{v}_0 \mathbf{v}_0 + \frac{1}{2} \rho_{\alpha} v_0^2 \mathbf{v}_0 + \frac{1}{2} \rho_{\alpha} v_0^2 \vec{I} + \frac{5}{2} \frac{\rho_{\alpha}^2}{\rho_{\alpha}} \vec{I} + \varepsilon_{\alpha} n_{\alpha} \mathbf{v}_0 \mathbf{v}_0 + \varepsilon_{\alpha} \frac{\rho_{\alpha}}{m_{\alpha}} \vec{I} \right\} - \rho_{\alpha} \mathbf{F}_{\alpha}^{(1)} \cdot \mathbf{v}_0 \mathbf{v}_0 - \rho_{\alpha} \mathbf{F}_{\alpha}^{(1)} \cdot \vec{I} - \frac{1}{2} \rho_{\alpha} v_0^2 \mathbf{F}_{\alpha}^{(1)} - \frac{3}{2} \mathbf{F}_{\alpha}^{(1)} \rho_{\alpha} - \frac{\rho_{\alpha} v_0^2}{2} \frac{q_{\alpha}}{m_{\alpha}} [\mathbf{v}_0 \times \mathbf{B}] - \frac{5}{2} \rho_{\alpha} \frac{q_{\alpha}}{m_{\alpha}} [\mathbf{v}_0 \times \mathbf{B}] - \varepsilon_{\alpha} n_{\alpha} \frac{q_{\alpha}}{m_{\alpha}} [\mathbf{v}_0 \times \mathbf{B}] - \varepsilon_{\alpha} n_{\alpha} \mathbf{F}_{\alpha}^{(1)} \right] \right\} - \left\{ \mathbf{v}_0 \cdot \sum_{\alpha} \rho_{\alpha} \mathbf{F}_{\alpha}^{(1)} - \sum_{\alpha} \tau_{\alpha}^{(0)} [\mathbf{F}_{\alpha}^{(1)} \cdot (\mathbf{v}_0 \times \mathbf{B}] \right\} \right\} = 0.$$

$$(1.19)$$

Здесь  $\mathbf{F}_{\alpha}^{(1)}$  есть силы немагнитного происхождения, **B** – магнитная индукция,  $\tilde{I}$ – единичный тензор,  $q_{\alpha}$  – заряд частицы компонента  $\alpha$ ,  $p_{\alpha}$  – статическое давление для компонента  $\alpha$ ,  $\mathbf{V}_{\alpha}$  – тепловая скорость,  $\varepsilon_{\alpha}$  – внутренняя энергия для частиц компонента  $\alpha$ ,  $\mathbf{V}_{0}$  – гидродинамическая скорость смеси.

#### 2. Нестационарные одномерные гидродинамические уравнения в самосогласованном электрическом поле. Квантование в обобщенной квантовой гидродинамике.

Далее мы намерены получить решения типа солитонов из обобщенных гидроди-

намических уравнений (ОГУ) плазмы, находящейся в самосогласованном электрическом поле. В этом случае все элементы возможного плазменного образования типа солитона должны двигаться с одной и той же поступательной скоростью. Следовательно, система ОГУ состоит из обобщенного уравнения Пуассона, отражающего эффекты флуктуации заряда и плотности потока заряда, двух уравнений неразрывности для положительно и отрицательно заряженных компонентов (в частности, для электронов и ионов), одного уравнения движения и двух уравнений энергии для положительного и отрицательно заряженных компонентов. Эта система шести нестационарных одномерных уравнений записывается в виде [1–3]:

(Уравнение Пуассона)

$$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} = -4\pi e \left\{ \left[ n_i - \tau_i \left( \frac{\partial n_i}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x} (n_i u) \right) \right] - \left[ n_e - \tau_e \left( \frac{\partial n_e}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x} (n_e u) \right) \right] \right\}$$
(2.1)

(Уравнение неразрывности для положительно заряженного компонента)

$$\frac{\partial}{\partial t} \left\{ \rho_i - \tau_i \left[ \frac{\partial \rho_i}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x} (\rho_i u) \right] \right\} + \frac{\partial}{\partial x} \left\{ \rho_i u - \tau_i \left[ \frac{\partial}{\partial t} (\rho_i u) + \frac{\partial}{\partial x} (\rho_i u^2) + \frac{\partial p_i}{\partial x} - \rho_i F_i \right] \right\}$$
(2.2)

(Уравнение неразрывности для отрицательно заряженного компонента)

$$\frac{\partial}{\partial t} \left\{ \rho_e - \tau_e \left[ \frac{\partial \rho_e}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x} (\rho_e u) \right] \right\} + \frac{\partial}{\partial x} \left\{ \rho_e u - \tau_e \left[ \frac{\partial}{\partial t} (\rho_e u) + \frac{\partial}{\partial x} (\rho_e u^2) + \frac{\partial \rho_e}{\partial x} - \rho_e F_e \right] \right\}$$
(2.3)

(Уравнение движения)

$$\frac{\partial}{\partial t} \left\{ \rho u - \tau_{i} \left[ \frac{\partial}{\partial t} (\rho_{i} u) + \frac{\partial}{\partial x} (p_{i} + \rho_{i} u^{2}) - \rho_{i} F_{i} \right] - \tau_{e} \left[ \frac{\partial}{\partial t} (\rho_{e} u) + \frac{\partial}{\partial x} (p_{e} + \rho_{e} u^{2}) - \rho_{e} F_{e} \right] \right\} - \rho_{i} F_{i} - \rho_{e} F_{e} + F_{i} \tau_{i} \left( \frac{\partial \rho_{i}}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x} (\rho_{i} u) \right) + F_{e} \tau_{e} \left( \frac{\partial \rho_{e}}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x} (\rho_{e} u) \right) + \left\{ + \frac{\partial}{\partial x} \left\{ \rho u^{2} + p - \tau_{i} \left[ \frac{\partial}{\partial t} (\rho_{i} u^{2} + p_{i}) + \frac{\partial}{\partial x} (\rho_{i} u^{3} + 3p_{i} u) - 2\rho_{i} u F_{i} \right] - \right\} = 0$$
(2.4)
$$+ \frac{\partial}{\partial x} \left\{ - \tau_{e} \left[ \frac{\partial}{\partial t} (\rho_{e} u^{2} + p_{e}) + \frac{\partial}{\partial x} (\rho_{e} u^{3} + 3p_{e} u) \right] - 2\rho_{e} u F_{e} \right\}$$

(Уравнение энергии для положительно заряженного компонента)

$$\frac{\partial}{\partial t} \left\{ \rho_{i}u^{2} + 3p_{i} - \tau_{i} \left[ \frac{\partial}{\partial t} (\rho_{i}u^{2} + 3p_{i}) + \frac{\partial}{\partial x} (\rho_{i}u^{3} + 5p_{i}u) - 2\rho_{i}F_{i}u \right] \right\} + \frac{\partial}{\partial x} \left\{ \rho_{i}u^{3} + 5p_{i}u - \tau_{i} \left[ \frac{\partial}{\partial t} (\rho_{i}u^{3} + 5p_{i}u) + \frac{\partial}{\partial x} (\rho_{i}u^{4} + 8p_{i}u^{2} + 5\frac{p_{i}^{2}}{\rho_{i}}) - F_{i} (3\rho_{i}u^{2} + 5p_{i}) \right] \right\}$$

$$(2.5)$$

$$- 2u\rho_{i}F_{i} + 2\tau_{i}F_{i} \left[ \frac{\partial}{\partial t} (\rho_{i}u) + \frac{\partial}{\partial x} (\rho_{i}u^{2} + p_{i}) - \rho_{i}F_{i} \right] = -\frac{p_{i} - p_{e}}{\tau_{ei}}$$

$$(Vrophysical equations are provided as provi$$

(Уравнение энергии для отрицательно заряженного компонента)  

$$\frac{\partial}{\partial t} \left\{ \rho_e u^2 + 3p_e - \tau_e \left[ \frac{\partial}{\partial t} (\rho_e u^2 + 3p_e) + \frac{\partial}{\partial x} (\rho_e u^3 + 5p_e u) - 2\rho_e F_e u \right] \right\} + \frac{\partial}{\partial x} \left\{ \rho_e u^3 + 5p_e u - \tau_e \left[ \frac{\partial}{\partial t} (\rho_e u^3 + 5p_e u) + \frac{\partial}{\partial x} \left( \rho_e u^4 + 8p_e u^2 + 5\frac{p_e^2}{\rho_e} \right) - F_e \left( 3\rho_e u^2 + 5p_e \right) \right] \right\}$$
(2.6)  

$$- 2u\rho_e F_e + 2\tau_e F_e \left[ \frac{\partial}{\partial t} (\rho_e u) + \frac{\partial}{\partial x} (\rho_e u^2 + p_e) - \rho_e F_e \right] = -\frac{p_e - p_i}{\tau_{ei}}$$

где u есть скорость поступательного движения квантового объекта,  $\varphi$  – скалярный потенциал,  $n_i$  и  $n_e$  суть числовые плотности заряженных компонентов,  $F_i$  и  $F_e$  – силы, действующие на единицу массы положительно и отрицательно заряженных частиц.

Используемые далее аппроксимации для нелокальных параметров  $\tau_i$ ,  $\tau_e$  and  $\tau_{ei}$ нуждаются в дополнительных пояснениях. Аппроксимации для  $\tau_i$  и  $\tau_i$  соответствуют записи (1.13) в форме

$$\tau_i = \frac{H}{m_i u^2}, \tau_e = \frac{H}{m_e u^2}$$
 (2.7)

Для нелокального параметра взаимодействия положительных и отрицательных частиц (в частности, электрон – ионного взаимодействия)  $\tau_{ei}$  применимо соотношение

$$\frac{1}{\tau_{ei}} = \frac{1}{\tau_e} + \frac{1}{\tau_i}$$
(2.8)

В этом случае параметр  $\tau_{ei}$  соответствует времени релаксации в процессе взаимодействия частиц различного сорта. Преобразование (2.8) при  $H = \hbar$  согласуется с принципом неопределенности Гейзенберга. Из (2.8) следует

$$\frac{1}{\tau_{ei}} = \frac{\tau_e + \tau_i}{\tau_e \tau_i} = \frac{\frac{h}{m_e u^2} + \frac{h}{m_i u^2}}{\frac{h^2}{u^4} \frac{1}{m_e m_i}} = \frac{u^2}{h} (m_e + m_i) \quad (2.9)$$

Поэтому

$$u^2 \left( m_e + m_i \right) \tau_{ei} = \hbar \tag{2.10}$$

Равенство (2.10) есть очевидное следствие соотношения неопределенности для комбинированной частицы, масса которой  $m_i + m_e$ .

В принципе временные параметры  $\tau_i$  и  $\tau_e$  должны рассматриваться в виде суммы среднего времени между столкновениями  $(\tau_i^{tr}, \tau_e^{tr})$  и введенными выше нелокальными квантовыми величинами  $(\tau_i^{qu}, \tau_e^{qu})$ , а именно

$$\tau_i = \tau_i^{tr} + \tau_i^{qu} \tag{2.11}$$

Для молекулярного водорода в стандартных условиях среднее время между столкновениями есть 6.6 · 10<sup>-11</sup> с. Для квантовых объектов, движущихся с типичными скоростями для плазмоидов и шаровых молний,  $\tau^{qu} >> \tau^{tr}$ , и обычное статическое давление *р* трансформируется в давление, которое может быть названо остаточным давлением нелокального происхождения. В определенном смысле это давление является аналогом давлением Бозе - конденсата. Для действующих сил справедливы соотношения

$$F_i = -\frac{e}{m_i} \frac{\partial \varphi}{\partial x}, F_e = -\frac{e}{m_e} \frac{\partial \varphi}{\partial x}$$
(2.12)

Рассмотрим теперь введение квантования в квантовой гидродинамике. С этой целью запишем выражение для полной энергии Е частицы, движущейся вдоль положительного направления оси х со скоростью и в поле кулоновских сил притяжения.

$$E = \frac{mu^2}{2} - \frac{Ze^2}{x}$$
(2.13)

где Z есть зарядовое число, а x есть расстояние от центра сил. Если движение подчиняется условиям нелокальности

$$mu^2 = H / \tau \quad \text{if } x = u \tau \tag{2.14}$$

то

$$E = \frac{H^2}{2mx^2} - \frac{Ze^2}{x}$$
(2.15)

Минимум полной энергии соответствует

условию 
$$\left(\frac{\partial E}{\partial x}\right)_{x=x_B} = 0$$
, откуда  
 $\frac{H^2}{mx_B^3} = \frac{Ze^2}{x_B^2}$  (2.16)  
Из (2.16) находим

 $x_B$ 

$$=\frac{H^2}{Zme^2}$$
 (2.17)

Из (2.15), (2.17) получаем  

$$E = \frac{H^2}{2m} \frac{Z^2 m^2 e^4}{H^4} - Z e^2 \frac{Zme^2}{H^2} = -\frac{Z^2 me^4}{2H^2}$$
(2.18)

Для атома с единственным электроном в оболочке, движущимся по боровской орбите  $H^2$ DLINGWAITHA c VUETOM

$$\frac{1}{mr_B^3} = \frac{1}{mr_B^3}$$

соотношений (2.14) записывается так

$$\frac{H^2}{mr_B^3} = \frac{mu^2}{r_B}$$
(2.19)

Сравнивая соотношения (2.16) и (2.19) обнаруживаем равенство кулоновской и инерциальной действующих сил, на орбитальный электрон

$$\frac{m_e u^2}{r_B} = \frac{Ze^2}{r_B^2}$$
(2.20)

и то же, что и (2.18) выражение для полной энергии орбитального электрона

$$E = -\frac{Z^2 m_e e^4}{2H^2}$$
(2.21)

Сравнение уравнения (2.21) с формулой Бальмера приводит к условию

$$H = n\hbar \tag{2.22}$$

где целые числа n = 1, 2, ... известны как главные квантовые числа, и общеизвестному равенству

$$E = -\frac{Z^2 m_e e^4}{2\hbar^2} \frac{1}{n^2}$$
(2.23)

Указанное рассмотрение, с одной стороны, является следствием уравнения Шредингера, а с другой стороны, явно носит характер простейшей механистической модельной картины. В частности, из уравнений (2.17), (2.20) находим характерную скорость движения электрона по орбите

$$u = \frac{Ze^2}{H} \tag{2.24}$$

плотности (включающую недиагональные элементы), а также матрицу остаточных квантовых давлений. Действительно, введем некоторые (главные) квантовые числа n<sub>1</sub> и которые определяют возможные  $n_2$ , значения параметра нелокальности  $\tau$ . Тогда, например

$$\tau_i = \frac{H}{m_i u^2} = \frac{n_1 \hbar}{m_i u^2}, \ \tau_e = \frac{H}{m_e u^2} = \frac{n_2 \hbar}{m_e u^2}$$
(2.25)

Поэтому,

$$\frac{1}{\tau_{ei}} = \frac{\tau_e + \tau_i}{\tau_e \tau_i} = \frac{\frac{hn_2}{m_e u^2} + \frac{hn_1}{m_i u^2}}{\frac{\hbar^2}{u^4} \frac{1}{m_e m_i} n_1 n_2} = \frac{u^2}{\hbar} \frac{1}{n_1 n_2} (n_2 m_i + n_1 m_e) = \frac{u^2}{\hbar} \left(\frac{m_i}{n_1} + \frac{m_e}{n_2}\right)$$
(2.26)

На самом деле указанные соотношения ведут к необходимости введения многокомпонентной смеси квантовых газов, частицы которых находятся в различных квантовых состояниях, даже если они соответствуют электронной компоненте. Этот факт соответствует условию, что связанные электроны могут находиться на различных энергетических уровнях. Итак, правильнее писать

$$\frac{1}{\tau_{e_2 i_1}} = \frac{u^2}{\hbar} \left( \frac{m_i}{n_{i1}} + \frac{m_e}{n_{e2}} \right)$$
(2.27)

для компонентов  $e_1, e_2, ..., i_1, i_2, ...$  Очевидно,

при 
$$n_{i1} \neq n_{e2}$$
  
 $\frac{1}{\tau_{e_2 i_1}} \neq \frac{1}{\tau_{e_1 i_2}}$  (2.28)

и матрица плотности не является симметричной для различных компонентов, оставаясь симметричной отдельно для электронов и отдельно для ионов. Отметим, что каждому компоненту будет соответствовать свое остаточное квантовое давление, а значит и своя матрица, в данном случае квантовых давлений.

Как видим, приведенное исследование позволяет в принципе ввести квантизацию в квантовую гидродинамику без прямого использования уравнения Шредингера. Исследование строения многоэлектронного атома при этом трансформируется в численное решение уравнений гидродинамики для многокомпонентной среды, компоненты которой имеют различные квантовые числа *n*. Важно отметить, что условия квантования не являются «внутренним» свойством уравнения Шредингера. Например, появление условий квантования в теории Шредингера для атома водорода связано с обрезанием бесконечных рядов и трансформации их в полиномы с конечным числом членов.

### **3.** Квантовые солитоны в самосогласованном электрическом поле

Введем координатную систему, движущуюся вдоль положительного направления оси x в одномерном пространстве со скоростью  $C = u_0$ , равной фазовой скорости рассматриваемого квантового объекта

$$\xi = x - Ct \tag{3.1}$$

Принимая во внимание соотношение Де Бройля, следует ожидать, что групповая скорость  $u_g$  равна  $2u_0$ . В подвижной системе координат все зависимые гидродинамические величины являются функциями  $(\xi, t)$ . Мы исследуем возможность образования квантового объекта типа солитона. Для указанного типа решения в системе координат, движущейся с фазовой скоростью  $u_0$ , не существует явной зависимости от времени. Запишем систему обобщенных гидродинамических уравнений (2.1) – (2.6) для двухкомпонентной смеси заряженных частиц (не обладающих внутренней энергией) в безразмерной форме. Безразмерные величины обозначаются знаком «тильда». Начнем с введения масштабов скорости

 $[u] = u_0 \tag{3.2}$ 

и координаты х

$$\frac{\hbar}{m_e u_0} = x_0 \tag{3.3}$$

Обобщенное уравнение Пуассона (2.1)

$$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} = -4\pi e \left\{ \left[ n_i - \frac{\hbar}{m_i u^2} u_0 \left( -\frac{\partial n_i}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial x} (n_i \tilde{u}) \right) \right] - \left[ n_e - \frac{\hbar}{m_e u^2} u_0 \left( -\frac{\partial n_e}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial x} (n_e \tilde{u}) \right) \right] \right\}$$
(3.4)

записывается теперь в виде

$$\frac{\partial^2 \tilde{\varphi}}{\partial \tilde{\xi}^2} = -\left\{ \frac{m_e}{m_i} \left[ \tilde{\rho}_i - \frac{1}{\tilde{u}^2} \frac{m_e}{m_i} \left( -\frac{\partial \tilde{\rho}_i}{\partial \tilde{\xi}} + \frac{\partial}{\partial \tilde{\xi}} \left( \tilde{\rho}_i \tilde{u} \right) \right) \right] - \left[ \tilde{\rho}_e - \frac{1}{\tilde{u}^2} \left( -\frac{\partial \tilde{\rho}_e}{\partial \tilde{\xi}} + \frac{\partial}{\partial \tilde{\xi}} \left( \tilde{\rho}_e \tilde{u} \right) \right) \right] \right\}$$
(3.5)

если масштаб потенциала  $\varphi_0$  и масштаб плотности  $\rho_0$  выбраны так

$$\varphi_0 = \frac{m_e}{e} u_0^2 \tag{3.6}$$

$$\rho_0 = \frac{m_e^4}{4\pi \hbar^2 e^2} u_0^4 \tag{3.7}$$

Масштабированные силы описываются соотношениями (*е* – абсолютный заряд электрона)

$$\rho_i F_i = -\frac{u_0^2}{x_0} \rho_0 \frac{m_e}{m_i} \frac{\partial \tilde{\varphi}}{\partial \tilde{\xi}} \tilde{\rho}_i$$
(3.8)

$$\rho_e F_e = \frac{u_0^2}{x_0} \rho_0 \frac{\partial \tilde{\varphi}}{\partial \tilde{\xi}} \tilde{\rho}_e$$
(3.9)

Вообще говоря, при записи уравнения Пуассона должно учитываться и самосогласованное магнитное поле. При нормировке Лоренца классическое уравнение Пуассона имеет вид

$$\Delta \varphi - \frac{\varepsilon \mu}{c^2} \frac{\partial^2 \varphi}{\partial t^2} = -\frac{4\pi}{\varepsilon} \rho \qquad (3.10)$$

где  $\mathcal{E}$ ,  $\mu$  суть относительные диэлектрическая и магнитная проницаемости, а c – скорость света. Как видим, в уравнении (3.4) при преобразованиях опущена вторая производная от потенциала по времени как малая величина порядка  $u_0^2/c^2$ . В соотношениях (3.8), (3.9) также не учитывается при преобразованиях производная от векторного потенциала **A** по времени как малая величина порядка  $u_0/c$ . Отметим, что при нормировке

Лоренца классическое уравнение, определяющее напряженность поля, имеет вид

$$\mathbf{E} = -grad\varphi - \frac{1}{c}\frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t}$$
(3.11)

Таким образом, самосогласованным магнитным полем пренебрегаем из-за его малого влияния.

Аналогичные преобразования должны быть применены к остальным уравнениям системы обобщенных гидродинамических уравнений (2.1) – (2.6). В результате имеем систему шести нелинейных обыкновенных дифференциальных уравнений

$$\frac{\partial^2 \tilde{\varphi}}{\partial \tilde{\xi}^2} = -\left\{ \frac{m_e}{m_i} \left[ \tilde{\rho}_i - \frac{1}{\tilde{u}^2} \frac{m_e}{m_i} \left( -\frac{\partial \tilde{\rho}_i}{\partial \tilde{\xi}} + \frac{\partial}{\partial \tilde{\xi}} (\tilde{\rho}_i \tilde{u}) \right) \right] - \left[ \tilde{\rho}_e - \frac{1}{\tilde{u}^2} \left( -\frac{\partial \tilde{\rho}_e}{\partial \tilde{\xi}} + \frac{\partial}{\partial \tilde{\xi}} (\tilde{\rho}_e \tilde{u}) \right) \right] \right\}$$
(3.12)

$$\frac{\partial \tilde{\rho}_{i}}{\partial \tilde{\xi}} - \frac{\partial \tilde{\rho}_{i}\tilde{u}}{\partial \tilde{\xi}} + \frac{m_{e}}{m_{i}} \frac{\partial}{\partial \tilde{\xi}} \left\{ \frac{1}{\tilde{u}^{2}} \left[ \frac{\partial}{\partial \tilde{\xi}} \left( \tilde{p}_{i} + \tilde{\rho}_{i} + \tilde{\rho}_{i}\tilde{u}^{2} - 2\tilde{\rho}_{i}\tilde{u}_{i} \right) + \frac{m_{e}}{m_{i}} \tilde{\rho}_{i} \frac{\partial \tilde{\varphi}}{\partial \tilde{\xi}} \right] \right\} = 0, \quad (3.13)$$

$$\frac{\partial \tilde{\rho}_{e}}{\partial \tilde{\xi}} - \frac{\partial \tilde{\rho}_{e} \tilde{u}}{\partial \tilde{\xi}} + \frac{\partial}{\partial \tilde{\xi}} \left\{ \frac{1}{\tilde{u}^{2}} \left[ \frac{\partial}{\partial \tilde{\xi}} \left( \tilde{p}_{e} + \tilde{\rho}_{e} + \tilde{\rho}_{e} \tilde{u}^{2} - 2 \tilde{\rho}_{e} \tilde{u}_{e} \right) - \tilde{\rho}_{e} \frac{\partial \tilde{\varphi}}{\partial \tilde{\xi}} \right] \right\} = 0, \quad (3.14)$$

$$\frac{\partial}{\partial \tilde{\xi}} \left\{ \left( \tilde{\rho}_{i} + \tilde{\rho}_{e} \right) \tilde{u}^{2} + \left( \tilde{p}_{i} + \tilde{p}_{e} \right) - \left( \tilde{\rho}_{i} + \tilde{\rho}_{e} \right) \tilde{u} \right\} + \frac{\partial}{\partial \tilde{\xi}} \left\{ \frac{1}{\tilde{u}^{2}} \frac{m_{e}}{m_{i}} \left[ \frac{\partial}{\partial \tilde{\xi}} \left( 2 \tilde{p}_{i} + 2 \tilde{\rho}_{i} \tilde{u}^{2} - \tilde{\rho}_{i} \tilde{u} - \tilde{\rho}_{i} \tilde{u}^{3} - 3 \tilde{p}_{i} \tilde{u} \right) + \tilde{\rho}_{i} \frac{m_{e}}{m_{i}} \frac{\partial \tilde{\varphi}}{\partial \tilde{\xi}} \right] + \frac{1}{\tilde{u}^{2}} \left[ \frac{\partial}{\partial \tilde{\xi}} \left( 2 \tilde{p}_{e} + 2 \tilde{\rho}_{e} \tilde{u}^{2} - \tilde{\rho}_{e} \tilde{u} - \tilde{\rho}_{e} \tilde{u}^{3} - 3 \tilde{p}_{e} \tilde{u} \right) - \tilde{\rho}_{e} \frac{\partial \tilde{\varphi}}{\partial \tilde{\xi}} \right] + (3.15)$$

$$+ \tilde{\rho}_{i} \frac{m_{e}}{m_{i}} \frac{\partial \tilde{\varphi}}{\partial \tilde{\xi}} - \tilde{\rho}_{e} \frac{\partial \tilde{\varphi}}{\partial \tilde{\xi}} - \frac{\partial \tilde{\varphi}}{\partial \tilde{\xi}} \frac{1}{\tilde{u}^{2}} \left( \frac{m_{e}}{m_{i}} \right)^{2} \left( -\frac{\partial \tilde{\rho}_{i}}{\partial \tilde{\xi}} + \frac{\partial}{\partial \tilde{\xi}} (\tilde{\rho}_{i} \tilde{u}) \right) + \\ + \frac{\partial \tilde{\varphi}}{\partial \tilde{\xi}} \frac{1}{\tilde{u}^{2}} \left( -\frac{\partial \tilde{\rho}_{e}}{\partial \tilde{\xi}} + \frac{\partial}{\partial \tilde{\xi}} (\tilde{\rho}_{e} \tilde{u}) \right) - 2 \frac{\partial}{\partial \tilde{\xi}} \left\{ \frac{1}{\tilde{u}} \frac{\partial \tilde{\varphi}}{\partial \tilde{\xi}} \left[ \left( \frac{m_{e}}{m_{i}} \right)^{2} \tilde{\rho}_{i} - \tilde{\rho}_{e} \right] \right\} = 0, \\ \frac{\partial}{\partial \tilde{\xi}} \left\{ \tilde{\rho}_{i} \tilde{u}^{3} + 5 \tilde{\rho}_{i} \tilde{u} - \tilde{\rho}_{i} \tilde{u}^{2} - 3 \tilde{\rho}_{i} \right\} +$$

$$+\frac{\partial}{\partial\tilde{\xi}}\left\{\frac{1}{\tilde{u}^{2}}\frac{m_{e}}{m_{i}}\left[\frac{\partial}{\partial\tilde{\xi}}\left(2\tilde{\rho}_{i}\tilde{u}^{3}+10\tilde{p}_{i}\tilde{u}-\tilde{\rho}_{i}\tilde{u}^{4}-8\tilde{p}_{i}\tilde{u}^{2}-5\frac{\tilde{p}_{i}^{2}}{\tilde{\rho}_{i}}-\tilde{\rho}_{i}\tilde{u}^{2}-3\tilde{p}_{i}\right)+\right]\right\}$$

$$+2\frac{m_{e}}{m_{i}}\tilde{\rho}_{i}\tilde{u}\frac{\partial\tilde{\varphi}}{\partial\tilde{\xi}}-$$

$$(3.16)$$

$$\frac{m_i}{\partial \xi} \frac{\partial \zeta}{\tilde{u}^2} \left(\frac{m_e}{m_i}\right)^2 \left[\frac{\partial}{\partial \tilde{\xi}} \left(\tilde{\rho}_i \tilde{u}^2 + \tilde{p}_i - \tilde{\rho}_i \tilde{u}\right) + \tilde{\rho}_i \frac{m_e}{m_i} \frac{\partial \tilde{\varphi}}{\partial \tilde{\xi}}\right] = -\left(\tilde{p}_i - \tilde{p}_e\right) \tilde{u}^2 \left(1 + \frac{m_i}{m_e}\right).$$

$$\frac{\partial}{\partial \tilde{\xi}} \left\{ \tilde{\rho}_{e} \tilde{u}^{3} + 5 \tilde{p}_{e} \tilde{u} - \tilde{\rho}_{e} \tilde{u}^{2} - 3 \tilde{p}_{e} \right\} + \frac{\partial}{\partial \tilde{\xi}} \left\{ \frac{1}{\tilde{u}^{2}} \left[ \frac{\partial}{\partial \tilde{\xi}} \left( 2 \tilde{\rho}_{e} \tilde{u}^{3} + 10 \tilde{p}_{e} \tilde{u} - \tilde{\rho}_{e} \tilde{u}^{4} - 8 \tilde{p}_{e} \tilde{u}^{2} - 5 \frac{\tilde{p}_{e}^{2}}{\tilde{\rho}_{e}} - \tilde{\rho}_{e} \tilde{u}^{2} - 3 \tilde{p}_{e} \right) + \right] \right\} - (3.17)$$

$$-2 \tilde{\rho}_{e} \tilde{u} \frac{\partial \tilde{\varphi}}{\partial \tilde{\xi}} + \frac{2 \partial \tilde{\varphi}}{\partial \tilde{\xi}} \left( \tilde{\rho}_{e} \tilde{u}^{2} + 5 \tilde{p}_{e} - 2 \tilde{\rho}_{e} \tilde{u} \right) - \tilde{\rho}_{e} \frac{\partial \tilde{\varphi}}{\partial \tilde{\xi}} \right] = - \left( \tilde{p}_{e} - \tilde{p}_{i} \right) \left( 1 + \frac{m_{i}}{m_{e}} \right) \tilde{u}^{2}.$$

Некоторые комментарии к уравнениям (3.12) – (3.17):

1. Каждое уравнение системы (3.12) – (3.17) есть дифференциальное уравнение второго порядка, требующее для своего решения два условия. Проблема принадлежит к классу задач Коши.

2. По сравнению с теорией Шредингера, связанной с постулированием поведения

$$u_0, x_0 = \frac{\hbar}{m_e} \frac{1}{u_0}, \ \varphi_0 = \frac{m_e}{e} u_0^2, \ \rho_0 = \frac{m_e^4}{4\pi\hbar^2 e^2} u_0^4, \ p_0 = \rho_0 u_0^2 = \frac{m_e^4}{4\pi\hbar^2 e^2} u_0^6$$

два параметра являются независимыми – фазовая скорость  $u_0$  квантового объекта и внешний параметр H, который пропорционален постоянной Планка  $\hbar$  и в общем случае должен быть введен в систему масштабов, как  $x_0 = \frac{H}{m_e u_0} = \frac{n\hbar}{m_e u_0}$ . В этом случае происходит замена  $\hbar \leftrightarrow H$  во всех масштабах. Но величина  $v^{qu} = \hbar/m_e$  имеет размерность  $[ci^{2}/\tilde{n}]$  и может быть названа квантовой вязкостью,  $v^{qu} = 1.1577 ci^{2}/\tilde{n}$ . Разумеется, масса электрона может быть заменена в масштабах массой других частиц, несущих отрицательный заряд. С этой точки зрения, полученные далее численные решения носят универсальный характер, опреде-

### 4. Результаты математического моделирования

ляемые только условиями Коши.

Система (3.12) – (3.17) обобщенных квантовых гидродинамических уравнений приводит к обширному семейству решений в результате изменения двенадцати условий Коши, определяющих начальные возмущения зависимых переменных и формирующих условия образования солитонов. Последующие рисунки отображают результаты вычислений на основе уравнений системы (3.12) – волновой функции на бесконечном удалении от объекта, здесь мы не налагаем никаких специальных условий на зависимые переменные, включая области их изменения. Эта область существования функции определяется автоматически в процессе решения задачи.

3. Из введенных масштабов только

$$4\pi\hbar^2 e^{2u_0}$$
  $4\pi\hbar^2 e^{2u_0}$   $4\pi\hbar^2 e^{2u_0}$   
- (3.17) с помощью пакета Maple 9. На рисунках  
и используются обозначения: г – плотность  $\tilde{\rho}_i$ , s –  
р- плотность  $\tilde{\rho}_e$  (сплошные линии); u – скорость  
 $\tilde{\mu}_i$   $\tilde{\mu}_i$  (пунктирная линия); p – давление  $\tilde{p}_i$ ,  $q$  –  
давление  $\tilde{p}_e$  (штрих пунктирные линии) и v –  
самосогласованный потенциал  $\tilde{\varphi}$  (точечная  
кривая). Пояснения размещены под каждым  
рисунком. Программа Maple содержит  
характерные для этого пакета программ  
обозначения – например, выражение  
 $\tilde{\mu}_i$ .  $D(u)(0) = 0$  означает в обычных обозна-  
и. чениях  $\frac{\partial \tilde{u}}{\partial \tilde{\xi}}(0) = 0$ ; независимая переменная  $t$ 

на оси абсцисс соответствует переменной  $\widetilde{\xi}$  . Мы начинаем с проблемы принципиального значения - возможно ли после возмущений, определяемых условиями Коши, получить квантовый объект типа солитона, как самоорганизации заряженных результат частиц? В случае положительного ответа, что является причиной существования стабильного объекта? Именно эти вопросы принадлежат к числу главных проблем в теории шаровых молний.

С целью ответа на указанные вопросы обратимся к исследованию решений, порожденных возмущениями:

#### v(0)=1,r(0)=1,s(0)=1,u(0)=1,p(0)=1,q(0)=.95,D(v)(0)=0,D(r)(0)=0,D(s)(0)=0,D(u)(0)=0,D(p)(0)=0,D(q)(0)=0

в смеси положительно и отрицательно заряженных ионов равных масс, если давление  $\tilde{p}_i(0)$  положительных частиц больше чем давление  $\tilde{p}_e(0)$  отрицательных частиц



Рис.1. г – плотность  $\widetilde{\rho}_i$ , u – скорость  $\widetilde{u}$ , p – давление  $\widetilde{p}_i$ ,



Рис. 3. Производная давления положительной компоненты  $\partial \tilde{p}_i / \partial \tilde{\xi}$ , производная давления отрицательной  $\partial \tilde{p}_e / \partial \tilde{\xi}$ , производная самосогласованного потенциала  $\partial \tilde{\varphi} / \partial \tilde{\xi}$  в квантовом солитоне.

Рис. 1, 2 соответствуют квантовому объекту, расположенному в ограниченной области одномерного пространства; все части этого объекта двигаются с одной и той же скоростью. Важно отметить, что никакие специальные граничные условия не используются в рассматриваемом расчете и последующих вычислениях. Следовательно, (в рассматриваемом варианте p(0)=1,q(0)=.95). Последующие рис. 1-3 отображают результаты решения уравнений (3.12)-(3.17).



этот солитон есть результат самоорганизации материи.

Рис. 3 содержит ответ на сформулированный выше вопрос о стабильности объекта. Объект ограничен отрицательной оболочкой. Производная  $\partial \tilde{\varphi} / \partial \tilde{\xi}$  пропорциональна самосогласованным силам, действующим на положительную и отрицательную части солитона. Рассмотрим, например, правую часть солитона. Самосогласованная сила сжимает положительно заряженную часть солитона и провоцирует движение отрицательной части вдоль положительного направления оси  $\xi$ (оси абсцисс t в обозначениях Maple). Но увеличение квантового давления  $\tilde{p}_e$  препятствует разрушению солитона. Итак, устойчивость квантового объекта есть результат самосогласованного влияния электрического потенциала и квантового давления.

Интересно отметить, что устойчивость структуры объекта может быть также достигнута, когда солитон имеет положительную оболочку и отрицательное ядро, но  $\tilde{p}_i(0) < \tilde{p}_e(0)$ , см.

Рис. 4 – 6, которые отражают результаты математического моделирования для условий Коши:



компоненты  $\partial \tilde{p}_i / \partial \tilde{\xi}$ , производная давления отрицательной  $\partial \tilde{p}_e / \partial \tilde{\xi}$ , производная самосогласованного потенциала  $\partial \tilde{\varphi} / \partial \tilde{\xi}$  в квантовом солитоне.

Пояснения устойчивости объекта носят тот же характер, что и для предыдущего случая, но положительно и отрицательно заряженные компоненты меняются ролями. Во всех последующих расчетах используется типичное отношение масс для электрон ионной компонент плазмы  $m_i / m_e = 1838$ . Первичное возмущение в смеси тяжелых положительно заряженных частиц И электронов приводит к образованию солитона с положительным ядром, если давление  $\tilde{p}_{i}(0)$ ионов больше, чем  $\tilde{p}_{e}(0)$  (для последующего варианта p(0)=1, q(0)=.95):



солитоне.

По сравнению с рис. 1 – 3 мы наблюдаем ярко выраженное положительное ядро солитона, столь типичное для атомных структур.

Рассмотрим теперь влияние большого различия в массах компонентов  $(m_i / m_e = 1838)$  для случая, когда







v(0)=1,r(0)=1,s(0)=1/1838,u(0)=1,p(0)=1,q(0)=0.999,D(v)(0)=0,D(r)(0)=0,D(s)(0)=0,D(u)(0)=0,D(p)(0)=0,D(q)(0)=0





Рис. 14. v – самосогласованный потенциал  $\tilde{\varphi}$  в квантовом солитоне и давления  $\tilde{p}_i$ ,  $\tilde{p}_e$ .

Из рис. 7, 8 и 12 – 14 следует, что увеличение разности  $p_i(0) - p_e(0)$  приводит к уменьшению характерной области, занятой солитоном. «Классическая» конфигурация с положительным ядром и отрицательной оболочкой существует, если только  $\tilde{p}_i(0) > \tilde{p}_e(0)$ . В противоположном предельном случае  $\widetilde{p}_i(0) < \widetilde{p}_e(0)$  математическое моделирование предсказывает возможность существования устойчивых образований с отрицательным ядром и положительной оболочкой. Продемонстрируем возможность образования солитонов при наличии весьма значительного отличия первичных возму-



Рис. 13. s – плотность  $\tilde{\rho}_e$  в квантовом солитоне.

щений от использованных масштабов. В последующих рис. 15, 16 это отличие в 10<sup>5</sup> раз больше соответствующих масштабных величин.

v(0)=10^5, r(0)=10^5, s(0)=(10^5)/1838,u(0)=1, p(0)=10^5, q(0)=0.95.10^5, D(v)(0)=0, D(r)(0)=0, D(s)(0)=0, D(u)(0)=0, D(p)(0)=0, D(q)(0)=0.



давление  $\widetilde{p}_e$ , v – самосогласованный потенциал  $\widetilde{\varphi}$  в квантовом солитоне.



Рис. 16. s – плотность  $\tilde{\rho}_{e}$  в квантовом солитоне. Рис. 18. s – плотность  $\tilde{\rho}_{s}$  в квантовом солитоне.

Рассмотрим теперь влияние первичных возмущений, обусловленных изменением градиента потенциала. С этой целью сравним результаты, найденные при условии  $\frac{\partial \widetilde{\varphi}}{\partial \widetilde{\xi}}(0) = 0$  (рис. 7, 8) с расчетами  $\frac{\partial \widetilde{\varphi}}{\partial \widetilde{\xi}}(0) = 1$ (рис. 17 – 19): v(0)=1,r(0)=1, s(0)=1/1838, u(0)=1,p(0)=1,q(0)=.95,D(v)(0)=1, D(r)(0)=0, D(s)(0)=0, D(u)(0)=0, D(p)(0)=0, D(q)(0)=0.

Как следует из рис. 7, 8, 17 – 19, даже весьма значительное изменение начального градиента потенциала не приводит к разрушению солитона.



Рис. 17. г – плотность  $\tilde{\rho}_i$ , u – скорость  $\tilde{u}$ , p – давление  $\tilde{p}_i$ , q – давление  $\tilde{p}_e$ .



10

Рис. 19. v – самосогласованный потенциал  $\tilde{\varphi}$  в квантовом солитоне.

Важно отметить, что все элементы солитона движутся с одной и той же скоростью, если начальное возмущение  $\widetilde{u}(0) = 1$  соответствует фазовой скорости. Последующий расчет (рис. 20) демонстрирует разрушение солитона, если начальное возмущение приводит к иной скорости объекта ( $\tilde{u}(0) = 0.5$ ) в условиях Коши

v(0)=1,r(0)=1,s(0)=1/1838, u(0)=0.5,p(0)=1, q(0)=0.95, D(v)(0)=0, D(r)(0)=0, D(s)(0)=0, D(u)(0)=0, D(p)(0)=0, D(q)(0)=0.



Рис. 20. г – плотность  $\widetilde{\rho}_i$ , и – скорость  $\widetilde{\mathcal{U}}$ .

Рассмотрим в заключение ситуацию, когда солитон захватывается внешним периодическим продольным электрическим полем  $F_i^{(npot)} = \frac{eE}{m_i} \cos(kx - \omega t)$ , для которого

фазовая скорость равна  $\omega/k = u_0$ . В этом случае

$$\rho_i F_i^{(npot)} = \frac{eE}{m_i} \rho_0 \tilde{\rho}_i \cos\left[2\pi \frac{\hbar}{\lambda m_e u_0} \tilde{\xi}\right] \qquad (4.1),$$

а эффективные силы, действующие на положительные и отрицательные заряды, записываются так

$$\rho_{i}F_{i}^{(pot)} + \rho_{i}F_{i}^{(npot)} = -\frac{u_{0}^{2}}{x_{0}}\frac{m_{e}}{m_{i}}\rho_{0}\tilde{\rho}_{i}\left[\frac{\partial\tilde{\varphi}}{\partial\tilde{\xi}} - \tilde{E}\cos\left(2\pi\frac{\hbar}{\lambda m_{e}u_{0}}\tilde{\xi}\right)\right]$$
(4.2)  
$$\rho_{e}F_{e}^{(pot)} + \rho_{e}F_{e}^{(npot)} = \frac{u_{0}^{2}}{x_{0}}\rho_{0}\tilde{\rho}_{e}\left[\frac{\partial\tilde{\varphi}}{\partial\tilde{\xi}} - \tilde{E}\cos\left(2\pi\frac{\hbar}{\lambda m_{e}u_{0}}\tilde{\xi}\right)\right]$$
(4.3)

Выражения (4.2), (4.3) должны быть введены в систему квантовых гидродинамических уравнений (3.12) – (3.17). Амплитуда  $\tilde{E}$  и коэффициент  $\tilde{\Lambda} = 2\pi \frac{\hbar}{\lambda m_e u_0}$ 

являются параметрами расчетов. Приведем типичный результат вычислений во внешнем (и самосогласованном) резонансном электрическом поле для следующих условий Коши при  $\tilde{E} = 1$ ,  $\tilde{\Lambda} = 1$  and  $\tilde{p}_e(0) = \tilde{p}_i(0)$ :

v(0)=1,r(0)=1,s(0)=1/1838, u(0)=1, p(0)=1,q(0)=1, D(v)(0)=0,D(r)(0)=0,D(s)(0)=0, D(u)(0)=0,D(r)(0)=0,D(s)(0)=0,





Рис. 21 – 24 отражают результаты вычислений (волнистая наклонная линия рисунка 24 соответствует давлению электронного компонента).

#### Заключение

Появление в математике уравнений, имеющих решение в виде солитонов, всегда было редким и большим событием. Как видим, обобщенная квантовая гидродинамика оперирует солитонами, как «рабочим» объектом теории. Открытие квантовых солитонов, трактовка этих солитонов как отражение атомных структур на микроскопическом уровне и шаровых молний на макроскопическом уровне, переводит квантовые расчеты на принципиально иной



уровень. Открываются широкие возможности управления такими объектами, например, создание квантовых структур с инверсными ядром и оболочкой. Расчеты, проведенные в резонансном электрическом поле, доставляют еще одну исключительно важную возможность управления такими объектами. Именно, при равенстве давлений заряженных компонентов объект существует как солитон только во внешнем резонансном поле. Выключение поля немедленно приводит к разрушению солитона.



Укажем еще раз, что солитоны существуют как стабильные объекты в результате уравновешивания сил квантовых давлений нелокального происхождения и самосогласованных электрических сил. Эти эффекты служат объяснением существования шаровых молний, доставляют принципиально новые возможности в наноэлектронике.

Укажем, что квантовая механика Шредингера – Маделунга полностью лишена этих возможностей, хотя бы потому, что не содержит уравнения энергии в принципе.

#### ЛИТЕРАТУРА:

1. Alexeev, B. V. Generalized Quantum Hydrodynamics and Principles of Non-Local Physics / B. V. Alexeev // J.Nanoelectronics and Optoelectronics. – 2008. – Vol. 3. – P. 143.

2. Алексеев, Б. В. Обобщенная квантовая гидродинамика / Б. В. Алексеев // Вестник МИТХТ. – 2008. – Т. 3, № 3. – С. 3–19.

3. Alexeev, B. V. Mathematical Modeling of Soliton's Evolution in Generalized Quantum Hydrodynamics / B. V. Alexeev // *ArXiv*: 0804.3489. – 2008. – P. 24.

4. Алексеев, Б. В. Избранные главы квантовой механики / Б. В. Алексеев. – М. : РИО МИТХТ, 2003. – 53 с.

5. Алексеев, Б. В. Обобщенная квантовая гидродинамика и принципы нелокальной физики / Б. В. Алексеев. – / Б. В. Алексеев. – М. : РИО МИТХТ, 2007. – 43 с.

6. Alexeev, B. V. Generalized Boltzmann Physical Kinetics / B. V. Alexeev // NY : Elsevier, 2004. - 368 p.

7. Алексеев, Б. В. Математическая кинетика реагирующих газов / Б.В. Алексеев. – М.: Наука, 1982. – 420 с.

8. Alexeev, B. V. The Generalized Boltzmann Equation, Generalized Hydrodynamic Equations and their Applications / B. V. Alexeev // Phil. Trans. Roy. Soc. Lond. – 1994. – / B. V. Alexeev // Vol. 349. – P. 417–443.

9. Alexeev, B. V. The Generalized Boltzmann Equation / B. V. Alexeev // Physica A. - 1995. - 216. - P. 459-468.

10. Алексеев, Б. В. Обобщенная больцмановская физическая кинетика. Обзор / Б. В. Алексеев // Теплофизика высоких температур. – 1997. – Т. 35, № 1. – С. 129–146.

11. Алексеев, Б. В. Физические основы обобщенной больцмановской кинетической теории газов. Обзор / Б. В. Алексеев // Успехи физических наук. – 2000. – Т. 170, № 6. – С. 649.

12. Алексеев, Б. В. Физические принципы обобщенной больцмановской кинетической теории ионизованных газов. Обзор / Б. В. Алексеев // Успехи физических наук. – Т. 173, № 2. – С. 139.

13. Климонтович, Ю. Л. О возможности и необходимости объединенного описания гидродинамических процессов / Ю. Л. Климонтович // Теоретическая и математическая физика. – 1992. – Т. 92, № 2. – С. 312.

14. Chapman, S. The Mathematical Theory of Non-uniform Gases / S. Chapman, T. G. Cowling. – Cambridge : At the University Press, 1952. – 510 p.

15. Bell, J. S. On the Einstein Podolsky Rosen paradox / J. S. Bell // Physics. - 1964. Vol. 1. - P. 195.

16. Aspect, A. Experimental Test of Bell's Inequalities Using Time-Varying Analysers / A. Aspect, J. Dalibard, G. Roger // Phys. Rev. Lett. – 1982. – Vol. 49. – P. 1804.

17. Heisenberg, W. Über den anschaulichen Inhalt der quantentheoretischen Kinematik und Mechanik / W. Heisenberg // Zeitschrift für Physik – 1927. – Vol. 43. – 172 – 198.

МАТЕМАТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ И ИНФОРМАЦИОННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ В ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

УДК 517.9

### О РЕШЕНИИ ЗАДАЧИ КОШИ С ПОМОЩЬЮ РЕШЕТЧАТЫХ ФУНКЦИЙ В МАТЕМАТИЧЕСКОЙ ФИЗИКЕ И ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКЕ

А.А. Горшков, доцент, Е.А. Коровайцева, студент кафедра Прикладной механики и основ конструирования МИТХТ им. М.В. Ломоносова. e-mail: lomovskoy@phyche.ac.ru

ГП редставлен полиномиальный метод решения задачи Коши, позволяющий построить для нормальной формы дифференциального соотношения фундаментальное решение в локально аналитической форме при любом виде функции правой части уравнения. Проведено тестирование на известных функциях, как при низшем, так и при высшем из возможных порядков полиномиального метода решения. Установлена целесообразность использования метода высшего порядка

**Ключевые слова:** задача Коши, тождественные преобразования, решетчатые функции, полиномиальный метод, локально аналитическое решение, тестирование, сравнение возможностей методов.

Задача Коши является фундаментальной для решения самого широкого круга прикладных задач, базирующихся на использовании дифференциальных, дифференциально-алгебраических и дифференциально-интегральных уравнений с произвольными дискретными ограничениями, накладываемыми на искомые функции. Рассмотрим ее формулировку в виде дифференциального уравнения с параметром

$$\frac{d\vec{y}}{dx} = \vec{f}(x, \vec{y}, \vec{\mu}) \tag{1}$$

и начальных условий

$$\vec{y}(x_0) = \vec{y}_0,$$
 (2)

где  $\vec{f}$ ,  $\vec{y}$  – векторные функции размерности *n*,  $\vec{\mu}$  – вектор параметров задачи.

Согласно теореме существования и единственности решения задачи Коши к правой части уравнения (1) и ее производной обычно предъявляются требования непрерывности и выполнения условий Липшица [1, глава 1, §6], [2, с. 20-22].

При решении задачи (1-2) для всех используем переменных решетчатые функции. По определению теории этих функций, например, представленному в работе [3, глава 4, §4.1], она существует лишь при дискретных равноотстоящих друг от друга значениях независимой переменной х и равна нулю между этими значениями аргумента. Скалярная решетчатая функция, соответствующая непрерывной функции f(x), обычно обозначается  $f(nX_0)$ , где  $X_0$  – расстояние между соседними дискретными значениями (период дискретности), *n* = 0.1.2.3....

Решетчатая функция может быть всегда получена из непрерывной функции f(x), если заменить x на  $nX_0$ , то есть рассматривать только дискретные значения функции f(x) (рис. 1).



При этом, с точки зрения используемого определения, с одной стороны, любой непрерывной функции f(x) можно поставить в соответствие множество решетчатых функций  $f(nX_0)$  с различными значениями периода дискретности  $X_0$ , а, с другой стороны, одной и той же

решетчатой функции  $f(nX_0)$  с фиксированным значением периода дискретности  $X_0$  могут соответствовать различные непрерывные функции f(x), называемые огибающими решетчатой функции, соответственно,  $f_1(x)$ ,  $f_2(x)$ ,  $f_3(x)$ , ... (рис. 2).



Для определенности ниже считаем все решетчатые функции, вводимые для любых переменных задачи Коши (1-2), несмещенными, то есть, используем на периоде дискретности огибающую решетчатой функции в виде ее значения на начало любого из периодов дискретности.

Приведенные на рис. 1, 2 преобразования используем для всех переменных задачи Коши дважды: в простейшем случае применяем их непосредственно к функции  $f(x, \vec{y}, \vec{\mu})$ , а при развитии метода решения задачи Коши с использованием полиномиальных функций применяем их к функции, полученной из исходной векторной функции  $f(x, \vec{y}, \vec{\mu})$  с помощью ее специального тождественного преобразования. Причем, если переход от непрерывной функции  $f(x, \vec{y}, \vec{\mu})$ к решетчатой, проиллюстрированный на рис. 1, используется на всем интервале решения задачи Коши, то обратный переход, про-

$$\tau = x_0; \ \vec{\xi} = \vec{y}_0; \ \vec{v} = \vec{\mu}(x_0); \ \vec{\phi}(\tau, \vec{\xi}, \vec{v}) = \vec{f}(x_0, \vec{y}_0, \vec{\mu}(x_0)) = \overline{con}.$$

На периоде номер *n* решения задачи (1-2) значения  $\vec{\xi}, \vec{v}, \vec{\varphi}(\tau, \vec{\xi}, \vec{v})$  являются огибающими решетчатых функций, соответствующих непрерывным переменным  $\vec{y}, \vec{\mu}, \vec{f}$  в начале этого периода, а  $\tau = x_0 + (n-1)X_0$  при n > 1.

Постоянство используемого периода дискретности X<sub>0</sub> решетчатого представления всех переменных задачи (1-2), а также допущение посто-

$$\vec{y}(x) = \vec{y}_0 + \int_0^x \vec{\phi}(\tau, \vec{\xi}, \vec{v}) d\varsigma = \vec{y}_0 + \vec{\phi}(\tau, \vec{\xi}, \vec{v}) x, \text{ где } x \in [0, X_0].$$
(3)

На последующих периодах дискретности решетчатых функций используем метод припасовывания [5], позволяющий построить решение задачи Коши на заданном интервале изменения аргумента х. Причем на периоде номер *п* решения задачи (1-2) параметры правой части соотношения (3) используются по их значениям, вычисленным по величинам соотношения предыдущего  $\vec{y}(X_0)$ (3) периода и  $\tau = x_0 + (n-1)X_0$  при n > 1.

Рис. 2.

иллюстрированный на рис. 2 И ocyществляемый для получения точного аналитического решения преобразованного дифференциального уравнения, выполняется локально на каждом из периодов дискретности.

Простейшее аналитическое решение задачи Коши при использовании в процессе решения решетчатых функций соответствует допущению того, что локально вводимая непрерывная функция постоянна на периоде дискретности решетчатой функции. Тогда на любом из периодов дискретности решетчатый аналог векторной функции  $f(x, \vec{y}, \vec{\mu})$  может быть представлен его огибающей в виде  $\vec{\varphi}(\tau, \vec{\xi}, \vec{v}) = \overrightarrow{const}$ , где  $\vec{\xi}, \vec{v}$  – огибающие векторных функций  $\vec{v}, \vec{\mu}$  на периоде, а  $\tau$  – аргумент решетчатой функции. На первом периоде решения задачи Коши (1-2) с использованием решетчатых функций с периодом дискретности X<sub>0</sub> имеем, соответственно

$$x_0; \ \vec{\xi} = \vec{y}_0; \ \vec{v} = \vec{\mu}(x_0); \ \vec{\varphi}(\tau, \vec{\xi}, \vec{v}) = \vec{f}(x_0, \vec{y}_0, \vec{\mu}(x_0)) = \overline{const.}$$

янства огибающей решетчатого представления функции  $\vec{f}$  на любом из периодов построения решения задачи Коши в виде соотношения

$$\vec{\varphi}(\tau, \vec{\xi}, \vec{v}) = \overline{const}$$

позволяет построить локально аналитическое решение задачи Коши при использовании решетчатых функций на первом периоде дискретности решетчатых функций в виде линейной функции:

С использованием решетчатых функций могут быть построены различные алгоритмы решения явного и неявного типов, обобщающие методы Эйлера для континуальных функций на решетчатые функции. Их общим недостатком, так же как и формулы (3), является отсутствие использования размерности векторных функций для выделения матричных компонент решения, уменьшающих зависимость трудоемкости решения задачи (1-2) с использованием решетчатых

функций от точности иллюстраций континуальных функций с помощью решетчатых. В итоге функция (3) является линейной независимо от значения порядка системы дифференциальных уравнений.

Для построения локальной полиномиальной аналитической формы решения задачи (1–2) с использованием в процессе решения решетчатых функций преобразуем правую часть дифференциального уравнения (1) так, чтобы иметь возможность построения полиномиальной фундаментальной системы решения уравнения (1). Для этого представим

$$f(x, \vec{y}, \vec{\mu}) = A\vec{y} + \vec{\phi}^*(\tau, \xi, \vec{v}),$$
 (4)

где A — квадратная треугольная ленточная матрица с нулевыми диагональными элементами

$$A = \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & 0 & 1 & \dots & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & \dots & \dots & 0 & 1 \\ 0 & \dots & \dots & \dots & 0 \end{bmatrix},$$
(5)  
a  $\vec{\varphi}^*(\tau, \vec{\xi}, \vec{v}) = \vec{\varphi}(\tau, \vec{\xi}, \vec{v}) - A\vec{\xi}$ .

Для решения задачи (1–2), (4), всегда имеющей при использовании несмещенных решетчатых функций в процессе решения форму неоднородной линейной задачи, воспользуемся при расчете общего решения системы дифференциальных уравнений (1), (4) линейным преобразованием

$$\vec{y}(x) = M(x)\vec{y}_0 + \vec{H}(x).$$
 (6)

Тогда общее решение однородного уравнения, следующего из (1), (4), определяется решением матричной задачи Коши:

$$\frac{dM}{dx} = AM, \qquad M(0) = E , \qquad (7)$$

а частное решение неоднородного уравнения – решением задачи Коши:

$$\frac{d\bar{H}}{dx} = A\bar{H} + \vec{\varphi}^{*}(\tau, \vec{\xi}, \vec{v}), \qquad \vec{H}(0) = \vec{0}.$$
 (8)

Специфический вид матрицы *А* позволяет получить общее решение задачи (7) не в виде матричного ряда [4], а в аналитической форме, использующей простейшие полиномиальные функции низшего порядка

$$M(x) = \begin{bmatrix} 1 & x & \frac{x^2}{2!} & \dots & \frac{x^{n-2}}{(n-1)!} & \frac{x^{n-1}}{(n-1)!} \\ 0 & 1 & x & \dots & \frac{x^{n-3}}{(n-3)!} & \frac{x^{n-2}}{(n-2)!} \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & \dots & \dots & \dots & 1 & x \\ 0 & \dots & \dots & \dots & 0 & 1 \end{bmatrix}$$
(9)

При расчете аналитического решения задачи (1–2), (4) с неоднородной частью в виде решетчатой функции приходится еще раз учесть неоднородность векторной системы дифферен-

циальных уравнений (8) и находить ее решение как сумму общего решения векторного однородного дифференциального уравнения

$$\frac{d\bar{H}_0}{dx} = A\bar{H}_0 \tag{10}$$

и частного решения неоднородного уравнения (8).

Определяя точное решение уравнения (10) в форме  
$$\vec{H}_0(x) = M(x)\vec{C},$$
 (11)

а частное решение неоднородного уравнения (8) в форме

$$\vec{H}_H(x) = M(x)\vec{V}(x), \qquad (12)$$

получаем общее решение неоднородного векторного уравнения (8) в виде:

$$\vec{H}(x) = M(x) \left[ \vec{C} + \int_{0}^{x} M^{-1}(\varsigma) \vec{\varphi}^{*}(\tau, \vec{\xi}, \vec{v}) d\varsigma \right]$$
(13)

При начальных условиях (8) получаем:

$$\vec{H}(x) = M(x) \int_{0}^{x} M^{-1}(\varsigma) \vec{\varphi}^{*}(\tau, \vec{\xi}, \vec{v}) d\varsigma$$
(14)

Таким образом, решение задачи (1-2), (4) имеет вид:

$$\vec{y}(x) = M(x) \left[ \vec{y}_0 + \int_0^x M^{-1}(\varsigma) \vec{\phi}^*(\tau, \vec{\xi}, \vec{v}) d\varsigma \right].$$
(15)

Отметим, что специфическая форма использованного линейного преобразования правых частей исходного дифференциального уравнения (1) позволила отказаться от расчета нормированной интегральной матрицы M(x) дифференциальных уравнений типа (1) в форме, представленной в [4], и получить ее точный аналитический вид (9) на одном периоде решетчатой функции решения задачи Коши. Обращение, интегрирование этой матрицы и перемножение аналитического результата интегрирования с необращенной матрицей не вызывает никаких затруднений и выполняется с помощью любого аппарата символьных преобразований на ЭВМ. приводя к аналитическим же функциям, таким же как и в соотношении (9), но смещенным на одну диагональ.

Отметим также, что использованная форма аналитического решения задачи (1–2), (4), безусловно, не снимает остроты использования полиномов при больших значениях аргумента. Но в техническом плане эти трудности даже при использовании глобального аргумента преодолимы автономным или комплексным использованием трех мер воздействия:

1) сегментацией исходной задачи [6],

2) привлечением различных технических гипотез, снимающих остроту проблем работы с жесткими и осциллирующими функциями,

3) использованием различных тождест-

#### Вестник МИТХТ, 2009, т. 4, № 3

венных преобразований исходного дифференциального уравнения [7].

В качестве примера рассмотрены модельные задачи Коши, решение которых позволило получить значения ряда известных функций математического анализа и расчеты тонкостенных элементов конструкций предлагаемым методом для сравнения с известными их аналитическими выражениями, рассматриваемыми как тестовые (табл. 1).

Основной задачей представленных ниже примеров является тестирование полученной формулы (15) на примере упомянутых функций и сравнение зависимости континуальных и решетчатых компонент решения от порядка полиномиального метода решения задачи Коши на одной и той же сетке.

Таблица 1. Скалярный вид Начальные Интервал Наименование сопутствующего условия решения функции дифференциального задачи задачи уравнения Коши Коши  $W(0) = \frac{3}{8}$  $\frac{d^2 W}{dx^2} = \frac{2x}{1-x^2} \frac{dW}{dx} - \frac{20}{1-x^2} W$ Многочлен Лежандра  $x \in [0,1)$ четвертого порядка W'(0) = 0 $\frac{d^2 W}{dr^2} = \frac{x}{1-r^2} \frac{dW}{dr} - \frac{16}{1-r^2} W$ W(0) = 1Многочлен Чебышева  $x \in [0,1)$ W'(0) = 0четвертого порядка Нормированный  $\frac{d^2W}{dx^2} = \frac{x-1}{x}\frac{dW}{dx} - \frac{5}{x}W$ W(0) = 1 $x \in (0,4]$ многочлен Лагерра W'(0) = -5пятого порядка W(0) = 0 $\frac{d^2W}{dx^2} = 2x\frac{dW}{dx} - 10W$ Нормированный  $x \in [0,6]$  $W'(0) = \frac{4}{5}$ полином Эрмита  $\frac{d^2W}{dx^2} = -\frac{1}{x}\frac{dW}{dx} - W$ W(0) = 1Функция Бесселя  $x \in (0, 15]$ W'(0) = 0первого рода  $\frac{dy}{dx} = h\frac{dt}{dx}; h = 1000(g-y) + \frac{dg}{dt}$ Функция задачи v(0) = 10 $t \in [0,1]$ Лапидуса t(0) = 0 $\frac{dt}{dx} = \frac{1}{\sqrt{1+h^2}}; g = 10 - (10+t)e^{-t}$ и Зейнфельда W(0) = 1 $\frac{d^4 W}{dr^4} = -40000W$ W'(0) = 0Функция Крылова  $x \in [0, 0.5]$ W''(0) = 0первого порядка W'''(0) = 0



Выбор первых пяти задач обусловлен рассмотрением известных в теории аппроксимации функций, шестая задача выбрана [7] как в связи с нелинейностью ее правой части,



так и в связи с жесткостью задачи. Последняя модельная задача связана с рассмотрением как жесткой, так и осциллирующей функции решения.

Для лучшей представимости разницы результатов, полученных различными методами, использована относительно редкая сетка их иллюстрации: 10 шагов на интервале решения. На рис. 3, 4 в качестве типового примера из всех рассмотренных сравниваются с эталоном (кривая 1) решения задачи Коши по соотношениям (3) (кривая 2) и (4)



Рис. 5.

При сравнении зависимости континуальных компонент от порядка полиномиального метода решения задачи Коши на этой же сетке характерна несущественная их связь с порядком метода: для метода низшего порядка *L2* – норма погрешности составила 13.47 %, а для полиномиального метода наивысшего возможного порядка – 10.92 %. Совершенно другая картина выявлена для



(кривая 3) для многочлена Лежандра и его производной соответственно.

На рис. 5, 6 на сетке в 100 шагов на этом же интервале показано в % изменение локальных погрешностей расчета этой функции и ее производной при использовании Чебышевской нормы эталонной функции.



решетчатых компонент решения: *L2* – норма решетчатых компонент решения для метода низшего порядка составила 10.09 %, а для метода высшего порядка – 0.307 %. Соответствующие зависимости по решетчатым компонентам многочлена Лежандра и его производной показаны на рис. 7, 8 (1 – метод низшего порядка, 2 – метод высшего порядка).



#### ЛИТЕРАТУРА:

1. Эльсгольц, Л. Э. Дифференциальные уравнения и вариационное исчисление / Л. Э. Эльсгольц. – М. : Наука, 1969. – 424 с.

2. Келлер, Д. Б. Теория ветвления решений обыкновенных дифференциальных уравнений / Д. Б. Келлер // Теория ветвления и нелинейные задачи на собственные значения / Ред. Д. Б. Келлер, С. М. Антман. М. : Мир, 1974. – С. 19–34.

3. Динамика систем управления ракет с бортовыми цифровыми вычислительными машинами / Отв. ред. М. С. Хитрик, С. М. Федоров. – М. : Машиностроение, 1972. – 231 с.

4. Стражева, И. В. Векторно-матричные методы в механике полета / И. В. Стражева, В. С. Мелкумов. – М. : Машиностроение, 1973. – 260 с.

5. Бидерман, В. Л. Прикладная теория механических колебаний /В. Л. Бидерман. – М. : Высшая школа, 1972. – 416 с.

6. Калнинс, А. К нелинейной теории упругих оболочек вращения / А. Калнинс, Лестинги // Прикладная механика. Серия Е. – 1967. – № 1. – С. 69–76.

7. Шалашилин, В. И. Метод продолжения решения по параметру и наилучшая параметризация / В. И. Шалашилин, Е. Б. Кузнецов. – М. : УРСС, 1999. – 222 с.

#### ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

УДК 541.123

### ИОННЫЕ ЖИДКОСТИ КАК РАЗДЕЛЯЮЩИЕ АГЕНТЫ

С.А. Решетов, профессор, А.К. Фролкова, профессор кафедра Химии и технологии основного органического синтеза МИТХТ им. М.В. Ломоносова e-mail: nsreshet@yandex.ru

В работе представлен обзор современных работ, посвященных экспериментальному исследованию и моделированию фазового равновесия жидкость-пар и жидкостьжидкость в бинарных и трехкомпонентных смесях, образованных ионными жидкостями с различными органическими веществами, и использованию ионных жидкостей в процессах разделения.

*Ключевые слова:* ионные жидкости, фазовое равновесие жидкость-пар и жидкостьжидкость, разделяющие агенты, экстрактивная ректификация, жидкостная экстракция.

За последние годы количество работ по исследованию свойств ионных жидкостей (ИЖ) и их применению значительно выросло. В работе Васершида и Велтона [1] приведен обзор работ в этой области по состоянию на 2003 год. Последующее пятилетие характеризуется все более усиливающимся интересом ученых к ионным жидкостям.

Йонными жидкостями принято называть сложные органические соли (вещества), молекулы которых, как правило, состоят из органического катиона и неорганического или органического аниона. Ионные жидкости обладают некоторым набором специфических физико-химических свойств, позволяющих выделить их в некоторое единое множество. Основные свойства этого множества:

1) высокая химическая и физическая стабильность;

2) низкая температура плавления (< 373 K);

3) большой температурный диапазон существования в жидком состоянии (ниже 373 К и до 730 К, во многих случаях);

4) ИЖ хорошие и избирательные растворители для широкого ряда полярных и неполярных органических, неорганических и полимерных материалов;

5) очень малое давление насыщенных паров и, как следствие, относительная простота регенерации;

6) невысокая склонность к возгоранию.

#### Виды ионных жидкостей

*Катионы*. В ряду наиболее распространенных ИЖ можно выделить следующие основные типы образующих их катионов (табл. 1): имидазольный, пиридиновый, пирролидиновый, пиперидиновый, холиновый, на базе органических соединений фосфора, азота (аммонийные) и некоторые другие.

*Анионы.* Количество возможных образующих ИЖ анионов существенно больше.

Например, это (табл. 2): гексафторфосфат (PF<sub>6</sub>), тетрафторборат (BF<sub>4</sub>), хлорид (Cl), ацетат (CH<sub>3</sub>COO), метилсульфат (MeSO<sub>4</sub>), этилсульфат (EtSO<sub>4</sub>), бис(трифторметилсульфонил)имид ((CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N), диметилфосфат (Me<sub>2</sub>P), метилсульфонат (CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>), дицианамид (N(CN<sub>2</sub>)), трифторметилсульфонат (CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>), тиоцианат (NCS), тосилат (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>), ацетилсульфамат (C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>NSO<sub>4</sub>) и другие.

Выбор ИЖ для различных специфических задач может осуществляться путем комбинирования их из большого числа возможных катионов и анионов. Можно проводить и направленное комбинирование сочетаний катионов и анионов с целью получения ИЖ с нужными для потребителя прогнозируемыми свойствами.

#### Принятые обозначения

По сложившейся практике ИЖ принято сокращенно обозначать как сочетание заключенной в квадратные скобки краткой записи формулы катиона и аниона. У катиона первая буква в краткой записи соответствует первой букве названия группы R<sub>1</sub> (см. табл. 1), вторая буква в краткой записи соответствует второй букве названия группы R<sub>2</sub>, далее сокращенно структурная указывается база катиона. Например,  $[mbpyrro]^+$  – 1-метил-1-бутилпирролидиновый катион, [mopip]<sup>+</sup> – 1-метил-1-октил-пиперидиновый катион, [bmim]<sup>+</sup> – 1бутил-3-метилимидазольный катион. Иногда вместо первой буквы названия группы R указывают число атомов углерода, входящих в эту группу. Так, краткая запись для 1-бутил-1-метилпирролидинового катиона [С<sub>4</sub>mpyrro]<sup>+</sup>. У катионов на базе фосфора (Р) имеются четыре радикала R и часто в краткой записи в нижнем индексе после Р указывается количество атомов углерода в R. Так, краткая запись для тригексилтетрадецилфосфорного катиона будет [P<sub>66614</sub>]. У катионов на базе аммония также могут быть четыре радикала и в краткой записи сокращенно перечисляют их все. Например, катион – (2-деканоилоксиэтил)диметилпентилоксиметиламмоний, краткая запись – [C<sub>10</sub>OOEtMMC<sub>5</sub>OMN]. Однако, у аммонийных катионов три радикала часто повторяются  $(C_n(2$ -гидроксиэтил)диметиламмоний). Поэтому в краткой записи аммонийный катион в этом случае обычно записывают в виде числа  $C_n$  в четвертом радикале –  $[C_n]$ .

Таблица 1. Катионы ионных жидкостей.

№	Базовое имя катиона	Структ Вариант I	гура Вариант II	Название	Обозначение
1	Имидазольный	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -N	$\begin{array}{c} R_1 - N \\ R_1 = C_2 H_5 \\ R_2 = C H_3 \end{array}$	1-этил-3- метилимида- зол	[emim]
2	Пиридиновый	<b>N</b> -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	$\vec{N}-R_1$ $R_1=C_2H_5$	1-этил- пиридин	[Etpyr] [C2pyr]
3	Пирролидиновый	CH <sub>3</sub> +C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	$R_1 \rightarrow R_2$ $R_1 = CH_3$ $R_2 = C_3H_7$	1-метил-1- пропилпир- ролидин	[mppyrro]
4	Пиперидиновый	CH <sub>3</sub> , + C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	$R_{1} + R_{2}$ $R_{1} = CH_{3}$ $R_{2} = C_{2}H_{5}$	1-метил-1- этилпипери- дин	[mepip]
5	Холиновый	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH CH <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>	$R_{4} = C_{2} + R_{3}$ $R_{4} = C_{2} + R_{3}$ $R_{1} = C_{2} + R_{3}$ $R_{2} = C_{2} + R_{4} + C_{4} + R_{3}$	этилхолин или этил(2- гидрокси- этил)диме- тиламмоний	[N <sub>2112-OH</sub> ] [C <sub>2</sub> ]
6	На базе фосфора	$C_{6}H_{13}$ + $C_{2}H_{5}$ $C_{6}H_{13}$ + $C_{3}H_{7}$	$ \begin{array}{c} R_{1} \\ P \\ R_{4} \\ R_{3} \\ R_{1} = R_{4} = C_{6} H_{13} \\ R_{2} = C_{2} H_{5} \\ R_{3} = C_{3} H_{7} \end{array} $	дигексил- пропилэтил- фосфор	[C <sub>6</sub> C <sub>6</sub> C <sub>3</sub> C <sub>2</sub> P] [P <sub>6632</sub> ]
7	Аммонийный (на базе азота)	$\begin{array}{c} O_{C}, C_{9}H_{19} \\ O\\ C_{2}H_{4} \\ CH_{3} \\ CH_{2} \\ O\\ C_{5}H_{11} \end{array}$	$R_{1} + R_{2}$ $R_{4} - C - C$ $R_{1} = C_{2}H_{4} - C - C$ $C_{9}H_{19}$ $R_{2} = R_{4} = CH_{3}$ $R_{3} = CH_{2} - C - C_{5}H_{11}$	(2-деканоил- оксиэтил)- диметилпен- тилоксиме- тиламмоний	[C <sub>10</sub> OOEtC5O MMMN]

№	Структура	Название	Обозначение
1	$F \xrightarrow{F} \overline{P} \xrightarrow{F} F$	гексафторфосфат	[PF <sub>6</sub> ]
2	F F	тетрафторборат	$[BF_4]$
3	r r Cl <sup>–</sup>	хлорид	[Cl]
4	CH <sub>3</sub> -C 0-	ацетат	[Ac] [CH <sub>3</sub> COO] [OAc]
5	О СН <sub>3</sub> -О-Ё-О- О	метилсульфат	[MeSO <sub>4</sub> ]
6	$C_2H_5-O-S-O-$	этилсульфат	[EtSO <sub>4</sub> ]
7	$CF_3 O O CF_3$	бис(трифторметилсульфонил)имид	[Tf <sub>2</sub> N]
8	CH <sub>3</sub> -P-CH <sub>3</sub>	диметилфосфат	[DMP]
9	О СН <sub>3</sub> - <sup>5</sup> -О-	метилсульфонат	[MeSO <sub>3</sub> ]
10	N≣C-Ñ-C≣N	дицианамид	[(CN) <sub>2</sub> N] [DCA]
11	$CF_{3}-S^{-}O^{-}$	трифторметилсульфонат	[TfO] [triflate]
12	N=C-S	тиоцианат	[NCS]
13	СH <sub>3</sub> -СH <sub>3</sub> -О- 	тосилат	[TOS]
14		ацесульфамат	[Ace]

Таблица 2. Анионы ионных жидкостей.

Краткая запись формулы аниона состоит, как правило, из буквенного или поэлементного обозначения обобщенной структурной формулы аниона. Существуют некоторые исключения. Так, для обозначения аниона бис(трифторметилсульфонил)имида используют запись [Tf<sub>2</sub>N]<sup>-</sup>, для – трифторметилсульфоната [TfO]<sup>-</sup>. Приведем два примера краткой записи ИЖ: 1-(2-гидроксиэтил)-3-метилимидазол тетрафторборат – [hydemim][BF<sub>4</sub>], 1-метил-3-метилимидазол диметилфосфат – [mmim][DMP]. При написании краткой

записи ИЖ знаки зарядов аниона и катиона, как правило, опускаются.

#### Применение ионных жидкостей

Ионные жидкости обладают относительно невысокой вязкостью, высокой теплопроводностью, являются весьма хорошими и избирательными растворителями для широкого ряда органических, неорганических и полимерных материалов. Из-за своей полярности они являются хорошими растворителями для широкого круга каталитических систем и могут выступать собственно катализаторами или ингибиторами нежелательных реакций. Ионные жидкости могут использоваться как электролиты для батарей в фотохимии и электросинтезе, как разделяющие агенты в процессах экстракции, ректификации, абсорбции. ИЖ могут использоваться в производствах наноматериалов, полимер-гелеевых мембран, как стационарная фаза для хроматографии, как жидкие кристаллы и другое.

Для широкомасштабного и успешного применения ИЖ необходимо интенсивное и систематическое исследования их физикохимических свойств. В течение последних нескольких лет исследование свойств ИЖ существенно расширились. Опубликован ряд статей и обзоров по таким свойствам чистых ИЖ и их смесей с другими веществами, как плотность [2–17], вязкость [2, 13–19], термическая стабильность [2, 20, 21], проводимость [2], токсичность [2] и другие.

#### Разделяющий агент при экстрактивной ректификации

Наш интерес при изучении ИЖ сосредоточен на использовании их как разделяющих агентов.

Одним из наиболее распространенных способов разделения зеотропных смесей с относительной летучестью, близкой к единице, и азеотропных смесей является экстрактивная ректификация [22]. При экстрактивной ректификации кроме подвергаемой разделению смеси в ректификационную колонну вторым потоком подается специально подобранный разделяющий агент, имеющий максимальную для данной системы температуру кипения. При этом осуществляется перекрестная по температуре потоков подача питания, то есть «горячий» (имеющий большую температуру кипения) поток поступает в колонну выше «холодного» (имеющего более низкую температуру кипения).

Используемый при этом разделяющий агент должен отвечать ряду общих требований [22]:

1) не образовывать гомо- и гетероазеотропов с компонентами исходной смеси;

2) иметь максимальную температуру кипения по сравнению с температурами кипения других компонентов;

3) легко регенерироваться из смесей с компонентами системы, подвергаемой разделению.

4) быть безопасным в обращении, доступным, относительно дешевым;

5) быть химически инертным по отношению к компонентам исходной смеси, не склонным вызывать коррозию аппаратуры, не разлагаться при нагревании.

Ионные жидкости отвечают перечисленным выше требованиям.

Специфическим требованием к разделяющему агенту, обеспечивающим его селективность в процессе экстрактивной ректификации, является направленное изменение относительной летучести исходных компонентов. В последнее время методики подбора разделяющих агентов постоянно совершенствуются и базируются на термодинамических особенностях поведения компонентов разделяемой смеси в сечениях с постоянной концентрацией агента [161]. Подобные исследования для ИЖ представляются весьма перспективными.

Для ряда бинарных и трехкомпонентных смесей, в состав которых входят ИЖ, исследовались термодинамические и теплофизические свойства. Большой обзор таких свойств приведен в работе [4]. К этим отнести свойствам можно энтальпию смешения с органическими растворителями [23-26], растворимость газов в ИЖ (фазовое равновесие газ-жидкость) [27-38] и органических веществах (фазовое равновесие твердое-жидкость) [4, 39-44], коэффициенты активности при бесконечном разбавлении [4, 20, 24, 43, 45-51], фазовое равновесие жидкость-пар и жидкость-жидкость.

В 2003 году IUPAC был инициирован проект онлайнового банка данных об ИЖ со свободным доступом в него. В [52] представлен продукт, являющийся реализацией этого проекта «NIST ILTermo Database» (NIST -Институт Стандартов Национальный Технологии США). Банк данных содержит информацию о широком круге опубликованных данных о методах синтеза, структуре, свойствах чистых ИЖ и групповых свойствах смесей, содержащих ИЖ. На все приведенные в банке данных свойства имеются литературные ссылки. Поиск в нем возможен как по названию ИЖ (в том числе и по катиону и аниону), так и конкретному свойству или литературной ссылке.

### Исследования фазового равновесия жидкость-пар

Для расчета процесса экстрактивной ректификации, в котором ИЖ используются в качестве разделяющего агента, необходимо располагать информацией о фазовом равновесии жидкость-пар в бинарных и тройных смесях с ИЖ. Некоторое количество таких данных опубликовано за последние годы. Арлт с соавторами [53–55] впервые исполь-

зовали ИЖ в качестве разделяющих агентов для разделения азеотропных смесей. В [19, 56–62] они же исследовали влияние различных ИЖ на фазовое равновесие жидкость-пар в азеотропных смесях этанол – вода, ацетон – метанол, тетрагидрофуран – вода, метанол – триметилборат и смеси с малой относительной летучестью компонентов 1-гексен – гексан и метилциклогексан – толуол, вода – уксусная кислота.

В работах Кима с соавторами [63, 64] исследовано фазовое равновесие жидкостьпар в бинарных системах, образованных различными ИЖ с водой и трифторэтанолом. Равновесие с водой рассматривалось также в [65, 66]. Большое количество бинарных систем, образованных ИЖ с некоторыми углеводородами, спиртами, эфирами, альдегидами, кетонами, ароматическими углеводородами, эфирами и аминами, исследовано группой Хайнца и Веревкина в [67–72].

В работах Гмелина с соавторами исследовалось фазовое равновесие жидкость-пар как в бинарных, так и трехкомпонентных смесях, образованных ИЖ с алканами, алкенами, циклоалканами и циклоалкенами, ароматическими углеводородами, спиртами, кетонами, эфирами и водой [23, 24, 73–75]. Так, например, в работе [24] оценено влияние различных количеств ИЖ [hmin][Tf<sub>2</sub>N] (потенциального разделяющего агента) на фазовое равновесие жидкость-пар в бинарной смеси метилциклогексан – толуол.

Фазовое равновесие жидкость-пар и жидкость-жидкость-пар в системах с ИЖ и фторуглеводородами рассмотрены в [76, 77]. В работах [78-81] Курзин, Евдокимов и другие исследовали влияние различных органических солей как потенциальных разделяющих агентов на фазовое равновесие жидкость-пар В азеотропных системах метанол – толуол, 1,4-диоксан – вода, ацетон - метанол. На основании данных по фазовому равновесию были оценены необходимые для разделения азеотропных смесей количества потенциальных разделяющих агентов (ИЖ). В [82] рассмотрено фазовое равновесие воды с ИЖ на базе холина.

Влияние ИЖ [emim][TfO] на фазовое равновесие в системах ацетон – метанол, вода – 1-пропанол, метилацетат – метанол, этилацетат – этанол рассмотрено в [83–86] Орчилесом с соавторами. Две последние системы могут быть продуктами реакции этерификации, и разработка новых методов их разделения задача весьма актуальная.

В [87] рассмотрено влияние ИЖ на бинарную смесь изопропанол – вода. В работах [88–90] Калваром с соавторами исследовано влияние различных ИЖ на фазовое равновесие жидкость-пар в азеотропной системе этанол – вода. В [91-93] аналогичный анализ для девяти ИЖ проведен Зангом и соавторами для систем 1-пропанол – вода и 2-пропанол – вода, этанол – вода. Для последней системы рекомендована ИЖ с ацетатным анионом ([emim][OAc]) в качестве разделяющего агента для промышленного применения. Минимальные количества таких ИЖ требуются для разделения азеотропной смеси этанол – вода ([OAc] < [Cl] < [N(CN)<sub>2</sub>]  $< [BF_4]$ ).

Работа по предсказанию фазового равновесия в бинарных системах с ИЖ представлена в [94]. В работах группы Ванга [95–99] проведено систематическое исследование фазового равновесия в бинарных системах, образованных водой, метанолом, этанолом с различными ИЖ на базе имидазольного катиона, и исследование влияния этих ИЖ на равновесие в системах вода – метанол, вода – этанол, метанол – этанол.

Большая часть работ по исследованию равновесия жидкость-пар в системах, содержащих ИЖ, ограничена только определением давления паров и (или) коэффициентов активности одного или двух органических веществ в ИЖ. В некоторых случаях исследование фазового равновесия жидкость-пар в бинарных системах проводились при постоянном давлении [84–90, 93], при постоянной температуре [19, 23, 62, 69, 75, 77–79, 82], при постоянном составе жидкой фазы [96–99].

В ряде работ проводилось исследование фазового равновесия жидкость-пар в трехкомпонентных системах. Исследование последних, как правило, сопровождалось оценкой потенциального экстрактивного действия ИЖ как разделяющего агента при экстрактивной ректификации.

В работе [19] для оценки эффективности действия разделяющего агента предлагается использовать индекс селективности

 $S_{12} = \gamma_1 / \gamma_2 = (P_2^0 y_1 x_2) / (P_1^0 y_2 x_1),$ 

где  $\gamma_1$  и  $\gamma_2$  – коэффициенты активности компонентов подвергаемой разделению пары, x – состав жидкой фазы, y – состав паровой фазы,  $P_i^0$  – давление паров чистых веществ. При бесконечном разбавлении индекс селективности имеет вид

$$S_{12}^{\infty} = \gamma_1^{\infty} / \gamma_2^{\infty}$$

Так, в [62] показано, что при увеличении числа углеродных атомов в  $R_1$  катиона ИЖ  $S^{\infty}$ в системе тетрагидрофуран – вода уменьшается. Однако эффективность разделяющего действия скорее зависит от вида аниона, чем катиона [62, 95]. В [92, 96] отмечено, что ИЖ по-разному действуют на органические растворители (спирты  $C_1 - C_3$ ) и воду. Это объясняется тем, что «ионные» характеристики доминируют в воде и «молекулярные» характеристики превалируют в органических растворителях».

В [24, 90–94, 97–99] эффективность разделяющего агента оценивается по изменению фазового равновесия в базовой смеси при добавлении к ней различных количеств ИЖ, то есть фактически по изменению коэффициента относительной летучести α в базовой смеси, равного

$$\alpha_{12} = K_1 / K_2 = y_1 x_2 / y_2 x_1,$$

где  $K_1$  и  $K_2$  – константы фазового равновесия. В [92, 95, 99] последний коэффициент ( $\alpha$ ) используется напрямую для оценки селективного действия разделяющих агентов – ИЖ.

Авторы [84] справедливо отмечают, что в разделяющих агентов качестве часто используют неорганические соли (например, [100]) и обычные органические разделяющие агенты. Поэтому в [84] была предпринята попытка сравнить «солевое» воздействие органической и неорганической соли на азеотропную систему ацетон - метанол, а также оценить преимущества и недостатки ИЖ перед обычными органическими разделяющими агентами. Использование в качестве разделяющих агентов ИЖ может быть столь же эффективно для разделения азеотропных смесей, как и добавление эффективной неорганической жидкости. При этом концентрация ИЖ, растворимой в разделяемой смеси, может быть существенно выше, что создает дополнительные возможности. Кроме того коррозионное воздействие ИЖ на ректификационное оборудование, как правило, существенно меньше, чем у неорганических Преимуществом ИЖ солей. перед классическими органическими разделяющими агентами являются: а) их ионный характер, приводящий к большему разделительному эффекту, и б) давление паров, близкое к нулю, позволяющее более простую регенерацию разделяющего агента. Существенным недостатком ИЖ как разделяющих агентов является их достаточно высокая цена.

Отметим также, что в рассматриваемых работах сравнение разделяющих возмож-

ностей ИЖ происходит путем исследования физико-химических свойств образованных ИЖ смесей, без учета возможных сложностей на последующем этапе использования их в процессе экстрактивной ректификации.

# Моделирование фазового равновесия жидкость-пар

Учтя тот факт, что ИЖ являются органическими солями и проявляют ионный характер, наиболее часто для моделирования фазового равновесия жилкость-пар в бинарных системах с ИЖ используются электролитные модели. Наибольшее использование получила предложенная в [101] Реноном и Праузнитцом классическая модель NRTL, модернизированная в [102] для случая фазового равновесия растворитель-электролит и в [103, 104] расширенная для случая смешанный растворитель-электролит. Электролитный вариант модели NRTL используется в работах [19, 23, 56, 58, 60, 67-69, 71-73, 78-82, 84-86, 88-90, 92, 96-99]. В работах [19, 23, 73-75, 82] - электролитный вариант модели UNIQUAC [105], в [19, 73] - электролитный вариант модели Вильсона [106], в [19, 75] – модель UNIFAC [107] и в [24, 75] – mod. UNIFAC(Do). В [19, 62] также используется относительно новая групповая модель COSMO-RS [66, 108].

#### Фазовое равновесие жидкость-жидкость

Для построения стратегии разделения смеси существенным является вопрос о ее гомогенности или гетерогенности. В процессе жидкостной экстракции и ректификации гетерогенных смесей возможно использование в качестве гетерогенного разделяющего агента ИЖ. Для расчета таких процессов необходимо располагать информацией о фазовом равновесии жидкость-жидкость.

Нас могут интересовать следующие виды равновесия жидкость-жидкость. Фазовое равновесие в бинарных системах ИЖ – ИЖ, ИЖ – углеводород или вода, фазовое равновесие в тройных системах ИЖ – ИЖ – ИЖ, ИЖ – ИЖ – углеводород или вода, ИЖ – углеводород – углеводород или вода. В том числе равновесие ИЖ со спиртами, алканами, ароматическими углеводородами, водой, неорганическими солями и другими классами органических веществ.

При исследовании равновесия жидкость – жидкость с ИЖ важным является выявить влияние на равновесие аниона и катиона ИЖ, влияние величины (размера) алкильных цепей, входящих в состав катиона, влияние величины (размера) алкильных цепей, входящих в состав растворителя, и для трехкомпонентных смесей влияние температуры на размер и форму гетерогенной области.

Из литературы известно довольно большое количество работ по исследованию фазового равновесия жидкость – жидкость в бинарных и трехкомпонентных смесях с ИЖ.

Эффективность используемой в качестве разделяющего агента ИЖ принято оценивать коэффициентом распределения β и селективностью *S*.

$$\beta = x_i^{II} / x_i^{I},$$
  

$$S = x_2^{II} x_1^{I} / x_2^{I} x_1^{II},$$

где *х* – концентрация вещества в мол. долях, I и II – индексы двух различных жидких фаз.

Фазовое равновесие различных ИЖ между собой

Большинство ИЖ хорошо растворимы друг в друге. Однако известны две работы [154, 160], в которых исследовано равновесие жидкость-жидкость между двумя и тремя ИЖ. При этом показано, что смеси ИЖ [еру][NTf<sub>2</sub>] и [emim][NTf<sub>2</sub>] с ИЖ [P<sub>66614</sub>][NTf<sub>2</sub>] расслаиваются. При этом, чем больше длина радикала R<sub>1</sub> в катионе первой ИЖ, тем менее вероятно образование двухфазной системы. Так если система [emim][NTf<sub>2</sub>] с [P<sub>66614</sub>][NTf<sub>2</sub>] гетерогенна, то [bmim][NTf<sub>2</sub>] с [P<sub>66614</sub>][NTf<sub>2</sub>] – гомогенна.

#### Фазовое равновесие ИЖ с водой

Существуют два механизма взаимодействия ионных жидкостей с водой. Некоторые ИЖ обычно гидролизуются, в то время как другие растворяются обычным образом в воде и органических растворителях. Так, ИЖ, основанные на хлориде алюминия, обычно очень гигроскопичны и их исследование необходимо проводить в отсутствие влажности [110]. ИЖ с анионом [I<sub>3</sub>] могут вызывать коррозию оборудования, и их применение в промышленности невозможно [111]. ИЖ типа  $[R_1R_2imi][PF_6]$  распадаются в присутствии воды, и при повышенных температурах с образованием фтористоводородной кислоты, что также ограничивает возможность использования таких ИЖ из-за проблем с оборудованием [111, 112].

ИЖ, анионом которых является [BF4], обычно стабильны в условиях влажности и имеют относительно высокую растворимость в воде. ИЖ, имеющие в качестве аниона [PF6] или [NTf<sub>2</sub>], обычно малорастворимы в воде. Кроме того, изменение длины цепи 1алкильной группы ( $R_1$ ) катиона от 1 до 8 в [ $R_1$ mim][PF6] сильно влияет на растворимость ИЖ. ИЖ при  $R_1$ =CH<sub>3</sub> хорошо растворима в воде, а при  $R_1$ =C<sub>8</sub>H<sub>17</sub> практически не растворима [110]. То же самое наблюдается и при растворении в воде [ $R_1R_2$ ругго][NTf<sub>2</sub>], [ $R_1R_2$ рір][NTf<sub>2</sub>], [ $R_1R_2$ рір][N(CN)<sub>2</sub>] [2, 113– 115]. Степень влияния анионов на увеличение размера гетерогенной области в смеси ИЖ с водой при одинаковых катионах можно изобразить в виде последовательности: [BF<sub>4</sub>] < [PF<sub>6</sub>] < [NTf<sub>2</sub>] < [Tf<sub>3</sub>C].

Опубликовано несколько работ по фазовому равновесию жидкость-жидкость в водных двухфазных системах, содержащих ИЖ и неорганические соли [116, 117], ИЖ и сукрозу [118], ИЖ и фруктозу [119].

ИЖ образуют гетерогенные смеси со многими органическими веществами. В работах [44, 109, 110, 113-115, 120-127] исследовалось фазовое равновесие ряда ИЖ с н-пентаном, н-гексаном, н-гептаном, ноктаном, циклогексаном, бензолом, толуолом, этилбензолом, ксилолами, этанолом, 1-пропанолом, 1-бутанолом, 1-гексанолом, 1-октанолом, 1-додеканолом, 1,3-пропандиолом, 1,2гександиолом, ацетоном, 2-бутаноном, 2пентаноном, 3-пентаноном, 2-гексаноном, 4гептаноном, дибутиловым эфиром, третбутилметиловым эфиром, трет-бутилэтиловым эфиром, тетрагидрофураном, диметилкарбонатом, диэтилкарбонатом, метилацетатом, этилацетатом.

Сравнение результатов растворимости ИЖ в типичных органических растворителях из различных публикаций позволяет сделать некоторые выводы. Область расслаивания увеличивается в следующем порядке: спирт < ароматический углеводород < циклоалкан < алкан. Во всех системах с ИЖ, основанными на имидазольном и аммонийном катионе, при увеличении длины алкильной цепи в катионе ИЖ растворимость увеличивается (гетерогенная область уменьшается). При увеличении длины алкильной цепи в растворителе гетерогенная область увеличивается. При одинаковом катионе гетерогенная область, образованная ИЖ с органическим растворителем (циклогексан, бензол, нгексан, 1,3-пропандиол), у аниона [PF<sub>6</sub>] >  $[BF_4] > [Tf_2N]$ . ИЖ с анионом [EtSO<sub>4</sub>] менее вязкие, более гидролитически стабильные, более дружественные к окружающей среде, чем ИЖ с таким же катионом но анионами  $[Tf_2N]$ ,  $[PF_6]$ ,  $[BF_4]$ . Однако ИЖ с анионом [EtSO<sub>4</sub>] менее термически стабильны.

Можно выделить три основных направления, для которых необходимы исследования фазового равновесия жидкость-

жидкость в трехкомпонентных смесях с ИЖ. Первое – извлечение серосодержащих органических соединений из продуктов нефтепереработки. Второе – разделение ароматических углеводородов и алканов. Третье – разделение спиртов и алканов, кетонов, хлорорганических соединений.

#### ИЖ как экстрагенты для разделения смесей тиофена с алканами или циклоалканами

Уменьшение содержания серы И серосодержащих органических соединений в топливе является частью экологического регулирования. Агентство по защите окружающей среды США установило с 1 декабря 2010 года норму содержания серы в дизельном топливе максимум 15 ppm. В Европейском Союзе в 2009 году норма содержания серы в бензине и дизельном топливе установлена менее чем 10 ррт. В проблема извлечения связи с этим серосодержащих соединений, в том числе тиофена, является крайне актуальной. Группа провела исследование Apce фазового равновесия жидкость-жидкость в трехкомпонентных системах, образованных ИЖ  $[omim][BF_4], [omim][NTf_2], [emim][EtSO_4] c$ тиофеном и циклогексаном, метилциклогексаном, гексаном, гептаном, додеканом, гексадеканом [128-135]. Авторы рекомендуют указанные ИЖ как потенциально пригодные для разделения смесей тиофена с алканами и циклоалканами.

#### ИЖ как экстрагенты для разделения смесей алканы – ароматические углеводороды

Разделение ароматических углеводородов и алканов является проблемой, так как эти углеводороды имеют близкие температуры кипения и образуют азеотропные смеси. Подходящим процессом для разделения смесей алканов и ароматических углеводородов является [136] жидкостная экстракция в диапазоне 20-65% вес. ароматической составляющей, экстрактивная ректификация, в диапазоне 65-90% вес. ароматической составляющей, азеотропная ректификация при более высокой концентрации ароматической составляющей.

Обычно в качестве растворителей при жидкостной экстракции используются такие полярные растворители, как сульфолан, *N*метилпирролидон, этиленгликоль, пропиленкарбонат и другие. Заменой этих растворителей могут быть ИЖ. Для определения термодинамических ограничений процесса и расчета экстракционного оборудования необходима информация о фазовом равновесии жидкость-жидкость в системах ароматический углеводород – алкан в присутствии ИЖ.

Такая информация приводится в работах [111, 137–141]. В качестве модельных пар ароматический углеводород – алкан исследовались пары:

гексан/бензол, гептан/бензол, гептан/толуол, гексадекан/бензол, октан/этилбензол, октан/*м*-ксилол, гексан/*м*-ксилол, гексан/*n*-ксилол, нонан/бензол и другие.

В качестве экстрагентов использовались ИЖ:

[bmpyr][BF<sub>4</sub>], [emim][EtSO<sub>4</sub>], [mmim][MetSO<sub>4</sub>], [bmim][MetSO<sub>4</sub>],

[emim][OcSO<sub>4</sub>], [omim][MDEGSO<sub>4</sub>],

[C<sub>2</sub>][NTf<sub>2</sub>], [C<sub>4</sub>][BF<sub>4</sub>], [C<sub>6</sub>][BF<sub>4</sub>] и некоторые другие.

В целом все ИЖ проявили себя хорошими экстрактивными агентами для разделения смесей алканов и ароматических углеводородов. Особо выделены ИЖ [bmpyr][BF<sub>4</sub>], [emim][EtSO<sub>4</sub>] и [C<sub>2</sub>][NTf<sub>2</sub>].

В ряде работ показано, что ИЖ могут иметь более высокую селективность при разделении ароматических углеводородов с алканами, чем сульфолан, *N*-метилпирролидон или (*N*-метилпирролидон + вода). Пример: система бензол/*н*-гексан [47] или система толуол/*н*-гептан и ИЖ [bmpyr][BF<sub>4</sub>] [137]. Все это позволяет обосновать использование ИЖ в процессах экстракции и экстрактивной ректификации.

В работах [111, 137] рассмотрено влияние температуры на фазовое равновесие жидкость-жидкость в трехкомпонентных смесях ароматический углеводород – алкан – ИЖ. Были исследованы 6 систем при температурах 40 и 75<sup>°</sup>С и одна при 40 и 60<sup>°</sup>С. Существенного влияния температуры выявить не удалось. Можно лишь отметить, что при росте температуры гетерогенная область чуть уменьшается. Аналогичный результат наблюдается и в [142] для смеси бензолциклогексан – ИЖ в диапазоне температур от 298.2 до 313.2 К.

# ИЖ как экстрагенты для разделения смесей эфир органической кислоты-спирт

Особый интерес представляют работы по фазовому равновесию жидкость-жидкость в системах ИЖ–эфир органической кислоты– спирт. Во многих химических процессах возникает необходимость в разделении смеси эфир–спирт с получением чистых продуктов. Одним из способов разделения может быть использование жидкостной экстракции.

трет-Амилэтиловый эфир (ТАЕЕ) может быть использован для повышения октанового числа бензиновых смесей и, соответственно, как заменитель метил-трет-бутилового эфира. Этанол используется при получении ТАЕЕ и находится в реакционной массе. Смесь этанола и ТАЕЕ может быть разделена с помощью жидкостной экстракции. В [143] в качестве возможного разделяющего агента рассматривается ИЖ [omim][Сl]. По полученным в работе значениям коэффициентов распределения В и селективности S можно сделать вывод, что [omim][Cl] является эффективным разделяющим агентом для смеси этанола и ТАЕЕ. В работе также показано, что [omim][Cl] более эффективен чем традиционный разделяющий агент – вода.

В работах [144, 145] для разделения продуктов реакции этерификации систем этанол – этилацетат и этилацетат – уксусная кислота был использован ряд ИЖ. Это -[emim][BF<sub>4</sub>], [C<sub>2</sub>OHmim][BF<sub>4</sub>], [edmim][BF<sub>4</sub>], [C<sub>2</sub>OHdmim][BF<sub>4</sub>], [Hmim][HSO<sub>4</sub>], [emim][HSO<sub>4</sub>], [bmim][HSO<sub>4</sub>]. Во всех исследованных трехкомпонентных системах только бинарные составляющие, образованные ИЖ и этилацетатом, гетерогенны. Причем максимальный размер гетерогенной области и лучшие свойства как разделяющего агента наблюдаются для ИЖ [Hmim][HSO4]. Следует отметить, что проведения реакции этерификации лля требуется кислотный катализатор. В качестве такого катализатора может выступать анион ИЖ; таким образом, сочетание каталитических и разделительных возможностей ИЖ позволяет проводить процесс как совмешенный.

В работе [146] описано применение ИЖ [mmim][MeSO<sub>4</sub>], [bmim][PF<sub>6</sub>], [hmim][PF<sub>6</sub>] для разделения азеотропной смеси этилацетат – 2пропанол, образующейся при экстракции пищевых масел, жидкостной экстракцией. Следует отметить, что величина гетерогенной области существенно зависит от размера катиона ИЖ: чем больше  $R_1$  в катионе, тем меньше размер гетерогенной области. Соответственно, лучшим экстрактивным агентом для смеси этилацетат – 2-пропанол является [mmim][MeSO<sub>4</sub>]. Аналогичные результаты наблюдаются и для смеси этилацетат – этанол.

# ИЖ как экстрагенты для разделения других смесей

В работе [147] рассмотрено использование ИЖ ([omim][Cl]) для извлечения спиртов из смеси с алканами. Основанием для этого был переход на менее токсичные виды экстрагентов, в том числе в процессе Фишера-Тропша, где спирты получаются совместно с алканами. В целом, авторы указывают на эффективность использования ИЖ и отмечают, что селективность разделения понижается при уменьшении числа углеродных атомов в алкане. Кроме того выявлено, что, чем меньше число атомов углерода в молекуле спирта, тем больше размер гетерогенной области в тройной системе. В [148] рассмотрена возможность разделения азеотропных смесей алкан – этанол с помощью ИЖ [hmim][PF<sub>6</sub>] и [omim][PF<sub>6</sub>].

В [149] рассмотрено влияние состава имидазольного катиона ИЖ на разделения смеси 2-пропанол – дихлорметан (1,2-дихлорэтан). Отмечено, что присутствие гидроксильной или эфирной функциональных групп в имидазольном катионе ИЖ сильно увеличивает растворимость. При этом в концентрационном симплексе могут существовать две гетерогенные области.

Фазовое равновесие жидкость-жидкостьпар ИЖ с фторорганическими соединениями исследовалось в работах [76, 77, 150]. В [151] изучено фазовое равновесие жидкость-жидкость в трехкомпонентных смесях, образованных несколькими ИЖ с гексаном и винилпропионатом, 1-фенилэтилпропионатом, пропионовой кислотой, 1-фенилэтанолом.

Смеси различных спиртов и кетонов азеотропы И являются образуют pacпространенным продуктом. В качестве разэкстрактивной деляющих агентов при ректификации таких смесей используют амилацетат, 2,2-диметилбутан, ацетонитрил и некоторые другие вещества [112]. Экстракция жидкость-жидкость может быть альтернативным процессом разделения таких смесей. В [112, 124] рассмотрено использование двух ИЖ [bmim][PF<sub>6</sub>] и [mmim][MeSO<sub>4</sub>] как потенциальных растворителей для процесса жидкостной экстракции смесей 2-бутанона с этанолом и 2-пропанолом. Учитывая данные азеотропии, по равновесию жидкостьжидкость в трехкомпонентных системах и данные о деградации аниона [PF<sub>6</sub>] в присутствии воды и при нагревании, в целом лучшим экстрактивным агентом является ИЖ [mmim][MeSO<sub>4</sub>].

Возможность разделения азеотропной смеси циклогексан – 2-бутанон с помощью экстракции с ИЖ [hmim][PF<sub>6</sub>] и [omim][PF<sub>6</sub>] рассмотрена в [152]. Подобные азеотропные смеси встречаются при очистке разветвленных полиолефинов. По результатам исследования фазового равновесия жидкость-

жидкость можно сделать вывод о том, что обе ИЖ могут быть использованы в качестве разделяющих агентов, но [hmim][PF<sub>6</sub>] является несколько лучшим.

В [142] рассмотрена возможность использования ИЖ [mmim][DMP] и [emim][DEP] для разделения промышленной азеотропной смеси бензол – циклогексан.

В [153] проведено исследование фазового жидкость-жидкость равновесия В трехобразованных компонентных системах, азеотропной смесью гексан – этилацетат и ИЖ [hmim][PF<sub>6</sub>] и [omim][PF<sub>6</sub>]. Показано, что первая из них является лучшим экстрагентом для разделения смеси гексан – этилацетат и что увеличение алкильной цепи в имидазольной ИЖ приводит к уменьшению гетерогенной области.

## Моделирование фазового равновесия жидкость-жидкость в системах с ИЖ

Наиболее часто и достаточно успешно [77, 111, 113–116, 120–121, 124, 125, 127, 130– 135, 137, 139–143, 145–148, 150–154] для корректировки и моделирования фазового равновесия жидкость-жидкость в бинарных и трехкомпонентных системах с ИЖ используется модель коэффициентов активности NRTL [101], в [114] электролитная модель NRTL [103, 104]. B paбotax [123, 126, 135, 144, 152, 153] с той же целью задействована модель UNIQUAC [105], а в [110, 123] относительно новая групповая модель COSMO-RS [66, 108]. B paботах [112, 117, 119, 146] корректировка данных по равновесию жилкость-жилкость в трехкомпонентных смесях проводится с помощью уравнения Отмера-Тобиаса, Хенка и Банкрофта [155, 156]. В [76, 77] для анализа данных по фазовому равновесию жидкостьжидкость-пар в системах ИЖ с фторорганическими соединениями, кроме урависпользовано нения NRTL. уравнение состояния типа Редлиха-Квонга [157, 159]. В [118] для анализа данных применено уравнение Мерчука [158].

#### Выводы

В последние годы опубликовано очень большое количество статей о свойствах и способах применения ИЖ. Наш интерес при изучении ИЖ сосредоточен на использовании их в процессах разделения. В настоящее время очевидны два основных пути применения ИЖ в таких процессах: как разделяющих агентов в процессе экстрактивной ректификации и как экстрагента в экстракции жидкость-жидкость.

ИЖ как разделяющие агенты обладают некоторыми преимуществами перед традиционными. Главные из них: большая селективность в силу ионного характера; очень малое давление насыщенных паров и, как следствие, относительная простота регенерации; возможность выбора ИЖ для решения различных специфических задач путем комбинирования большого числа катионов и анионов.

В то же время выбор из огромного множества ионных жидкостей такой, которая наилучшим образом подходила бы для выполнения той или иной задачи, в том числе разделения конкретной залачи смеси, наиболее сложных одной из является проблем. Сегодня пока еще нет четкого понимания влияния на результаты разделения вида катиона и аниона ИЖ, длины алкильной цепи в ИЖ и разделяемых веществах, наличия тех или иных функциональных групп в ИЖ, собственно природы и вида исходных влияния на процесс смесей, внешних параметров. Изучению этих аспектов посвящено не более 15% рассмотренных нами работ. Несомненно, решение указанных и ряда других вопросов актуально и будет способствовать более широкому и квалифицированному вовлечению ИЖ в практику разделения сложных смесей.

Настоящий обзор научных публикаций дает представление, прежде всего, 0 современном состоянии исследований физикохимических свойств ИЖ. Почти треть рассмотренных нами первоисточников приходится на 2008 год. К сожалению, работы российских ученых в этой области, на наш взгляд, представлены весьма скромно, хотя их интерес к ИЖ возрастает. Здесь уместно сослаться на аналитический доклад с которым выступила чл.-корр. РАН Смирнова Н.А. перед научной и вузовской общественностью Санкт-Петербургском технологическом в университете весной 2008 года.
### ЛИТЕРАТУРА:

1. Wasserscheid, P. Ionic Liquids in Synthesis / P. Wasserscheid, T. Welton. – Weinheim : Wiley-VCH, 2003. – 705 p.

2. Salminen, J. Physicochemical properties and toxicities of hydrophobic piperidinium and pyrrolidinium ionic liquids / J. Salminen, N. Papaiconomou, R. Anand Kumar, J.-M. Lee, J. Kerr, J. Newman, J.M. Prausnitz // Fluid Phase Equil. – 2007. – Vol. 261. – P. 421-426.

3. Gardas, R.L. Densities and Derived Thermodynamic Properties of Imidazolium-, Pyridinium-, Pyrrolidinium-, and Piperidinium-Based Ionic Liquids / R.L. Gardas, H.F. Costa, M.G. Freire, P.J. Carvalho, I.M. Marrucho, I.M.A. Fonseca, A.G.M. Ferreira, J.A.P. Coutinho. // J. Chem. Eng. Data. - 2008. – Vol. 53, № 3. – P. 805-811.

4. Heintz, A. Recent developments in thermodynamic and thermophysics of non-aqueous mixtures containing ionic liquids. A review / A. Heintz // J. Chem. Thermodynamics. – 2005. – Vol. 37. – P. 525-535.

5. Navia, P. Excess Magnitudes for Ionic Liquid Binary Mixtures with a Common Ion / P. Navia, J. Troncoso, L. Romani // J. Chem. Eng. Data. – 2007. –Vol. 52, № 4. – P. 1369-1374.

6. Huo, Y. Densities of Ionic Liquids, 1-Butyl-3-methylimidazolium Hexafluorophosphate and 1-Butyl-3-methylimidazolium Tetrafluoroborate, with Benzene, Acetonitrile, and 1-Propanol at T = (293.15 to 343.15) K / Y. Huo, S. Xia, P. Ma // J. Chem. Eng. Data. – 2007. –Vol. 52,  $N_{0}$  5. – P. 2077-2082.

7. Jacquemin, J. High-Pressure Volumetric Properties of Imidazolium-Based Ionic Liquids: Effect of Anion / J. Jacquemin, P. Husson, VOL. Mayer, I. Cibulka // J. Chem. Eng. Data. – 2007. – Vol. 52, № 5. – P. 2204-2211.

8. Gardas, R.L. Extension of the Ye and Shreeve group contribution method for density estimation of ionic liquids in a wide range of temperatures and pressures / R.L. Gardas, J.A.P. Coutinho // Fluid Phase Equil. – 2008. – Vol. 263. – P. 26-32.

9. Machida, H. Pressure-volume-temperature (PVT) measurements of ionic liquids ( $[bmim^+][PF_6^-]$ ,  $[bmim^+][BF_4^-]$ ,  $[bmim^+][OcSO_4^-]$ ) and analysis with the Sanchez-Lacombe equation of state / H. Machida, Y. Sato, R.L. Smith // Fluid Phase Equil. – 2008. – Vol. 264. – P. 147-155.

10. Jacquemin, J. Prediction of Ionic Liquids Properties. I. Volumetric Properties as a Function of Temperature at 0.1 MPa / J. Jacquemin, R. Ge, P. Nancarrow, D.W. Rooney, M.F. Costa Gomes, A.A.H. Padua, C. Hardacre // J. Chem. Eng. Data. – 2008. –Vol. 53, № 3. – P. 716-726.

11. Singh, T. Physical and excess properties of a room temperature ionic liquid (1-methyl-3-octylimidazolium tetrafluoroborate) with n-alkoxyethanols ( $C_1E_m$ , m = 1 to 3) at T = (298.15 to 318.15) K / T. Singh, A. Kumar // J. Chem. Thermodynamics – 2008. – Vol. 40. – P. 417-423.

12. Iglesias-Otero, M.A. Density and refractive index in mixtures of ionic liquids and organic solvents: Correlation and prediction / M.A. Iglesias-Otero, J. Troncoso, E. Carballo, L. Romani // J. Chem. Thermodynamics – 2008. – Vol. 40. – P 949-956.

13. Gomez, E. Excess molar properties of ternary system (ethanol + water + 1,3-dimethylimidazoliummethylsulphate) and its binary mixtures at several temperatures / E. Gomez, B. Gonzalez, N. Calvar, A. Dominguez // J. Chem. Thermodynamics – 2008. – Vol. 40. –P. 1208-1216.

14. Gomez, E. Physical properties of the ternary system (ethanol + water + 1-butyl-3-methylimidazolium methylsulphate) and its binary mixtures at several temperatures / E. Gomez, B. Gonzalez, N. Calvar, A. Dominguez // J. Chem. Thermodynamics. – 2008. – Vol. 40. – P. 1274-1281.

15. Fernandez, A. Volumetric, Transport and Surface Properties of [bmim][MeSO<sub>4</sub>] and [emim][EtSO<sub>4</sub>] Ionic Liquids As a Function of Temperature / A. Fernandez, J. Garcia, J.S. Torrecilla, M. Oliet, F. Rodriguez // J. Chem. Eng. Data. – 2008. – Vol. 53, № 7. – P. 1518-1522.

16. Gonzalez, B. Synthesis and Physical Properties of 1-ethyl 3-methylpyridinium Ethylsulfate and Its Binary Mixtures with Ethanol and Water at Several Temperatures / B. Gonzalez, N. Calvar, E. Gomez, E.A. Masedo, A. Dominguez // J. Chem. Eng. Data. – 2008. – Vol. 53, № 8. – P. 1824-1828.

17. Muhamad, A. Thermophysical properties of 1-hexyl-3-methyl imidazolium based ionic liquids with tetrafluoroborate, hexafluorophosphate and bis(trifluoromethylsulfonyl)imide anions / A. Muhamad, M.I.A. Mutalib, C.D. Wilfred, T. Murugesan, A. Shafeed // J. Chem. Thermodynamics. – 2008. – Vol. 40. – P. 1433-1438.

18. Gardas, R.L. A group contribution method for viscosity estimation of ionic liquids / R.L. Gardas, J.A.P. Coutinho // Fluid Phase Equil. – 2008. – Vol. 266. – P. 195-201.

19. Lei, Z. Selection of entrainers in the 1-hexene/n-hexane system with a limited solubility / Z. Lei, W. Arlt, P. Wasserscheid // Fluid Phase Equil. – 2007. – Vol. 260. – P. 29-35.

20. Strechan, A.A. 1-butyl-3-methylimidazolium Tosylate Ionic Liquid: Heat Capacity, Thermal Stability, and Phase Equilibrium of Its Binary Mixtures with Water and Caprolactam / A.A. Strechan, Y.U. Paulechka, A.G. Kabo, A.V. Blokhin, G.J. Kabo // J. Chem. Eng. Data. – 2007. – Vol. 52, № 5. – P. 1791-1799.

21. Kroon, M.C. Quantum chemical aided prediction of the thermal decomposition mechanisms and temperatures of ionic liquids / M.C. Kroon, W. Buijs, C.J. Peters, G.-J. Witkamp // Thermochim. Acta. – 2007. – Vol. 465. – P. 40-47.

22. Коган В.Б. Азеотропная и экстрактивная ректификация / В.Б. Коган. – Л. : Химия, 1971. – 432 с.

23. Kato R. Measurement and correlation of vapor-liquid equilibria and exess enthalpies of binary systems containing ionic liquids and hydrocarbons / R. Kato, M. Krummen, J. Gmehling // Fluid Phase Equil. – 2004. – Vol. 224. – P. 47-54.

24. Liebert, V. Experimental and predicted phase equilibria and excess properties for systems with ionic liquids / V. Liebert, S. Nebig, J. Gmehling. // Fluid Phase Equilibr. – 2008. – Vol. 268. – P. 14-20.

25. Guan, W. Enthalpy of Solution of Amino Acid Ionic Liquid 1-Buyl-3-methylimidazolium Glycine / W. Guan, W.-F. Xue, N. Li, J. Tong // J. Chem. Eng. Data. – 2008. – V. 53, № 6. – P. 1401-1403.

26. Iglesias-Otero, M.A. Densities and Excess Enthalpies for Ionic Liquids + Ethanol or + Nitromethane / M.A. Iglesias-Otero, J. Troncoso, E. Carballo, L. Romani // J. Chem. Eng. Data. – 2008. - Vol. 53, No 6. - P. 1298-1301.

27. Husson-Borg, P. Solubilities of Oxygen and Carbon Dioxide in Butyl Methyl Imidazolum Tetrafluoroborate as a Function of Temperature and at Pressures Close to Atmospheric Pressure / P. Husson-Borg, V. Majer, M.F. Costa Gomes // J. Chem. Eng. Data. – 2003. – Vol. 48, № 3. – P. 480-485.

28. Kamps, A.P.-S. Solubility of  $CO_2$  in the Ionic Liquid [bmim][PF<sub>6</sub>] / A.P.-S. Kamps, D. Tuma, J. Xia, G. Maurer // J. Chem. Eng. Data. – 2003. – Vol. 48,  $N_{23}$  – P. 746-749.

29. Kroon, M.C. High-Pressure Phase Behavior of Systems with Ionic Liquids: Part V. The Binary System Carbon Dioxide + 1-Butyl-3-methylimidazolium Tetrafluoroborate / M.C. Kroon, A. Shariati, M. Costantini, J. van Spronsen, G.-J. Witkamp, R.A. Sheldon, C.J. Peters // J. Chem. Eng. Data. – 2005. - Vol. 50, No 1. - P. 173-176.

30. Chen, Y. Solubility of CO<sub>2</sub> in imidazolium-based tetrafluoroborate ionic liquids / Y. Chen, S. Zhang, X. Yuan, Y. Zhang, X. Zhang, W. Dai, R. Mori // Thermochim. Acta. – 2006. – V. 441. – P. 42-44.

31. Kumelan, J. Solubility of H<sub>2</sub> in Ionic Liquid [bmim][PF<sub>6</sub>] / J. Kumelan, A.P.-S. Kamps, D. Tuma, G. Maurer // J. Chem. Eng. Data. -2006. - Vol. 51,  $N_{2} 1. - P. 11-14$ .

32. Hong, G. // Solubility of carbon dioxide and ethane in three ionic liquids based on the bis{(trifluoromethyl)sulfonyl}imide anion / G. Hong, J. Jacquemin, M. Deetlefs, C. Hardacre, P. Husson, M.F. Costa Gomes // Fluid Phase Equil. – 2007. – Vol. 257. – P. 27-34.

33. Yuan, X. Solubility of CO<sub>2</sub> in hydroxyl ammonium ionic liquids at elevated pressures / X. Yuan, S. Zhang, J. Liu, X. Lu // Fluid Phase Equil. – 2007. – Vol. 257. – P. 195-200.

34. Kumelan, J. Solubility of the single gases  $H_2$  and CO in the Ionic Liquid [bmim][CH<sub>3</sub>SO<sub>4</sub>] / J. Kumelan, A.P.-S. Kamps, D. Tuma, G. Maurer // Fluid Phase Equil. – 2007. – Vol. 260. – P. 3-8.

35. Kumelan, J. Solubility of the Single Gases Methane and Xenon in the Ionic Liquid  $[bmim][CH_3SO_4] / J$ . Kumelan, A.P.-S. Kamps, D. Tuma, G. Maurer // J. Chem. Eng. Data. – 2007. – Vol.52, No 6. – P. 2319-2324.

36. Shiflett, M.B. Phase behavior of {carbon dioxide + [bmim][Ac] / M.B. Shiflett, D.J. Kasprzak, C.P. Junk, A. Yokozeki // J. Chem. Thermodynamics. – 2008. – Vol. 40. – P. 25-31.

37. Ventura, S.P.M. High pressure solubility data of carbon dioxide in (tri-iso-butyl(methyl)phosphonium tosylate + water) systems / S.P.M. Ventura, J. Pauly, J.L. Daridon, J.A.L. da Silva, I.M. Marrucho, A.M.A. Dias, J.A.P. Coutinho // J. Chem. Thermodynamics. – 2008. – Vol. 40. – P. 1187-1192.

38. Florusse, L.J. High-Pressure Phase Behavior of Ethane with 1-hexyl-3-methylimidazolium Bis(trifluoromethylsulfonyl)imide / L.J. Florusse, S. Raeissi, C.J. Peters // J. Chem. Eng. Data. – 2008. -Vol. 53, N 6. – P. 1283-1285.

39. Domanska, U. Solubility of Benzimidazoles in Alcohols / U. Domanska, E. Bogel-Lukasik // J. Chem. Eng. Data. – 2003. –V. 48, № 4. – P. 951-956.

40. Domanska, U. Solubility of Imidazoles in Ethers / U. Domanska, M.K. Kozlowska // J. Chem. Eng. Data. – 2003. –Vol. 48, № 3. – P. 557-563.

41. Domanska, U. Solubility of Imidazoles, Benzimidazoles, and Phenylimidazoles in Dichloromethane, 1-Chlorobutane, Toluene, and 2-Nitrotoluene / U. Domanska, A. Pobudkowska // J. Chem. Eng. Data. – 2004. – Vol. 49, № 4. – P. 1082-1090.

42. Sifaoui, H. Solid-liquid equilibria of three binary systems: {1-Ethyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate + 2-phenylimidazole, or 4,5-diphenylimidazole or 2,4,5-triphenylimidazole} / H. Sifaoui, A. Ait-Kaci, A. Modarressi, M. Rogalski // Thermochim. Acta. – 2007. – Vol. 456. – P. 114-119.

43. Shevelyova, M.P. Solid-Liquid Equilibrium and Activity Coefficients for Caprolactam + 1-Hexyl-3-methylimidazolium Bis(trifluoromethylsulfonyl)imide and Cyclohexanone Oxime + 1-Hexyl-3-methylimidazolium Bis(trifluoromethylsulfonyl)imide / M.P. Shevelyova, D.H. Zaitsau, Y.U. Paulechka, A.V. Blokhin, G.J. Kabo, S.P. Verevkin, A. Heintz // J. Chem. Eng. Data. – 2007. – Vol. 52,  $N_{2}$  4. – P. 1360- 1365.

44. Domanska, U. Thermodynamic Phase Behavior of Ionic Liquids / U. Domanska, Z. Zolek-Tryznowska, M. Krolikowski // J. Chem. Eng. Data. – 2007. – Vol. 52, № 5. – P. 1872-1880.

45. Letcher, T.M. Activity coefficients at infinite dilution measurements for organic solutes in the ionic liquid 1-butyl-3-methyl-imidazolum 2-(2-methoxyethoxy) ethyl sulfate using g.l.c. at T = (298.15, 303.15, 308.15) K / T.M. Letcher, U. Domanska, M. Marciniak, A. Marciniak // J. Chem. Thermodynamics. – 2005. – Vol. 37. – P. 587-593.

46. Ge, M.-L. Activity Coefficients at Infinite Dilution of Alkanes, Alkenes, and Alkyl Benzenes in 1-Butyl-3-Methylimidazolium Trifluoromethanesulfonate Using Gas-Liquid Chromatography / M.-L. Ge, L.-S. Wang, M.-Y. Li, J.-S. Wu // J. Chem. Eng. Data. – 2007. – Vol. 52, № 6. – P. 2257-2260.

47. Mutelet, F. Measurements of activity coefficients at infinite dilution in 1-hexadecyl-3methylimidazolium tetrafluoroborate ionic liquid / F. Mutelet, J.-N. Jaubert // J. Chem. Thermodynamics. – 2007. – Vol. 39. – P. 1144-1150.

48. Wang, J. Correlation of infinite dilution activity coefficient of solute in ionic liquids using UNIFAC model / J. Wang, W. Sun, C. Li, Z. Wang // Fluid Phase Equil. – 2008. – Vol. 264. – P. 235-241.

49. Domanska, U. Measurements of activity coefficients at infinite dilution of aromatic and aliphatic hydrocarbons, alcohols, and water in the new ionic liquid [EMIM][SCN] using GLC / U. Domanska, A. Marciniak // J. Chem. Thermodynamics. – 2008. – Vol. 40. – P. 860-866.

50. Letcher, T.M. Activity coefficients at infinite dilution measurements for organic solutes in the ionic liquid trihexyltetradecylphosphonium-bis-(2,4,4-trimethylpentyl)-phosphinate using g.l.c. at T = (303.15, 308.15, 313.15, and 318.15) K / T.M. Letcher, D. Ramjugernath, M. Laskowska, M. Krolikowski, P. Naidoo, U. Domanska // J. Chem. Thermodynamics. – 2008. – Vol. 40. – P. 1243-1247.

51. Yang X.-J. Activity Coefficient at Infinite Dilution of Alkanes, Alkenes, and Alkyl Benzenes in 1-Hexyl-3-methylimidazolium Trifluoromethanesulfonate Using Gas-Liquid Cromatography / X.-J. Yang, J.-S. Wu, M.-L. Ge, L.-S. Wang, M.-Y. Li. // J. Chem. Eng. Data. – 2008. – Vol. 53, № 5. – P. 1220-1222.

52. Dong, Q. ILTermo: A Free-Access Web Database for Thermodynamic Properties of Ionic Liquids / Q. Dong, C.D. Muzny, A. Kazakov, V. Diky, J.W. Magee, J.A. Widegren, R.D. Chirico, K.N. Marsh, M. Frenkel // J. Chem. Eng. Data. – 2007. – Vol. 52, №4. – P.1151-1159.

53. Lei, Z. Selection of entrainers in the 1-hexene/n-hexane system with a limited solubility / Z. Lei, W. Arlt, P. Wasserscheid // Fluid Phase Equilibr. – 2007. – Vol. 260. – P. 29–35.

54. Seiler, M. Separation of Azeotropic Mixtures Using Hyperbranched Polymers or Ionic Liquids / M. Seiler, C. Jork, A. Karvarnon, W., P. Arlt, R. Hirsch // A.I.Ch.E.J. – 2004. – Vol. 50. – P. 2439–2454.

55. Lei, Z. Predictive Molecular Thermodynamic Models for Liquids, Solid Salts, Polymers, and Ionic Liquids / Z. Lei, B. Chen, C. Li, H. Lin // Chem. Rev. – 2008. – Vol. 108. – P. 1419–1455.

56. Beste, Y. Extractive distillation with ionic liquids / Y. Beste, M. Eggersmann, H. Schoenmakers // Chem. Eng. Tech. – 2005. – Vol. 77. – P. 1800–1808.

57. Arlt, W. New classes of compound for Chemical and Process Engineering: ionic liquids and hyperbranched polymers / W. Arlt, M. Seiler, C. Jork // 6 Italian Conference on Chemical and Process Engineering. Chem. Eng. Transactions. – 2003. – Vol. 3. – P. 1257-1261.

58. Seiler, M. Separation of Azeotropic Mixtures Using Hyperbranched Polymers or Ionic Liquids / M. Seiler, C. Jork, A. Kavarnou, W. Arlt, R. Hirsch // AIChE J. – 2004. – V. 50. – P. 2439-2442.

59. Jork, C. Influenceof Ionic Liquids on the Phase Behavior of Aqueous Azeotropic Systems / C. Jork, M. Seiler, Y.A. Beste, W. Arlt // J. Chem. Eng. Data. – 2004. – Vol. 49, № 3. – P. 852-857.

60. Beste, Y. Extractive distillation with ionic liquids / Y. Beste, M. Eggersmann, H. Schoenmakers // Chem. Eng. Tech. – 2005. – Vol. 77. – P. 1800-1806.

61. Lei, Z. Separation of 1-hexene and n-hexane with ionic liquids / Z. Lei, W. Arlt, P. Wasserscheid // Fluid Phase Equil. – 2006. – Vol. 241. – P. 290-299.

62. Jork, C. Tailor-made ionic liquids / C. Jork, C. Kristen, D. Pieraccini, A. Stark, C. Chiappe, Y.A. Beste., W. Arlt // J. Chem. Thermodynamics. – 2005. – Vol. 37. – P. 537-558.

63. Kim, K.-S. Refractive index and heat capacity of 1-butyl-3-mrthylimidazolium tetrafluoroborate, and vapor pressure of binary systems for 1-butyl-3-mrthylimidazolium bromide + trifluoroethanol and 1-butyl-3-mrthylimidazolium tetrafluoroborate + trifluoroethanol / K.-S. Kim, B.-K. Shin , H. Lee, F. Ziegler // Fluid Phase Equil. -2004. - Vol. 218. - P. 215-220.

64. Kim, K.-S. Vapor Pressure 1-Butyl-3-methylimidazolium Bromide + Water, 1-Butyl-3-methylimidazolium Tetrafluoroborate + Water, and 1-(2-Hydroxyethyl)- 3-methylimidazolium Tetrafluoroborate + Water Systems / K.-S. Kim, S.-Y. Park, S. Choi, H. Lee // J. Chem. Eng. Data. – 2004. – Vol. 49, №6. – P.1550-1553.

65. Anthony, J.L. Solution Thermodynamic of Imidazolium-Based Ionic Liquids and Water / J.L. Anthony, E.J. Magginn, J.F. Brennecke // J. Phys. Chem. B. – 2001. – V. 105. – P 10942.

66. Freire, M.G. Evaluation of COSMO-RS for the prediction of LLE and VLE of water and ionic liquids binary systems / M.G. Freire, S.P.M. Ventura, L.M.N.B. Santos, I.M. Marrucho, J.A.P. Coutinho // Fluid Phase Equilibr. – 2008. – Vol. 268. – P. 74-84.

67. Verevkin, S.P. Thermodynamic properties of mixtures containing ionic liquids. Activity coefficients of aldehides and ketones in 1-methyl-3-ethyl-imidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl) imide using the transpiration method / S.P. Verevkin, T.V. Vasiltsova, E. Bich, A. Heintz // Fluid Phase Equil. – 2004. – Vol. 218. – P. 165-175.

68. Verevkin, S.P. Thermodynamic properties of mixtures containing ionic liquids / S.P. Verevkin, J. Safarov, E. Bich, E. Hassel, A. Heintz // Fluid Phase Equil. – 2005. – Vol. 236. – P. 222-228.

69. Vasiltsova, T.V. Thermodynamic properties of mixtures containing ionic liquids. 7. Activity Coefficient of Aliphatic and Aromatic Esters and Benzylamine in 1-Methyl-3-ethylimidazolium Bis(Trifluorometylsulfonyl) Imide Using the Transpiration Method / T.V. Vasiltsova, S.P. Verevkin, E. Bich, A. Heintz, R. Bogel-Lukasik, U. Domanska // J. Chem. Eng. Data. – 2006. –Vol. 51, №1. – P. 213-218.

70. Heintz, A. Thermodynamic properties of mixtures containing ionic liquids. 8. Activity Coefficient at Infinite Dilution of Hydrocarbons, Alcohols, Esters, and Aldehydes in 1-Hexyl-3-methylimidazolium Bis(Trifluorometylsulfonyl) Imide Using Gas-Liquid Chromatography / A. Heintz, S.P. Verevkin, D. Ondo // J. Chem. Eng. Data. – 2006. –Vol. 51. – P. 434-437.

71. Safarov, J. Vapor Pressures and Activity Coefficients of n-Alcohols and Benzene in Binary Mixtures with 1-Methyl-3-butylimidazolium Octyl Sulfate and 1-Methyl-3-octylimidazolium Tetrafluoroborate / J. Safarov, S.P. Verevkin, E. Bich, A. Heintz // J. Chem. Eng. Data. – 2006. –Vol. 51, – P. 518-525.

72. Heintz, A. Thermodynamic properties of mixtures containing ionic liquids. 8. Activity Coefficient at Infinite Dilution of Hydrocarbons, Alcohols, Esters, and Aldehydes in Trimethyl-butylammonium Bis(trifluoromethylsulfonyl) Imide Using Gas-Liquid Chromatography and Static Method / A. Heintz, T.V. Vasiltsova, J. Safarov, E. Bich, S.P. Verevkin // J. Chem. Eng. Data. – 2006. –Vol. 51, – P. 648-655.

73. Doker, M. Measurement and prediction of vapor-liquid equilibria of ternary systems containing ionic liquids / M. Doker, J. Gmehling // Fluid Phase Equil. – 2005. – Vol. 227. – P. 255-266.

74. Kato, R. Measurement and correlation of vapor-liquid equilibria of binary systems containing ionic liquids [EMIM][(CF3FO2)2N], [BMIM][(CF3FO2)2N], [MMIM][(CH3)2PO4] and oxygenated organic compounds respectively in water / R. Kato, J. Gmehling // Fluid Phase Equil. – 2005. – Vol. 231. – P. 38-43.

75. Kato, R. Systems with ionic liquids: Measurement of VLE and  $\gamma^{\infty}$  data and prediction of their thermodynamic behavior using original UNIFAC, mod. UNIFAC(Do) and COSMO-RS(OI) / R. Kato, J. Gmehling // J. Chem. Thermodynamics. – 2005. – Vol. 37. – P. 603-619.

76. Shiflett, M.B. Vapor-Liquid- Liquid Equilibria of Hydrofluorocarbons + 1-Butyl-3methylimidazolium Hexafluorophosphate / M.B. Shiflett, A. Yokozeki // J. Chem. Eng. Data. – 2006. – V. 51, №5. – P. 1931-1939.

77. Shiflett M.B. Binary Vapor-Liquid and Vapor-Liquid-Liquid Equilibria of Hydrofluorocarbons (HFC-125 and HFC-143a) and Hydrofluoroethers (HFE-125 and HFE-143a) with Ionic Liquid [emim][Tf<sub>2</sub>N] / M.B. Shiflett, A. Yokozeki // J. Chem. Eng. Data. – 2008. – Vol. 53, №2. – P. 492-497.

78. Kurzin, A.V. Isotermal Vapor-Liquid Equilibrium Data for the System Methanol + Toluene + Triphenylbenzylphosphonium Cloride / A.V. Kurzin, A.N. Evdokimov, V.B. Antipina, O.S. Pavlova, V.E. Gusev // J. Chem. Eng. Data. – 2007. – Vol. 52, №6. – P. 2174-2176.

79. Kurzin, A.V. Vaper Pressures for 1,4-Dioxane + Tetrabutylammonium Nitrate, Water + Tetrabutylammonium Nitrate, and 1,4-Dioxane + Water + Tetrabutylammonium Nitrate / A.V. Kurzin, A.N. Evdokimov, V.B. Antipina, O.S. Pavlova, V.E. Gusev // J. Chem. Eng. Data. – 2008. – Vol. 53, N 1. – P. 207-210.

80. Kurzin, A.V. Vapor-Liquid Equilibrium Data for the System Methanol + Toluene + Tetrabutylammonium Tetraphenylborate / A.V. Kurzin, A.N. Evdokimov, V.B. Antipina, O.S. Pavlova // J. Chem. Eng. Data. -2008. - Vol. 53,  $N_{2} 6. - P. 1411-1413$ .

81. Курзин, А.В. Равновесие жидкость-пар в системе ацетон-метанол-N-бутилпиридиний гексафторфосфат / Курзин А.В., Евдокимов А.Н., Антипина В.Б., Павлова О.С. // Журн. прикл. химии. – 2007. – Т. 80, № 12. – С. 1970-1971.

82. Constantinescu, D. Viscosities, Vapor Pressures, and Excess Enthalpies of Choline Lactate + Water, Choline Glycolate + Water, and Choline Methanesulfonate + Water Systems / D. Constantinescu, K. Schaber, F. Agel, M.H. Klingele, J.S. Schubert // J. Chem. Eng. Data. -2007. - Vol. 52, N $_{24}$ . - P. 1280-1285.

83. Orchilles, A.V. Isobaric Vapor-Liquid Equilibria for 1-Propanol + Water + 1-Ethyl-3methylimidazolium Trifluoromethanesulfonate at 100 kPa / A.V. Orchilles, P.J. Miguel, E. Vercher, A. Martinez-Andreu // J. Chem. Eng. Data. – 2008. – Vol. 53, № 10. – P. 2426–2431.

84. Orchilles, A.V. Ionic Liquids as Entrainers in Extractive Distillation: Isobaric Vapor-Liquid Equilibria for Acetone + Methanole + 1-Ethyl-3-methylimidazolium Trifluoromethanesulfonate / A.V. Orchilles, P.J. Miguel, E. Vercher, A. Martinez-Andreu // J. Chem. Eng. Data. – 2007. – Vol. 52, №1. – P. 141-147.

85. Orchilles, A.V. Isobaric Vapor-Liquid Equilibria for Ethyl Acetate + Methanol + 1-Ethyl-3methylimidazolium Trifluoromethanesulfonate at 100 kPa / A.V. Orchilles, P.J. Miguel, E. Vercher, A. Martinez-Andreu // J. Chem. Eng. Data. – 2007. – Vol. 52, №3. – P. 915-920.

86. Orchilles, A.V. Isobaric Vapor-Liquid Equilibria for Ethyl Acetate + Etanol + 1-Ethyl-3methylimidazolium Trifluoromethanesulfonate at 100 kPa / A.V. Orchilles, P.J. Miguel, E. Vercher, A. Martinez-Andreu // J. Chem. Eng. Data. – 2007. – V. 52, №6. – P. 2325-2330.

87. Li, Q. Isobaric Vapor-Liquid Equilibria for Isopropanol + Water + 1-Ethyl-3methylimidazolium Tetrafluoroborate / Q. Li, F. Xing, Z. Lei, B. Wang, Q. Chang // J. Chem. Eng. Data. – 2008. – Vol. 53, N1. – P. 275-279.

88. Calvar, N. Vapor-Liquid Equilibria for Ternary System Ethanol + Water + 1-butyl-3methylimidazolium Chloride and the Corresponding Binary Systems at 101,3 kPa / N. Calvar, B. Gonzalez, E. Gomez, A. Dominguez // J. Chem. Eng. Data. -2006. - Vol. 51, No6. - P. 2178-2181.

89. Calvar, N. Study of the behaviour of the azeotropic mixture ethanol-water with imidazolium-based ionic liquids / N. Calvar, B. Gonzalez, E. Gomez, A. Dominguez // Fluid Phase Equilibr. -2007. - Vol. 259. - P. 51-56.

90. Calvar, N. Vapor-Liquid Equilibria for Ternary System Ethanol + Water + 1-Ethyl-3methylimidazolium Ethylsulfate and the Corresponding Binary Systems Containing the Ionic Liquid at 101,3 kPa / N. Calvar, B. Gonzalez, E. Gomez, A. Dominguez // J. Chem. Eng. Data. – 2008. – Vol. 53, N $_{23}$ . – P. 820-825.

91. Zhang, L. Isobaric Vapor-Liquid Equilibria for Water + 2-Propanol + 1-Butyl-3methylimidazolium Tetrafluoroborate / L. Zhang, D.-S. Deng, J. Han, D.-X. Ji, J.-B. Ji // J. Chem. Eng. Data. – 2007. – Vol. 52, №1. – P. 199-205.

92. Zhang, L. Isobaric Vapor-Liquid Equilibria for Three Ternary Systems: Water + 2-Propanol + 1-Ethyl-3-methylimidazolium Tetrafluoroborate, Water + 1-Propanol + 1-Ethyl-3-methylimidazolium Tetrafluoroborate, Water + 1-Propanol +1-Butyl-3-methylimidazolium Tetrafluoroborate / L. Zhang, J. Han, R. Wang, X. Qio, J. Ji // J. Chem. Eng. Data. – 2007. – Vol. 52, №4. – P. 1401-1407.

93. Ge, Y. Selection of ionic liquids as entrainers for separation of (water + ethanol) / Y. Ge, L. Zhang, X. Yuan, W. Geng, J. Ji // J. Chem. Thermodynamics. – 2008. – Vol. 40. – P. 1248-1252.

94. Benerjee, T. Prediction of Binary VLE for Imidazolium Based Ionic Liquid Systems Using COSMO-RS / T. Benerjee, M.K. Singh, A. Khanna // Ind. Eng. Chem. Res. – 2006. – Vol. 45. – P. 3207-3212.

95. Zhao, J. Isobaric vapor-liquid equilibria for ethanol-water system containing different ionic liquids at atmospheric pressure / J. Zhao, C.-C. Dong, C.-X. Li, H. Meng, Z.-H. Wang // Fluid Phase Equilibr. – 2006. – Vol. 242. – P. 147-153.

96. Zhao, J. Vapor pressure measurement for binary and ternary systems containing a phosphoric ionic liquid / J. Zhao, X.-C. Jiang, C.-X. Li, Z.-H. Wang // Fluid Phase Equilibr. – 2006. – Vol. 247. – P. 190-198.

97. Jiang, X.-C. Vapour pressure measurement for binary and ternary systems containing water methanol ethanol and an ionic liquid 1-ethyl-3-ethylimidazolium diethylphosphate / X.-C. Jiang, J.-F. Wang, C.-X. Li, L.-M. Wang, Z.-H. Wang // J. Chem. Thermodynamics. – 2007. – Vol. 39 – P. 841-846.

98. Wang, J.-F. Vapor pressure measurement for water, methanol, ethanol, and their binary mixtures in the presens of an ionic liquid 1-ethyl-3-methylimidazolium dimethylphosphate / J.-F. Wang, C.-X. Li, Z.-H. Wang, Z.-J. Li, Y.-B. Jiang // Fluid Phase Equilibr. – 2007. – Vol. 255. – P. 186-192.

99. Wang, J.F. Measurement and Prediction of Vapor Pressure of Binary and Ternary Systems Containing 1-Ethyl-3-methylimidazolium Ethyl Sulfate / J.F. Wang, C.X. Li, Z.H. Wang // J. Chem. Eng. Data. – 2007. – Vol. 52, №4. – P.1307-1312.

100. Vercher, E. Isobaric vapor-liquid equilibria for acetone + methanol + lithium nitrate at 100 kPa / E. Vercher, A.V. Orhilles, P.J. Miguel, V. Gonzalez-Alfaro, A. Martinez-Andreu // Fluid Phase Equilibr. – 2006. – Vol. 250. – P. 131-137.

101. Renon H. Local Composition in Thermodynamic Excess Function for Liquid Mixtures / H. Renon, J.M. Prausnitz // AIChE J. – 1968. – Vol. 14. – P. 135-144.

102. Chen, C.C. Local Composition Model for Excess Gibbs Energy of Electrolyte Systems. Part I. Single Solvent, Single Completely Dissociated Electrolyte Systems / C.C. Chen, H.I. Britt, J.F. Boston, L.B. Evans // AIChE J. – 1982. – Vol. 28. – P. 588-596.

103. Mock, B. Phase equilibria in multiple-solvent electrolyte systems: a new thermodynamic model / B. Mock, L.B. Evans, C.C. Chen // Proc. Summer. Comput. Simul. Conf. – 1984. – P. 558-62.

104. Mock, B. Thermodinamic Representation of Phase Equilibria of Multiple-Solvent Electrolyte Systems / B. Mock, L.B. Evans, C.C. Chen // AIChE J. – 1986. – Vol. 32. – P. 1655-1664.

105. Abrams, D.S. Statistical thermodynamic of liquid mixtures: A new expression for the excess Gibbs energy of partly or completely miscible systems / D.S. Abrams, J.M. Prausnitz // AIChE J. - 1975. - Vol. 21. - P. 116-128.

106. Wilson, G.M. Vapor-Liquid Equilibrium. XI. A New Expression for the Execess Three Energy of Mixing / G.M. Wilson // JACS, – 1964, – Vol.86, № 2. – P. 127-130.

107. Fredenslund, A. Vapor-Liquid Equilibria Using UNIFAC / A. Fredenslund, J. Gmehling, P. Rasmussen -Amsterdam: Elsevier, 1977.

108. Evaluation of COSMO-RS for the prediction of LLE and VLE of water and ionic liquids binary systems / M.G. Freire [et al.] // Fluid Phase Equilibr. – 2008. – Vol. 268. – P. 74–84.

109. Heintz, A. Thermodynamic Properties of Mixtures Containing Ionic Liquids. 3. Liquid-Liquid Equilibria of Binary Mixtures of 1-ethyl-3-methylimidazolium Bis(trifluoromethylsulfonyl)imide with Propan-1-ol, butan-1-ol, and Pentan-1-ol / A. Heintz, J.K. Lehmann, C. Wertz // J. Chem. Eng. Data. – 2003. – Vol. 48. – P.472-474.

110. Wu, C.-T. Liquid-Liquid Equilibria of Room-Temperature Ionic Liquids and Butan-1-ol / C.-T. Wu, K.N. Marsh, A.V. Deev, J.A. Boxall // J. Chem. Eng. Data. – 2003. – Vol. 48. – P.486-491.

111. Meindersma, G.W. Ternary Liquid-Liquid Equilibria for Mixtures of an Aromatic + an Aliphatic Hydrocarbon + 4-Methyl-N-butylpyridinium Tetrafluoroborate / G.W. Meindersma, A. Podt, A.B. de Haan // J. Chem. Eng. Data. – 2006. – Vol. 51,  $N_{2}$  5. – P. 1814-1819.

112. Pereiro, A.B. Ternary Liquid-Liquid Equilibria Ethanol + 2-Butanone + 1-Butyl-3methylimidazolium Hexafluorophosphate, 2-Propanol + 2-Butanone + 1-Butyl-3-methylimidazolium Hexafluorophosphate, and 2-Butanone + 2-Propanol + 1,3-Dimethylimidazolium Methyl Sulfate at 298.15 K. / A.B. Pereiro, A. Rodriguez // J. Chem. Eng. Data. - 2007. - Vol. 52. - P.2138-2142.

113. Domanska, U. Phase behaviour of 1-hexyloxymethyl-3-methyl-imidazolium and 1,3-dihexyloxymethyl-imidazolium based ionic liquids with alcohols, water, ketones and hydrocarbons: The effect of cation and anion on solubility / U. Domanska, A. Marciniak // Fluid Phase Equilibr. -2007. - Vol. 260. - P. 9-18.

114. Chapeaux, A. Liquid Phase Behavior of Ionic Liquids with Water and 1-Octanol and Modeling of !-Octanol/Water Partition Coefficients / A. Chapeaux, L.D. Simoni, M.A. Stadtherr, J.F. Brennecke // J. Chem. Eng. Data. – 2007. – Vol. 52. – P.2462-2467.

115. Domanska, U. Solubility of 1-Alkyl-3-ethylimidazolium-Based Ionic Liquids in Water and 1-Octanol / U. Domanska, A. Rekawek, A. Marciniak // J. Chem. Eng. Data. – 2008. – Vol. 53, № 5. – P. 1126-1132.

116. Zafarani-Moattar, M.T. Liquid-Liquid Equilibria of Aqueous Two-Phase Systems Containing 1-Butyl-3-methylimidazolium Bromide and Potassium Phosphate or Dipotassium Hydrogen Phosphate at 298.15 K / M.T. Zafarani-Moattar, S. Hamzehzadeh // J. Chem. Eng. Data. – 2007. – Vol. 52. – P.1686-1692.

117. Pei, Y. Liquid-Liquid Equilibria of Aqueous Biphasic Systems Containing Selected Imidazolium Ionic Liquids and Salts / Y. Pei, J. Wang, L. Liu, K. Wu, Y. Zhao // J. Chem. Eng. Data. – 2007. – Vol. 52. – P.2026-2031.

118. Wu, B. Aqueous Biphasic Systems of Hydrophilic Ionic Liquids + Sucrose for Separation / B. Wu, Y.M. Zhang, H.P. Wang // J. Chem. Eng. Data. – 2008. – Vol. 53, №4. – P. 983-985.

119. Zhang, Y. Aqueous biphasic systems composed of ionic liquid and fructose / Y. Zhang, S. Zhang, Y. Chen, J. Zhang // Fluid Phase Equilibr. – 2007. – Vol. 257. – P. 173-176.

120. Domanska, U. Liquid phase behaviour of 1-hexyloxymethyl-3-methylimidazolium-based ionic liquids with hydrocarbons: The influence of anion / U. Domanska, A. Marciniak // J. Chem. Thermodynamics. -2005. - Vol. 37. - P. 577-585.

121. Domanska U. Experimental liquid-liquid Equilibria of 1-methylimidazole with hydrocarbons and ethers / U. Domanska, A. Marciniak // Fluid Phase Equilibr. – 2005. – Vol. 238. – P. 137-141.

122. Heintz, A. Thermodynamic Properties of Mixtures Containing Ionic Liquids. 3. LLE of Binary Mixtures of  $[C_2MIM][NTf_2]$  with Propan-1-ol, Butan-1-ol, Pentan-1-ol and  $[C_4MIM][NTf_2]$  with Cyclohexanol and 1,2-Hexanediol Including Studies of the Influence of Small Amounts of Water / A. Heintz, J.K. Lehmann, C. Wertz, J. Jacquemin // J. Chem. Eng. Data. – 2005. – Vol. 50. – P.956-960.

123. Sahandzhieva, K. Liquid-Liquid Equilibrium in Mixtures of Ionic Liquid 1-n-butyl-3methylimidazolium Hexafluorophosphate and Alkanol / K. Sahandzhieva, D. Tuma, S. Breyer, A.P.-S. Kamps, G. Maurer // J. Chem. Eng. Data. – 2006. – Vol. 41. – P.1516-1525.

124. Pereiro, A.B. Liquid-liquid equilibria of 1,3-dimethylimidazolium methyl sulfate with ketones, dialkyl carbonates and acetates / A.B. Pereiro, J. Canosa, A. Rodriguez // Fluid Phase Equilibr. – 2007. – Vol. 254. – P. 150-157.

125. Shiflett, M.B. Liquid-Liquid Equilibria in Binary Mixtures of 1,3-Propanediol + Ionic Liquids  $[bmim][PF_6]$ ,  $[bmim][BF_4]$ , and  $[emim][BF_4] / M.B.$  Shiflett, A. Yokozeki // J. Chem. Eng. Data. – 2007. – Vol. 52. – P.1302-1306.

126. Pereiro, A.B. Experimental Liquid-Liquid Equilibria of 1-Alkyl –3-methyl imidazolium Hexafluorophosphate with 1-Alcohols / A.B. Pereiro, A. Rodriguez // J. Chem. Eng. Data. – 2007. – Vol. 52. – P.1408-1412.

127. Domanska, U. Phase Equilibria of (1-ethyl-3-methylimidazolium Ethylsulfate + Hydrocarbon, + Ketone, and +Ether) Binary Systems / U. Domanska, M. Laskowska, A. Marciniak A. // J. Chem. Eng. Data. – 2008. – Vol. 53. – P. 498-502.

128. Alonso, L. Liquid-Liquid Equilibria for  $[C_8mim][NTf_2]$  + Thiophene + 2,2,4-Trimethylpentane or + Toluene / L. Alonso, A. Arce, M. Francisco, A. Soto // J. Chem. Eng. Data. – 2008. – Vol. 53. No 8. – P. 1750–1755.

129. Nie, Y. Extractive Desulfurization of Fuel Oil Using Alkylimidazole and Its Mixture with Dialkylphosphate Ionic Liquids / Y. Nie, C.-X. Li, Z.H. Wang // Ind. Eng. Chem. Res. -2007. –Vol. 46. – P. 5108–5112.

130. Alonso, L. Liquid-Liquid Equilibria for Sistems Composed by 1-Methyl-3-octylimidazolium Tetrafluoroborate Ionic Liquid, Thiophene, and n-Hexane or Cyclohexane / L. Alonso, A. Arce, M. Francisco, O. Rodriguez, A. Soto // J. Chem. Eng. Data. – 2007. – Vol. 52. – P.1729-1732.

131. Alonso, L. Measurement and Correlation of Liquid-Liquid Equilibria of Two Imidazolium Ionic Liquids with Thiophene and Methylcyclohexane / L. Alonso, A. Arce, M. Francisco, A. Soto // J. Chem. Eng. Data. – 2007. – Vol. 52. – P.2409-2412.

132. Alonso, L. (Liquid-liquid) Equilibria of  $[C_8mim][NTf_2]$  ionic liquid with a sulfur-component and hydrocarbons / L. Alonso, A. Arce, M. Francisco, A. Soto // J. Chem. Thermodynamics. – 2008. – Vol. 40. – P. 265-270.

133. Alonso, L. Phase behaviour of 1-methyl-1,3-octylimidazolium Bis[trifluoromethylsulfonyl]imide with thoophene and aliphatic hydrocarbons: The influence of n-alkane chain length / L. Alonso, A. Arce, M. Francisco, A. Soto // Fluid Phase Equilibr. – 2008. – Vol. 263. – P. 176-181.

134. Alonso, L. Solvent extraction of thiophene from n-alkanes ( $C_7$ ,  $C_{12}$ , and  $C_{16}$ ) using the ionic liquid [ $C_8$ mim][BF<sub>4</sub>] / L. Alonso, A. Arce, M. Francisco, A. Soto // J. Chem. Thermodynamics. – 2008. – Vol. 40. – P. 966-972.

135. Alonso, L. Thiophene separation from aliphatic hydrocarbons using the 1-ethyl-3methylimidazolium ethylsulfate ionic liquid / L. Alonso, A. Arce, M. Francisco, A. Soto // Fluid Phase Equilibr. – 2008. – Vol. 270. – P. 97-102.

136. Weissermel, K. Industrial Organic Chemistry / K. Weissermel, H.-J. Arpe. -4<sup>th</sup> completely revised ed.-Weinheim, Dusseldorf: Wiley/VCH – 2003. – P. 313-336.

137. Meindersma, W. G. Ternary liquid-liquid equilibria for mixtures of toluene + n-heptane + an ionic liquid / W.G. Meindersma, A.J.G.Podt, A.B. de Haan // Fluid Phase Equilibr. – 2006. – Vol. 247. – P. 158-168.

138. Deenadayalu, N. Liquid-Liquid Equilibria for Ternary Mixtures (an Ionic Liquid + Benzene + Heptane or Hexadecane) at 298.2 K and Atmospheric Pressure / N. Deenadayalu, K.C. Ngcongo, T.M. Letcher, D. Ramjugernath // J. Chem. Eng. Data. – 2006. – Vol. 41. – P. 988-991.

139. Domanska, U. Separation of aromatic hydrocarbons from using ammonium ionic liquids  $C_2NTf_2$  at T = 298.15 K / U. Domanska, A. Pobudkowska, M. Krolikowski // Fluid Phase Equilibr. – 2007. – Vol. 259. – P. 173-179.

140. Domanska, U. Effect of an Ionic Liquid (IL) Cation on Ternary System (UL + p-Xylene + Hexane) at T = 298.15 K / U. Domanska, A. Pobudkowska, Z. Zolek-Tryznowska // J. Chem. Eng. Data. -2007. - Vol. 52. - P.2345-2349.

141. Maduro, R.M. Liquid-liquid equilibria of ternary systems 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate + aromatic + aliphatic / R.M. Maduro, M. Aznar // Fluid Phase Equilibr. – 2008. – Vol. 265. – P. 129-138.

142. Wang, R. Liquid-Liquid Equilibria for Benzene + Cyclohexane + 1-Methyl-3-methylimidazolium Dimethylphosphate or + 1-Ethyl-3-methylimidazolium Dimethylphosphate / R. Wang, J. Wang, H. Meng, C. Li, Z. Wang // J. Chem. Eng. Data. - 2008. - Vol. 53,  $N_{0}$  5. - P. 1159-1162.

143. Arce, A. Experimental Determination of Liquid-Liquid Equilibrium Using Ionic Liquids: tert-Amil Ehtyl Ehter + Ethanol + 1-octyl-3-methylimidazolium Chloride System at 198.15 K / A. Arce, O. Rodriguez, A. Soto // J. Chem. Eng. Data. – 2004. – Vol. 49. – P. 514-517.

144. Naydenov, D. Ternary Liquid-Liquid Equilibria for Six Systems Containing Ethylacetate + Ethanol or Acetic Acid + an Imidazolum-Based Ionic Liquid with a Hydrogen Sulfate Anion at 313.2 K / D. Naydenov, H.-J. Bart // J. Chem. Eng. Data. – 2007. – Vol. 52. – P. 2375-2381.

145. Hu, X. Separation of Ethyl Acetate and Ethanol by Room Temperature Ionic Liquids with the Tetrafluoro Borate Anione / X. Hu, Y. Li, D. Cui, B. Chen // J. Chem. Eng. Data. – 2008. – Vol. 53. – P. 427-433.

146. Pereiro, A.B. Ternary (liquid-liquid) equilibria of the azeotrope (ethyl acetate + 2-propanol) with different ionic liquids at T = 298.15 K / A.B. Pereiro, A. Rodriguez // J. Chem. Thermodynamics. -2007. - Vol. 39. - P. 1608-1613.

147. Letcher, T.M. Ternary Liquid-Liquid Equilibria for Mixtures of 1-methyl-3-octylimidazolium Cloride + an Alkanol + an Alkane at 298.2 K and 1 bar / T.M. Letcher, N. Deenadayalu, B. Soko, D. Ramjugernath, P.K. Naicker // J. Chem. Eng. Data. – 2003. – Vol. 48. – P. 904-907.

148. Pereiro, A.B. A study on the liquid-liquid equilibria of 1-alkyl-3- methylimidazolium hexafluorophosphate with ethanol and alkanes / A.B. Pereiro, A. Rodriguez // Fluid Phase Equilibr. -2008. - Vol. 270. - P. 23- 29.

149. Najdanovic-Visak, V. Co-solvent effects in LLE of 1-hydroxyethyl-3-methylimidazolium based ionic liquids + 2-propanol + dichloromethane or 1,2-dichloroethane / V. Najdanovic-Visak, A. Rodriguez, Z.P. Visak, J.N. Rosa, C.A.M. Afonso, M.N. da Ponte, L.P.N. Rebelo // Fluid Phase Equilibr. – 2007. – Vol. 254. – P. 35-41.

150. Shiflett, M.B. Liquid-Liquid Equilibria of Hydrofluoroethers and Ionic Liquid 1-Ethyl-3methylimidazolium Bis(trifluoromethylsulfonyl)imide / M.B. Shiflett, A. Yokozeki // J. Chem. Eng. Data. – 2007. – Vol. 52. – P.2413-2418.

151. Hernandez-Fernandez, F.J. Ternary liquid-liquid equilibria for mixtures of an ionic liquid + n-hexane + an organic compound involved in the kinetic resolution of rac-1-phenyl ethanol (rac-1-phenyl ethanol, vinyl propionate, rac-1-phenylethyl propionate or propionic acid) at 298.2 K and atmospheric pressure / F.J. Hernandez-Fernandez, A.P. de los Rios, D. Gomez, M. Rubio, F. Tomas-Alonso, G. Villora // Fluid Phase Equilibr. – 2008. – Vol. 263. – P. 190-198.

152. Pereiro, A.B. Measurement and correlation of (liquid + liquid) equilibrium of the azeotrope (cyclohexane + 2-butanone) with different ionic liquids at T = 298.15 K / A.B. Pereiro, A. Rodriguez // J. Chem. Thermodynamics. -2008. - Vol. 40. - P. 1282- 1289.

153. Pereiro, A.B. Phase Equilibria of Azeotropic Mixture Hexane + Ethyl Acetate with Ionic Liquids at 298.15 K / A.B. Pereiro, A. Rodriguez // J. Chem. Eng. Data. – 2008. – Vol. 53, № 6. – P. 1360-1366.

154. Arce, A. Phase equilibria of mixtures of immiscible ionic liquids / A. Arce, M.J. Earle, S.P. Katdare, H. Rodriguez, K.R. Seddon // Fluid Phase Equilibr. – 2007. – V. 261. – P. 427- 433.

155. Othmer, D.F. Tie line correlation / D.F. Othmer, P.E. Tobias // Ind. Eng. Chem. - 1942. - Vol. 34. - P. 693-696.

156. Hand, D.B. Dineric distribution / D.B. Hand // J. Phys. Chem. - 1930. - Vol. 34. - P. 1961-2000.

157. Shiflett, M. B. Solubilities and diffusivities of carbon dioxide in ionic liquids: [bmim][PF6] and [bmim][BF4] / M.B. Shiflett, A. Yokozeki // Ind. Eng.Chem. Res. – 2005. – Vol. 44. – P. 4453-4464.

158. Kaul, A. Kinetics of phase separation for polyethylene glycol-phosphate two-phase systems / A. Kaul, R.A.M. Pereira, J.C. Merchuk // Biotechnol. Bioeng. – 1995. – Vol. 48. – P. 1333-1336.

159. Redlich O. On the thermodynamics of solutions: V. An equation of state. Fugacities of gaseous solutions / O. Redlich, J.N.S. Kwong // Chem. Rev. – 1949. – Vol. 44. – P. 233-244.

160. Arce A. Mutually immiscible ionic liquids / A. Arce, M.J. Earle, S.P. Katdare, H. Rodriguez, K.R. Seddon // Chem. Commun. – 2006. – P. 2548-2550.

161. Серафимов Л.А. Ректификация азеотропных бинарных смесей с экстрактивным агентом / Серафимов Л.А., Фролкова А.К., Бушина Д.И.// ТОХТ, 2008. – Т.42, № 5. – С.521-530.

## ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

## УДК 541.123 ОЦЕНКА ОПТИМАЛЬНОГО РАСПОЛОЖЕНИЯ УРОВНЯ ПИТАНИЯ ПРИ РЕКТИФИКАЦИИ БИНАРНЫХ И МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СМЕСЕЙ РАЗНОЙ ПРИРОДЫ

А.К. Фролкова, профессор, Л.А. Хахин, аспирант кафедра Химии и технологии основного оганического синтеза МИТХТ им. М.В. Ломоносова e-mail: dlinn@ya.ru

азработаны критерии оценки оптимального уровня питания ректификационных колонн на основе составляющих производства энтропии для случая бинарных и многокомпонентных смесей любой физико-химической природы. С помощью этих критериев определены уровни оптимальной подачи, подтвержденные данными натурного эксперимента.

Ключевые слова: ректификация, оптимизация, энтропия

Как известно, для расчета ректификации смесей, содержащих *n* компонентов, существует три вида задач: проектная, поверочная и проектно-поверочная [1]. Отнесение к тому или иному виду определяется набором независимых переменных, в то время как само число независимых переменных инвариантно относительно вида задачи.

Каждая из задач, кроме проектно-поверочной, имеет свою область применения, однако общим для всех видов является необходимость поиска оптимального расположения уровня питания колонны с целью сокращения затрат энергии, приходящихся на единицу получаемого целевого продукта. Таким образом, определение оптимального уровня подачи исходной смеси в колонну непрерывного действия является одной из задач термодинамической оптимизации ректификационных процессов.

В общем случае число независимых переменных процесса ректификации *n*-компонентной смеси в двухсекционной колонне определяется уравнением [2]:

 $f = n + 2N' + 2N'' + 10 \tag{1}$ 

Ранее нами была исследована ректификация бинарных смесей в режиме проектного [3] и поверочного расчета [4]. С использованием энтропийного критерия было установлено, что в случае проектного расчета, когда составы конечных продуктов закреплены, на оптимальной тарелке питания наблюдается минимум производства энтропии. При решении поверочной задачи наблюдался максимум этой величины [4].

В случае бинарных смесей решать проектно-поверочную задачу не имеет смысла. Эта задача возникает при переходе к многокомпонентным смесям, ректификация которых по сравнению с бинарными смесями приобретает новые свойства и особенности.

Во-первых, в случае ректификации многокомпонентных смесей, особенно азеотропных, концентрация компонента, имеющего наименьшую температуру кипения, может понижаться при приближении траектории ректификации к составу дистиллята. Это связано с тем, что понятия «легколетучий» и «тяжелолетучий компонент» носят локальный характер, т.е. летучесть компонента здесь выражается значением коэффициента распределения *i*-го компонента K<sub>i</sub> между паровой и жидкой фазами большим или меньшим единицы. В определенной области концентрационного симплекса это касается всех многокомпонентных смесей, включая идеальные смеси, подчиняющиеся законам Рауля и Дальтона.

Во-вторых, в случае ректификации идеальных и зеотропных смесей в колонне нет ни одного состава, равного составу исходной смеси. Это связано с тем, что компоненты, занимающие промежуточное положение по коэффициентам распределения К<sub>i</sub>, как правило, имеют максимумы концентраций вдоль траектории ректификации. При бесконечном флегмовом числе в *n*-компонентной смеси количество таких максимумов наибольшее и равно *n-2* при условии, что в кипятильнике будет чистый тяжелолетучий компонент, а в дистилляте - чистый легколетучий компонент. При конечном флегмовом числе их количество обычно меньше и зависит от выбранного заданного разделения, которое может быть первым, вторым или промежуточным [5].

В-третьих, в случае ректификации многокомпонентных смесей, содержащих азеотропы различной компонентности, при бесконечном флегмовом числе наблюдаются как максимумы, так и минимумы концентраций компонентов вдоль траектории ректификации [6].

перечисленных Кроме особенностей, проектный расчет в чистом виде может быть осуществлен только для бинарных смесей. Дело в том, что в случае многокомпонентных смесей согласно уравнению (1) в проектной задаче нужно задать по одной концентрации в дистилляте, кубовом продукте и на уровне питания. Кроме этого необходимо задать первое приближение полных составов конечных продуктов и использовать процедуру многих итераций. Таким образом, для многокомпонентной смеси проектный вариант решается в режиме проектно-поверочной задачи. Как результат, составы дистиллята, кубового продукта и на уровне питания сохраняют только постоянные концентрации заданных компонентов и изменяются при переходе от одного итерационного цикла к другому. Наконец, определение минимального флегмового числа для многокомпонентных смесей, особенно для неидеальных, на сегодняшний день представляет собой задачу, решенную лишь частично для трех- и четырехкомпонентных смесей.

Рассмотренные выше закономерности резко отличают ректификацию многокомпонентных даже идеальных смесей (не говоря уже о неидеальных смесях) от ректификации бинарных смесей. Наличие единичных  $\alpha$  - многообразий в многокомпонентных смесях приводит к возникновению *S*-образных траекторий ректификации. Последнее при определённых условиях, в том числе определенных соотношениях дистиллята и кубового продукта, позволяет получить состав на уровне питания, равный составу исходной смеси [5, 6]. Подобная ситуация иногда проявляется и в ректификации многокомпонентных смесей, имеющих азеотропы различной компонентности.

В настоящее время наиболее изученными являются диаграммы траекторий ректификации неидеальных трёхкомпонентных смесей [7]. Для них определены все фазовые портреты при бесконечном флегмовом числе и бесконечном числе тарелок, т.е. в условиях четкой ректификации [6–8], диаграммы единичных K- [8] и  $\alpha$ -линий [9].

Указанные особенности порождают множество случаев поведения трёхкомпонентных смесей в процессе ректификации. Таким образом, переход к многокомпонентным смесям приводит к задачам, решение которых отличается от решения подобных задач для бинарных смесей.

Для бинарных смесей оптимальное распо-

ложение уровня питания ректификационной колонны определяется следующими соотношениями:

 для колон с дифференциальным изменением составов в контактирующих потоках (пленочных и насадочных)

$$x_1^{T\Pi} = x_1^F ; \qquad (2)$$

 для колонн с дискретным изменением состава (тарельчатых)

$$x_1^{m+1} \ge x_1^F \ge x_1^{m-1}.$$
 (3)

В работе [10] было предложено для тарельчатых колонн сохранить неравенство (3) в относительных долях для так называемых ключевых компонентов. Авторы пришли к заключению о приближенном характере этого неравенства и рассмотрели различные эмпирические соотношения. Попытки автора работы [11] доказать теорему об оптимизации уровня подачи исходной смеси на основе концепции ключевых компонентов не привели к успеху. Однако эта идея оказалась весьма востребованной на стадии создания приближенных методов расчета ректификации многокомпонентных смесей. В работах [12-15] предложено определять оптимальное положение тарелки питания, используя соотношение (3) для относительных концентраций компонентов так называемой разделяемой пары.

Исследования, посвященные оптимальному расположению тарелки питания при ректификации многокомпонентных смесей, за исключением работ [12-15], в основном относились к идеальным или близким к идеальным смесям. В работе [16] исследовался уровень подачи питания, на котором в общем случае происходит смешение двух паровых потоков и двух жидких потоков. Составы и количества, а также температура пара и жидкости, поступающих на тарелку питания, являются функцией температуры питания и номера тарелки питания. Наиболее выгодные температура и агрегатное состояние питания соответствуют такому значению критерия  $\varphi = \varphi(T_F N_F)$ , которое будет минимальным среди всех оптимальных значений  $\boldsymbol{\varphi}_{T}$ , найденных по одной переменной  $\varphi_T = \varphi(N_F)$ , т.е. при  $T_F = const$ . Для разных составов исходной смеси авторы нашли локальные минимумы функции  $\varphi$  по переменной N<sub>F</sub>. Одновременно авторы предложили термодинамический критерий, в соответствии с которым оптимальная температура питания T<sub>F</sub> и оптимальный уровень подачи исходной смеси отвечают минимальному приращению энтропии 🎎, обусловленной нали-

чием конечных разностей концентраций  $\Delta S_z$ и температур  $\Delta S_T$  смешиваемых потоков, т.е.:

$$\Delta S = \Delta S_Z + \Delta S_T \tag{4}$$

$$\Delta S_{Z} = \Delta S_{x} + \Delta S_{y} = -L_{F}R\sum_{1}^{n} x_{i}^{(F)} \ln x_{i}^{(F)} - L_{N+1}R\sum_{1}^{n} x_{i}^{(N+1)} \ln x_{i}^{(N+1)} + L_{N}R\sum_{1}^{n} x_{i}^{(N)} \ln x_{i}^{(N)} - V_{F}R\sum_{1}^{n} y_{i}^{(F)} \ln y_{i}^{(F)} - V_{N-1}R\sum_{1}^{n} y_{i}^{(N-1)} \ln y_{i}^{(N-1)} + V_{N}R\sum_{1}^{n} y_{i}^{(N)} \ln y_{i}^{(N)}$$
(5)

где

a 
$$\Delta S_{T} = L_{F}C_{P;L} \ln \frac{T_{N}}{T_{F}} + L_{N-1}C_{P;L} \ln \frac{T_{N}}{T_{N-1}} + V_{F}C_{P;V} \ln \frac{T_{N}}{T_{F}} + V_{N+1}C_{P;V} \ln \frac{T_{N}}{T_{F}}.$$
 (6)

В уравнении (6) учтено, что тепло подводится в кубе и отводится в дефлегматоре.

[16] результаты оптимизации температуры питания при разделении смеси, содержащей водород, В табл. 1 приведены полученные авторами метан, этилен, этан, а также углеводороды С<sub>3</sub> и С<sub>4</sub>.

Таблица 1. Оптимизация температуры питания процесса деметанизации [16].

Температура потока	$\Delta S_{Z}$	$\Delta S_T$	$\Delta S$
питания, К	кДж/град	кДж/град	кДж/град
247	58.23	49.31	107.54
237 (оптимум)	59.51	38.58	98.09 (min)
227	61.59	54.53	116.11

Результаты расчетов показали, что критерий Ф и термодинамический критерий оптимальности  $\Delta S$  дают одинаковый оптимум (минимум) по обеим переменным. Таким образом, подтверждено, что оценка экономичности и, следовательно, правильности подачи питания сводится к расчету необратимости на тарелке питания.

Сопоставление этих результатов, полученных для многокомпонентной смеси, с результатами работ [3, 4] позволяет сделать вывод, что решаемая задача относится к проектному варианту расчета. Последнее означает, что минимальное флегмовое число определялось одним из известных в то время приближенных методов расчета, например, изложенным в работе [17].

Авторы [16] утверждают, что при фиксированной температуре питания можно применять более простые критерии, предложенные Хенстебеком [17]. Далее они указывают, что

общепринятый критерий:

$$\frac{x_{iN}}{x_{jN}} \le \frac{x_{iF}}{x_{jF}} \le \frac{x_{i(N+1)}}{x_{j(N+1)}}$$
(7)

в общем случае не применим, особенно при близком к минимальному флегмовом числе.

Исследование результатов, полученных авторами [16], показывает, что наличие минимума на зависимости  $\Delta S$  от температуры питания не решает проблемы выбора оптимального уровня питания, а лишь свидетельствует о том, что оптимальным агрегатным состоянием исходной смеси при закреплении числа тарелок и уровня подачи является состояние насыщения при выбранном давлении.

В работе [18] для определения оптимального уровня питания при ректификации идеальных многокомпонентных смесей использовалось отношение минимальной ( $\eta$ ) работы разделения к работе разделения исходной смеси на чистые компоненты:

$$\eta = \frac{\sum_{i=1}^{n} x_{i}^{(F)} \ln x_{i}^{(F)} - \frac{D}{F} \sum_{i=1}^{n} x_{i}^{(D)} \ln x_{i}^{(D)} - \left(1 - \frac{D}{F}\right) \sum_{i=1}^{n} x_{i}^{(W)} \ln x_{i}^{(W)}}{\sum_{i=1}^{n} x_{i}^{(F)} \ln x_{i}^{(F)}}$$
(8)

Оптимальное расположение уровня питания обеспечивает максимум критерия η. В работе [19] критерий **η** рекомендован как универсальный для близких к идеальности многокомпонентных смесей, содержащих углеводороды, при постоянстве энергии, затрачиваемой на ректификацию. Вместе с тем, помимо огра-

ничения, связанного с идеальностью смеси, этот критерий может быть использован только для приближенного решения поверочной задачи, так как для проектной задачи величины составов дистиллята и куба являются постоянными величинами, заданными заранее. Автор [18] исключил из рассмотрения температуру, однако это возможно сделать

только для идеальных смесей, в то время как для неидеальных смесей активность каждого компонента *a<sub>i</sub>* является функцией концентрации и коэффициентов активности:

$$a_i = x_i \gamma_i \tag{9}$$

а коэффициент активности каждого из компонентов является функцией температуры и состава, так как

$$\frac{d\ln\gamma_i}{dT} = \frac{\overline{H_i} - H_i^0}{RT^2}$$
(10)

Исключение здесь составляют атермические растворы, для которых коэффициенты активности не зависят от температуры, а зависят только от состава [20]. Для них уравнение (8) может быть переписано в виде:

$$\eta = \frac{\sum_{i=1}^{n} x_{i}^{(F)} \ln\left(\gamma_{i}^{(F)} x_{i}^{(F)}\right) - \frac{D}{F} \sum_{i=1}^{n} x_{i}^{(D)} \ln\left(\gamma_{i}^{(D)} x_{i}^{(D)}\right) - \left(1 - \frac{D}{F}\right) \sum_{i=1}^{n} x_{i}^{(W)} \ln\left(\gamma_{i}^{(F)} x_{i}^{(W)}\right)}{\sum_{i=1}^{n} x_{i}^{(F)} \ln\left(\gamma_{i}^{(F)} x_{i}^{(F)}\right)}$$
(11)

В работе [21] исследовалась взаимосвязь между энергозатратами на разделение методом ректификации и термодинамической эффективностью предложенных технологических решений. В качестве критерия термодинамической эффективности было принято количество энтропии, произведенной в процессе необратимой ректификации [22]. В основу вычисления последней положена идея работы разделения [23], при этом использовалось уравнение:

$$\Delta S = \int_{T_D}^{T_W} \frac{C_P(T)}{T} dT + \sum_{T_D}^{T_W} \frac{1}{T_i} C_P(T) dT$$
(12)

Вычисленные зависимости носили кусочно-линейный характер, скачки на которых соответствовали уровню ввода потоков в колонну. В работе [22] показано, что имеет место корреляция между данными по энергозатратам и данными по производству энтропии. Автор рассматривал экстрактивную ректификацию в двухколонной установке, одна из колонн которой имела стриппинг. Производство энтропии считалось на каждой ступени с последующим суммированием. Подобная методика, безусловно, верна для случая прямотока, однако является приближенной для случая противотока. Необходимо отметить, что ранее потарельчатый расчет производства энтропии был выполнен в работе [24]. Кроме этого, в работе [21] использовалась в качестве переменных только температура, т.е. концентрационная составляющая игнорировалась. Это допущение в конкретном рассмотренном случае не внесло существенных погрешностей в полученные результаты.

Приведенный обзор научных источников показывает необходимость дальнейшей разработки подходов к определению оптимального уровня подачи исходной смеси в ректификационную колонну непрерывного действия, разделяющую многокомпонентные и бинарные смеси различной физико-химической природы. Создание такого подхода, базирующегося на совокупности критериев, и является целью данной работы. Первый этап заключается в определении полной величины возникновения энтропии. Для упрощения предположим, что исходная смесь подается в состоянии кипящей жидкости. Согласно закону Гленсдорфа-Пригожина [25] производство энтропии в ректификационной колонне непрерывного действия, работающей в стационарном режиме, является минимальным по сравнению с нестационарным процессом, но представляет собой конечную величину. Произведенная энтропия выводится в окружающую среду вместе с материальными и тепловыми потоками. В связи с этим, в отличие от рассмотренных выше методов, необходимо из полного баланса энтропии определить величину ее возникновения (источник энтропии). Здесь нет необходимости в использовании метода, изложенного в работе [21], поскольку любое изменение пути дает другое значение величины источника, что в конечном итоге отразится на величине энтропии, отводимой в окружающую среду.

В общем случае производство энтропии  $\sigma$  определяется уравнением [4]:

$$\sigma = \frac{q_D}{T_D} - \frac{q_W}{T_W} + DS^{(D)} + WS^{(W)} - FS^{(F)}$$
(13)

Это уравнение получено из баланса энтропии, в котором производство энтропии рассматривается как источник.

Выделим в уравнении (13) две составляющие, связанные с энергетическими ( $\sigma_T$ ) и массовыми ( $\sigma_r$ ) потоками. Тогда можно записать:

$$\left(\frac{q_D}{T_D} - \frac{q_W}{T_W}\right) = \sigma_T \tag{14}$$

$$DS^{(D)} + WS^{(W)} - FS^{(F)} = \sigma_x$$
(15)

$$\sigma = \sigma_T + \sigma_x \tag{16}$$

Каждая из составляющих уравнения (16), как показали наши исследования, может

выступать критерием оптимального расположения уровня питания, при этом все составляющие достигают экстремума, но для ряда смесей  $\sigma_x$  может оставаться постоянной величиной. Последнее справедливо всегда в случае проектной задачи.

Рассмотрим также уравнение энергетичес-кого баланса процесса ректификации:

$$q_{W} - q_{D} + FH^{(F)} - DH^{(D)} - WH^{(W)} = 0$$
 (17)

Для него характерна следующая закономерность: при оптимальном уровне питания максимальному значению составляющей  $(FH^{(F)} - DH^{(D)} - WH^{(W)})$  соответствует минимум разности  $q_W - q_D$  и наоборот.

Если решается поверочная задача, то можно использовать в качестве дополнительного критерия разность обратных температур  $\frac{1}{T_D} - \frac{1}{T_W}$ , величина которой достигает мак-

симума при оптимальном уровне питания. Это особенно важно, так как при обычной ректификации многокомпонентных смесей температура является единственным однонаправленным свойством вдоль траектории процесса. И при максимально возможной разности температур кипения кубового продукта и дистиллята, т.е. при оптимальном уровне питания, траектория ректификации имеет наибольшую протяженность на скалярном температурном поле.

Таким образом, каждый из приведенных выше критериев можно использовать для определения оптимального расположения уровня питания в случае поверочного расчета. Однако следует учитывать, насколько ярко выражен экстремум величины того или иного критерия при варьировании тарелки питания, и отдавать предпочтение тому из них, который однозначно указывает на оптимальный уровень подачи питания.

Проиллюстрируем возможность применения набора критериев на примере ректификации бинарных смесей различной физикохимической природы. Нами были проведены серии вычислительных экспериментов с использованием программного комплекса ChemCad и уравнения NRTL.

В табл. 2 представлена обобщающая информация о величинах выбранных критериев  $\frac{1}{T_D} - \frac{1}{T_W}$ ,  $q_W - q_D$ ,  $\sigma_T$ ,  $\sigma_x$  и  $\sigma$  (вид

экстремума и его знак при оптимальной тарелке питания) для ряда бинарных смесей при различных составах исходной смеси, флегмовых числах, соотношениях  $W_D$  и разном общем числе тарелок N в поверочном варианте расчета. Нумерация тарелок ведётся сверху колонны (1-я тарелка – конденсатор).

Вычислительный эксперимент показал, что при оптимальном уровне питания колонны:

1) величина 
$$\frac{1}{T_D} - \frac{1}{T_W}$$
 всегда положи-

тельна и достигает максимума. Последнее подтверждает положение о наибольшей протяженности в этом случае траектории ректификации на температурном скалярном поле.

2) Величина  $q_W - q_D$  может иметь минимум или максимум. Соответственно,  $FH^{(F)} - DH^{(D)} - WH^{(W)}$  может иметь максимум или минимум, что определяется характером зависимости мольных энтальпий  $H^{(D)}$ ,  $H^{(W)}$  и  $H^{(F)}$  от состава, температуры и физико-химической природы смеси.

3)  $\sigma_T$  – всегда положительна и характеризуется максимальным или постоянным значением.

4)  $\sigma_x$  – имеет минимум, максимум или является постоянной величиной. Это может быть следствием сложной зависимости энтропий потоков  $S^{(D)}$ ,  $S^{(W)}$  и  $S^{(F)}$  от состава, температуры и физико-химической природы смеси.

5) Общее производство энтропии *σ* всегда характеризуется положительной максимальной величиной (для ряда систем постоянной в некотором диапазоне тарелок питания).

Все составляющие производства энтропии являются нелинейными функциями состава, температуры и давления. Как показывает вычислительный эксперимент, зависимости величин этих составляющих от уровня питания ректификационной колонны являются в общем случае также нелинейными.

Рассмотрим на примере ректификации бинарных смесей еще один вопрос. Как известно, в случае проектного расчета каждому составу исходной смеси в определенном агрегатном состоянии при заданном составе дистиллята и постоянном давлении соответствует своя величина минимального флегмового числа  $R_{\rm min}$ , а коэффициент избытка флегмы задается с использованием методики, описанной в [26].

В случае поверочного расчета количество ступеней разделения и флегмовое число являются независимыми переменными (задаются), а составы дистиллята и кубового продукта (так как величина  $W/_D$  задана) при варьировании уровня питания изменяются. В

табл. 2 (режимы 1-4) обобщенные данные для смеси метанол – этанол, при разных флегмовых числах (0.5; 2; 5 и 8.5) показывают, что уже при флегмовом числе 0.5 разница величин  $\sigma_x$  и  $\sigma_T$ , которые имеют разные знаки, равна положительной величине  $\sigma$ . Таким образом, в этом случае  $\sigma$ ,  $x^{(W)}$  и  $x^{(D)}$  асимптотически приближаются к постоян-

ным значениям, что соответствует минимальному флегмовому числу, определяемому в проектной задаче.

Необходимо также отметить, что оптимальный уровень питания практически не зависит от флегмового числа. Ниже приведены данные о составе на тарелке питания при исследуемых флегмовых числах и общем числе тарелок, равном десяти (табл. 3).

Таблица 2. Критерии оптимального расположения уровня питания при ректификации бинарных смесей.

Характеристика смеси и			Значения критериев				
№ пп	Характеристика смеси и показатели процесса	$N_{\text{опт}}$	$\frac{1}{T_D} - \frac{1}{T_W}$	$q_W - q_D$	$\sigma_{\scriptscriptstyle T}$	$\sigma_{x}$	σ
1	Метанол-Этанол $X_F$ =0.5, R=0.5, N=10, $W_D$ =1	5	max, >0	max, >0	max, >0	min, <0	max, >0
2	$X_{\rm F}$ =0.5, R=2, N=10, $W_D$ =1	5	max, >0	max, >0	max, >0	min, <0	max, >0
3	$X_{\rm F}$ =0.5, R=5, N=10, $W/_D$ =1	6	max, >0	max, >0	max, >0	min, <0	max, >0
4	$X_F=0.5, R=8.5, N=10, W/_D=1$	6	max, >0	max, >0	max, >0	min, <0	max, >0
5	Ацетон-Метанол $X_F=0.5$ , $X_{a3}=0.782$ , R=2, N=6, $W_D$ =0.564	4	max, >0	min, <0	max, >0	min, <0	max, >0
6	Вода – Муравьиная к-та $X_F=0.2$ , $X_{a3}=0.398$ , R=2, N=6, $W/_D=1.01$	4	max, >0	min, <0	max, >0	const, 0	max, >0
7	$X_{F}=0.7, X_{a3}=0.398, R=2, N=6, W_{D}=0.992$	4	max, >0	min, <0	max, >0	const, >0	max, >0
8	Ацетон – Гексан $X_F=0.8$ , $X_{a3}=0.643$ , R=2, N=6, $W/_D=0.785$	4	max, >0	max, >0	max, >0	const, <0	max, >0
9	$X_{F}=0.4$ , $X_{a3}=0.643$ , R=2, N=6, $W_{D}^{\prime}=0.608$	4	max, >0	max, >0	max, >0	max, >0	max, >0
10	Бензол – ИПС $X_F$ =0.7, $X_{as}$ =0.587, R=2, N=6, $W_D$ =0.377	4	max, >0	max, >0	max, >0	const, <0	max, >0
11	Бензол – Толуол X <sub>F</sub> =0.5, R=2, N=8, W/D=1	4	max, >0	max, >0	max, >0	min, <0	max, >0
12	Ацетон – Этанол X <sub>F</sub> =0.5, R=0.5, N=20, W/D=1	9-11	const, m=4-16	const, m=4-16	const, m=4-16	const, m=4-16	const, m=4-16
13	Ацетон – Этанол X <sub>F</sub> =0.5, R=0.5, N=30, W/D=1	4-27	const, m=6-28	const, m=6-28	const, m=6-28	const, m=6-28	const, m=6-28

ИПС - Изопропиловый спирт

Таблица 3. Составы на тарелке питания колонны разделения смеси метанол-этанол при различных флегмовых числах.

Флегмовое число	$x_{1}^{(TII)}$	$N_{onm}$
0.5	0.494	5
2	0.495	5
5	0.442	6
8.5	0.436	6

Как видно из табл. 3, состав на оптимальной тарелке питания колеблется около состава исходной смеси. Эти колебания обусловлены дискретной величиной числа тарелок.

Рассмотрим пример ректификации эквимолярной смеси ацетон – этанол при флегме равной 0.5 и двух значениях эффективности колонны: 20 и 30 теоретических тарелок (режимы 12, 13 в табл. 2).

При числе тарелок, равном 20, наблюдается зона практически постоянного состава, примыкающая к составу исходной смеси с двух сторон и охватывающая номера тарелок с четвертой по шестнадцатую.

Дальнейшее увеличение числа тарелок до 30 приводит к тому, что составы дистиллята, кубового продукта и тарелки питания, начиная с шестой и кончая двадцать восьмой, остаются практически постоянными. Здесь минимальное флегмовое число равно примерно 0.5. Таким образом, при данном флегмовом числе и увеличении числа тарелок поверочная задача переходит в проектную. При этом составы конечных продуктов и на тарелке питания являются сколь угодно близкими, но не равными соответствующим составам в режиме минимального орошения, так как число тарелок велико, но не бесконечно.

Рассмотрим еще один аспект процесса ректификации. Во многих источниках рекомендуется сделать серию поверочных расчетов при разных флегмовых числах и таким образом определить минимальное рабочее флегмовое число. Проанализируем такую ситуацию.

Согласно числу степеней свободы в проектном варианте расчета для случая ректификации бинарной смеси известного состава задаются составы дистиллята, кубового продукта, состав на тарелке питания. Варьируя флегмовые числа, мы получим вполне определенную зависимость числа тарелок от флегмового числа. Эта зависимость будет представлена кривой гиперболического типа, имеющей две асимптоты ( $R_{\min} \div N_{\infty}$  и  $R_{\infty} \div N_{\min}$ ). Для других составов дистиллята, кубового продукта и состава на тарелке питания варьирование флегмового числа даст другую кривую со своими асимптотами и т.д. Если вместо состава кубового продукта задать (наряду с составом исходной смеси и составом дистиллята) постоянное соотношение *W*/<sub>D</sub>, то, варьируя флегмовое число, получим серию кривых со своими асимптотами. Качественная картина зависимости N от R представлена на рисунке 1.

В поверочном варианте расчета возможно варьировать флегмовое число при постоянном числе тарелок или число тарелок при постоянном флегмовом числе, при этом в обоих случаях состав дистиллята будет изменяться. Следовательно, двигаясь по прямым R = const или N=const мы будем пересекать различные кривые N = f(R) и в конце концов получим величину R, близкую к R<sub>min</sub>, но при этом состав дистиллята может не удовлетворять заданным требованиям. Таким



Рис. 1. Зависимости числа тарелок (N) от флегмового числа (R) для ректификации бинарной смеси при  $x^{F} = const$ ,  $W_{D} = const$  и разных

## составах дистиллята $x^D$ .

образом, даже для бинарных смесей переход от поверочной задачи к проектной, который бы удовлетворял техническому заданию, является проблематичным. Для многокомпонентных смесей подобного графика построить нельзя.

Дальнейшее исследование было направлено на оптимизацию ректификации трехкомпонентных смесей.

При исследовании трехкомпонентных смесей использованы результаты натурного были эксперимента, изложенные в работе [12]. Опыты проводились на тарельчатой ректификационной колонне непрерывного действия диаметром 60 мм, состоящей из 14 одноколпачковых тарелок, кипятильника и водяного конденсатора, с которых можно было одновременно отбирать пробы в количествах, необходимых для анализа. Флегмовое число определялось по методу, основанному на тепловом балансе. Для предотвращения теплопотерь в окружающую среду колонна была изолирована асбестом толщиной 65 мм. Поиск оптимального расположения уровня питания осуществлялся при подаче на разные тарелки исходной смеси в жидкой фазе при температуре, близкой к температуре кипения смеси. Для исследования выбраны трехкомпонентные гомогенные по жидкой фазе смеси ацетон – метанол – этанол и ацетон – изопропиловый спирт – вода.

Диаграммы траекторий ректификации этих смесей при четком разделении ( $R=\infty$  и  $N=\infty$ ) приведены на рис.2. Эти диаграммы относятся к классу 3.1.0 типам 1а и 2 по модифицированной классификации [8].



Рис. 2. Диаграммы траекторий ректификации при четком разделении (*R* = ∞, *N* = ∞) исследуемых трехкомпонентных смесей: а) ацетон-метанол-этанол; б) ацетон-изопропиловый спирт-вода.

Система ацетон – метанол – вода имеет бинарный азеотроп ацетон – метанол, содержащий – 0.75 мол.д. ацетона, t=55.7°С (760 мм.рт.ст).

Первая серия опытов была проведена для следующего состава исходной смеси: ацетон – 0.48 мол.д., метанол – 0.12 мол.д., этанол – 0.40 мол.д.

Эксперимент проводили при флегмовом

числе  $R \approx 8.5$ , соотношении количеств кубового продукта к дистилляту  $W_D = 1.18$ , исходная смесь подавалась в кипятильник, на 2, 7, 10 и 14 тарелки (отсчет с низа колонны) [12]. Результаты данного эксперимента приведены в табл. 4.

Таблица 4. Результаты эксперимента по ректификации смеси ацетон – метанол – этанол при  $W/_{D} = 1.18$ .

								D
Уровень	Состав дистиллята,				Состав кубового продукта,			т
подачи		мол.д.		Т <sub>D</sub> , К		мол.д.		ΓW, V
питания, N <sub>TП</sub>	ацетон	метанол	этанол		ацетон	метанол	этанол	K
Кипятильник	0.8350	0.1362	0.0288	329.2	0.1650	0.1175	0.7145	346.7
2	0.8300	0.1550	0.0150	328.9	0.1740	0.1180	0.7080	346.5
7	0.8440	0.1270	0.0290	329.2	0.1988	0.1245	0.6767	345.9
10	0.8299	0.1343	0.0358	329.3	0.1931	0.1230	0.6839	346.0
14	0.7680	0.1195	0.1125	331.1	0.2550	0.1290	0.6160	344.5

На рис. З в концентрационном треугольнике показано распределение компонентов по высоте ректификационной колонны для различных опытов. Как видно из рисунка, с учетом разброса экспериментальных данных все траектории ректификации сливаются в одну траекторию, которая имеет слабо выраженный *S*-образный характер. В этом случае, как указано в работе [27], подбором условий ректификации можно получить состав на тарелке питания, сколь угодно близким к составу исходной смеси. Так, при подаче исходной смеси на вторую тарелку состав на ней равен 0.48 мол.д. ацетона, 0.13 мол.д. метанола и 0.39 мол.д. этанола, что весьма близко к составу исходной смеси. Этот факт не является для неидеальных смесей чем-то исключительным.



Рис. 3. Распределение компонентов по высоте ректификационной колонны при различных уровнях подачи исходной смеси состава ацетон (0.48 мол.д.) – метанол (0.12 мол.д.) – этанол (0.40 мол.д.): кипятильник (∇), на 2 тарелку (□), 7 тарелку (○), 10 тарелку (△) и на 14 тарелку (х).

Второй случай, в котором состав на тарелке питания равен составу исходной смеси, наблюдается при минимальном флегмовом числе в случае реализации первого класса фракционирования. В этом случае векторнода жидкость-пар, соответствующая исходной смеси, является направляющим вектором линии материального баланса [1], поэтому множество сопряженных составов дистиллята и кубового продукта могут соответствовать этой балансовой линии независимо от соотношения  $W/_D$ И нулевых наличия концентраций

отдельных компонентов в конечных продуктах.

Первый класс фракционирования дает промежуточное разделение и реализуется как в обратимой, так и необратимой ректификации. В случае возможности равенства состава на тарелке питания составу исходной смеси определение оптимального уровня питания может быть осуществлено для неидеальной многокомпонентной смеси всеми известными методами, в том числе эмпирическими, которые в других случаях дают приближенные результаты [12].

На основе данных о составе конечных продуктов и исходной смеси для всех опытов были рассчитаны температуры кипения, эн-

тальпии и энтропии всех входящих и выходящих материальных потоков. Для этой цели использовался комплекс программ ChemCad версии 5.2.0, парожидкостное равновесие моделировали по уравнению NRTL. Полученные данные были использованы для расчета разности обратных температур, величин Величина  $\sigma_r$  $\sigma_{x}$  . оказалась  $q_W - q_D$ , постоянной (рис. 4в). Так как не были известны теплозатраты в кипятильнике и конденсаторе, определить величину  $\sigma_{T}$  и величину полного производства энтальпии  $\sigma$  не представлялось возможным. На рис. 4а приведены зависимости  $\frac{1}{T_D} - \frac{1}{T_W}$  от уровня ввода исходной смеси, а на рис. 4б - величины  $q_W - q_D$ . В данном случае экстремумы двух показателей приходятся на одну и ту же тарелку, что является вполне достаточным для определения оптимального уровня питания. Согласно этим двум показателям, оптимальной является вторая тарелка, считая от кипятильника, что совпадает с результатом работы [12], полученным с помощью метода разделяемых пар.



Рис. 4. Зависимости: а)  $\left(\frac{1}{T_D} - \frac{1}{T_W}\right) \cdot 10^4$ , б)  $q_W - q_D$ ; в)  $\sigma_x$  от положения уровня ввода исходной смеси

состава ацетон (0.48 мол.д.) – метанол (0.12 мол.д.) – этанол (0.40 мол.д.) при R = 8.5,  $W_{D} = 1.18$ .

Также были использованы данные экспериментов по определению оптимального уровня питания при ректификации той же трехком-понентной смеси (состав питания ацетон (0.48 мол.д.) – метанол (0.12 мол.д.) – этанол (0.40 мол.д.)) при  $W_{D} = 1.76$  [12]. Полученные составы дистиллята и кубового продукта приведены в табл. 5.

Для составов дистиллята, кубового продукта и исходной смеси были рассчитаны энтропии, энтальпии и температуры кипения. В этом случае оптимальному уровню питания отвечает 9 тарелка, считая от кипятильника. Её выбор был осуществлен по критериям  $\frac{1}{T_D} - \frac{1}{T_W}$ ,  $\sigma_x$  и  $q_W - q_D$ . Зависимости величин

критериев от уровня подачи исходной смеси приведены на рис. 5. Полученные результаты совпадают так же с результатами работы [12], где оптимальный уровень подачи исходной смеси рассчитывался по двум разделяемым парам компонентов.



Таблица 5. Результаты эксперимента по ректификации смеси ацетон – метанол – этанол при  $W/_D = 1.76.$ 

Уровень	Coc	Состав дистиллята,			Состав кубового продукта,			
подачи		мол.д.		Τ <sub>D</sub> , К		мол.д.		Τ <sub>W</sub> , К
питания, N <sub>TП</sub>	ацетон	метанол	этанол		ацетон	метанол	этанол	
Кипятильник	0.7080	0.140	0.1520	332.2	0.0670	0.0780	0.8550	349.3
2	0.7519	0.1472	0.1009	330.9	0.0150	0.0665	0.9189	350.4
5	0.7530	0.1530	0.0940	330.7	0.0010	0.0480	0.9510	350.9
9	0.7470	0.1630	0.0900	330.6	0.0001	0.0290	0.9709	351.1
10	0.7632	0.1500	0.0868	330.5	0.0006	0.0446	0.9548	351.0
12	0.7740	0.1220	0.1040	330.9	0.0030	0.0960	0.9010	350.3
14	0.7090	0.1240	0.1670	332.5	0.0440	0.1000	0.8560	349.5

Были также использованы результаты натурного эксперимента по ректификации трехкомпонентной смеси состава ацетон – 0.0592 мол.д., изопропиловый спирт (ИПС) – 0.0445 мол.д., вода – 0.8963 мол.д., полученные в работе [12] на колонне, имеющей 14 тарелок. Ректификация осуществлялась при флегмовом числе 3 и соотношении количеств дистиллята и кубового продукта  $W/_D = 5.5$ , исходную смесь подавали в кипятильник, на 2, 4, 5, 7,10 и 14 тарелки. В табл. 6 приведены составы и температуры дистиллята и кубового продукта при ректификации данной смеси.

Таблица 6. Результаты эксп	еримента по ректифи	кации смеси ацетон	– ИПС – вода при
			$W/_{D} = 5.5.$

Уровень	Состав	дистиллят	га, м.д.		Состав куб			
подачи питания, N <sub>TП</sub>	ацетон	ИПС	вода	Т <sub>D</sub> , К	ацетон	ИПС	вода	Τ <sub>w</sub> , К
Кипятильник	0.8600	0.1050	0.0350	331.4	0.0080	0.041	0.9597	371.8
2	0.9100	0.0709	0.0191	330.6	0.0011	0.0412	0.9577	372.0
4	0.9306	0.0554	0.0240	330.4	0.0006	0.0445	0.9548	371.9
5	0.9050	0.0670	0.0280	330.6	0.0004	0.0444	0.9550	371.9
7	0.8650	0.0880	0.0470	331.2	0.0012	0.0295	0.9693	372.3
10	0.8300	0.1210	0.0490	332.0	0.0005	0.0341	0.9694	372.2
14	0.7500	0.0870	0.1630	334.6	0.0039	0.0365	0.9595	372.0

На рис. 6 представлены зависимости  $\frac{1}{T_D} - \frac{1}{T_W}$ ,  $\sigma_x$  и  $q_W - q_D$  от уровня подачи

исходной смеси. Несмотря на некоторый разброс точек, полученных расчетом из данных натурного эксперимента, сопоставление трех величин как функций уровня питания позволяет определить его оптимум, который в этом случае находится на 4 или 5 тарелке, что совпадает с данными работы [12].



Рис. 6. Зависимости а)  $\left(\frac{1}{T_D} - \frac{1}{T_W}\right) \cdot 10^4$ , б)  $(q_W - q_D) \cdot 10^{-5}$ ; в)  $\sigma_x$  от уровня ввода исходной смеси состава

ацетон (0.0592 мол.д.) – изопропиловый спирт (0.0445 мол.д.) – вода (0.8963 мол.д.) при R = 3,  $W/_D = 5.56$ .

Полученные на примере трехкомпонентных смесей результаты определения оптимального уровня питания на основе предложенного набора критериев для случая поверочной задачи позволяют утверждать, что предлагаемый нами подход вполне работоспособен и может с успехом использоваться в практике ректификации многокомпонентных смесей. Особенно важно подчеркнуть, что данный подход может быть использован как в случае теоретических ступеней разделения, так и в случае реальной ректификации, где осуществляется массообмен между контактирующими потоками пара и жидкости.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 08-03-00976-а.

#### Обозначения

n – число компонентов; N – число тарелок; N' – число тарелок в укрепляющей части колонны; N'' – число тарелок в исчерпывающей части колонны; x – концентрация компонента в жидкой фазе, мол.доли; y – концентрация компонента в паровой фазе, мол.доли; S – энтропия, Дж/час К; T – температура, К; L – количество жидкой фазы; D – количество дистиллята, моль/час; W – количество кубового продукта, моль/час; F – количество исходной смеси, моль/час; a – активность компонента;  $\overline{H}$  – парциальная энтальпия компонента при данной температуре и составе, Дж/час;  $H^o$  – энтальпия чистого компонента при данной температуре, Дж/час;  $C_p$  – теплоемкость, Дж/моль-К; q – тепло, подаваемое в систему или отбираемое из системы, Дж/час; R – флегмовое число;  $\sigma_x$  – концентрационная составляющая источника энтропии, Дж/(час К);  $\sigma_T$  – температурная составляющая источника энтропии, Дж/(час К);  $\sigma$  – термодинамический критерий работы разделения;  $\sigma$  – источник энтропии, Дж/моль К;  $\varphi$  – критерий, учитывающий агрегатное состояние исходной смеси и уровень подачи.

Верхние индексы: F – исходная смесь; D – дистиллят; W – Кубовый продукт;  $T\Pi$  – тарелка питания; N + 1 – тарелка выше тарелки питания; N – 1 – тарелка ниже тарелки питания, L – жидкая фаза; V – паровая фаза. Нижние индексы: i, j – компоненты; z – концентрационная составляющая энтропии; T – температурная составляющая энтропии; F – относится к исходной смеси; W – относится к кубовому продукту; D – относится к дистилляту, L – жидкая фаза; V – паровая фаза.

#### ЛИТЕРАТУРА:

1. Петлюк, Ф. Б. Ректификация. Теория и расчёт / Ф. Б. Петлюк, Л. А. Серафимов. – М. : Химия, 1983. – 304 с.

2. Gilliland, S. R. Degrees of freedom of a rectification column / S. R. Gilliland, C. F. Reed // 2<sup>nd</sup> Eng Chem. - 1942. – Vol. 34, № 5. – P. 551.

3. Хахин, Л. А. Оптимальное расположение уровня подачи исходной смеси при ректификации бинарных зеотропных смесей / Л. А. Хахин, В. М. Раева, А. К. Фролкова // Учёные записки МИТХТ. – 2004. – Вып.11. – С. 84-91.

4. Фролкова, А.К. Энтропийная оценка ректификации бинарных смесей при различных вариантах расчета процесса / А. К. Фролкова, Л. А. Хахин // Вестник МИТХТ. – 2008 – Т. 3, №2. – С. 53.

5. Львов, С. В. Некоторые вопросы ректификации бинарных и многокомпонентных смесей / С. В. Львов. – М. : Изд. АН СССР, 1960. – 167 с.

6. Serafimov, L. A. Rectification multicomponent mixtures I. Topological analysis of Liquid-Vapour phase equilibrium diagrams / L. A. Serafimov, V. T. Zharov, V. S. Timofeev // Acta chimica academial Scientarum hangarical. – 1971. – Vol. 69, №4. – P. 383-396.

7. Serafimov, L. A. Rectification multicomponent mixtures II. Local and general characteristics of the trajectories of rectification processes at infinite reflux ration / L. A. Serafimov, V. S. Timofeev, M. I. Balashov // Acta chimica academial Scientarum hangarical. – 1973. – V. 75, №5. – P. 193-211.

8. Серафимов, Л. А. Правило азеотропии и классификация многокомпонентных смесей VII. Диаграммы трехкомпонентных смесей / Л. А. Серафимов // Журнал физической химии. – 1970. – Т.44, № 4. – С.1021-1027.

9. Основные свойства единичных *α*-многообразий и их расположение в концентрационных пространствах / Л. А. Серафимов [и др.] // в сборнике научных трудов. – Иваново – Владимир : Химия, 1972. – С. 166-175.

10. Robinson, C. E. Elements of fractional distillation / C. E. Robinson, E. R. Gilliland. – New York, Toronto, London : Fourth cd, 1950. – 502 p.

11. Багатуров, С. А. Курс теории перегонки и ректификации / С. А. Богатуров. – М.: Гостоптехиздат, 1954. – 479 с.

12. Серафимов, Л. А. Направленное изучение фазового равновесия жидкость-пар и расчет ректификации неидеальных многокомпонентных смесей : дис...канд. техн. наук : 02.00.06 : защищена 20.09.61 : утв. 29.03.61 / Серафимов Леонид Антонович. – М., 1961. – 292 с.

13. Кондратьев, А. А. Режим работы ректификационной колонны и минимальное флегмовое число / А. А. Кондратьев, Л. А. Серафимов // Известия высших учебных заведений. Нефть и газ. – 1962. – №4. – С. 65-69.

14. Серафимов, Л. А. Исследование кривых фазового равновесия разделяемых пар / Л. А. Серафимов, С. В. Львов // Труды МИТХТ им. М. В. Ломоносова. – 1958. – Вып. 8. – С. 83.

15. Серафимов, Л. А. Исследование равновесия пар-жидкость неидеальных многокомпонентных (трехкомпонентных) смесей по разделяемым парам / Л. А. Серафимов, С. В. Львов // Научно-технический сборник работ по нефтехимии. – М. : Госпечать, 1961. – С. 376-398.

16. Платонов, В. М. Разделение многокомпонентных смесей. / В. М. Платонов, Б. Г. Берго. - М. : Химия, 1965. – 368 с.

17. Hengstebeck, R. J. Distillation principles and desing procedures / R. J. Hengstebeck // Petrol Eng. – 1957. – P. 296.

18. Майков, В. П. Оптимальная статика процесса ректификации в инженерных расчётах / В. П. Майков // Химия и технология топлив и масел – 1972. – №5. – С. 40.

19. Демиденко, И. Д. Моделирование, распределенный контроль и управление процессами ректификации / И. Д. Демиденко, Н. П. Ушатинская. – Новосибирск : Наука, 1978. – 286 с.

20. Серафимов, Л. А. Термодинамический анализ полного пространства избыточных функций смешения бинарных растворов / Л. А. Серафимов, А. К. Фролкова, В. М. Раева // Теоретические основы химической технологии. – 1996. – Т. 30, № 6. – С. 611.

21. Иванова, Л. В. Разработка термодинамически эффективных схем ректификации многокомпонентных промышленных смесей : автореф. дис...канд. техн. наук : 05.17.04 / Иванова Людмила Викторовна – М., 2005. – 23 с.

22. Тимошенко, А. В. Структура синтеза множества схем необратимой ректификации зеотропных смесей / А. В. Тимошенко, Л. А. Серафимов // Теоретические основы химической технологии. – 2001. – Т. 35, № 6. – С. 603.

23. Salamon, P. Simple example of control to minimize entropy production / P. Salamon [et al.] // J. non equilibrium thermodynamics. -2002. - V. 27,  $N_{\rm P} 1. - P. 45$ .

24. Фролкова, А. К. Теоретические основы разделения многокомпонентных систем с использованием функциональных комплексов : автореф. дис...докт. техн. наук : 05.17.04 / Фролкова Алла Константиновна. - М. МИТХТ, 2000г. - 48 с.

25. Пригожин И. Химическая термодинамика / И. Пригожин, Р. Дефэй.- Новосибирск : Наука., 1968. – 510 с.

26. Гельперин, Н. И. Дистилляция и ректификация / Н. И. Гельперин. - М. : Госхимиздат., 1947. - 312 с.

27. Серафимов, Л. А. К вопросу о составе на тарелке питания при ректификации многокомпонентных смесей / Л. А. Серафимов, С. В. Львов // Химия и технология топлив и масел. – 1961. – № 11. – С. 32.

## ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

## УДК: 577.27

# ПРЕДСКАЗАНИЕ АКТИВНОСТИ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ИНГИБИТОРОВ АКТИВАЦИИ КЛАССИЧЕСКОГО ПУТИ КОМПЛЕМЕНТА МЕТОДОМ КОМПЬЮТЕРНОГО СКРИНИНГА

\*Д.М. Карлинский, аспирант, \*А.П.Каплун, профессор,

\*\*М.Е. Попов, старший научный сотрудник

<sup>\*</sup>кафедра Биотехнологии и нанобиотехнологоии МИТХТ им. М.В. Ломоносова <sup>\*\*</sup>Институт биоорганической химии им. академиков М.М. Шемякина и Ю.А. Овчинникова РАН e-mail: karlinskyd@mail.ru

помощью молекулярного докинга оценена свободная энергия связывания низкомолекулярных лигандов с белком первого компонента комплемента C1q in silico. Теоретически рассчитанная константа IC<sub>50</sub> позволяет отобрать наиболее перспективные ингибиторы активации комплемента.

**Ключевые слова:** C1q, IgG, низкомолекулярные ингибиторы, компьютерная модель, молекулярный докинг, скрининг.

## Введение

Система комплемента является частью иммунной системы, она осуществляет неспецифическую защиту от бактерий и других антигенов. Комплемент дополняет и усиливает действие антител, вследствие чего и получил свое название. Система комплемента состоит из ~20 различных белков факторов (компонентов) комплемента, которые находятся в плазме крови и составляют около 4% от всех белков плазмы.

Первым этапом активации системы комплемента по классическому пути является связывание глобулярной части С1q, одного из белков в составе первого компонента системы комплемента С1, с Fc-доменами антител IgG или IgM. При некоторых патологических состояниях чрезмерная или несвоевременная активация комплемента может нанести вред организму. Ее предотвращение актуально при лечении таких болезней. как инфаркт миокарда, бронхиальная астма, болезнь Альцгеймера, отторжение органов при трансплантациях, рассеянный склероз и др. [1-6]. Ведется поиск новых, более эффективных ингибиторов этого взаимодействия для использования в лекарственных препаратах. Перспективными ингибиторами являются низкомолекулярные отрицательно заряженные лиганды с гидрофобным ядром [1].

В последнее время получили большое распространение расчеты взаимодействий макромолекул с низкомолекулярными лигандами *in silico*, то есть компьютерными методами – они обычно быстрее и дешевле методов *in vitro*, т.е. эксперимента в пробирке [7–9]. В случае взаимодействия C1q с низкомолекулярными лигандами расчет осложняется отсутствием структурно обособленного сайта связывания. Глобула C1q состоит из трех цепей (A, B, C) и равномерно покрыта положительно заряженными остатками Lys и Arg, боковые цепи которых экспонированы в раствор и могут участвовать в связывании отрицательно заряженных лигандов [4].

В предыдущей работе [10] мы выполнили поиск возможного сайта связывания низкомолекулярных лигандов, который ответственен за ингибирование взаимодействия С1q с антителами. Для поиска этого сайта мы использовали метод «слепого докинга» («blind docking») [11].

Сотрудниками группы проф. А.П. Каплуна кафедры БТ и НБТ МИТХТ был предоставлен набор формул лигандов с экспериментально полученными значениями IC<sub>50</sub> [1, 2, устные и письменные сообщения]. IC<sub>50</sub> – это концентрация полумаксимального ингибирования [мкМ], то есть концентрация ингибитора, при которой активность его мишени составляет 50% от исходной. Из этого набора мы выбрали 22 лиганда, отображающих спектр активности – от высокой до низкой.

Непосредственным результатом докинга этих 22-х отрицательно заряженных низкомолекулярных лигандов на поверхность глобулы C1q явились компьютерные трехмерные модели с 500 вариантами возможного связывания каждого из исследованных лигандов. Для каждой из этих моделей связывания лиганда с рецептором нами была определена расчетная свободная энергия связывания (Estimated Free Energy of Binding).

№ сайта связывания	Число лигандов, связы- вающихся на данном сайте (из 22 исследованных)	R <sup>2</sup>	Ближайшие положительно заряженные аминокислоты
$1 (6e_3 Ca^{2+})$	22	0.55	Lys <sup>A173</sup> , His <sup>C167</sup> , Lys <sup>C170</sup>
$1 (c Ca^{2+})$	22	0.33	Lys <sup>A173</sup> , His <sup>C167</sup> , Lys <sup>C170</sup>
2	22	0.37	Arg <sup>A163</sup> , Lys <sup>A197</sup> , Lys <sup>A201</sup>
3	22	0.30	$Arg^{B101}$ , $Arg^{B108}$ , $Arg^{B150}$ , $Lys^{B202}$
4	22	0.42	$\operatorname{Arg}^{\operatorname{C98}}$ , $\operatorname{His}^{\operatorname{\overline{C}101}}$
5	19	0.50	Lys <sup>A197</sup> , His <sup>A203</sup>
6	19	0.15	Arg <sup>C98</sup> , Arg <sup>C111</sup> , Lys <sup>C129</sup> , Lys <sup>C160</sup>
7	19	0.06	Arg <sup>C98</sup> , His <sup>C101</sup> , Arg <sup>C111</sup> , Lys <sup>C129</sup>
8	20	0.30	$Arg^{A158}$ , $Arg^{A162}$ , $Arg^{A163}$
9	19	0.34	Arg <sup>A92</sup> , Arg <sup>B159</sup> , Arg <sup>B161</sup> , Arg <sup>B163</sup> , Lys <sup>B166</sup> , Lys <sup>B188</sup>
10	21	0.14	Arg <sup>B101</sup> , His <sup>B117</sup> , Arg <sup>C156</sup> , Lys <sup>C160</sup> , Arg <sup>C182</sup>
11	22	0.49	Lys <sup>B94</sup> , Lys <sup>B136</sup> , Arg <sup>C156</sup> , Arg <sup>C182</sup>
12	22	0.03	Arg <sup>B101</sup> , Arg <sup>B108</sup> , Arg <sup>B114</sup> , Arg <sup>B129</sup> , Lys <sup>B132</sup>
13	19	0.05	Arg <sup>B150</sup> , Lys <sup>C160</sup> , His <sup>C167</sup>

Таблица 1. Потенциальные сайты связывания C1q с низкомолекулярными лигандами (A, B, C – обозначения полипептидных цепей в составе глобулы gC1q) [10].

Сайты, на которых происходило связывание не менее 80% лигандов, были рассмотрены на предмет минимального значения свободной энергии связывания. Нами была проанализирована корреляция значений расчетной свободной энергии связывания лигандов с рецептором и экспериментальной IC<sub>50</sub> (табл. 1).

В работе [10] мы указывали, что наилучшая корреляция ( $R^2 = 0.55$ ) свободной энергии связывания и IC<sub>50</sub> соответствует сайту на "вершине" C1q в отсутствие иона Ca<sup>2+</sup> ( $R^2$  – коэффициент определения, квадрат коэффициента корреляции).

## Материалы и методы

Оборудование

Расчет был произведен на вычислительных мощностях лаборатории химии ферментов ИБХ (рабочие станции: Athlon 2000+ и вычислительный кластер).

#### Программы

Операционная система: Linux. Программы: программный пакет Autodock 3.0.5 [12–14], JME Editor, Dundee PRODRG2.5 Server beta, SWISS PDB VIEWER (Deep View), Microsoft Word, Microsoft Excel и др.

#### Материалы

– Файл с моделью рецептора в формате .pdb (protein data bank). Файл формата .pdb, содержащий трехмерную модель глобулярной части C1q (структура 1РК6 в PDB разрешение 1.85Å, 2003 г. [4]). Из файла с трехмерной структурой gC1q удалены модели молекул кристаллизационной воды и иона кальция. Наименование файла: 1pk6. pdb.

– Файлы с моделями лигандов в формате .pdbq (protein data bank with partial charges).

Для каждого лиганда на Dundee PRODRG2 Server (<u>http://davapc1.bioch.dundee.ac.uk/</u>) на основе структурных формул лигандов получены трехмерные структуры в формате PDB с парциальными зарядами. При этом задавались следующие параметры: Chirality -Yes (хиральность учитывается), Charges – Full (заряды полные), ЕМ – Yes (минимизация энергии проводится), Force field GROMOS96.1.

#### Обсуждение результатов

Был проведен компьютерный скрининг лигандов ряда на Clq, то есть докинг лигандов последовательный на заданные сайты связывания, и на основе этого была предсказана их IC<sub>50</sub>. Структуры лигандов были выбраны на основе сведений активности их аналогов, а также об лабораторных возможностей для синтеза этих веществ. Среди моделируемых для скрининга сайтов связывания

Для конкурентного невалентного ингибирования соотношение между Гиббсовой свободной энергией связывания и IC<sub>50</sub> (концентрацией ингибитора, вызывающей 50% ингибирование) выражается следующей формулой:

$$\Delta G = -RT \cdot \ln K_i \tag{1}$$

$$IC_{50} = K_i \cdot \left(\frac{\lfloor IgG \rfloor}{K_d}\right)$$
(2)

где  $\Delta G$  – Гиббсова свободная энергия связывания; Т – температура (T = 298.15 K); R – универсальная газовая постоянная (R = 8.314 Дж/(моль·K)); K<sub>d</sub> – константа диссоциации комплекса gC1q с IgG; K<sub>i</sub> – константа ингибирования, Таким образом, поскольку

при переходе от одного лиганда к другому значение в скобках формулы (2) неизменно, то  $\Delta G$  прямо пропорционально ln IC<sub>50</sub>, а значит, по корреляции расчетной свободной энергии связывания лиганда с сайтом и ln IC<sub>50</sub> можно оценить, является ли этот сайт ключевым для ингибирования. На основе корреляции экспериментально полученных значений ln IC<sub>50</sub> и теоретически рассчитанной ΔG для ряда лигандов можно оценить IC<sub>50</sub> для новых лигандов, которые участвовали только в вычислительном эксперименте И не проходили исследований in vitro.

Основываясь на методе, изложенном в работе [11]. были заданы следующие параметры расчетов: число поколений алгоритма генетического (number of generations): 10.000.000; количество определений энергии (# Energy evaluations):

10.000.000; размер популяции генетического алгоритма (populations in the genetic algorithm): 300; число заходов генетического алгоритма (ga run): 100.

В табл. 2-4, 7 и 8 описан результат докинга на сайт 1 без Ca<sup>2+</sup>, выбранный по причине лучшей корреляции (см. табл. 1). Однако также был проведен докинг на сайт 1 с Са<sup>2+</sup>, как на перспективный из-за приблизительно самой высокой по модулю энергии связывания (табл. 5-8). Для сайтов 5 и 11 был тоже проведен ряд расчетов (табл. 7, 8), поскольку они также обладают хорошей корреляцией расчетной свободной энергии связывания и ln IC<sub>50</sub>, хотя и уступают сайту 1 без Ca<sup>2+</sup>. Все эти результаты могут быть полезными для предсказания активности новых низкомолекулярных ингибиторов связывания C1q с IgG.

Таблица 2. Предсказание IC<sub>50</sub> [мкМ] лигандов 1–17 на основе расчетной свободной энергии связывания [кДж/моль] с сайтом 1 (без Ca<sup>2+</sup>).

№ лиганда	R <sub>1</sub> (см. рис. 1)	Efree	IС <sub>50</sub> теор	№ лиганда	R <sub>1</sub> (см. рис. 1)	Efree	IС <sub>50</sub> теор
1		-53.59	0.26	10	- NH	-47.48	3.06
2		-54.30	0.19	11		-47.44	3.11
3		-46.89	3.88	12		-47.90	2.58
4		-47.23	3.39	13		-46.77	4.08
5	$\searrow$	-45.30	7.39	14		-48.11	2.37
6		-44.84	8.90	15		-46.22	5.09
7		-45.01	8.32	16	Br	-43.63	14.6
8		-52.42	0.41	17		-43.84	13.4
9		-42.08	27.3				



Рис. 1. Общая структурная формула лигандов 1–17.

Рис. 2. Общая структурная формула лигандов 18–27.

Рис. 3. Общая структурная формула лигандов 28–30.

Таблица 3. Предсказание IC<sub>50</sub> [мкМ] лигандов **18–30** на основе расчетной свободной энергии связывания [кДж/моль] с сайтом 1 (без Ca<sup>2+</sup>).

№ лиганд а	R	E <sub>free</sub>	IС <sub>50</sub> теор	№ лиганд а	R	Efree	IС <sub>50</sub> теор
	R≡R <sub>2</sub> (см. рис. 2)			24	$-C(C_6H_5)_3$	-40.36	55.0
18	-CH <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	-42.20	27.8	25		-51.00	1.06
19		-43.88	14.9	26	$\sim$	-41.49	36.2
20		-47.94	3.30	27	$\sim$	-45.34	8.65
21	$\overline{}$	-44.59	11.4		R≡R <sub>3</sub> (см. рис. 3)		
22	Н	-37.97	134	28	$-CH_2-C_6H_5$	-45.34	8.65
22		44.02	10.1	29	$-CH(C_6H_5)_2$	-52.29	0.65
23		-44.92	10.1	30	Н	-41.49	36.2

Таблица 4. Предсказание IC<sub>50</sub> [мкМ] лигандов **31–40** на основе расчетной свободной энергии связывания [кДж/моль] с сайтом 1 (без Ca<sup>2+</sup>).

№ лиганда	Структурная формула лиганда	Efree	IС <sub>50</sub> теор	№ лиганда	Структурная формула лиганда	$E_{\text{free}}$	IС <sub>50</sub> теор
1	2	3	4	5	6	7	8
31		-35.13	454	36		-45.43	7.02
32		-39.40	80.6	37		-52.96	0.33



Таблица 5. Предсказание IC<sub>50</sub> [мкМ] лигандов **41–48** на основе расчетной свободной энергии связывания [кДж/моль] с сайтом 1 (с Ca<sup>2+</sup>).

№ лиганда	R <sub>1</sub> (см. рис. 1)	$E_{\text{free}}$	IС <sub>50</sub> теор	№ лиганда	R <sub>1</sub> (см. рис. 1)	$E_{\text{free}}$	IС <sub>50</sub> теор
41	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -NH-C(O)- CH <sub>3</sub>	-51.29	69.7	45	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -NH-C(O)- (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -CH <sub>3</sub>	-54.43	41.9
42	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -NH-C(O)- C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-50.03	85.5	46	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -NH-C(O)- (CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> -CH <sub>3</sub>	-49.19	98.0
43	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -NH-C(O)- (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	-48.11	117	47	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -NH-C(O)- (CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> -CH <sub>3</sub>	-47.48	129
44	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -NH-C(O)- (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -CH <sub>3</sub>	-50.33	81.5	48	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -NH-C(O)- (CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> -CH <sub>3</sub>	-50.70	76.7



Рис. 4. Общая структурная формула лигандов 49-59; 64-67.

Таблица 6. Предсказание IC<sub>50</sub> [мкМ] лигандов **49–59** на основе расчетной свободной энергии связывания [кДж/моль] с сайтом 1 (с Ca<sup>2+</sup>).

№ лиганд а	R <sub>4</sub> (см. рис. 4)	Efree	IС <sub>50</sub> теор	№ лиган да	R <sub>4</sub> (см. рис. 4)	E <sub>free</sub>	IС <sub>50</sub> теор
49	-NH-CH <sub>2</sub> -COO-	-58.74	20.8	53	-NH-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -C(O)O-CH <sub>3</sub>	-53.84	46.1
50	$-NH-(CH_2)_2-COO^-$	-55.73	33.9	54	-NH-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -C(O)O-CH <sub>3</sub>	-52.00	62.1
51	-NH-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -COO <sup>-</sup>	-56.81	28.4	55	-NH-(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -C(O)O-CH <sub>3</sub>	-50.70	76.7
52		-56.40		56	-NH-(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> -C(O)O-CH <sub>3</sub>	-47.02	139
			20.4	57	-NH-CH2-C(O)O-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-53.05	52.4
			50.4	58	-NH-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -C(O)O-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-52.71	55.3
	· <u> </u>			59	-NH-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -C(O)O-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-52.67	55.7

N⁰	Consuming the second	Сайт 1 б	без Ca <sup>2+</sup>	Сайт 1 с	$c Ca^{2+}$	Сай	т 5	Сай	г 11
лиганд а	структурная формула лиганда	$E_{\text{free}}$	IС <sub>50</sub> теор	Efree	IС <sub>50</sub> теор	$E_{\text{free}}$	IС <sub>50</sub> теор	$E_{\text{free}}$	IС <sub>50</sub> теор
60		-49.40	0.33	-	-	-	-	-37.89	3.72
61	S S S S S S S S S S S S S S S S S S S	-39.19	103	-44.21	220	-31.69	35.4	-35.42	16.9
62	CTXs fo	-32.07	5623	-39.40	481	-32.74	20.7	-30.44	358
63		-32.62	4142	-39.19	497	-32.20	27.4	-29.56	614

Таблица 7. Предсказание IC<sub>50</sub> [мкМ] лигандов **60–63** на основе расчетной свободной энергии связывания [кДж/моль] с сайтами 1 (с Ca<sup>2+</sup> и без Ca<sup>2+</sup>), 5 и 11.

Таблица 8. Предсказание IC<sub>50</sub> [мкМ] лигандов **64–67** на основе расчетной свободной энергии связывания [кДж/моль] с сайтами 1 (с Ca<sup>2+</sup> и без Ca<sup>2+</sup>), 5 и 11.

Mo		Сайт 1 без Са <sup>2+</sup>		Сайт 1 с Ca <sup>2+</sup>		Сайт 5		Сайт 11	
л <u>∘</u> лиганда	R <sub>4</sub> (см. рис. 4)	Efree	IC <sub>50</sub>	Efree	IC <sub>50</sub>	Efree	IC <sub>50</sub>	Efree	IC <sub>50</sub>
		-1100	теор	-nee	теор	nee	теор	iitt	теор
64	-N(CH3)-CH <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	-58.99	0.0015	-50,49	79.3	-34.58	8.04	-39.40	1.48
65	-NH-CH <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	-56.23	0.0072	-53,47	49.0	-36.59	2.87	-43.54	0.11
66	$-S-C_6H_5$	-59.03	0.0015	-50,16	83.8	-36.93	2.41	-42.29	0.22
67	$-N(CH_2-C_6H_5)_2$	-61.13	0.0005	-48,78	105	-38.10	1.32	-39.98	1.03

#### Заключение

После того, как в нашей предыдущей работе был найден сайт, предположительно ответственный за ингибирование рядом низкомолекулярных лигандов связывания С1q и IgG, нашей задачей было получить и отработать метод относительно быстрого предсказания ІС<sub>50</sub> низкомолекулярных веществ, являющихся потенциальными ингибиторами связывания C1q с IgG. Полученные нами оценочные данные IC<sub>50</sub> могут быть (и отчасти были [15]) использованы для выбора

перспективных низкомолекулярных лигандов для практических исследований *in vitro*.

Поскольку программный пакет Autodock 3 работает с моделью жесткого рецептора, в настоящее время результаты расчета подвергаются уточнению с помощью докинга на полужесткий рецептор, учитывающего подвижность некоторых боковых цепей C1q, при помощи программного пакета Autodock 4.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 06-04-49795.

## ЛИТЕРАТУРА:

1. Андия-Правдивый, Ю.Э. Исследование механизма ингибирования гемолиза заряженными субстанциями: автореф. дис. ... канд. хим. наук: 02.00.10 / Андия-Правдивый Юлиан Энрикевич; МИТХТ. – Москва, 2004. – 24 с.

2. Буреева, С.В. Синтез и исследование влияния низкомолекулярных отрицательно заряженных веществ на классический путь активации комплемента : автореф. дис. ... канд. хим. наук : 02.00.10 / Буреева Светлана Владимировна ; МИТХТ. – Москва, 2005. – 24 с.

3. Structural and functional anatomy of the globular domain of complement protein C1q / U. Kishore, R. Ghai, T. J. Greenhough, A. K. Shrive, D. M. Bonifati, M. G. Gadjeva, P. Waters, M. S. Kojouharova, T. Chakraborty, A. Agrawal // Immunology Lett. – 2004. – Vol. 95. – P. 113–128.

4. The crystal structure of the globular head of complement protein C1q provides a basis for its versatile recognition properties / C. Gaboriaud, J. Juanhuix, A. Gruez, M. Lacroix, C. Darnault, D. Pignol, D. Veger, J. C. Fontecilla-Camps, G. J. Arlaud // J. Biol. Chem. – 2003. – Vol. 278, Nº 47. – P. 46974–46982.

5. C1q and tumor necrosis factor superfamily: modularity and versatility / U. Kishore, C. Gaboriaud, P. Waters, A. K. Shrive, T. J. Greenhough, K. B. M. Reid, R. B. Sim, G. J. Arlaud // Trends in Immunology. -2004. - Vol. 25, No10. -P. 551-561.

6. Кольман, Я. Наглядная биохимия / Я. Кольман, К.-Г. Рём ; М. : Мир, 2000. – 469 с., ил. – Библиогр.: с. 286–292. – Перевод изд.: Taschenatlas der Biochemie / Jan Koolman and Klaus-Heinrich Röhm. New York. – 7000 экз. – ISBN 5–03–003304–1 (в пер.).

7. Joseph-McCarthy, D. Computational approaches to structure-based ligand design / D. Joseph-McCarthy // Pharmacology & Therapeutics. – 1999. – Vol. 84. – P. 179–191.

8. Espinoza-Fonseca, L.M. Targeting MDM2 by the small molecule RITA: towards the development of new multi-target drugs against cancer / L. M. Espinoza-Fonseca // Theor. Biol. and Medical Modelling. -2005. - Vol. 2. - P. 38.

9. Jenwitheesuk, E. Improved prediction of HIV-1 protease-inhibitor binding energies by molecular dynamics simulations / E. Jenwitheesuk, R. Samudrala // BMC Structural Biology. -2003. - Vol. 3. - P. 2.

10. Complement C1q-target proteins recognition is inhibited by electric moment effectors / L. T. Roumenina, S. V. Bureeva, A. Kantardjiev, D. Karlinsky, J. E. Andia-Pravdivy, R. Sim, A. P. Kaplun, M. E. Popov, U. Kishore, B. P. Atanasov // J. Mol. Recognit. – 2007. – Vol. 20. – P. 1–11.

11. Hetenyi, C. Efficient docking of peptides without prior knowledge of the binding site / C. Hetenyi, D. van der Spoel // J. Protein Sci. – 2002. – Vol. 11. – P. 1729–1737.

12. Goodsell, D.S. Automated docking of substrates to proteins by simulated annealing / D. S. Goodsell, A. J. Olson // Proteins: Structure, Function, and Genetics. – 1990. – Vol. 8. – P. 195–202.

13. Distributed automated docking of flexible ligands to proteins: parallel applications of Autodock / G. M. Morris, D. S. Goodsell, R. Huey, A. J. Olson // J. Computer-Aided Mol. Design. -1996. -2.4. 10. - P. 293-304.

14. Automated docking using Lamarckian genetic algorithm and an empirical binding free energy function / G. M. Morris, D. S. Goodsell, R. S. Halliday, R. Huey, W. E. Hart, R. K. Belew, A.J. Olson // J. Comp. Chem. – 1998. – Vol. 19. – P. 1639–1662.

15. Лесовая, Е.А. Терапия раковых заболеваний при помощи направленной активации комплемента / Е. А. Лесовая, А. П. Каплун // Росс. биотерапевт. журн. – 2008. – №3. – С. 13–19.

## УДК 547.245

# КАРБОФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ КРЕМНИЙАЗОТСОДЕРЖАЩИЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ – ИСХОДНОЕ СЫРЬЕ В СИНТЕЗЕ ЛИНЕЙНЫХ И ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ ПРОДУКТОВ

Е.А. Коробова, аспирант, А.В. Гаврилова, научный сотрудник, Л.О. Белова, доцент, А.Д. Кирилин, заведующий кафедрой кафедра Химии и технологии элементоорганических соединений им. К.А. Андрианова МИТХТ им. М.В.Ломоносова е-mail: lya17@mail.ru

ГП редставлены результаты изучения реакции переэтерификации и ацилирования 3аминопропиллтриэтоксисилана и 2-(аминоэтил)-3-(триметоксисилил)пропиламина. Показана возможность получения линейных и гетероциклических кремнийсодержащих продуктов независимо от числа атомов азота в молекуле. Предложены схемы процессов, протекающих при использовании синтезированных соединений на начальных стадиях получения полимеризационных клеев.

Ключевые слова: карбаминосиланы, переэтерификация, ацилирование, линейные и гетероциклические кремнийорганические продукты, полимеризационные клеи.

Карбофункциональные кремнийазотсодержащие органические соединения находят широкое применение в химии и технике [1], с их помощью получают также линейные и гетероциклические продукты [2, 3].

В качестве объектов исследования были выбраны два таких соединения: 3-аминопропилтриэтоксисилан (Ia, продукт АГМ-9) и N-[2-(аминоэтил)-N-3-(триметоксисилил)пропил]амин (IIa, продукт Z-6020).

Эти соединения содержат по два реакционных центра: амино- и алкоксигруппы. Кроме того, они выпускаются в промышленном масштабе. Все это открывает новые возможности их использования, в том числе и в синтезе ранее неизвестных продуктов. Было изучено поведение соединений **Ia** и **IIa** в реакции переэтерификации метил- и этилцеллозольвами. Выбор именно этих продуктов был связан с тем, что алкилцеллозольвы в процессах переэтерификации алкоксисиланов ранее не исследовались, а также предполагалось, что введение такого заместителя позволит в дальнейшем синтезировать соединения, обладающие повышенной растворимостью в реакциях с ангидридами кислот.

Оказалось, что взаимодействие Ia и IIa с метил- и этилцеллозольвами протекает без каких-либо отклонений от аналогичных процессов, что позволило получить ранее неизвестные карбаминосиланы I6,в и II6,в (Схема 1).

$$(EtO)_{3}Si(CH_{2})_{3}NH_{2} \xrightarrow[- ROH]{} (ROCH_{2}CH_{2}O)_{3}Si(CH_{2})_{3}NH_{2}$$

$$(MeO)_{3}Si(CH_{2})_{3}NH(CH_{2})_{2}NH_{2}$$

$$Ha \xrightarrow[- ROH]{} (ROCH_{2}CH_{2}O)_{3}Si(CH_{2})_{3}NH(CH_{2})_{2}NH_{2}$$

$$Ha \xrightarrow[- ROH]{} (ROCH_{2}CH_{2}O)_{3}Si(CH_{2})_{3}NH(CH_{2})_{2}NH_{2}$$

$$Ha \xrightarrow[- ROH]{} (ROCH_{2}CH_{2}O)_{3}Si(CH_{2})_{3}NH(CH_{2})_{2}NH_{2}$$

$$Ha \xrightarrow[- ROH]{} (ROCH_{2}CH_{2}O)_{3}Si(CH_{2})_{3}NH(CH_{2})_{2}NH_{2}$$

#### Схема 1.

Время реакции составляло 1-3 ч, а выход целевых продуктов достигал 93-98%.

Полноту протекания процесса оценивали с помощью ГЖХ, контролируя количество выделяющегося спирта и отсутствие сигналов алкоксигрупп в <sup>1</sup>Н-ЯМР-спектрах. Строение полученных соединений доказаны с помощью ИК- и <sup>1</sup>Н-ЯМР-спектров, а также данных элементного анализа.

Условия реакций, выходы и некоторые физико-химические свойства синтезированных продуктов представлены в табл. 1 и 2.

	Загруже	но, моль	5	Выход целевого	Условия	проведения і	процесса
Ia	IIa	ЭЦ	ΜЦ	продукта, %	Т <sub>куба</sub> , ℃	$T_{napa}$ , °C	Время, ч
1			4.00	<b>I6</b> , 93.5	120-150	70-80	3.5
1		3.38		Ів, 98.3	120-168	70-80	3.2
	1		3.55	<b>II6</b> , 93.1	108-148	67-77	1.55
	1	3.48		<b>Пв</b> , 93.8	120-185	65-72	1.15

Таблица 1. Оптимальные условия проведения процесса переэтерификации карбаминосиланов Ia и IIa.

ЭЦ - этилцеллозольв, МЦ - метилцеллозольв

Таблица 2. Физико-химические константы и данные элементного анализа продуктов переэтерификации.

R	№	Т.кип., <sup>0</sup> С/	$n_{D}^{20}$	Вычислено, %		Брутто-	Н	%		
		мм рт.ст.				формула				
				С	Η	Ν		С	Н	Ν
Me	Іб	118-120/1	1.4341	46.28	9.38	4.49	C12H29NO6Si	46.33	9.44	4.55
Et	Ів	128-130/1	1.4339	50.96	9.98	3.96	C15H35NO6Si	50.83	10.17	4.01
Me	Пб	160-162/1.5	1.4980	47.43	9.67	7.90	$C_{14}H_{34}N_2O_6Si$	47.23	9.65	7.99
Et	Пв	125-127/1	1.4465	51.48	10.17	7.06	$C_{17}H_{40}N_2O_6Si$	51.25	10.05	7.12

Успешное проведение реакций переэтерификации позволило не только синтезировать ранее неизвестные карбофункциональные кремнийорганические соединения, но и изучить возможность их использования при получении полимеризационных клеев.

В качестве второго реагента при получении полимеризационных клеев была взята 1,3-диоксо-1,3-дигидро-2-бензофуран-5-карбоновая кислота (тримеллитовый ангидрид) (Схема 2).

Как и предполагалось, ацилирование сопровождалось хорошей растворимостью исходных продуктов, особенно при использовании бутанола или диметилсульфоксида (ДМСО) (табл. 3 и 4), и проходило с высокими выходами (в случае **Іа–в** 98%; в случае **Па–в** 96%).



 $\mathbf{R} = \mathbf{CH}_3, \mathbf{CH}_3\mathbf{CH}_2, \mathbf{CH}_3\mathbf{OCH}_2\mathbf{CH}_2, \mathbf{CH}_3\mathbf{CH}_2\mathbf{OCH}_2\mathbf{CH}_2$ Схема 2.

Анализ полученных результатов и имеющихся литературных данных позволяют сделать предположение о существовании амидо-

имидной таутомерии у синтезированных соединений (Схема 3).



	Используемый растворитель, %					
Карбаминосилан	(масс.) от суммарной массы исходных					
	реагентов*					
Ia **	-					
Ia	Бутанол, 30					
Ia	ДМСО, 50					
Іб	ДМСО, 60					
Іб	Бутанол, 30					
I6 ***	Бутанол, 60					
Ів	Бутанол, 30					
Ів	ДМСО, 60					

Таблица 3. Ацилирование карбаминосиланов **Iа-в** (мольное соотношение карбаминосилан–тримеллитовый ангидрид 1 : 1, Т<sub>куба</sub>, 55-60°С, время реакции 4 ч).

\*помимо указанных растворителей использовались также CCl<sub>4</sub>, MeOH, EtOH

\*\*полного растворения ангидрида достичь не удалось

\*\*\*увеличение количества растворителя не привело к существенным изменениям

Таблица 4. Ацилирование карбаминосиланов **Па–в** (мольное соотношение карбаминосилан–тримеллитовый ангидрид 1 : 2, Т<sub>куба</sub>, 55-60°С, время реакции 5 ч).

Карбаминосилан	Используемый растворитель, % (масс.) от суммарной массы исходных реагентов
IIa	ДМСО, 74
Па	Бутанол, 50
Пб	Бутанол, 50
Пб	ДМСО, 52
Пв	Бутанол, 30
Пв	ДМСО, 50

За ходом протекания процесса следили с помощью газожидкостной хроматографии. Оптимальные соотношения тримеллитовый ангидрид – карбаминосилан составляли 1 : 1 в случае соединений **Іа–в** и 2 : 1 в случае соединений **Іа–в** и 2 : 1 в случае соединений **Іа–в**. Строение полученных продуктов ацилирования **Ша–в**, **IVа–в** были доказаны с использованием ИК- и <sup>1</sup>Н-ЯМРспектров и их сравнением с литературными данными, а также подтверждены результатами элементного анализа (табл. 5).

Возможность перехода амидокислоты III в имидную форму III' (Схема 3) объясняет и последующие превращения, имеющие место на стадии получения полимеризационных клеев.

Поскольку, известно, что конденсация карбоксильных групп между собой не протекает в отсутствие катализатора [4], то имидная форма **III'**, пожалуй, служит одним из наиболее возможных вариантов, позволяющих объяснить образование воды, без которой дальнейшие превращения становятся просто не осуществимыми.

Кроме того, в молекулах III и III' одновременно присутствуют алкокси- и карбоксильные группы, что способствует и легкому образованию [5] кремнийсодержащих лактонов V, V' (Схема 4).



Схема 4.

формиция		Вычислено, %			Брутто-	Найдено, %		
Формула	$n_D$	С	Н	Ν	формула	С	Н	Ν
$ \begin{array}{c} O \\ CNH(CH_2)_3Si(OC_2H_5)_3 \\ HOC \\ C \\ O \\ O \\ HOC \\ C \\ O \\ H \\ O \\$	1.4875	52.28	6.58	3.39	C <sub>18</sub> H <sub>27</sub> NO <sub>8</sub> Si	52.11	66.67	33.36
HOC - OH C - OH O C - OH O C - OH OC	1.4848	50.08	6.60	2.78	$C_{21}H_{33}NO_{11}Si$	50.34	6.43	2.89
$\begin{array}{c} 0 \\ C NH(CH_2)_3 Si(OCH_2CH_2OCH_2CH_3)_3 \\ HOC \\ C \\ C \\ O \\ C \\ O \\ H \\ O \\ C \\ O \\ H \\ O \\ C \\ C \\ O \\ H \\ O \\ C \\ O \\ H \\ O \\ C \\ O \\ H \\ O \\ C \\ O \\ O$	1.4751	52.83	7.20	2.57	C <sub>24</sub> H <sub>39</sub> NO <sub>11</sub> Si	52.34	7.21	2.38
$ \begin{array}{c}                                     $	*	49.26	6.32	6.76	C <sub>17</sub> H <sub>26</sub> N <sub>2</sub> O <sub>8</sub> Si	49.05	6.57	6.40
$HOC \xrightarrow{O} CNH(CH_2)_2NH(CH_2)_3Si(OCH_2CH_2OCH_3)_3$	*	50.53	7.01	5.12	C <sub>23</sub> H <sub>38</sub> N <sub>2</sub> O <sub>11</sub> Si	50.83	77.27	55.01
O CNH(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> NH(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> Si(OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> HOC COH COH COH CH COH CH CH CH CH CH CH CH CH CH C	*	53.04	7.53	4.76	C <sub>26</sub> H <sub>44</sub> N <sub>2</sub> O <sub>11</sub> Si	53.24	77.59	44.04

Таблица 5. Физико-химические константы и данные элементного анализа неперегоняющихся продуктов ацилирования **Ша–в**, **IVа–в**.

\* вязкая жидкость

Наличие гидроксильной и карбоксильной групп в имидоформах **Ш', V'** определяет последующую межмолекулярную (или внутримолекулярную) конденсацию с выделением воды (Схема 5).

Появление же в реакционной массе воды, в свою очередь, направляет процесс в сторону образования дисилоксановых звеньев через стадии гидролиза алкоксигрупп [6], либо силалактонной группировки [5] (Схема 6).

Аналогичные рассуждения можно привести и для соединения **Па** и продуктов его переэтерификации.

Таким образом, установлено, что метил- и этилцеллозольвы вступают в реакции переэтерификации с карбаминосиланами без каких-либо отклонений от известных ранее процессов, а получаемые при этом продукты обладают хорошей растворимостью в процессе их ацилирования с помощью тримеллитового ангидрида. На основании полученных результатов и имеющихся литературных данных впервые предложены схемы превращений, протекающих на начальных стадиях получения полимеризационных клеев.



Схема 5.

$$-Si(OR)_{3} \xrightarrow{+H_{2}O} HOSi(OR)_{2} + ROH$$

$$-Si(OR)_{2} \xrightarrow{+H_{2}O} HOSi(OR)_{2} + ROH$$

$$2 HOSi(OR)_{2} \xrightarrow{-H_{2}O} (RO)_{2}SiOSi(OR)_{2}$$

$$2 HOSiOR \xrightarrow{-H_{2}O} ROSiOSiOR$$

Схема 6.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК-спектры получали на приборе Specord IR-75 в тонком слое. Спектры ЯМР <sup>1</sup>Н записывали на спектрометре Bruker WP-80 с рабочей частотой 80 МГц, растворитель и внутренний стандарт – трихлорметан-D.

Все исходные соединения и растворители перед использованием тщательно очищали и осушали. Синтетические операции, выделение и отбор проб для анализа всех веществ проводили в атмосфере сухого азота. Состав реакционных смесей и чистых соединений контролировали методом ГЖХ на приборе Shimadzu G-8 (колонки 1500×3 мм из нержавеющей стали, неподвижная фаза – SE-30 на Chromaton N-AW, газ-носитель – гелий).

**3-[Трис(2-этокси)токси)силил]пропил**амин (Ів). Смесь 25 г (0.1129 моль) 3аминопропилтриэтоксисилана и 34.39 г (0.3816 моль) этилцеллозольва кипятили с насадкой полной конденсации до прекращения выделения этанола. Фракционированием выделили 39.25 г (98.3%) соединения **IB** с т. кип. 128-130<sup>0</sup>C / 1 мм рт. ст. ИК-спектр, v, см<sup>-1</sup>: 3360 и 3280 (NH<sub>2</sub>), 1580 (NH<sub>2</sub>). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м. д.: 0.56 т (2H, SiCH<sub>2</sub>), 1.06 т (9H, C<u>H</u><sub>3</sub>CH<sub>2</sub>), 1.43 м (2H, SiCH<sub>2</sub>C<u>H<sub>2</sub></u>), 2.54 т (2H, SiCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C<u>H<sub>2</sub></u>), 3.40 м (12H, C<u>H<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub></u>), 3.78 т (6H, SiOCH<sub>2</sub>).

Аналогично было получено соединение Іб (табл. 1, 2).

N-{3-[Трис(2-этоксиэтокси)силил]пропил}-1,2-этандиамин (Шв). Смесь 25 г (0.1124 моль) N-[2-(аминоэтил)-N-3-(триметоксисилил)пропил]амина На и 35.26 г (0.3912 моль) этилцеллозольва кипятили с насадкой прекращения полной конденсации ЛО выделения этанола. Фракционированием выделили 41.83 г (93.8%) соединения Пв с т. кип. 125-127<sup>0</sup>С / 1 мм рт. ст. ИК-спектр, v, см<sup>-1</sup>: 3340 и 3280 (NH<sub>2</sub>), 1580 (NH<sub>2</sub>). Спектр ЯМР <sup>1</sup>Н, б, м. д.: 0.61 т (2Н, SiCH<sub>2</sub>), 1.15 т (9H, C<u>H</u><sub>3</sub>CH<sub>2</sub>), 1.56 м (2H, SiCH<sub>2</sub>C<u>H<sub>2</sub></u>), 2.56 м (2H, NCH<sub>2</sub>), 2.61 м (2H, NCH<sub>2</sub>C<u>H<sub>2</sub></u>), 2.71 т (2H, SiCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C<u>H<sub>2</sub></u>), 3.51 м (12H, C<u>H<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub></u>), 3.85 т (6H, SiOCH<sub>2</sub>).

Аналогично было получено соединение **Шб** (табл. 1, 2).

**4-({[3-(Триэтоксисилил)пропил]амино}карбонил)изофталевая кислота (Ша).** К смеси 17.36 г (0.0904 моль) 1,3-диоксо-1,3дигидро-2-бензофуран-5-карбоновой кислоты в 11.21 г диметилсульфоксида при интенсивном перемешивании добавляли 20 г (0.0904 моль) 3-аминопропилтриэтоксисилана Ia. Реакционную массу перемешивали в течение 5 ч при 55-60°С. Вакуумированием в мягких условиях (20 мм рт. ст.) выделили 36.6 г (98%) соединения IIIa в виде вязкого маслообразного вещества. ИК-спектр, v, см<sup>-1</sup>: 3310 (NH), 1680 (С=О), 1540 (NH). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м. д.: 0.35 т (2H, SiCH<sub>2</sub>), 0.85 т (9H, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>), 1.41 м (2H, SiCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 3.27 м (2H, SiCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 3.46 к (6H, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>) и сигналы трех ароматических протонов замещенного бензольного кольца.

Аналогично были получены соединения **Ша–в, IVа–в** (табл. 5).

## ЛИТЕРАТУРА:

1. Моцарев, Г.И. Карбофункциональные органосиланы и органосилоксаны / Г.И. Моцарев, М.В. Соболевский, В.Р. Розенберг. – М. : Химия, 1990. – 240 с.

2. Синтез и химические свойства силилпиперазинов и производных 1,6-диокса-3,8-диаза-5,10-дисилациклодекан-2,7-диона / А.Д. Кирилин, А.А. Докучаев, И.А. Менчайкина, Е.А. Чернышев // Изв. РАН. Сер. хим. – 1996. – № 10. – С. 2407–2414.

3. Взаимодействие диметилхлорметилхлорсилана с О-силилуретанами и никотингидразидом в присутствии гексаметилдисилазана / А.Д. Кирилин, Л.О. Белова, Л.А. Жвакина, Е.А. Чернышев // Журн. общ. химии. – 2003. – Т. 73, № 10. – С. 1631–1634.

4. Неницеску, К.Д. Органическая химия / К.Д. Неницеску. – М. : Иностранная литература, 1963. – 863 с.

5. Рыбалка, И.Г. Синтез и свойства силалактонов и силалактамов : автореф. дис. ... канд. хим. наук. – М., 1979. – 24 с.

6. Ворнков, М.Г. Силоксановая связь / М.Г. Ворнков, В.П. Милешкевич, Ю.А. Южелевский. – М. : Наука, 1976. – 413 с.

ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

УДК: 542.61:66.084

## НИЗКОЧАСТОТНАЯ УЛЬТРАЗВУКОВАЯ ЭКСТРАКЦИЯ ГЛИКАНОВ ИЗ LINUM USITATISSIMUM

\*Е.В. Ожимкова, аспирант, \*А.И. Сидоров, доцент, \*\*И.Г. Плащина, заведующий лабораторией, \*\*Е.И. Мартиросова, научный сотрудник, \*\*\*И.В. Ущаповский, руководитель отдела, \*\*А.Н. Даниленко, старший научный сотрудник

\*кафедра Тверской государственный технический университет

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

\*\*\* Всероссийский научно-исследовательский и проектно-технологический институт

механизации льноводства

e-mail: sulman@online.tver.ru

редставленная работа посвящена низкочастотной (30 кГц) ультразвуковой экстракции и исследованию основных физико-химических свойств экстрактов полисахаридов из семян льна. Разработанная методика позволяет существенно сократить время экстракции (с 24 ч до 16 мин) с сохранением структуры полисахаридов.

Ключевые слова: экстракция, ультразвук, полисахариды

За последние несколько лет значительно возрос интерес к растительным олиго- и полисахаридам. Если ранее гликаны применялись только в качестве вспомогательных компонентов, то в настоящее время, в связи с открытием новых свойств, они рассматриваются как самостоятельные биологически активные вещества. Обнаружены антигипоксические, противовоспалительные, иммунотропные, противоопухолевые, противовирусные, противомикробные, сорбционные, антиатеросклеротические свойства растительных полисахаридов.

Одним из широко известных и доступных источников полисахаридов являются семена льна (*Linum usitatissimum L.*), которые широко используются в качестве как лекарственного средства, так и ценного пищевого растительного сырья. В фитохимическом отношении семена льна содержат богатый арсенал биологически активных веществ, имеющих широкий спектр фармакологического действия.

Наружная оболочка семян льна содержит ~10% слизи [1]. Слизь льна состоит из двух полисахаридных фракций: кислой (галактуроновые кислоты) и нейтральной (галактоглюканы и арабиноксиланы) (рис. 1). В состав слизи также входит около 5% белка [2].

Слизь семян льна обладает обволакивающими и смягчающими свойствами, снижает местнораздражающее действие различных веществ. Ее применяют внутрь для уменьшения раздражения при воспалительных и язвенных процессах на слизистых оболочках, особенно в желудочно-кишечном тракте.



Рис. 1. Строение гетерополисахаридов семян льна.

Гликаны льна являются перспективными пребиотиками. Пребиотические эффекты полисахаридов связаны со следующими факторами: увеличение числа и активности бифидо- и лактобактерий, оптимизация моторики кишечника, увеличение абсорбции кальция, магния и других металлов, снижение уровня холестерина и триглицеридов, предотвращение развития рака кишечника. Полисахариды льна также могут использоваться в качестве водоудерживающих, связующих агентов и текстурантов при производстве хлебобулочных изделий, оказывая при этом протекторное действие на пищеварительную систему [3].

Перспективным методом интенсификации экстракции растительных полисахаридов из природного сырья является использование ультразвукового воздействия [4]. Можно выделить несколько основных параметров, которые собственно и делают процесс ультразвукового экстрагирования более эффективным по сравнению с традиционными методами экстракции:

увеличение скорости обтекания;

• ускорение пропитки твердого тела жидкостью;

 увеличение коэффициента внутренней диффузии;

• кавитационный эффект, влияющий на структуру пористых тел и приводящий к появлению микротрещин.

Под действием ультразвуковых колебаний происходит более быстрое и активное разрушение тканей растительного сырья, что приводит к интенсификации процесса экстракции и дает возможность увеличить содержание биологически активных соединений в растворе [5].

В акустическом поле, наряду со снятием диффузионных ограничений, большое значение для интенсификации процесса экстракции имеет также увеличение межфазной удельной поверхности реагирующих компонентов. Диспергирование при этом идет как за счет разрушения частичек твердой фазы, так и за счет поверхностного трения между твердыми и жидкими фазами. Использование ультразвуковых волн для экстракции биологически активных веществ из растительного сырья обеспечивает сочетание механического воздействия (размол, разрыв клеток при ультразвуковой обработке) с турбулизацией среды [6].

За последние несколько лет опубликован ряд работ, посвященных ультразвуковой экстракции полисахаридов из растительного сырья, например, экстракции целлюлозы из шрота сахарного тростника, экстракции ксилогликанов из томатов [4]. Использование ультразвукового воздействия ускоряет извлечение полисахаридов и при этом сохраняет их структуру.

В настоящей работе проведена водная низкочастотная (30 кГц) ультразвуковая экстракция полисахаридов из семян льна. Экстракты полисахаридов получали при температуре комнатной с помощью ультразвукового диспергатора IKASONIC U 50 (IKA Labortechnik, Германия) при соотношении сырье – экстрагент 1:10 (вес.).

Оптимальные параметры ультразвукового воздействия (время и интенсивность) были определены с использованием зависимости вязкости полученных растворов полисахаридов и массы сухого остатка от интенсивности ультразвука и от времени обработки (рис. 2 и 3). Измерение вязкости полученных экстрактов проводилось с помощью вискозиметра Убеллоде, определение сухого остатка – по стандартной методике Государственной фармакопеи.



Рис. 2. Зависимость вязкости полученных растворов полисахаридов льна от интенсивности ультразвука.



Рис. 3. Зависимость массы сухого остатка полисахаридов льна от интенсивности ультразвука.

Увеличение вязкости в каждой серии опытов имеет экстремум. Время появления экстремума сокращается по мере увеличения интенсивности ультразвукового воздействия.

Сопоставление этих двух зависимостей и дает оптимальные условия: нарастание концентрации и уменьшение вязкости после оптимальной точки свидетельствует о деструкции нативных полиуронидов.

Для подтверждения структуры полученных гликанов использовалась инфракрасная Фурье-спектроскопия (рис. 4) [7]. ИКспектры полисахаридов семян льна и льняного жмыха, полученных традиционным настаиванием, сравнивались со спектрами гликанов, полученных ультразвуковой экстракцией при оптимальных параметрах процесса (интенсивность 276 Вт/см<sup>2</sup> и продолжительность 16 мин).

Анализ полученных спектров показывает, что выбранные оптимальные параметры ультразвуковой обработки не вносят существенных изменений в структуру полисахаридов льна (на спектрах полностью сохраняются все пики, соответствующие функциональным группам полисахаридов льна (CH<sub>2</sub> (720 см<sup>-1</sup>); С–О–С (1090 см<sup>-1</sup>); ОН (1380 см<sup>-1</sup>); С=О (1670 см<sup>-1</sup>), нет смещения полос). Особенно четко обозначены пики, отвечающие колебаниям карбоксильной группы (1360-1470 см<sup>-1</sup>), что позволяет отнести выделенные полисахариды к полиуронидам.



Рис. 4. ИК-спектры полисахаридов льна: 1 – полученных традиционным настаиванием; 2 – полученных ультразвуковой экстракцией (Фурье-спектрометр «ИнфраЛЮМ ФТ-02» НПФ АП «Люмэкс», Россия).

В ходе поисковых экспериментов было проанализировано 10 сортов льна (Альфа, Воронежский, Ленок, Росинка, Регина, Норлин, Фландерс, Новоторжский, желтый-ЛМ, коричневый-ЛМ). В табл. 1 приведены данные сравнительного анализа суммарного содержания гликанов в полученных образцах экстрактов. Концентрацию белка в экстрактах определяли бицинхонатным методом [8], концентрацию редуцирующих сахаров – с
#### Вестник МИТХТ, 2009, т. 4, № 3

использованием 3,5-динитросалициловой кислоты [9]. Содержание редуцирующих сахаров варьирует в зависимости от сорта от 5.6 до 18.8 мг/г, что свидетельствует о существенных различиях в средней степени полимеризации гликанов в различных сортах льна. Более высокое содержание редуцирующих сахаров соответствует более низкой средней степени полимеризации гликанов в экстракте. Значения степени полимеризации составляют от 53 до 178 для различных сортов в предположении, что один редуцирующий остаток приходится на одну полимерную цепь. Это соответствует средним значениям молекулярных масс гликанов 10-32 кДа (ВЭЖХ; хроматограф Gilson, эксклюзионная колонка Reprosil SEC 4000 элюент – 9 мМ раствор H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>).

N⁰	Наименование сортов льна	Суммарное содержание гликанов, % (в пектиновом эквиваленте) <sup>*</sup> при λ=608 нм λ=620 нм		Содержание белка в пре- парате, %	Содержание редуциру- ющих саха- ров, мг/г
1	Норлин	92	95	7	9.4
2	Росинка	100	100	4	8.5
3	Ленок	94	96	4	9.1
4	Альфа	95	97	4	7.9
5	Воронежский	92	95	3	5.6
6	Фландерс	100	98	3	9.9
7	Новоторжский	94	93	6	6.4
8	Регина	92	94	6	9.5
9	Желтый	80	82	7	18.8
10	Коричневый	94	96	4	13.0

Таблица 1. Состав гликановых экстрактов из семян льна различных сортов.

<sup>\*</sup> Определено на основании измерения оптической плотности стандартов пектинов AU-202 и препаратов гликанов.

Метод динамического светорассеяния (фотонно-корреляционной спектроскопии) использован для сравнительной характеристики средних размеров и распределения по размерам частиц гликановых экстрактов из семян льна различных сортов (ZetaSizer Nano (ZEN 3600), Malvern Instrument, UK). Исходные эктракты представляли собой опалесцирующие коллоидные системы с признаками тиксотропии. Характеристика таких систем методом динамического светорассеяния оказалась возможна при использовании функции обратного рассеяния под углом 173°, что позволяет вести измерения в достаточно концентрированных и мутных средах, не опасаясь эффекта многократного рассеяния. В табл. 2 приведены усредненные интенсивности значения гидродинапо мических диаметров (D) частиц гликановых экстрактов, их доли в интенсивности рассеяния растворов и значения показателей полидисперсности по диаметру.

Таким образом, установлено, что ультразвуковое воздействие существенно повышает эффективность экстракции полисахаридов Linum usitatissimum L, а также сокращает время процесса с 24 ч до нескольких минут, деструкции не вызывая гликанов. Проведенные анализы подтверждают, что использование ультразвуковой обработки не приводит к качественному изменению фракционного состава гликановых экстрактов, но позволяет получить более однородные по составу экстракты. Выделенные из семян льна и льняного жмыха полисахариды не имеют неприятного запаха, улучшают структуру продукта; являются перспективными пребиотиками, нетоксичны, и могут использоваться в качестве компонентов при создании функциональных продуктов питания.

#### Вестник МИТХТ, 2009, т. 4, № 3

			Экстракты п	осле	Экстракты после		
Наименование	Исходные экс	тракты	ультрафильтро	эвания	ультрафильтрования		
сортов льна			без УЗ-обраб	отки	и УЗ-обработ	гки	
*	D частиц, нм	%	D частиц, нм	%	D частиц, нм	%	
Норлин	73	25.7	81.2	44.8	18.5	9.3	
-	351	74.3	277	55.2	114	82.2	
					535	8.5	
Росинка	74.5	21.3	123	100	37.1	20.6	
	313	78.7			155	79.4	
Ленок	55.5	17.6	14.8	5.9	19.4	9.3	
	286	82.4	46.7	31.4	85	32	
			220	62.7	276.5	57	
Альфа	51	13	76.5	53.6	42.3	23.4	
-	187	55.6	215	46.4	176	76.6	
	723	31.4					
Воронежский	117	23.1	19.7	4.5	35	18.5	
_	432	76.9	55	17.1	158.5	81	
			188	78.4			
Фландерс	81.7	30.7	14.5	5.2	34.6	21.8	
-	423	69.3	91.4	47.6	130	78.2	
			410	47.2			
Новоторжский	61.6	15.1	24.7	7.6	47.5	33.6	
	309	71.1	80.8	26.4	158	66.4	
	1070	13.7	223	66			
Регина	68	25.1	27.8	10.3	36	29.4	
	248	69.4	99.9	48.3	130.7	69	
			449	41.4			
Желтый	13.9	5.6	42.4	30.4	17.1	6.3	
	91.9	62.2	158	69.6	101	85.4	
	466	30.8			654	6.8	
Коричневый	15.7	5.3	49.5	13.5	34.8	15.1	
	113	48.4	123	33.8	140	84.9	
	348	46.3	538	52.7			

Таблица 2. Гидродинамические размеры частиц различных фракций гликановых экстрактов семян льна различных сортов (25 °C).

#### ЛИТЕРАТУРА:

1. Муравьева, Д.А. Фармакогнозия / Д.А. Муравьева, И.А. Самылина, Г.П. Яковлев. – М. : Медицина, 2002. – 656 с.

2. Structural investigations of the neutral polysaccharide of *Linum usitatissimum L*. seeds mucilage / J. Warrand [et al.] // Int. J. Biol. Macromol. -2005.  $-N_{2}$  35. -P. 121–125.

3. Мельникова, Т.И. Растительные олигосахариды – перспективный класс пребиотиков / Т.И. Мельникова // Фиторедиум. – 2003. – № 2. – С. 32–35.

4. Vinatoru, M. An overview of the ultrasonically assisted extraction of bioactive principles from herbs / M. Vinatoru // Ultrasonic Sonochemisty.  $-2001. - N_{\odot} 8. - P. 303-313.$ 

5. Новицкий, Б.Г. Применение акустических колебаний в химико-технологических процессах / Б.Г. Новицкий. – М. : Химия, 1983. – 192 с.

6. Маргулис, М.А. Основы звукохимии / М.А. Маргулис. – М. : Высшая школа, 1984. – 272 с.

7. Schmitt, J. FTIR-spectroscopy in microbial and material analysis / J. Schmitt, H-C. Flemming // Int. Biodeterioration & Biodegradation. – 1998. – № 41. – P. 1–11.

8. Protein determination with bicinchonic acid / P.K. Smith [et.al.] // Analyt. Biochem. – 1985. – Vol. 150. – P. 76–85.

9. Scherz, H. Analytical chemistry of carbohydrates / H. Scherz, G.Boon. – Stuttgart, New York : Georg Thieme, Verlag, 1998. – P. 33–34.

#### ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

УДК 543.55.054.1:547.26:546.81:546.4

# О МЕХАНИЗМЕ ВЛИЯНИЯ АЛИФАТИЧЕСКИХ СПИРТОВ НА ИНВЕРСИОННО-ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ СВИНЦА И КАДМИЯ

В.А. Бакун, аспирант, Д. М. Федулов, инженер, \*Е.А. Осипова, доцент, \*\* Н.К. Зайцев, профессор, \*\*\* И.Ю. Ловчиновский, доцент кафедра Неорганической химии РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина \*кафедра Аналитической химии МГУ им. М.В. Ломоносова \*\* кафедра Коллоидной химии им. С.С. Воюцкого \*\*\* кафедра Аналитической химии им. И.П. Алимарина МИТХТ им. М.В. Ломоносова e-mail: nika-82@rambler.ru

рассмотрено влияние состава водно-спиртовых смесей на величину тока и потенциал пика ионов свинца(II) и кадмия(II) в методе инверсионной вольтамперометрии с применением автоматизированной системы замены растворов без размыкания цепи. Установлено, что ингибирующее действие спиртов – этанола, н-пропанола, н-бутанола, н-пентанола на величину тока пика усиливается с ростом концентрации спирта и длины углеводородного радикала, по всей видимости, за счет адсорбции спирта на поверхности электрода.

**Ключевые слова:** инверсионная вольтамперометрия, свинец, кадмий, алифатические спирты, водно-спиртовые растворы.

Определение тяжелых металлов, таких, как свинец и кадмий, в различных системах является важной практической задачей. В ряде случаев его приходится проводить в средах, содержащих значительные количества алифатических спиртов, в частности: метанола в сточных водах нефтегазовой промышленности [1], этанола и *н*-пентанола в продуктах и отходах алкогольного производства [2], *н*-пропанола и *изо*-пропанола в антифризах [3], *н*-бутанола в растворителях различного назначения.

Применение метода инверсионной вольтамперометрии (ИВА) для определения тяжелых металлов в маслорастворимых и жирорастворимых средах обычно становится возможным после предварительной минерализации анализируемого материала [4–6]. В принципе возможен и альтернативный подход – разбавление образца органическим или смешанным растворителем.

Ранее в работах Ю.А. Карбаинова [7, 8] были исследованы свойства водноэтанольных и водно-пропанольных смесей различного состава методом классической полярографии и установлено, что в данных средах удается осуществить процессы разряда-ионизации тяжелых металлов.

Мы более детально исследовали возможность использования водно-спиртовых смесей в качестве растворителей для определения ионов Pb(II) и Cd(II) методом инверсионной вольтамперометрии с применением автоматизированной системы замены растворов без размыкания электрохимической цепи.

Целью работы явилось установление возможного механизма действия алифатических спиртов нормального строения на электрохимическое поведение тяжелых металлов – свинца и кадмия, и оценка эффективности использования водноспиртовых смесей для анализа образцов со сложной органической матрицей.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Работу проводили на вольтамперометрическом анализаторе «Экотест-ВА» («Эконикс-Эксперт», РФ), подключенном по трехэлектродной схеме И управляемом компьютером. В качестве электродной системы использовали датчик «З в 1». Датчик представляет собой электрохимическую ячейку, выполненную в виде единого корпуса таким образом, что индикаторный углеситалловый электрод и ключ, ведущий к ячейке со вспомогательным электродом и электродом сравнения, находятся в одной плоскости. За счет капли раствора, висящей на торце датчика, обеспечивается сохранение неразомкнутой цепи между электродами при смене раствора. Отдельные эксперименты проводили, используя трехэлектродную электрохимическую ячейку: рабочий электрод – углеситалловый, вспомогательный электрод – платиновый (ЭВП-1), электрод сравнения – хлоридсеребряный ЭВЛ-1МЗ.1 (в нас. КСІ). Поверхность рабочего электрода периодически регенерировали путем шлифования на беззольном бумажном фильтре, смоченном этанолом. Вольтамперограммы регистрировали в переменнотоковом режиме с амплитудой и частотой переменного напряжения 30 мВ и 25 Гц, соответственно.

Перемешивание растворов осуществляли с помощью магнитной мешалки, управляемой вольтамперометрическим анализатором «Экотест-BA».

В работе использовали следующие реактивы: HNO<sub>3</sub> х.ч., HCl ч.д.а., Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> х.ч., Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> х.ч., Hg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O х.ч., NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> х.ч., KCl ч.д.а., этиловый спирт (EtOH) х.ч., *н*пропиловый спирт (*n*-PrOH) х.ч., *н*-бутиловый спирт (*n*-BuOH) х.ч., *н*-амиловый спирт (*n*-AmOH) ч. Растворы готовили на бидистил-



Рис. 1. Зависимость тока пика Pb(II) от потенциала накопления в растворах с различным содержанием этанола, % об.:

1 – 0; 2 – 10; 3 – 20; 4 – 40; 5 – 60; 6 – 70; 7 – 80. Условия: С<sub>Рь</sub>=100 мкг/л, фон 0.1 M NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>;  $\tau_{_{2}}$ =300 с, v=100 мB/с.

Очевидно также, что состав водноспиртовых смесей влияет и на потенциал накопления ионов Pb(II) и Cd(II). Установлено, что потенциал накопления свинца по мере увеличения концентрации этанола в смеси в интервале 0 – 80 % (об.) сдвигается в сторону более отрицательных значений на 200 - 250 мВ. Потенциал электролиза кадмия смещается в сторону более отрицательных значений на 150 - 170 мВ.

Большинство зависимостей тока пика от потенциала накопления и для свинца, и для кадмия имеют нормальный сигмоидный вид и лированной воде. Составы фоновых электролитов оптимизировали по величине тока пика Pb(II) и Cd(II). Для измерения pH растворов использовали pH-метр-иономер «Эксперт-001», модель 3 (0.1) («Эконикс-Эксперт», РФ).

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Методом ИВА выполнены исследования поведения ионов тяжелых металлов – Pb(II) и Cd(II) на ртутно-пленочном электроде (PПЭ) в растворах, содержащих 0, 10, 20, 40, 60, 70, 80% (об.) этанола, с использованием традиционной трехэлектродной электрохимической ячейки. Как видно из зависимостей тока пика (I<sub>п</sub>) свинца(II) и кадмия(II) от потенциала накопления ( $E_{\rm нак.}$ ), представленных на рис. 1 и 2, увеличение концентрации этанола в фоновом электролите приводит к уменьшению токов пиков ионов обоих металлов. При этом форма и положение пиков не изменяются.



Рис. 2. Зависимость тока пика Cd(II) от потенциала накопления в растворах с различным содержанием этанола, % об.:

1-0; 2-10; 3-20; 4-40; 5-60; 6-70; 7-80.Условия:  $C_{Cd}$ =100 мкг/л, фон 0.1 M NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>;  $\tau_{2}$ =300 с, v=100 мB/c.

допускают линеаризацию в стандартных координатах для полярографических кривых. Исключение составляет указанная зависимость для Cd(II) в водно-этанольной смеси с концентрацией этанола 60% об.: она имеет вид, напоминающий наложение двух волн восстановления, различающихся по потенциалу полуволны на 40 – 60 мВ (рис. 2). Следует отметить, что при таком содержании EtOH в растворе наблюдается ряд других аномалий, связанных со свойствами раствора, например, максимум вязкости. В работах Ю.А. Карбаинова [7, 8] подчеркивается, что

#### Вестник МИТХТ, 2009, т. 4, № 3

при этой концентрации этанола в водноспиртовой смеси наблюдается минимальное значение предельного диффузионного тока для восстановления иона кадмия(II). Аномальная форма псевдополярограммы наблюдалась нами при использовании и обычной трехэлектродной ячейки, и электрода «З в 1».

Снижение аналитических сигналов Pb(II) и Cd(II) по мере увеличения доли спирта в смесях в принципе может быть обусловлено двумя возможными причинами:



Рис. 3. Зависимости относительной величины тока пика Pb(II) от потенциала накопления, измеренные в водном растворе (1) и в водноспиртовых смесях, содержащих 40% об. C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH (2) и 70% об. C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH (3). *Условия:*  $C_{Pb}$ =100 мкг/л, фон 0.1 M NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>;  $\tau_{2}$ =300 c, v=100 мB/c.

Как видно из рис. 3, 4, в водно-спиртовых растворах наблюдается изменение наклона псевдополярограмм, что согласуется с уменьшением величины инверсионного сигнала по механизму уменьшения обратимости. Уменьшение обратимости протекающего на электроде процесса приводит к снижению чувствительности и ухудшению воспроизводимости результатов, так как необратимый процесс уязвим к влиянию небольших изменений условий, как то: состав раствора, температура, состояние поверхности электрода.

Согласно общепринятым представлениям [5, 6], процесс формирования сигнала в ИВА состоит из нескольких стадий: формирование ртутной пленки, накопление металла (которое, по-видимому, происходит с образованием амальгамы соответствующего металла) и стадия ионизации ионов металла. В наших предыдущих работах [9]

1. уменьшением обратимости процесса и

2. появлением неэлектроактивной формы исследуемых ионов в растворе.

Чтобы дать обоснованное объяснение наблюдаемому факту, мы построили псевдополярограммы, то есть зависимости относительной величины тока пика ИВА от потенциала накопления металлов. На рис. 3, 4 приведены псевдополярограммы свинца(II) и кадмия(II) в водном и водно-спиртовом растворах.



Рис. 4. Зависимости относительной величины тока пика Cd(II) от потенциала накопления, измеренные в водном растворе (1) и в водно-спиртовых смесях, содержащих 40% об. C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH (2) и 70% об. C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH (3). *Условия:* C<sub>Cd</sub>=100 мкг/л, фон 0.1 M NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>;  $\tau_{3} = 300 c, v = 100 \text{ мB/c}.$ 

установлено, что наиболее чувствительной к присутствию органических веществ стадией инверсионно-вольтамперометрического цикла является процесс формирования ртутной пленки. Для исключения влияния спиртов на этот процесс мы использовали систему замены растворов без размыкания электрохимической цепи с датчиком «З в 1», которая позволяет проводить электролиз анализируемого раствора и электрорастворение концентрата в разных по составу растворах. Накопление ртутной пленки проводилось в отдельной ячейке, содержащей Hg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> на фоне 0.1 М HNO<sub>3</sub> без добавок спиртов. После этого электрод «3 в 1» под напряжением промывали в промежуточной емкости в фоновом электролите - 0.1 М HNO<sub>3</sub>, и затем осуществляли накопление ионов свинца(II) и/или кадмия(II) до концентраций 100 мкг/л в ячейках с заданным содержанием выбранного

алифатического спирта. Развертку потенциала проводили в отдельной ячейке в фоновом растворе 0.1 М HNO<sub>3</sub>.

С целью выявления причины уменьшения обратимости сигналов – связана она с воздействием спиртов на поверхность электрода либо обусловлена сольватацией ионов в растворе – изучено влияние длины углеводородного радикала в алифатических спиртах нормального строения на величину токов пика ионов Pb(II) и Cd(II). Концентрации этанола, *н*-пропанола, *н*-бутанола, *н*-пентанола варьировали в интервале 0 – 15.0% об. с учетом растворимости спиртов в воде при t =  $20^{\circ}$ С, которая составляет 11.0% об. для *n*-ВиОН и 3.3% об. – для *n*-Атоон [10]. ЕtOH и *n*-PrOH,



Рис. 5. Зависимость тока пика Pb(II) на инверсионной вольтамперограмме от концентрации спирта:

1 – ЕtOH, 2 – *n*-PrOH, 3 – *n*-BuOH, 4 – *n*-AmOH. Условия: С<sub>Pb</sub>=100 мкг/л, фон 0.1 М HNO<sub>3</sub>; Е<sub>3</sub> =-700 мВ,  $\tau_3$  =60 с, v=100 мВ/с.

Таким образом, наблюдается возрастающее затруднение процесса электронакопления свинца и кадмия по мере увеличения длины углеводородного радикала спирта.

Как отмечалось выше, уменьшение обратимости процессов разряда-ионизации металлов под действием спиртов может происходить за счет изменения сольватации в объеме раствора или при воздействии спиртов на поверхность электрода (адсорбция). По нашему мнению, возможный механизм потери обратимости при восстановлении кадмия(II) и свинца(II) в водноспиртовых смесях обусловлен замещением как известно, характеризуются неограниченной растворимостью в воде.

Согласно представленным на рис. 5, 6 зависимостям, увеличение концентрации спирта в растворе приводит к уменьшению сигналов, а в случае *н*-пентанола пик полностью подавляется при концентрации спирта 4.3% об. для Pb(II) и 4.0% об. для Cd(II). Величина потенциала пика в экспериментах по влиянию спиртов смещается в сторону менее отрицательных значений.

Из рис. 5, 6 также видно, что чем длиннее углеводородный радикал, тем быстрее с ростом его концентрации уменьшаются токи пиков свинца и кадмия и тем значительнее смещаются потенциалы пиков в анодную область.



Рис. 6. Зависимость тока пика Cd(II) на инверсионной вольтамперограмме от концентрации спирта: 1 - EtOH, 2 - n-PrOH, 3 - n-BuOH, 4 - n-AmOH. *Условия*:  $C_{Cd} = 100 \text{ мкг/л}, E_9 = -1100 \text{ мB}, \tau_9 = 60 \text{ c},$  $v = 100 \text{ мB/c}, \phi oh - 0.1 \text{ M HNO}_3$  (стадия концентрирования кадмия) и 0.1 M HCl (стадия растворения концентрата).

молекул воды молекулами спирта в сольватных оболочках указанных ионов, что, в свою очередь, препятствует их восстановлению по стерическим или иным причинам.

Другая возможная причина ингибирующего действия спиртов на сигналы Pb(II) и Cd(II) связана с их воздействием на поверхность электрода. Влияние адсорбции спиртов растет в ряду в этанол – *н*-пропанол – *н*-бутанол – *н*-пентанол. Спирты с большей длиной цепи (*н*-бутанол, *н*-пентанол) преимущественно блокируют поверхность электрода, адсорбируясь на ней, что подтверждается полным подавлением сигналов свинца

и кадмия в случае *н*-пентанола. В случае *н*-пропанола наблюдается промежуточный результат [11].

Как показали проведенные эксперименты, возрастание ингибирующего действия спиртов на сигналы свинца и кадмия коррелирует с возрастанием их поверхностной активности, связанной с увеличением длины углеводородного радикала. Это позволяет сделать вывод, что ингибирующее действие спиртов связано с их адсорбцией на поверхности электрода.

Таким образом, в ходе проведенной работы установлено, что увеличение доли алифатического спирта в фоновом электролите понижает величину токов пиков как свинца(II), так и кадмия(II). Посредством измерения псевдополярограмм показано, что

уменьшение величины инверсионного сигнала в водно-спиртовом растворе соответствует уменьшению обратимости процесса, и это с неизбежностью отрицательно скажется на чувствительности и воспроизводимости методик определения. В отличие от работ Ю.А. Карбаинова, выполненных с использованием ртутнокапельного электрода [7], полученные нами данные свидетельствуют о том, что водноспиртовые смеси не могут являться эффективным разбавителем для маслорастворимых объектов, анализируемых методом инверсионной вольтамперометрии на ртутно-пленочных электродах на углеситалловых подложках. Поэтому для вскрытия проб следует применять либо другие растворители, либо композиции на основе поверхностно-активных веществ.

#### ЛИТЕРАТУРА:

1. Андреев, О. П. Новая технология переработки метанолсодержащих вод техногенного происхождения / О.П. Андреев, Р.М. Минигулов, А.К. Арабский // Газовая промышленность – 2004. - № 10. – С. 45-48.

2. Полыгалина, Г. В. Аналитический контроль производства водок и ликероводочных изделий / Г. В. Полыгалина. - С.-Пб.: Дели-принт, 2006. – 464 с.

3. Бойченко, С. В. Эколого-энергетические аспекты системы топливообеспечения транспортного сектора / С. В. Бойченко, Л. Н. Черняк // Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний. – 2007. – № 4. – С. 35.

4. Выдра, Ф. Инверсионная вольтамперометрия / Ф. Выдра, К. Штулик, Э. Юлакова. – М. : Мир, 1980. – 260 с.

5. Брайнина, Х. З. Инверсионная вольтамперометрия твердых фаз / Х. З.Брайнина. – М. : Химия, 1972. – 192 с.

6. Брайнина, Х. З. Инверсионные электроаналитические методы / Х. З. Брайнина, Е. Я. Нейман, В. В. Слепушкин. – М. : Химия, 1988. – 240 с.

7. Карбаинов, Ю. А. Исследование водно-этанольных растворов, используемых в экстракционной амальгамной полярографии с накоплением / Ю. А. Карбаинов, С. Н. Карбаинова // Журнал аналитической химии. – 1977. – Т. 32, № 4. – С. 683–686.

8. Карбаинов, Ю. А. Влияние водно-спиртовых смесей и адсорбции ПАВ на величину остаточного тока в методе инверсионной вольтамперометрии / Ю. А. Карбаинов, Е. И. Коведяева // Известия Вузов. Химия и химическая технология. – 1990. – Т. 33, № 3. – С. 121–123.

9. Осипова, Е. А. Исследование процессов разряда и ионизации свинца в присутствии поверхностно-активных веществ с применением системы с заменой раствора без размыкания цепи / Е. А. Осипова, Н. К. Зайцев, Д. М. Федулов, А. Г. Дедов // Вестн. Моск. Ун-та. Сер. 2. Химия. – 2004. – Т. 45, № 6. – С. 405–409.

10. Справочник химика / Под ред. Б. П. Никольского. – Л. : Гос. научно-техн. изд-во хим. лит., 1963. – Т. 2. – 1154 с.

11. Фрумкин, А. Н. Адсорбция органических соединений на электродах / А. Н. Фрумкин, Б. Б. Дамаскин. – М. : Мир, 1968. – 316 с.

#### УДК 543.55.054

# ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ СВИНЦА И КАДМИЯ В КОМПОЗИЦИЯХ НЕИОНОГЕННОГО ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНОГО ВЕЩЕСТВА И АЛИФАТИЧЕСКИХ СПИРТОВ

В.А. Бакун, аспирант, Д. М. Федулов, инженер, \*Е.А. Осипова, доцент, \*\*Н.К. Зайцев, профессор, \*\*\*И.Ю. Ловчиновский, доцент кафедра Неорганической химии РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина \*кафедра Аналитической химии МГУ им. М.В. Ломоносова \*\*кафедра Коллоидной химии им. С.С. Воюцкого \*\*\*кафедра Аналитической химии им. И.П. Алимарина МИТХТ им. М.В. Ломоносова e-mail: nika-82@rambler.ru

етодом инверсионной вольтамперометрии на ртутно-пленочном электроде с применением автоматизированной системы замены растворов без размыкания цепи изучено электрохимическое поведение свинца(II) и кадмия(II) в композициях, содержащих поверхностно-активное вещество Тритон X-100 и алифатические спирты – этанол, н-пропанол, н-бутанол, н-пентанол. Установлено, что наличие поверхностноактивных веществ (ПАВ) в водно-спиртовых растворах приводит к устранению мешающего действия спиртов на сигналы свинца(II) и кадмия(II), вероятнее всего, за счет образования набухших мицелл.

#### Ключевые слова: электрохимическое поведение, свинец, кадмий, спирты, ПАВ.

Определение тяжелых металлов, таких, как свинец и кадмий, в объектах, представляющих собой маслорастворимые и жирорастворимые вещества (это нефть, нефтяные продукты, отработанные масла, а также важная группа пищевых продуктов маргарин, молочные продукты, масло). методом инверсионной вольтамперометрии требует предварительной минерализации проб [1, 2]. Возможен альтернативный подход к вскрытию подобных объектов – переведение пробы в раствор путем добавления композиции на основе поверхностно-активных веществ (ПАВ) с последующим вольтамперометрическим определением. Нам представляется, что такой подход позволит сократить время пробоподготовки, сделает анализ менее трудоемким и более экспрессным.

Подбор состава вскрывающих растворов требует проведения систематического исследования влияния отдельных компонентов, а именно, ПАВ, спиртов, набухших мицелл, микроэмульсий на результаты определений методом инверсионной вольтамперометрии. В литературе [3, 4] описаны примеры применения ПАВ для устранения влияния сложной органической матрицы. Известно также, что молекулы алифатических спиртов неразветвленного строения способны встраиваться в мицеллы неионогенных ПАВ (например. оксиэтилированных алкилфенолов, в частности, Тритон Х-100) и образовывать набухшие мицеллы [5, 6]. Последние представляют собой организованные системы,

внешняя оболочка которых включает молекулы ПАВ, а внутренняя содержит молекулы спиртов. Подобные набухшие мицеллы способны локализовать в своем внутреннем ядре углеводороды и жиры, устраняя их мешающее воздействие и образуя термодинамически стабильные микроэмульсии. Такая форма солюбилизации углеводородов и жиров, на наш взгляд, является наиболее перспективной для инверсионной вольтамперометрии.

Ранее было исследовано влияние катионного, анионного, неионогенного ПАВ на протекание процессов разряда и ионизации свинца на ртутно-пленочном электроде и установлено, что приемлемые условия для инверсионной вольтамперометрии обеспечивают неионогенные ПАВ [7]. Необходимо отметить, что, согласно полученным нами результатам, спирты оказывают ингибирующее действие на величину токов пиков Pb(II) и Cd(II), которое согласуется с поверхностной активностью спиртов, воздействующих на поверхность электрода.

В литературных источниках не найдены варианты использования набухших мицелл, то есть композиций ПАВ и алифатических спиртов, для инверсионной вольтамперометрии. Между тем выявление возможности применения набухших мицелл для вольтамперометрического определения ионов свинца(II) и кадмия(II) в растворах с высокой концентрацией органических веществ является стартовой позицией для определения металлов в микроэмульсиях. Поэтому целью настоящей работы стало установление закономерностей электрохимического поведения тяжелых металлов в набухших мицеллах, образованных ПАВ Тритон Х-100 и алифатическими спиртами нормального строения, а также подбор оптимального состава композиций, позволяющих получать максимальные по высоте пики указанных ионов методом инверсионной вольтамперометрии с применением автоматизированной системы замены растворов без размыкания электрохимической цепи.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Работу проводили вольтамна перометрическом анализаторе «Экотест-ВА» («Эконикс-Эксперт», РФ), подключенном по трехэлектродной схеме и управляемом компьютером. В качестве электродной системы использовали датчик «З в 1». Датчик представляет собой электрохимическую ячейку, выполненную в виде единого корпуса таким образом, что индикаторный углеситалловый электрод и ключ, ведущий к ячейке со вспомогательным электродом и электродом сравнения, находятся в одной плоскости. За счет капли раствора, висящей на торце датчика, обеспечивается сохранение неразомкнутой цепи между электродами при смене раствора. Перемешивание растворов осуществляли с помощью магнитной мешалки. управляемой вольтамперометрическим анализатором «Экотест-ВА».

Поверхность рабочего электрода периодически регенерировали путем шлифования на беззольном бумажном фильтре, смоченном этанолом. Вольтамперограммы регистрировали в переменнотоковом режиме с амплитудой и частотой переменного напряжения 30 мВ и 25 Гц, соответственно.

В работе использовали следующие реактивы: HNO<sub>3</sub> х.ч., HCl ч.д.а., Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> х.ч., Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> х.ч., Hg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O х.ч., NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> х.ч., KCl ч.д.а., Тритон Х-100 х.ч., этиловый спирт х.ч., *н*-пропиловый спирт х.ч., *н*бутиловый спирт х.ч., *н*-амиловый спирт ч. Растворы готовили на бидистиллированной воде.

Измерения pH растворов проводили на pH-метре-иономере «Эксперт-001», модель 3 (0.1) («Эконикс-Эксперт», РФ).

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

1. Влияние ПАВ Тритон X-100 на величины токов пиков свинца(II) и кадмия(II).

Методом инверсионной вольтамперометрии изучено поведение тяжелых металлов – свинца и кадмия на ртутно-пленочном электроде (РПЭ) в зависимости от концентрации неионогенного ПАВ Тритон X-100 в интервале 0 – 1.0% об. Полученные результаты представлены на рис. 1. Очевидно, что график зависимости величины тока пика (I<sub>n</sub>) электрорастворения свинца и кадмия от концентрации Тритон Х-100 представляет собой кривую, проходящую через минимум, расположенный вблизи критической концентрации мицеллообразования (ККМ).



Рис. 1. Зависимость величины токов пиков Pb(II) (1)и Cd(II) (2) от концентрации Тритон X-100 Vanceurg  $C = 5 10^{-7}$ иог (т. dou 0.1 M UNO)

Условия:  $C_{Pb} = 5 \cdot 10^{-7}$  моль/л, фон 0.1 М HNO<sub>3</sub>;  $E_{3} = -700 \text{ мB } t_{3} = 60 \text{ с. } v = 100 \text{ мB/c}, C_{Cd} = 5 \cdot 10^{-7} \text{ M},$   $E_{3} = -1100 \text{ мB}, t_{3} = 90 \text{ c}, v = 100 \text{ мB/c}, фон - 0.1 \text{ M}$ HNO<sub>3</sub> (стадия концентрирования кадмия) и 0.1 M HCl (стадия растворения концентрата).

По нашему мнению, наблюдаемую зависимость можно объяснить тем, что при концентрации ПАВ меньше ККМ молекулы Тритон X-100 адсорбируются на поверхности электрода в молекулярном виде и затрудняют процесс электроконцентрирования свинца и кадмия. Они образуют на поверхности электрода непроницаемую для ионов металлов пленку, например, частокол Ленгмюра. При концентрации Тритон Х-100, превышаюшей ККМ. характер адсорбции ПАВ меняется. Вероятно, он адсорбируется в виде мицелл, которые образуют у поверхности электрода ажурную пленку [7]. Тем самым поверхность электрода становится более доступной для проникновения к ней ионов свинца(II) и кадмия(II). Важно отметить, что высота токов пиков Pb(II) и Cd(II) при увеличении концентрации ПАВ до 1.0% практически не изменяется, что подтверждает высказанное объяснение.

2. Влияние спиртов нормального строения в присутствии ПАВ Тритон X-100 на величиины токов пиков свинца(II) и кадмия(II).

Известно [5, 6], что молекулы спиртов неразветвленного строения способны встраиваться в мицеллы поверхностно-активного вещества Тритон X-100, а образующиеся в результате набухшие мицеллы могут способствовать устранению мешающего влияния органических компонентов, содержащихся в растворе. Поэтому мы сочли целесообразным изучить влияние длины углеводородного радикала алифатического спирта нормального строения на поведение свинца и кадмия в присутствии выше указанного ПАВ. Концентрации этанола, *н*-пропанола, *н*-бутанола, *н*-пентанола варьировали в интервале 0 – 10% об. в растворе, содержащем 0.7% об. Тритон X-100.

Нами установлено, что добавление этанола, н-пропанола, н-бутанола, в растворы, содержащие ионы Pb(II), содержащие Тритон X-100, заметно не влияет на величину тока пика свинца. Влияние н-пентанола проявляется несколько по-иному, а именно: при увеличении его концентрации наблюдается максимум в области 4.0% об. спирта на кривой зависимости величины тока пика свинца (І<sub>п</sub>)от концентрации спирта (рис. 2). Аналогичная картина наблюдается для ионов Cd(II) (рис. 3). Наблюдаемая зависимость косвенно подтверждает тот факт, что при добавлении спирта в содержащий ПАВ раствор формирование сигнала облегчается, так как молекулы спирта встраиваются в Тритон мицеллы X-100. Происходит геометрического увеличение размера набухших мицелл, и за счет этого пленка становится более проницаемой для ионов металлов.



Рис. 2. Влияние спиртов на величину тока пика Pb(II) в присутствии 0.7 об.% Тритон X-100: 1 – EtOH, 2 – PrOH, 3 – *n*-BuOH, 4 – *n*-AmOH. *Условия:*  $C_{Pb} = 5 \cdot 10^{-7} M$ , фон 0.1 *M* HNO<sub>3</sub>;  $E_{2} = -700 \text{ мB}$ ,  $\tau_{2} = 60 \text{ c}$ , v = 100 мB/c.

Важно отметить, что присутствие 0.7% об. Тритон X-100 в растворах *н*-бутанола и *н*-пентанола позволяет регистрировать сигнал свинца и кадмия даже при достаточно высоких (до 10% об.) концентрациях этих

спиртов, в то время как без ПАВ Тритон Х-100 сигнал ионов металлов в растворе *н*пентанола исчезал уже при концентрации спирта 4.3% об.



Рис. 3. Влияние спиртов на величину тока пика Cd(II) в присутствии 0.7 об.% Тритон X-100: 1 – EtOH, 2 – PrOH, 3 – *n*-BuOH, 4 – *n*-AmOH. Условия:  $C_{Cd} = 5 \cdot 10^{-7} M$ ,  $E_3 = -1100 \text{ MB}$ ,  $\tau_3 = 90 \text{ c}$ , v = 100 MB/c, фон – 0.1 M HNO<sub>3</sub> (стадия концентрирования кадмия) и 0.1 M HCl (стадия растворения концентрата).

Диапазон концентраций н-пентанола, в котором можно наблюдать сигнал свинца(II), может быть расширен еще в большей степени при увеличении концентрации Тритон Х-100 в растворе. При этом характер зависимости величины сигнала свинца(II) от концентрации н-пентанола (кривая с максимумом) сохраняется при варьировании концентрации Тритон X-100 (рис. 4). Положение максимума смещается в сторону более высоких концентраций н-пентанола с ростом концентрации Тритон Х-100 (рис. 5). Высота максимума, соответствующая величине сигнала свинца(II), примерно одинакова для всех исследуемых систем, и соотношение концентраций *н*-пентанола и Тритон X-100 в точках максимума остается примерно постоянным. Подавление тока пика свинца в отсутствие ПАВ (рис. 4, кривая 1) может быть отнесено к поверхностной активности н-пентанола. В присутствии Тритон Х-100 при изменении концентрации спирта наблюдается зависимость, проходящая через максимум (рис. 4, кривая 2).

Возможно, по мере увеличения концентрации спирта в растворе идет переход от обычных мицелл к набухшим, что обеспечивает лучшую доставку ионов свинца(II) к поверхности электрода, поэтому происходит увеличение максимума тока пика. По мере дальнейшего увеличения концентрации спирта наблюдается падение тока пика свинца до полного подавления сигнала, при этом падение

#### Вестник МИТХТ, 2009, т. 4, № 3

сигнала аналогично случаю отсутствия Тритон Х-100 в системе. Спады тока пика наблюдаются при концентрациях спирта, превышающих концентрации, соответствующие абсциссам максимумов, причем указанные ветви кривых располагаются практически параллельно друг другу. Повидимому, происходит насыщение мицелл Тритон Х-100 молекулами н-пентанола, после чего в растворе появляются свободные молекулы спирта.



Рис. 4. Зависимость величины тока пика свинца от концентрации *н*-пентанола в растворах с различными концентрациями Тритон X-100 (1 – 0% об., 2 – 0.7% об., 3 – 1.4% об., 4 – 2.8 об.%). *Условия:*  $C_{Pb}$ =5·10<sup>-7</sup>*M*, фон 0.1 *M* HNO<sub>3</sub>;  $E_{2}$ =-700 *мB*,  $\tau_{2}$ =60 *c*, *v*=100 *мB/c*.



Рис. 5. Зависимость максимума высоты пика свинца от соотношения концентраций Тритон Х-100 и *н*-пентанола. *Условия:*  $C_{Pb}=5\cdot10^{-7}M$ , фон 0.1 *M* HNO<sub>3</sub>;  $E_{3}=-700$  *мB*,  $\tau_{3}=60c$ , v=100 *мB/c*.

Из рис. 5 следует, что максимальное увеличение тока пика за счет образования набухших мицелл Тритон X-100 с *н*-пентанолом происходит при примерно одинаковом соотношении концентраций Тритон X-100/*н*- пентанол. Максимальная высота тока пика в композициях Тритон X-100 и *н*-пентанол достигается при отношении объемных концентраций Тритон X-100/*н*-пентанол, равной 7.22.

3. Влияние Тритон X-100 на поведение тяжелых металлов в присутствии спиртов.

С целью подтверждения предположения о возможности применения Тритон X-100 как компонента, способствующего снижению мешающего действия посторонних ПАВ, в спиртовые растворы свинца(II) и кадмия(II) вводили ПАВ Тритон X-100.

Зависимости величин токов пиков свинца от концентрации Тритон X-100 в присутствии этанола, *н*-пропанола, *н*-бутанола, *н*-пентанола представлены на рис. 6. Очевидно, что эти кривые состоят из двух участков:

 экстремум в области ККМ Тритон Х-100 (минимум – для *н*-этанола, *н*-пропанола, максимум – для *н*-бутанола, *н*-пентанола);

2) соответствующие участки возрастания или уменьшения величины тока после прохождения ККМ.

По-видимому, Тритон X-100, обладая большей поверхностной активностью, вытесняет с поверхности электрода адсорбированные молекулы спиртов, «отмывая» таким образом, поверхность электрода от пленки спирта.

Зависимости величин токов пиков кадмия от концентрации Тритон X-100 в присутствии изучаемых спиртов изображены на рис. 7.



Рис. 6. Зависимости высот пиков свинца от концентрации Тритон X-100 в присутствии спиртов: 1 – EtOH (10% об.), 2 – PrOH (10% об.), 3 – *n*-BuOH (10% об.), 4 – *n*-AmOH (4 об. %). Условия C(Pb (II))=5·10<sup>7</sup>M, фон., 1 M HNO<sub>3</sub>;  $E_{_{9}}$ =-700 мВ,  $\tau_{_{9}}$ =60c, v=100 мВ/c.

Из зависимостей видно, что в случае этанола и *н*-пропанола величина тока пика уменьшается с увеличением концентрации Тритон X-100, в присутствии *н*-бутанола и *н*пентанола на кривых отмечаются эктремумы в области ККМ Тритон X-100: величина тока пика проходит через минимум для *н*-бутанола и через максимум – для *н*-пентанола.



Рис. 7. Зависимости высот пиков кадмия от концентрации Тритон X-100 в присутствии спиртов: 1 – EtOH (10% об.), 2 – PrOH (10% об.), 3 – BuOH (10% об.), 4 – AmOH (4% об.). Условия:  $C_{cd}$ = 5·10<sup>-7</sup> M,  $E_3$  = -1100 мВ,  $\tau_3$ = 90 с,  $v = 100 \text{ мB/c}, \phi oh - 0.1 \text{ M HNO}_3$  (стадия концентрирования кадмия) и 0.1 M HCl (стадия растворения концентрата).

Таким образом, в присутствии ПАВ Тритон X-100 в растворах спиртов – от этанола до *н*-бутанола – значения токов пиков свинца и кадмия стабилизируются и практически не изменяются с увеличением концентрации спиртов. Это согласуется с высказанным нами предположении о полном поглощении спиртов мицеллами. В случае *н*-пентанола при фиксированной концентрации Тритон X-100 происходит постепенное восстановление и рост высоты анодного пика свинца. Нам представляется, что наличие в растворе поверхностно-активного вещества способствует значительному росту растворимости *н*-пентанола в водных растворах за счет образования набухших мицелл и, как следствие, становится возможной регистрация сигналов ионов Pb(II) и Cd(II).

Величины токов пиков для свинца в присутствии этанола и н-пропанола заметно снижаются, а в присутствии н-бутанола и нпентанола зависимости проходят через максимум в области ККМ Тритон Х-100. Для кадмия отмечается минимум тока пика в присутствии н-бутанола и максимум – для н-пентанола. По-видимому, мицеллы, являющиеся продуктами взаимодействия спиртов с молекулами ПАВ, обладают разными структурами и, соответственно, на поверхности электрода имеют различную проницаемость для ионов, характер этих структур по-разному зависит от строения спирта. Полытоживая выше сказанное, можно заключить, что добавление ПАВ Тритон Х-100 в растворы, содержащие этанол, н-пропанол, н-бутанол, н-пентанол, способствует электрокон-центрированию свинца и кадмия и устранению мешающего действия спиртов на их сигналы.

#### ЛИТЕРАТУРА:

1. Майстренко, В. Н. Экологоаналитический мониторинг супертоксикантов / В. Н. Майстренко, Р.З. Хамитов, Г. К. Будников. – М. : Химия, 1996. – 319 с.

2. Брайнина, Х. З. Инверсионные электроаналитические методы / Х. З. Брайнина, Е. Я. Нейман, В. В. Слепушкин. – М. : Химия, 1988. – 240 с.

3. Jagner, D. Stripping Potentiometry for Organolead Compounds: Application to the Determination of Total Lead in Gasoline / D. Jagner, L. Renman, Yu Wang // Anal. Chim. Acta. – 1992. – Vol. 267,  $N_{2}$  1. – P. 165–169.

4. Batley, G. The Effect of Dissolved Organics on the Stripping Voltammetry of Seawater / G. Batley, T.M. Florence // J. Electroanal. Chem. – 1976. – Vol. 72, №. 1. – P. 121–126.

5. Миттел, К. Л. Общие сведения / Под ред. К. Л. Миттел, Л. Мукерджи // Мицеллообразование, солюбилизация, микроэмульсии. – М.: Мир, 1980. – С. 11–31.

6. Щукин, Е. Д. Коллоидная химия / Е. Д.Щукин, А. В. Перцев, Е. А. Амелина. – М. : Высшая школа, 2004. – 445 с.

7. Осипова, Е. А. Исследование процессов разряда и ионизации свинца в присутствии поверхностно-активных веществ с применением системы с заменой раствора без размыкания цепи / Е. А. Осипова, Н. К. Зайцев, Д. М. Федулов, А. Г. Дедов // Вестн. Моск. Ун-та. Сер. 2. Химия. – 2004. – Т. 45, № 6. – С. 405–409.

8. Справочник химика / Под ред. Б. П. Никольского. – Л. : Гос. научно-техн. изд-во хим. лит., 1963. – Т. 2. – 1154 с.

#### СИНТЕЗ И ПЕРЕРАБОТКА ПОЛИМЕРОВ И КОМПОЗИТОВ НА ИХ ОСНОВЕ

УДК 544.143:537.17.084

# СВОЙСТВА БУТАДИЕН-СТИРОЛЬНЫХ ЛАТЕКСОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИМИ ПАВ

\*И.А. Грицкова, профессор, \*Н.И. Прокопов, профессор, \*\*Т.С. Соловьева, старший научный сотрудник, \*Е.В. Матвеев, соискатель, \*А.Н. Лобанов, старший преподаватель, \*А.С. Бирлов, студент кафедра Химии и технологии высокомолекулярных соединений им. С.С. Медведева кафедра Коллоидной химии им. С.С. Воюцкого МИТХТ им. М.В. Ломоносова e-mail: prokopov@mitht.ru

зучены свойства бутадиен-стирольных латексов, стабилизированных смесями поверхностно-активных веществ (ПАВ), включающих кремнийорганические, нерастворимые в воде. Показано, что они характеризуются низким пенообразованием, практически не набухают в воде, устойчивы в растворах электролитов.

**Ключевые слова:** латексы, устойчивость, пенообразование, поверхностно-активные вещества.

Латексы находят самое широкое применение в промышленности для изготовления пеноразнообразных маканых изделий, резины, для пропитки шинного корда, проклейки (технические картоны, прокладки), для получения пористых и микропористых изделий, облицовки химической аппаратуры, а также как промежуточный продукт для синтеза синтетических каучуков. Их используют при изготовлении товаров народного потребления: ковровых изделий, искусственного меха, напольных покрытий, а также в качестве связующих агентов при создании строительных и нетканых материалов, в лакокрасочной промышленности, для производства строительных красок, в бумажной промышленности для пропитки бумаги и т.д. Чрезвычайно актуальным в последнее время стало применение латексов в прикладной физике, медицине и биологии: для создания перевязочных материалов, в качестве калибровочных эталонов в электронной и оптической микроскопии и светорассеянии, для определения размеров пор в фильтрах и биологических мембранах, а также в качестве полимерных носителей биологических лигандов в иммунохимических исследованиях [1-4].

Известно, что природа и количество эмульгатора, используемого при синтезе эластомерных латексов, существенно влияет на скорость полимеризации и устойчивость системы. Обычно в рецептах получения каучуков и латексов предусматривается их дозировка в пределах 5-6 м.ч. на 100 м.ч. мономера, однако уменьшение количества дозируемого эмульгатора приводит к снижению скорости процесса, потере агрегативной устойчивости латекса, а увеличение ведёт к повышению вязкости системы в процессе полимеризации. Установлено, что протекание эмульсионной полимеризации и свойства конечных продуктов (каучуков и латексов) определяются условиями образования полимерно-мономерных частиц (ПМЧ).

Многообразие возможных путей образования полимерно-мономерных частиц, при эмульсионной полимеризации мономеров обусловливает их большое число и является причиной высокой скорости процесса, осложняющей теплосьем реакции, широкого распределения частиц по размерам, часто ограничивающего применение частиц суспензии в специальных областях техники, биологии и медицине, а также невысокой их устойчивости.

Изменяя способ приготовления исходной эмульсии системы и вводя добавки, способствующие процессу микроэмульгирования, можно влиять на механизм формирования ПМЧ и их число, а, следовательно, на скорость полимеризации, молекулярную массу и молекулярно-массовое распределение (MMP) полимера.

В литературе описаны условия проведения полимеризации различных по природе мономеров, позволяющие ограничить число ПМЧ и обеспечить их устойчивость. Эти условия в значительной степени определяются выбором ПАВ и способом формирования эмульсии, от которых в значительной степени зависит время образования в межфазных слоях ПМЧ факторов стабилизации и их тип.

Для решения поставленной в работе

задачи по повышению устойчивости диенстирольных суспензий в процессе полимеризации и снижению общей концентрации эмульгаторов нами была изучена сополимеризация мономеров в присутствии смесей ПАВ различной природы, обеспечивающих формирование в межфазных слоях ПМЧ и электростатического и структурно-механического факторов стабилизации.

# Исходные вещества и методы исследования

Мономер бутадиен – использовали технический продукт, соответствующий ОСТ 38.03233-81, марки «Б» без дополнительной очистки.

Мономер стирол –  $C_6H_5$ -CH=CH<sub>2</sub> – технический продукт; в лабораторных условиях очищали от стабилизатора 5%-ным водным раствором КОН, промывали водой до нейтральной реакции, сушили над прокаленным хлористым кальцием и дважды перегоняли в вакууме. Использовали фракцию, кипящую при 41°C и остаточном давлении 10 мм. рт. ст., имеющую плотность  $d_4^{20}$ =0.906 г/см<sup>3</sup> и  $\pi_{\pi}^{20}$ =1.5450.

Эмульгатор сульфонол НП-3 – или алкилбензол сульфонат натрия: RC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>2</sub>ONa,

где R – смесь линейных или разветвленных алкильных групп от C<sub>9</sub> до C<sub>25</sub>, ГОСТ 12389-66.

Алкилсульфонат натрия – C<sub>15</sub>H<sub>31</sub>SO<sub>3</sub>Na (Е-30) – продукт производства Германии, применяли без дополнительной очистки.

Кремнийорганические ПАВ: олигодиметилсилоксандиол, ОДСД олигодиметилсилоксантетрол, ОДСТ, синтезированы в ИНЭОС РАН, использовали без дополнительной очистки.

Эмульгатор лейканол – применяли продукт, соответствующий ГОСТ 6848-79, марки «А».

Инициатор – персульфат калия – K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> (ПСК) – применяли продукт марки «хч», содержащий 99.9% активного вещества.

Размеры латексных частиц и величину ξпотенциала определяли на приборе Malvern-Z-cizer, а также методом квазиупругого светорассеяния при помощи лазерного гониометра рассеяния света «ALV-5» фирмы «AJV» (Германия) под углом рассеяния 90° с He-Ne лазером мощностью 25мВт. Латексы, полученные в присутствии кремнийорганических ПАВ, имеют узкое распределение частиц по диаметрам (РЧД) и более низкие значения ξ-потенциала по сравнению с промышленным латексом.

Габлина	1. C	срелний	лиаметр	частин и &	-потенииал	буталиен-	стирольных л	атексов.
. wounder	·· ·		A		,	0,100,411011	•	

V a guila ann a	Средний диаметр час			
	MALVERN-Z-cizer4 Метод	ALV Метод	ξ-потенциал,	
	фотон-корреляционной	квазиупрогого	мВ	
ОДСД, М.Ч.	спектроскопии.	светорассеяния		
0	165.2	116	-60.1	
1.0	143	88	-31.9	
1.5	160	89	-33.4	

Была исследована устойчивость латексов к введению электролитов и наполнителей. Как видно из табл. 2 контрольный латекс теряет коллоидную устойчивость при добавлении 0.06 ммоль/л Са(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, в то время как модифицированный латекс, содержащий 1.0 м.ч. олигодиметилсилоксандиола и олигодиметилсилоксантетрола коагулирует при концентрации электролита 0.042 ммоль/л, а при содержании 1.5 м.ч. ОДСД и ОДСТ – порог коагуляции составляет 0.048 ммоль/л, т.е. устойчивость к электролитам примерно

одинаковая.

При добавлении каолина 748% контрольный латекс теряет устойчивость, а латексы, полученные в присутствии кремнийорганического ПАВ теряют свою устойчивость при наполнении до 404.3% и 320.6%.

Повышенная пенообразующая способность промышленного латекса СКС-65 создаёт технологические трудности при его переработке. Поэтому результаты изучения пенообразования латексов, содержащих кремнийорганические ПАВ, заслуживают особого внимания.

Таблица 2. Устойчивость латексов к действиям электролита и наполнителя (каолин).

Наименование показателя.	Количество кремнийорганического ПАВ, м.ч.				
	0	1.0	1.5		
Концентрация Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , при которой происходит коагуляция латекса, ммоль/л	0.06	0.042	0.048		
Масса введённого наполнителя каолина, при котором произошла коагуляция, г	74.78	40.43	32.06		

#### Вестник МИТХТ, 2009, т. 4, № 3

В табл. 3 представлены результаты исследований пенообразующей способности изучаемых латексов. Согласно приведённым данным, латексы, полученные в присутствии кремнийорганических ПАВ, обладают пониженным пенообразованием, причём с увеличением концентрации олигодиметилсилоксандиола и олигодиметилсилоксантетрола, при концентрации Е-30, равной 4.5% масс, время разрушения пены понижается с 60 до 45 секунд. При повышении концентрации кремнийорганических ПАВ до 3% масс и понижения концентрации Е-30 с 4.5 до 4.0% масс пена не образуется.

Таблица 3. Пенообразующая способность бутадиен-стирольных латексов, содержащих кремнийорганические ПАВ

		прели	inniopranni reekite in iB:
Концентрация	Олигодиметил-	Олигодиметил-	Время разрушнения
эмульгатора Е-30, м.ч.	силоксандиол	силоксантетрол	пены, сек
4.5	0.5	-	60
4.5	1.0	-	45
4.0	3.0	-	Пена не образуется
4.5	-	0.5	65
4.5	-	1.0	45
4.0	-	3.0	Пена не образуется.

Известно, что из-за высокого содержания стирола в сополимерной цепи латекс СКС-65 ГП не образует плёнок. Действительно, как показано, частицы латекса СКС-65 ГП слабо коалесцируют в процессе плёнкообразования. Если по микрофотографиям оценить средний размер частиц, то он близок к среднему размеру частиц, оценённых до плёнкообразования. Одновременно в плёнках наблюдаются ажурные структуры периодического строения, связанные с формированием в плёнке внутренних напряжений. Поэтому попытки получения плёнки из латекса на стекле и целлофане не привели к получению однородных, пригодных к испытанию плёнок.

Плёнки удалось получить методом многослойного наращивания в динамических условиях в стеклянных кюветах, размером  $130 \times 110 \times 3$  мм. Были получены пленки 0.5 до 1 мм, вполне пригодные для физико-механических испытаний (ГОСТ 12580-78).

Показана структура пленок СКС-65 ГП с содержанием кремнийорганиразличным ческих ПАВ, полученных при описанном пленкообразовании. Необходимо выше следующее: во-первых, отметить при введении ОДСД и ОДСТ в количестве 0.5 % масс., структура пленки становится более однородной, а выявляемые надмолекулярные образования имеют два характерных размера, один из которых ближе к тому, что измерено методом квазиэластического светорассеяния, второй имеет существенно меньшие а размеры. Мы предполагаем, что этот размер связан с неоднородностями, существующими ядре латексной частицы. в Во-вторых, увеличение концентрации кремнийорганического ПАВ до 1.0 % масс, приводит с одной

стороны к ослаблению внешнего слоя образцов и его отслаиванию при препарировании, с другой стороны большей гомогенизации в расположении структурных элементов. Втретьих, при дальнейшем увеличении количества олигодиметилсилоксандиола и олигодиметилсилоксантетрола до 1.5 % масс, формируется однородная, хорошо скоалесцировавшая структура, внутри которой распреденебольшое количество латексных лено частиц. Одновременно в этих образцах появляются новые структурно-морфологические образования, которые свидетельствуют о каких-то фазовых превращениях при пленкообразовании, обусловленных вытеснением избытка ПАВ. Следует отметить, что периодических формирования структур, связанных с внутренними напряжениями, у данных пленок не наблюдалось.

Были изучены физико-механические и адгезионные свойства латексных плёнок, синтезированных в присутствии кремнийорганических ПАВ, кроме того исследовали набухание их в воде и устойчивость к агрессивным средам (NaOH, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>).

Физико-механические испытания вулканизованных и невулканизованных плёнок проводили на разрывной машине РМИ-5. Полученные результаты приведены в табл. 4. Видно, что прочность при растяжении плёнок, полученных из латекса, синтезированного в присутствии кремнийорганических ПАВ выше, чем у плёнок, полученных из промышленного латекса. У вулканизованных плёнок тенденция возрастания прочности сохраняется. Относительное удлинение у невулканизованных плёнок возрастает более заметно, чем у вулканизованных плёнок, у

#### Вестник МИТХТ, 2009, т. 4, № 3

	1 40,1111		no menum		bonie i bu si		inferior.
	Плёнки, полученные в присутствии кремнийорганических ПАВ, м.ч.						
	Нев	улканизир	ованные		вулкани	ізированн	ые
Количество ОДСД и ОДСТ.	0	0.5	1.0	1.5	0	0.1	1.5
Прочность при растяжении, МПа	5.2	5.23	5.26	5.3	7.8	7.9	8.0
Относительное удлинение при разрыве, %	400	450	450	520	390	430	510
Остаточное удлиение, %	-	-	-	-	10	8	6
Температура хрупкости, °С.	+19	+13	+1	-	-	-	-

которых эластичность ниже и меняется ческие ПАВ улучшают плёнкообразующие незначительно. Следовательно, кремнийоргани- свойства и увеличивают прочность плёнок.

Таблица 4. Физико-механические свойства латексных плёнок.

Данные по набуханию плёнок в воде показали, что водопоглощение плёнок, полученных из латексов, содержащих кремнийорганические ПАВ, много меньше, чем у плёнок, полученных из промышленного латекса.

Устойчивость плёнок, полученных из латексов, синтезированных в присутствии кремнийорганических ПАВ, в агрессивных средах также возрастает.

#### ЛИТЕРАТУРА:

1. Эмульсионная полимеризация и её применение в промышленности/ В. И. Елисеева [и др.]. – М. : Химия, 1976. – 235 с.

2. Лебедев, А.В. Коллоидная химия синтетических латексов/ А. В. Лебедев. – Л. : Химия, 1976. – 99 с.

3. Аверко-Антонович, Ю.А. Химия и технология синтетического каучука / Ю. А. Аверко-Антонович, Л. А. Аверко-Антонович. – М. : КолосС, 2008. – 350 с.

4. Лазарев, С. Я. Лабораторный практикум по синтетическому каучуку / С. Я. Лазарев, В. О. Рейхсфельд, Л. Н. Еркова. – Л. : Химия, 1986. – 224 с.

#### СИНТЕЗ И ПЕРЕРАБОТКА ПОЛИМЕРОВ И КОМПОЗИТОВ НА ИХ ОСНОВЕ

#### УДК 541.64: 542.938

# ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ЭФФЕКТА НАНОАДГЕЗИИ ДЛЯ ПОЛИМЕРНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ

Г.В. Козлов, старший научный сотрудник, З.Х. Афашагова, аспирант, \*Г.Е. Заиков, заведующий отделом

Кабардино-Балкарский Государственный Университет, г. Нальчик \*Институт Биохимической Физики им. Н.М.Эмануэля РАН e-mail: chembio@sky.chph.ras.ru

ассмотрена термодинамическая модель эффекта наноадгезии в полимерных дисперсно-наполненных нанокомпозитах, которая продемонстрировала хорошее соответствие с экспериментальными данными. Показано, что эффект наноадгезии имеет размерное происхождение, т.е. является истинным наноэффектом. Сильное влияние на указанный эффект оказывает агрегация частиц нанонаполнителя

*Ключевые слова:* термодинамика, кинетика, наноадгезия, нанокомпозиты, модели реакций

#### Введение

В работах [1, 2] был обнаружен эффект для дисперсно-наполненных наноадгезии нанокомпозитов на полимерных основе фенилона, который заключается в резком увеличении уровня межфазной адгезии для указанного класса полимерных материалов по сравнению с традиционными полимерными композитами. Количественно этот эффект охарактеризовать можно с помощью параметра b, который определяется согласно уравнению [3]:

$$\alpha_{_{HK}} = \alpha_{_{HK}}^{^{CM}} - b \left( \alpha_{_{HK}}^{^{CM}} - \alpha_{_{HK}}^{^{T}} \right), \qquad (1)$$

где  $\alpha_{HK}$ ,  $\alpha_{HK}^{CM}$  и  $\alpha_{HK}^{T}$  – величины линейного коэффициента теплового расширения нанокомпозитов, определенные экспериментально и рассчитанные согласно правилу смесей и уравнению Тернера, соответственно.

Чем больше величина b, тем выше уровень межфазной адгезии. Для достаточно большого числа полимерных композитов с матрицами и наполнителями разными величина b варьируется от -0.19 до 1.32 [3]. Расчет по уравнению (1) показал, что в случае нанокомпозитов на основе фенилона величина b может быть на порядок больше и достигать значения ~ 13.5 [1]. Этот эффект по аналогии с работой [4] был назван наноадгезией. Целью настоящей работы является теоретическое исследование эффекта наноадгезии в дисперсно-наполненных полимерных нанокомпозитах в рамках термодинамического фрактального подхода [5].

#### Экспериментальный раздел

Исследовали полимерные нанокомпозиты на основе термостойкого ароматического полиамида фенилон С-2. В качестве нано-

наполнителя использовали ультрадисперсные частицы аэросила, оксинитрида кремнийиттрия (ОКИ) и  $\beta$ -сиалона (твердый раствор Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и AlN в  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>), имеющие следующие характеристики: удельная поверхность S<sub>u</sub>=170, 43 и 60 м<sup>2</sup>/г, средний диаметр частиц d<sub>u</sub>=25, 64 и 42.5 нм, соответственно. Содержание указанных нанонаполнителей составляло 0.5 масс. %.

Введение нанонаполнителя в полимерную матрицу осуществляли во вращающемся электромагнитном поле с помощью неравноосных ферромагнитных частиц с отношением длины к диаметру 4-5; объем ферромагнитных частиц, загружаемых в реактор аппарата, был в пределах 0.04-0.05 от объема действия электромагнитного поля. Величина электромагнитной индукции этого поля была в пределах 0.08-0.12 Тл. При указанных параметрах экспериментально обнаружено, что оптимальное время обработки нанокомпозитов в электромагнитном поле составляет 270-300 с. Получение образцов композиций осуществляли методом компрессионного прессования при температуре 537-616 К, давлении 40-100 МПа и выдержке при указанных параметрах из расчета 1 мин/мм толщины изделия.

Обработка порошлообразных композиций фенилон/нанонаполнитель во вращающемся электромагнитном поле позволяет подавить (или уменьшить) агрегацию частиц нанонаполнителя [1]. Для проверки реализации этого эффекта были изготовлены образцы нанокомпозитов фенилон/аэросил простым механическим смешиванием. При этом диаметр агрегатов частиц аэросила составлял 40 нм [1]. Линейный коэффициент теплового расширения нанокомпозитов определяли на дилатометре DKB-SAM, предназначенном для автоматической регистрации дилатометрических кривых разных твердых тел в интервале температур 298-498 К. Для испытаний использовали призматические (6×4 мм) образцы длиной 50±3 мм. Непараллельность шлифованных торцев образца составляла не более ±0.02 мм. Количество образцов для испытаний для каждого нанокомпозита было не менее трех.

#### Результаты и обсуждение

В работе [5] была рассмотрена термодинамическая модель сорбционных явлений на фрактальных объектах. Было показано, что объем 9 занимаемый фрактальным объектом единичной массы, равен [5]:

$$\vartheta = \rho_0 m_0^{(1-3/D)}, \qquad (2)$$

где  $\rho_0$  и  $m_0$  – плотность и масса частицыадсорбента, т.е. частицы нанонаполнителя, соответственно, D – фрактальная размерность указанной частицы.

В случае полимерных нанокомпозитов слой полимера, адсорбированный частицей нанонаполнителя, можно рассматривать как межфазный слой, объем 9 – как совокупный объем частицы и прилегающего к ней межфазного слоя и тогда отношение объемных долей межфазного слоя ф<sub>мф</sub> и нанонаполнителя  $\phi_n$  в первом приближении можно записать следующим образом:

$$\frac{\Phi_{M\phi}}{\Phi_{H}} = \frac{\vartheta}{\vartheta_{0}} = \frac{m_{0}^{(1-3/D)}}{\rho_{0} \cdot m_{0} / \rho_{0}} = \frac{1}{m_{0}^{3/D}}, \qquad (3)$$

где  $\vartheta_0$  – объем частицы нанонаполнителя, равный  $m_0/\rho_0$ , а *D* всегда меньше 3.

Рассмотрим методы оценки параметров, входящих в уравнение (3). Величину  $m_0$  для неагрегированного нанонаполнителя оценивали согласно известному уравнению:

$$m_0 = \frac{4}{3}\pi r_{_{q}}^{_{3}}\rho_0, \qquad (4)$$

где *r*<sub>*u*</sub> – радиус частицы нанонаполнителя.

В свою очередь, плотность наночастиц ρ<sub>0</sub> модно оценить следующим образом [6]:

$$\rho_0 = \frac{6}{S_u d_u},\tag{5}$$

В качестве фрактальной размерности D следует принять размерность поверхности частиц (агрегатов частиц в случае нанокомпозитов фенилон/аэросил, полученных механическим смешиванием)  $d_n$  [1], которая оценивается с помощью следующего соотношения [7]:

$$S_u = 420 r_u^{d_n - d} , \qquad (6)$$

где d – размерность евклидова пространства, в котором рассматривается фрактал (очевидно, в нашем случае d=3),  $S_u$  дается в  $M^2/\Gamma$ ,  $r_u$  – в нм.

Таким образом, согласно термодинамической трактовке сооношение между  $\phi_{M\phi}$  и  $\phi_{H}$ можно записать в форме:

$$\varphi_{\scriptscriptstyle M\phi} = k\varphi_{\scriptscriptstyle H},$$
где  $k = m_0^{-3/d_n}$ .
(7)

Другой способ получения соотношения между  $\phi_{M\phi}$  и  $\phi_{H}$  в рамках фрактального анализа подробно изложен в работе [7]. Он заключается в определении толщины межфазного слоя  $l_{M\phi}$  согласно уравнению:

$$l_{M\phi} = l_{cm} \left(\frac{r_{q}}{l_{cm}}\right)^{2(d-d_{n})/d},$$
(8)

где  $l_{cm}$  – длина статистического сегмента цепи полимерной матрицы, равная 0.42 нм для фенилона [1], и последующего использования формулы:

$$\varphi_{M\phi} = \varphi_{H} \left[ \left( \frac{r_{u} + l_{M\phi}}{r_{u}} \right)^{3} - 1 \right].$$
(9)

Авторы [1, 2] показали, что параметр b, характеризующий уровень межфазной адгезии в полимерных композитах и определяемый согласно уравнению (1), увеличивает величину  $\phi_{M\phi}$  при одном и том же значении  $\phi_{\mu}$  согласно уравнению [1]:

$$\varphi_{_{\mathcal{M}}\phi} = c\varphi_{_{\mathcal{H}}}b\,,\tag{10}$$

где c – коэффициент пропорциональности между  $\varphi_{M\phi}$  и  $\varphi_{H}$  при условии совершенной микроадгезии, т.е. b=1, равный члену в квадратных скобках уравнения (9). Расчет согласно уравнениям (8) и (9) дал следующие значения: c=1.08, 0.26, 0.29 и 0.17 для нанокомпозитов на основе фенилона, наполненных неагрегированным аэросилом, агрегированным аэросилом, ОКИ и  $\beta$ -сиалоном, соответственно. Величины b=15, 6, 2.7 и 2.4 для этих же нанокомпозитов, соответственно.

На рис. 1 приведено сравнение зависимостей k и cb от диаметра частиц нанонаполнителя  $d_{u}$  для исследуемых нанокомпозитов. Поскольку уравнения (2) и (3) дают величину 9 в относительных единицах из-за использования нецелой размерности  $D=d_n$  в них, то в качестве k использовалась величина  $50/m_0^{3/d_n}$  для удобства сравнения. Как следует из данных рис. 1, получено хорошее соответствие зависимостей  $k(d_u)$  и  $cb(d_u)$ , рассчитанных в рамках термодинамической и фрактальной концепций, соответственно. Наблюдается очень быстрый спад величин k и cb, т.е. снижение уровня межфазной адгезии по мере роста  $d_{u}$ . Такой тип зависимости указывает, что рассматриваемый эффект является истинным наноэффектом [8].



Рис. 1. Зависимости параметров *k* (сплошная линия) и *cb* (точки) от диаметра частиц нанонаполнителя *d*<sub>*u*</sub>.

Для подтверждения этого постулата был выполнен расчет зависимостей  $k(d_u)$ , где kопределен как  $50/m_0^{3/d_n}$ , для двух предельных значений  $d_n=2$  и 3. Эти зависимости показаны на рис. 2, из которого следует, что они близки друг к другу настолько, что для практических целей могут быть аппроксимированы одной корреляцией. Следовательно, определяющим фактором эффекта наноадгезии является диаметр частиц нанонаполнителя  $d_{y}$ , что подтверждает сделанный выше вывод о размерном происхождении этого эффекта.

#### Выводы

Таким образом, полученные в настоящей работе результаты показали, что эффект наноадгезии имеет чисто размерное происхождение, т.е. является истинным наноэффектом. Описание этого эффекта в рамках термодинамической и фрактальной концепций показало их хорошее соответствие. Важным фактором, существенно влияющим на уровень межфазной адгезии, является агрегация частиц нанонаполнителя.



Рис. 2. Зависимости параметров k от диаметра частиц нанонаполнителя  $d_{u}$ , рассчитанные при предельных значениях размерности  $d_n=2$  (1) и 3 (2).

#### ЛИТЕРАТУРА:

1. Структура и свойства дисперсно-наполненных нанокомпозитов фенилон/аэросил / Г. В. Козлов, Ю. Г. Яновский, А. И. Буря, З. Х. Афашагова // Механика композиционных материалов и конструкций. – 2007. – Т. 13, № 4. – С. 479–492.

2. Влияние наноадгезии на модуль упругости полимерных нанокомпозитов / А. И. Буря, З. Х. Афашагова, Г. В. Козлов, Ю. С. Липатов // Новые материалы и технологии : Матер. IX Российско-Китайского Симпозиума, Астрахань, Россия, 19 – 22 сент. 2007. М. : Интерконтакт Наука, 2007. – Т. 1. – С. 252–254.

3. Холлидей, Л. Тепловое расширение полимерных композиционных материалов / Л. Холлидей, Дж. Робинсон // Промышленные полимерные композиционные материалы / под ред. М. Ричардсон. – М., Химия, 1980. – С. 241–283.

4. Tanaka, K. Polymer nano-adhesion promoted by enhanced surface mobility / K. Tanaka, T. Nagamura // POLYMEX–2006 : Mater. Intern. Conf. on Polymer and Advanced Materials, Huatulko, Mexico, 5–9 Nov. 2006. – Mexico, 2006. – Session 1. – P. 51.

5. Якубов, Т. С. К термодинамике сорбционных явлений на фрактальных объектах / Т. С. Якубов // Доклады АН СССР. – 1988. – Т. 303, № 2. – С. 425–428.

6. Синергетика композитных материалов / А. Н. Бобрышев [и др.]. – Липецк : НПО ОРИУС, 1994. – 154 с.

7. Маламатов, А. Х. Механизмы упрочнения полимерных нанокомпозитов / А. Х. Маламатов, Г. В. Козлов, М. А.Микитаев. – М. : Изд-во РХТУ им. Менделеева, 2006. – 240 с.

8. Андриевский, Р. А. Наноматериалы: концепция и современные проблемы / Р. А. Андриевский // Российский химический журнал. – 2002. – Т. 46, № 5. – С. 50–56.

#### СИНТЕЗ И ПЕРЕРАБОТКА ПОЛИМЕРОВ И КОМПОЗИТОВ НА ИХ ОСНОВЕ

УДК 539.199: 541.6

### ВЛИЯНИЕ МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ НА ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ РАСПЛАВОВ ОЛИГОМЕРОВ

В.С. Копытин, старший преподаватель, В.М. Комаров, профессор, \*А.Н. Трофимов, аспирант, \*И.Д. Симонов-Емельянов, профессор кафедра Информационных технологий

\*кафедра Химии и технологии переработки пластмасс и полимерных композитов

МИТХТ им. М.В. Ломоносова

e-mail: komarov@mitht.ru

Сследовано влияние молекулярной массы (ММ) и молекулярно-массового распределения (ММР) на поверхностное натяжение олигомеров. В качестве модельных систем использовали узкие фракции полиэтиленгликолей в интервале молекулярных масс от 300 до 40000 и их двойные и тройные смеси разного состава. Полученные данные доказывают возможность регулирования поверхностного натяжения олигомеров и полимеров путем варьирования ММ и ММР Показано, что стабильность поверхностного натяжения и поведения системы возрастают с расширением ММР олигомеров.

*Ключевые слова:* поверхностное натяжение, молекулярная масса, молекулярно-массовое распределение, олигомер, макромолекула

Одним из наименее изученных вопросов в физике и химии олигомеров (полимеров) является влияние молекулярной массы (ММ) и молекулярно-массового распределения (ММР) на поведение и свойства макромолекул в жидком (расплаве, растворе) и твердом (блоке) состоянии.

При создании полимерных композиционных материалов (ПКМ) и пропитки армирующих волокнистых наполнителей олигомерными связующими существенное влияние на формирование границы раздела фаз, смачивание и растекание, монолитность и пористость ПКМ оказывает поверхностная энергия (натяжение) жидкого компонента. В научно-технической литературе данные о зависимостях поверхностных свойств олигомеров от ММ и ММР практически отсутствуют. Однако понятно, что энтропия смешения в таких системах в ряде случаев может оказывать влияние на поверхностные свойства макромолекулярных систем. Это подтверждают имеющиеся в литературе зависимости поверхностного натяжения от молекулярной массы для одного и того же ряда полимергомологов, при этом данные, полученные различными авторами существенно различаются [1-3]. Одной из возможных причин таких различий может быть разное молекулярно-массовое распределение исследованных образцов полимергомологов. К сожалению характеристики ММР и данные по полидисперсности исследованных систем в работах практически не приводятся.

В настоящей работе исследовано влияние, как ММ, так и ММР на поверхностное

натяжение расплавов олигомеров.

качестве объекта была В выбрана модельная система – полиэтиленгликоль (ПЭГ) с узким ММР  $(\overline{M}_{w} / \overline{M}_{n}) \leq 1.08$  в широкой области ММ от 300 до 40000. Такой выбор обусловлен, во-первых, тем, что полиэтиленгликоль является одним из наиболее простых и хорошо изученных линейных олигомергомологов с повторяющимся звеном (-СН<sub>2</sub>-СН<sub>2</sub>-О-), с двумя концевыми -ОН группами (функциональность близка к 2), у практически не которых наблюдаются неоднородности в химическом строении цепи. Следовательно, при изучении зависимости поверхностного натяжения (у) олигомергомологов от ММ и ММР можно свести минимуму влияние на поверхностное к натяжение многих факторов, не связанных с длиной макромолекул.

#### Объекты и методы исследования

Полиэтиленгликоли очищали переосаждением гептаном из бензольных растворов с последующей сушкой в вакууме 0.1 Па в течение 3-5 суток.

Для изучения влияния MM и MMP на поверхностное натяжение и удельный объем олигомеров (полимеров) готовили двойные и тройные смеси ПЭГ из узких фракций заданного состава. Одним из компонентов двойной смеси был ПЭГ-300, а вторым компонентом полиэтиленгликоли с молекулярными массами 4000, 6000, 15000, 20000 и 40000. Массовую долю (x) ПЭГ-300 в смеси со среднечисленной молекулярной массой, равной M<sub>n</sub>, рассчитывали по формуле [4]:

$$x = \frac{M_1}{M_n} \frac{M_2 - M_n}{M_2 - M_1} \quad , \tag{1}$$

где  $M_1$  и  $M_2$  – среднечисленные молекулярные массы узких фракций с  $M_n$ = 300 и с  $M_2$ = 4000, 6000, 15000, 20000 и 40000, соответственно.

Тройные смеси готовили добавлением в двойную смесь узкой фракции со среднечисловой молекулярной массой, равной  $M_n$  двойной смеси.

Среднечисленную молекулярную массу и молекулярно-массовое распределение как узких фракций ПЭГ, так и всех изученных смесей определяли методом гель-проникающей хроматографии. В пределах экспериментальной ошибки характеристики молекулярномассового распределения полученных смесей были равны рассчитанным теоретическим значениям.

Для определения поверхностного натяжения у расплавов ПЭГ использовали метод лежащей капли. Этот метод является одним из самых простых и надежных для определения у высоковязких жидкостей, в том числе жидких олигомеров и расплавов полимеров.

Поверхностное натяжение обычно рассчитывают по формуле [5]:

$$\gamma = \frac{d_{g}g\Delta\rho}{H},\tag{2}$$

где  $\Delta \rho$  – разность плотностей жидкости и окружающей ее среды; Н – функция  $(d_3/h_3)$ ;  $d_3$  – экваториальный диаметр капли;  $h_3$  – высота от вершины лежащей капли до ее экваториальной плоскости, g – постоянная силы тяжести.

Отметим, что если  $d_3$  можно легко измерить с малой погрешностью, то определение  $h_3$  с высокой точностью связано со значительными методическими трудностями.

Для определения поверхностного натяжения расплавов ПЭГ был использован один из наиболее усовершенствованных вариантов метода лежащей капли [5], позволяющий избежать трудности с определением  $h_2$ , в котором измеряют параметры с высокой точностью: экваториальный диаметр капли и ее диаметр  $d_n$  на разных высотах  $h_n = nd_3$ . В работе использовали рассчитанные табличные данные по зависимостям  $d_{2}/a$  (где  $a^{2}$  =  $\gamma/\Delta \rho$  – капиллярная постоянная) от  $d_n/d_2$  для значений n = 0.05; 0.10; 0.15, 0.20. Из экспериментально полученных значений  $d_n/d_2$ находили по данным таблицы значение  $d_{y}/a$  и определяли величину а, затем и у олигомера. Выбранный вариант метода лежащей капли позволяет также контролировать симметричность капли и ее форму. Для симметричной капли величина  $d_2/a$ , полученная при различных значениях *n*, должна оставаться практически постоянной, так как несимметричность формы капли приводит к значительным погрешностям в определении поверхностного натяжения. Относительная погрешность при определении поверхностного натяжения не превышала 0.1%.

Для обеспечения постоянства массы, формы и симметричности капли осуществляли ее принудительное формирование с экваториальным диаметром на специальной подложке из латуни [7]. Изготовленные подложки позволяли формировать капли с экваториальным диаметром от 4 до 30 мм. Как ранее нами было установлено, наиболее точные значения поверхностного натяжения можно получить на каплях с диаметром, равным ≈ 11мм [8].

Подложку с нанесенной на нее каплей помещали в термостатируемую кювету с прозрачными плоскопараллельными окнами, что позволяет проводить измерения у в области температур от комнатной до 200°С. Температуру внутри кюветы поддерживали с точностью до 0.5°С.

Все измерения поверхностного натяжения проводили на границе раздела с воздухом при температурах от 60 до 140°С. Нижняя температура выбрана на 4°С больше температуры плавления образцов ПЭГ с наибольшей молекулярной массой (40000), а верхняя была на 40°С ниже температуры деструкции ПЭГ в воздухе.

Для исключения деструкции полимера и установления равновесия в системе все измерения у осуществляли после выдержки образцов в течение 1 часа при заданной температуре, как в режиме охлаждения, так и нагревания. Полученные результаты при двух- и трехкратном цикле нагреваниеохлаждение с высокой точностью ложатся на зависимость у от температуры, что доказывает равновесность полученных значений поверхностного натяжения и служит свидетельством отсутствия химических реакций деструкции в системе. Отсутствие деструкции контролировали также методами ГПХ и ИК спектроскопией образцов полиэтиленгликолей после проведения эксперимента при разных температурах и временах нагрева. Отклонений в ММР и ИК- спектрах ПЭГ при этом не наблюдали.

#### Результаты и обсуждение

В интервале температур 60–140°С поверхностное натяжение для всех образцов с ММ от 300 до 40000 практически линейно уменьшается с повышением температуры [9].

Изотермы поверхностного натяжения от молекулярной массы имеют немонотонный характер. Кроме известного минимума при MM=3000 [10], появляется минимум в области коротких цепей с MM=400 и максимум при MM=1500 (рис. 1).

Такое изменение поверхностного натяжения ПЭГ в зависимости от ММ и ММР может быть связано с влиянием различных факторов: ассоциацией молекул, наличием концевых групп и конформационных переходов, ориентацией молекул на границе раздела фаз и изменением молекулярной упаковки и подвижности.

Так, минимум в области малых молекулярных масс (400) можно объяснить двумя причинами. С одной стороны, уменьшением вклада в свободную поверхностную энергию концевых групп, энергия которых на 16.7 кДж/моль групп больше, чем энергия групп основной части молекулы ПЭГ, а с другой стороны, увеличением свободной энергии в результате ассоциации макроцепей в этой области ММ. Известно [11], что для ПЭГ в области MM=400 возможен переход цепей из «преимущественной» конформации 2<sub>1</sub> в конформацию 72 при увеличении длины цепи. Энергия конформационого перехода для ПЭГ, рассчитанная из экспериментальных зависимостей поверхностного натяжения от ММ при различных температурах с учетом вклада концевых групп в свободную поверхностную энергию, оказалась равной 2.5 кДж/моль повторяющихся звеньев ПЭГ, что хорошо согласуется с литературными данными (2.1±1.2 кДж/моль) [9].

Максимум поверхностного натяжения ПЭГ в области ММ=1500, по-видимому, обусловлен ассоциацией макромолекул. Согласно данным работы [12] в этой области ММ достигается максимум свободной энергии ассоциации, которая при дальнейшем увеличении молекулярной массы монотонно снижается. Подобный характер изменения свободной энергии при ассоциации в сочетании с увеличением свободной поверхностной энергии, обусловленным возрастанием плотности молекулярной упаковки (уменьшение объема, занимаемого повторяющимся звеном ПЭГ), что может объяснить второй минимум в области ММ=3000. Кроме того, этот минимум может быть связан с переориентацией ПЭГ относительно поверхности раздела, когда цепь, находящаяся в объеме в виде «щетки» переориентируется параллельно поверхности раздела при увеличении молекулярной массы. При этом цепь занимает

на поверхности большую площадь, что приводит к уменьшению поверхностной плотности, и, как следствие, к снижению свободной поверхностной энергии. При некотором значении ММ цепь полностью ориентируется параллельно поверхности раздела фаз, и при этом поверхностная плотность и, следовательно, вклад в свободную поверхностную энергию, обусловленный плотностью поверхностной упаковки, будет минимальным. С дальнейшим ростом молекулярной массы поверхностная плотность должна возрастать, при этом ориентация макромолекул относительно поверхности раздела будет оставаться неизменной, что должно привести к монотонно возрастающей зависимости у от ММ с увеличением молекулярной массы.

О разрыхлении упаковки цепей ПЭГ в области ММ=3000 свидетельствует максимальная величина температурного коэффициента поверхностного натяжения, характеризующего поверхностную энтропию, а также максимальная для узких фракций интенсивность спектров люминесценции [9], которая обусловлена большей подвижностью макомолекул образцов ПЭГ в этой области молекулярных масс. Дальнейшее монотонное увеличение у и уменьшение его температурного коэффициента с ростом ММ выше 3000 качественно не отличаются от подобных зависимостей с пределом при бесконечно большой молекулярной массе для других полимергомологов, которые имеются литературе [13–15].

Для исследования влияния ММР на поверхностное натяжение использовали двойные и тройные смеси ПЭГ. Одним из компонентов двойной смеси был ПЭГ с ММ=300, а вторым – с молекулярными массами 4000, 6000, 15000, 20000 и 40000. Для узких фракций ПЭГ с такими ММ не происходит конформационных изменений, практически одинакова свободная энергия ассоциации, что позволяет ограничить влияние этих факторов на поверхностное натяжение. Зависимость поверхностного натяжения от температуры для двойных смесей в температурном интервале 60 – 140°С были, как и для узких фракций ПЭГ, практически линейны.

На рис. 1 представлены изотермы зависимости ПН от ММ для смеси ПЭГ-300 + ПЭГ-40000. Установлено, что поверхностное натяжение и его температурный коэффициент для двойных смесей не является аддитивной величиной исходных ПЭГ с различной ММ. Имеются смеси, для которых поверхностное натяжение меньше у исходных компонентов смеси (M<sub>n</sub>=4000), и области, где поверхностное натяжение больше исходных компонентов (например, M<sub>n</sub>=600).



По-видимому, это связано с тем то, что фракционный состав смеси в объеме и на поверхности может различаться. Таким образом, зависимость поверхностного натяжения от молекулярной массы в значительной степени определяется ММР и температурой. Этот вывод хорошо подтверждается данными представленными на рис. 2, где приведены изотермы зависимости поверхностного натяжения смесей полиэтиленгликолей от ММР при постоянной молекулярной массе равной 1000.



Данные полученные с помощью микрокалориметра показали, что вклад энтальпийной составляющей (0.034–0.036 Дж/м<sup>2</sup>) в поверхностное натяжение практически постоянен как для двойных смесей, так и для узких фракций ПЭГ, и не зависит от температуры и от молекулярной массы. Следовательно, изменение свободной поверхностной энергии при смешении ПЭГ с различной молекулярной массой в основном связан с изменением энтропии при смешении молекул одной химической природы различающихся размерами. Этот вывод подтверж-

дается большими значениями температурных коэффициентов у для двойных смесей ПЭГ, а также резким увеличением (в 10–20 раз) интенсивности спектров люминесценции смесей по сравнению с узкими фракциями [16].

Для смесей, составленных из трех узких фракций ПЭГ путем добавления в двойную смесь третьего компонента с молекулярной массой, равной ММ смеси, зависимость  $\gamma$  от температуры практически не отличается от аналогичных данных по  $\gamma$  для узких фракций с той же ММ [16] и не зависит от ММР во всем изученном температурном интервале (рис. 3). Такой характер зависимости  $\gamma$  от молекулярно-массового распределения для тройных смесей позволяет предположить, что на поверхности раздела в этом случае присутствует, в основном, третий компонент с молекулярной массой, равной ММ двойной смеси.



Следовательно, у определяется молекулярным составом (ММР) смеси на поверхности, а не в объеме. Поверхностную активность компонента с молекулярной массой, равной ММ двойной смеси, по-видимому, определяет энтропийный вклад в свободную поверхностную энергию. Энтропийный вклад в свободную энергию, как известно [17], тем больше, чем больше различие в размерах компонентов смеси. При этом энтропийный вклад в свободную энергию образования системы из макромолекул, расположенных на поверхности раздела, значительно меньше энтропийного вклада молекул, расположенных в объеме, что связано с уменьшением размерности поверхности раздела по сравнению с объемом (переход от 3-х мерной системы к 2-х мерной [18]) и вызванному этим уменьшением степеней свободы, а следовательно, комбинаторной энтропии смешения.

Для максимального выигрыша в энтропии всей системы, и, следовательно, достижения минимума свободной энергии, повышения устойчивости и стабильности всей системы, предпочтительно, чтобы на поверхности находился компонент со средней ММ, а в объеме компоненты с наиболее различающимися молекулярными массами. Следовательно, стабильная система может быть образована только при наличии смеси макромолекул с разной молекулярной массой.

Таким образом, для создания полимерных систем со стабильными и устойчивыми характеристиками необходимо направленно регулировать значениями их ММ и ММР. Сейчас это направление получило свое подтверждение и развитие при синтезе, так называемых, бимодальных полимерных систем, имеющих бимодальное распределение ММ, например полиэтилен марки ПЭ-80 и ПЭ-100.

#### ЛИТЕРАТУРА:

1. Edwards, H. Surface tension of liquid polyisobutylenes. / H. Edwards // J. Appl. Polymer Sci. – 1968. – Vol.12, № 10. – P. 2213–2224.

2. Le Grand, D. G. The molecular weight dependence of polymer surface tension. / D. G. Le Grand, G. L. Gaines, Jr // J. Colloid Interface Sci. – 1969. – Vol. 31, № 2. – P. 162–167.

3. Wu, S. Surfact and interfacial tensions of polymer melts. 1. Polyethylene, polyisobutylene, and polyvinylacetate / S. Wu // J. Colloid Interfase Sci. – 1969. – Vol. 31, № 2. – P. 153–161.

4. Кусаков, М. М. Об измерении поверхностного натяжения жидкостей по размерам лежащей капли / М. М. Кусаков, А. Ю. Кошевник // Журн. физ. химии. – 1953. – Т. 27, № 10. – С. 1887–1890.

5. Тенфорд, Ч. Физическая химия полимеров / Ч. Тенфорд – М. : Химия, 1965. – 516 с.

6. Расчет поверхностного натяжения жидкости по форме лежащей капли / Д. В. Хантадзе [и др.] // Журн. физ. химии. – 1970. – Т. 44, № 11. – С. 2910–2911.

7. Ниженко, В. И. Применение метода лежащей капли для определения поверхностной энергии и плотности жидкостей, смачивающих материал подложки / В. И. Ниженко, В. Н. Еременко, Л. И. Скляренко // Поверхностные явления в расплавах и возникающих из них твердых фазах. – Нальчик, 1965. – С. 211–215.

8. Комаров, В. М. Зависимость поверхностного натяжения олигомеров от размеров системы / В. М. Комаров, В. С. Копытин, В. Ф. Корнюшко // Метастабильные состояния и фазовые переходы. Вып.4. – Екатеринбург, 2000. – С. 101–104.

9. Копытин, В. С. Особенности поведения цепных молекул конечной длины на поверхности раздела двух фаз : автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук : 01.04.19 / Копытин Вячеслав Семенович. – М., 1987. – 24 с.

10. Липатов, Ю. С. Особенности физико-химических свойств олигомерных систем / Ю. С. Липатов // 1 Всесоюзн. конф. по химии и физико-химии полимеризационно-способных олигомеров : докл. конф., Черноголовка, Россия, 1977 – Черноголовка, 1977. – С. 59–86.

11. Вундерлих, Б. Физика макромолекул. Т. 2. / Б. Вундерлих. – М. : Мир, 1979. – 376 с.

12. Коломеер, М. Г. Изучение межцепных взаимодействий макромолекул : автореф. дис. ... канд. хим. наук : 02.00.06 – М., 1978. – 24 с.

13. Siow, K. S. The prediction of surface tension of liquid polymers / K. S. Siow, D. Patterson // Macromolecules. -1971. - Vol. 4, No 1. - P. 26-30.

14. Dettre, R.,H. Concerning the surface and temperature coeffaent of surface tension of polytetrafluoroethylene. / R. H. Dettre, R. E. Johnson, Jr // J. Plys. Chem. – 1967. – Vol. 71,  $N_{2}$  5. – P. 1529–1531.

15. Dettre, R. H. Surface tensions of perfluoroalkanes and polytetrafluoroethylene / R. H. Dettre, R. E. Johnson Jr // J. Colloid Interface Sci. – 1969. – Vol. 31,  $N_{2}$  4. – P. 568–569.

16. Комаров, В. М. Направленное регулирование свойств олигомеров и композиций на их основе с помощью системного анализа конформационных характеристик макромолекул и дисперсности наполнителя : автореф. дис. ... докт. физ.– мат. наук : 02.00.04 / Комаров Владимир Михайлович. – М., 2004. – 48 с.

17. Пригожин, И. Химическая термодинамика / И. Пригожин, Р. Дефэй. – Новосибирск : Наука, Сибирское отделение, 1966. – 510 с.

18. Де Жен, П. Идеи «скейлинга» в физике полимеров / П. Де Жен. – М. : Мир, 1982. – 368 с.

#### СИНТЕЗ И ПЕРЕРАБОТКА ПОЛИМЕРОВ И КОМПОЗИТОВ НА ИХ ОСНОВЕ

УДК 615.371.01.1:547.458.61:547.466

# ХИТОЗАН И ДЕЗОКСИКРАХМАЛ В КАЧЕСТВЕ ПОЛИМЕРНЫХ МАТРИЦ ДЛЯ ИММОБИЛИЗАЦИИ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ КОМПОНЕНТОВ

В.А. Кузнецов, доцент, \*А.И. Сливкин, профессор, \*В.Л. Лапенко, доцент, А.А. Болгов, аспирант

кафедра Фармацевтической химии и фармацевтической технологии

\*кафедра Высокомолекулярных соединений и коллоидов

Воронежский государственный университет

e-mail: kuznets@comch.ru

углеводами имическая модификация лекарственных веществ приводит значительному снижению вредного побочного действия на организм и увеличению биодоступности. Проведена разработка способов иммобилизации изониазида и стрептомицина в структуру гомологов хитозана с образованием соответствующих ковалентных связей. Синтезированы водорастворимые аналоги 1,4-β-2-амино-2-дезокси-Dглюкана и 1.4-α-D-глюкана с боковыми цепями, содержащими компоненты α-аминокислот с образованием ковалентных связей через метилен- или гидроксипропилен-спейсеры. В качестве полимерных матриц для иммобилизации глицина, L-лизина гидрохлорида, Lглутаминовой кислоты использовались *N-гидроксиметилхитозан*, N-хлор-2гидроксипропилхитозан и гидроксиметил-3-дезоксикрахмал.

# *Ключевые слова:* хитозан, иммобилизация, изониазид, стрептомицин, глицин, лизин, глутаминовая кислота

Полимерные матрицы используются для создания лекарственных средств с пролонгированным действием и контролируемым высвобождением субстанции. Введение в живой организм подобных лекарственных форм возможно пероральным, парентеральным методами, через имплантанты, дозирующие действующее начало, различные суппозитории и т.д. Описаны способы модификации лекарственных средств путем включения в их структуру углеводных компонентов. 1-Изоникотинил-2-Д-глюкозилгидразон, отличаясь высокой гидрофильтуберкулостатической ностью, обладает активностью соответственно концентрации в изониазида (ГИНК), его структуре но 10-12 токсичность его В раз ниже лекарственной субстанции [1]. Винильные полимеры с углеводными боковыми цепями, несущие свободные полуацетальные гидроксилы – поли-3-акрилоил-*D*-глюкоза и поли-3метакрилоил-*D*-глюкоза – были использованы для создания соответствующих гидразонов на основе ГИНК. Данные аналоги, отличаясь пониженной токсичностью, при сохранении антимикобактериальной активности лекарственной субстанции обладают пролонгацией действия в организме [2, 3]. Показана возможность создания на основе карбоксиметилдекстрана (КМД) полимерных форм ГИНК и стрептомицина с образованием

ковалентных связей лекарство-полимер через 2-гидроксипропил-спейсер и солевых форм. В условиях иммобилизации стрептомицинаоснования на структуру 3-хлор-2-гидроксипропилового эфира КМД образуются смешанные связи лекарство-полимер. Проведено исследование противотуберкулезной активности полученных веществ in vitro на стандартном вирулентном штамме H<sub>37</sub>Rv. Установлено, что минимальная подавляющая концентрация (МПК) для полимерной формы ГИНК в расчете на связанное лекарство не ниже этого показателя для свободного ГИНК. Аналогичным образом охарактеризована бактерицидная активность полимерной формы стрептомицина. Полимерные формы ГИНК и стрептомицина характеризуются противотуберкулезной активностью, пропорциональной концентрации иммобилизованных лекарственных веществ и снижением в сравнении с ними острой токсичности. При внутрибрюшинном введении полимерных форм препаратов ЛД<sub>50</sub> 3600-3700 мг/кг (ГИНК), 1580-1840 мг/кг (стрептомицин) [4]. Углеводсодержащие аналоги на основе стрептомицина были синтезированы с основной целью снижения его побочного действия на организм, в частности, ототоксичности. Осуществлен синтез и предварительные биологические исследования водорастворимого полистрептомицинкарбоксилата, по-

Полимеры, несущие в своей структуре компоненты α-аминокислот, используются как материалы медицинского назначения, аффинные сорбенты избирательного характера, лекарственные средства направленного действия и др. Иммобилизация L-лизина на сополимер *N*-винилпирролидона и малеинового ангидрида приводит к образованию сорбента, используемого для выделения плазминогена из плазмы крови человека [6]. Катионит, полученный на основе хитозана и *L*-глутаминовой кислоты при структурировании глутаровым альдегидом является сорбентом основных аминокислот [7]. Полимеризацией метакрилоилглицина получен винильный полимер с аминокислотными боковыми цепями, способный образовывать хелатные циклы с ионами металлов [8]. Полимер на основе *N*-акрилоилглутаминовой кислоты в форме микрогранул способен к селективному связыванию уранила в виде комплексов [9].

Глутаминат хитозана (ММ 10-200 кДа) в гелевой форме эффективен при лечении жирового панкреонекроза [10]. Конденсат натрия глицината с оксибензальдегидом в качестве лиганда иммобилизован в структуру хитозана посредством координации NH<sub>2</sub>групп аминогликана с Fe(II), установлена его способность тушить супероксидные анионрадикалы [11]. Полимерная форма глицина на основе хитозана с полувзаимопроникающей структурой, сшитая глутаровым альдегидом, использована для иммобилизации хлорфенрамина в целях коррекции скорости выделения лекарства из гранул [12]. Дендритный наноноситель на основе пэгилированного пептида полиэтиленгликоль/лизин использован для иммобилизации жирорастворимого противомалярийного препарата артемэтера в целях повышения его гидрофильности и коррекции скорости высвобождения. Конъюгирование этой системы с хондроитин сульфатом позволяет повысить содержание лекарственного вещества и продлевает процесс его высвобождения [13].

#### Материалы и методы

**I.** 2.00 г ацетата хитозана со степенью полимеризации 9-10 и степенью деацетилирования (СДА) 90%, полученного селективным пероксидным гидролизом аминоглюкана с молекулярной массой (ММ) 500-600 кДа обрабатывали 40 мл 1 н спиртового

раствора NaOH, промывали этанолом и вакуумировали. Полученный хитозан - основание, 0.25 г ГИНК и 60 мл воды перемешивали при 70°С 60 минут. Остаток после вакуумирования образовавшегося раствора экстрагировали спиртом В отношении избытка ГИНК. Проведен анализ полученного конъюгата с целью определения содержания в нем фиксированного изониазида. 1.0 г препарата (точная навеска) растворили в 100 мл воды, прибавили 2 г гидрокарбоната натрия, 50 мл 0.1 н раствора йода и оставили на 30 минут при 38-40°С в темном месте, охладили до 5-7°С и прибавили 20 мл соляной кислоты (1:2). Смесь титровали 0.1 н раствором тиосульфата натрия. Израсходовано 22 мл титранта; 1 мл раствора йода соответствует 0.0034 г изониазида; массовое содержание ГИНК в полимерной форме 0.076 г (7.6%). % N: найдено 10.16; вычислено 10.27. ИК-спектр, v<sub>max</sub>, см<sup>-1</sup>: 1668 (валентные колебания C=N); 1240, 840 (деформационные колебания С-Н в пиридиновом цикле).

II. 2.00 г олигохитозана, полученного деполимеризацией высокомолекулярного аминоглюкана пероксидным методом со полимеризации 9-10 степенью аминоангидроглюкозных единиц (СДА 90%) в солевой форме (ацетат) в виде раствора в 20 ΜЛ воды И 0.97 г эпихлоргидрина перемешивали 30 минут при 25°С и 60 минут при 70°C. Фильтрат раствора, после вакуумирования с уменьшением объема на 10-15%, смешивали с 1.8 г ГИНК и, после введения 0.01 мл ацетилхлорида в качестве катализатора, термостатировали при 70°С в течение 240 минут. Твердый остаток после вакуумирования раствора экстрагировали спиртом (удаление избытка ГИНК). Высушенный в вакууме остаток после экстракции – водорастворимый слабоокрашенный порошкообразный продукт. Выход 1.82 г. % N: найдено 12.39. Концентрация связанного ГИНК в структуре аналога (II), определявшаяся по данным элементного анализа, составляет 23.5%. ИК-спектр, v<sub>max</sub>, см<sup>-1</sup>: 1240. 840 (деформационные колебания С-Н в пиридиновом цикле), 1308, 752 (деформационные колебания N-H для вторичных амидов III и V).

**III.** 1.00 г хитозана, полученного деполимеризацией высокомолекулярного аминоглюкана пероксидным методом (СДА 90 %; [η] 0.52 дцл/г) в виде раствора в 0.1 н HCl и 0.13 г формальдегида (1.0:0.8 моль) перемешивали при 70-75°С 60 мин. В раствор *N*-гидроксиметил аналога хитозана ввели 0.59

г изониазида (соотношение *N*-гидроксиметилгруппировок в структуре хитозана и изониазида 1:1 моль) и термостатировали при перемешивании 90 мин. Фильтрат реакционной смеси дегидратировали, а сухой остаток обработали 50 мл спирта в целях экстракции непрореагировавшего изониазида и других примесей. Выделенный конъюгат *N*гидроксиметил хитозана с изониазидом (III) представляет собой твердый бесцветный продукт хорошо растворимый в воде. Выход 1.38 г. % N: найдено 12.58. Концентрация связанного ГИНК в структуре аналога (III), определявшаяся по данным элементного анализа, составляет 22.0%. ИК-спектр, v<sub>max</sub>, см<sup>-1</sup>: 1240. 840 (деформационные колебания С-Н в пиридиновом цикле), 1308, 752 (деформационные колебания N-H для вторичных амидов III и V).

**IV.** 4.00 г хитозана с СДА 90% и степенью полимеризации 9-10 аминоангидроглюкозных единиц в основной форме, 0.49 г стрептомицина сульфата в виде раствора в 60 мл воды перемешивали при 60-70°С 120 минут. Смесь фильтровали, остаток на фильтре промывали водой и высушивали при комнатной температуре. Проведен анализ полученного

конъюгата (IV) с целью определения содержания в нем фиксированного стрептомицин сульфата. Раствор 1.0 г препарата в 10 мл 0.1 н соляной кислоты обрабатывали 10 мл 2% водного раствора хлорида бария. Образовавшийся осадок (BaSO<sub>4</sub>) отделяли центрифугированием и сушили при 100°С до постоянной массы. Выделено 0.0325 г сульфата бария, что соответствует содержанию антибиотика в составе полимерной формы 0.067 г (6.7%). % N: найдено 8.69; вычислено 8.61. ИК-спектр,  $v_{max}$ , см<sup>-1</sup>: 1673 (C=N).

Для определения противотуберкулезной активности полимерных форм изониазида и стрептомицина в отношении штамма H<sub>37</sub>Rv применялся метод двукратного разведения на жидкой среде Сотона. МПК регистрировали с использованием питательной среды, содержащей 10% нормальной лошадиной сыворотки при инкубации в течение 1.5 мес.

Острая токсичность синтезированных лекарственных аналогов хитозана определялась при использовании беспородных мышей с массой тела 18-20 г. Полимеры вводили в физиологическом растворе внутрибрюшинно, наблюдение осуществляли 10 суток. Результаты представлены в табл. 1.

Таблица	1.	Противотубер	экулезная	активность	И	острая	токсич	ность	полимери	ных	форм
								THIL	·		

			тинк и стрен	омицина.
Соединение	Содержание связанного	МПК,	Количество	ЛД <sub>50</sub> ,
Соединение	лекарства, %	мкг/мл	мышей	г/кг
Ι	7.6	2.6	34	13.3
II	23.5	0.85	40	4.3
III	22	0.9	38	4.8
IV	6.7	14.9	40	22.4
ГИНК	100	0.2	40	0.23
Стрептомицин сульфат	100	1.0	40	0.6

V. 1.00 г хитозана (СДА 90-91%, [ŋ] 28 дцл/г) растворили в 100 мл 2% уксусной кислоты и перемешивали с 0.6 мл 32% раствора формальдегида в воде (1:1 моль) при 75°С 60 мин. В полученный раствор вводили 0.99 г *L*-лизина гидрохлорида (1:1 моль) и термостатировали при 75°С 180 мин. Остаток после вакуумирования фильтрата реакционной массы – порошкообразный, аморфный водорастворимый продукт (рН 6.5-7). Данные потенциометрического титрования свидетельствуют о степени замещения полимерной матрицы на основе хитозана компонентами *L*-лизина гидрохлорида до 90%. % N: найдено 8.09; вычислено 8.22. ИКспектры соединений сняты на спектрометре «VERTEX-70» путем формирования пленок ИЗ водных растворов на поверхности

кремниевых пластин. ИК-спектр,  $v_{max}$ , см<sup>-1</sup>: 2350 (NH<sub>2</sub><sup>+</sup>), 3100 (NH<sub>3</sub><sup>+</sup>).

VI. 1.00 г хитозана (СДА 90-91%, [ $\eta$ ] 28 дцл/г) растворили в 100 мл 2% водного раствора АсОН и добавили 0.4 мл ЭПХ (1:1 моль). Смесь термостатировали при 50°С 30 мин и далее при 80°С 60 мин. В реакционную массу при перемешивании вводили 0.99 г *L*-лизина гидрохлорида (1:1 моль), термостатируя при 75°С 180 мин. Фильтрат высушивали до образования однородной эластичной пленки, растворимой в воде. Степень аминоацилирования макромолекул хитозана достигает 92%; выход 91-92%. % N: найдено 7.29; вычислено 7.64. ИК-спектр,  $v_{max}$ , см<sup>-1</sup>: 2350 (NH<sub>2</sub><sup>+</sup>), 3100 (NH<sub>3</sub><sup>+</sup>).

**VII.** 1.00г хитозана (СДА 90-91%, [η]=11.8 дцл/г (2% СН<sub>3</sub>СООН)) растворили в 100 мл 2% водного раствора АсОН и добавили 0.6 мл 32% раствора формальдегида в воде (1:1 моль). Полученную смесь термостатировали при 75-80°С 60 мин. В раствор вводили 0.4 г глицина (1:1 моль), продолжая термостатирование 180 мин (75°С). Фильтрат вакуумировали до образования белой непрозрачной хрупкой пленки растворимой в воде (рН 6.5-7). Степень аминоацилирования макромолекул хитозана достигает 91%; выход 96%. % N: найдено 7.45; вычислено 7.18. ИК-спектр,  $v_{max}$ , см<sup>-1</sup>: 2350 (NH<sub>2</sub><sup>+</sup>), 1730 (C=O).

**VIII.** 1.00г хитозана (СДА 90-91%, [η]=28 дцл/г (2% СН<sub>3</sub>СООН)) растворили в 100 мл 2% водного раствора АсОН и добавляли 0.4 мл ЭПХ (1:1 моль). Смесь термостатировали при 50°С– 30 мин и далее при 80°С – 60 мин. 0.4 г глицина ввели в реакционную массу (1:1моль) и перемешивали при 70-75°С 180 мин. Фильтрат высушивали до образования эластичной пленки растворимой в воде; выход 85%. % N: найдено 6.66; вычислено 6.27. ИК-спектр,  $v_{max}$ , см<sup>-1</sup>: 2350 (NH<sub>2</sub><sup>+</sup>), 1730 (C=O).

Данные потенциометрического титрования свидетельствуют о степени замещения полимерной матрицы на основе хитозана компонентами глицина до 80%. Характерным свойством полученного конъюгата с глицином является появление признаков образования наблюдаемых в микроскоп ассоциатов макромолекул в процессе формирования пленки полимера на стеклянной поверхности из его раствора при медленном испарении растворителя.

IX. 1.00 г хитозана (СДА 90-91%, [η]=28 дцл/г в 2% АсОН) растворили в 100 мл 2% раствора АсОН и добавили 0.6 мл 32% раствора формальдегида в воде (1:1 моль). Полученную реакционную массу перемешивали 60 мин (75°С) после чего вводили 0.8 г *L*-глутаминовой кислоты (1:1 моль) и 0.02 мл ацетилхлорида, перемешивая при 75-80°С в течение 120 мин. Фильтрат вакуумировали до образования эластичной пленки. Степень замещения до 87%; выход 85-87%. % N: найдено 6.61; вычислено 7.07. ИК-спектр,  $v_{max}$ , см<sup>-1</sup>: 2350 (NH<sub>2</sub><sup>+</sup>), 1735 (C=O), 3100 (NH<sub>3</sub><sup>+</sup>).

**X** 1.00 г хитозана (СДА 75%) растворяли в 100 мл 0.1N HCl, добавляли 0.4 мл ЭПХ и проводили термостатирование при 50°С 30 мин. В реакционную массу ввели 0.66 г *L*глутаминовой кислоты (1:1:1 моль), перемешивая при 70-75°С 90 мин. Фильтрат высушивали при 20-22°С в открытой системе до образования прозрачной высокоэластичной пленки растворимой в воде (pH 5-7). Степень замещения до 79%; выход 91-92%. % N: найдено 6.27; вычислено 6.36. ИКспектр,  $v_{max}$ , см<sup>-1</sup>: 2350 (NH<sub>2</sub><sup>+</sup>), 1735 (C=O), 3100 (NH<sub>3</sub><sup>+</sup>).

**XI**. 3.00 г оксикрахмала суспендировали в 100 мл воды при 70°С. Смесь 3.28 г N-(гидроксиметил)-L-глутаминовой кислоты и 6 мл воды вводили при перемешивании в полученную суспензию; термостатирование продолжали при 70°С 240 мин. 3-*N*-(гидроксиметилглутамино)-3-дезоксикрахмал осаждали из реакционной смеси избытком изопропилового спирта, экстрагировали 70% водным этанолом и сушили в вакууме. Степень замещения 12%. Выход 65%. % N: найдено 0.92; вычислено 0.94.%. Т<sub>разл</sub> 226-243°С. ИК-спектр, v<sub>max</sub>, см<sup>-1</sup>: 3450 (межмолекулярные Н-связи), 3300 (ОН для полимеров), 1665(С=О), 2680 (ОН карбоксила).

#### Результаты и их обсуждение

Экспериментально определялась возможность иммобилизации изониазида в структуру низкомолекулярных хитозанов в условиях конвертирования альдегидных групп в концевых звеньях с образованием гидразона и присоединения лекарственной субстанции по C-N связи через 2-гидроксипропил- или метилен-спейсер. Максимальная массовая концентрация ГИНК, присоединенного к хитозану отмечена при использовании в качестве матриц олигомерных гомологов аминоглюкана. Взаимодействие лекарственной субстанции с полимером производилось при использовании в качестве матриц *N*-хлоргидроксипропил- и *N*-гидроксиметиланалогов олигохитозанов с СДА более 90%, присутствовавших в реакционной системе в виде ацетатов или гидрохлоридов. Реакционный процесс проводился в водной среде. Максимальная эффективность процесса, контролировавшаяся путем определения массового содержания фиксированного ГИНК в структуре образующихся лекарственных полимеров, достигалась при термостатировании (70°С) в течение 240 минут. Принцип выделения очистки лекарственных И полимеров, количественно обеспечивающий установление аналитических также показателей – исчерпывающая экстракция образовавшейся твердой фазы этанолом. Содержание связанного ГИНК определялось идентичными по точности иодометрическими способами – в отношении концентрации остаточного и фиксированного в структуре полимера ГИНК. Максимальная массовая

концентрация связанного ГИНК достигнута при использовании олигомерных матриц хитозана (23.5%).

Механизм возможного присоединения стрептомицина к олигохитозану основан на соответствующей реакционной способности первичных аминогрупп в структуре хитозана альдегидной группировки в составе И углеводной части стрептомицина с образованием основания Шиффа. Химическая иммобилизация стрептомицина сульфата в структуру хитозана проводилась в условиях смешивания раствора олигомера хитозана в форме с водным основной раствором стрептомицина сульфата при 60-65°С в течение 60 минут. Концентрация связанного антибиотика в составе хитозана определялась путем количественной оценки содержания соответствующих анионов в структуре присоединенного лекарственного компонента - сульфата с образованием на его основе бариевой соли.

Проведенные противотуиспытания беркулезной активности синтезированных полимерных форм ГИНК и стрептомицина при использовании в качестве тест-культуры штамма микобактерий туберкулеза H<sub>37</sub>Rv в сравнении с соответствующими лекарственными субстанциями показали практическую идентичность МПК с учетом количественного содержания субстанции в составе полимераналогов. Исследования острой токсичности на животных объектах указывают на снижение показателя ЛД50 для полимерных форм лекарств в сравнении с соответствующими субстанциями в 2.5-4.5 раза.

В процессе иммобилизации α-аминокислот в структуре связей лекарство-полимер в данной работе использованы спейсеры с метилен- или 2-гидроксипропилен-структурой. Проводилась химическая активация аминоглюкана путем введения в его состав по первичноаминным группам при С2 компонентов, обеспечивающих иммобилизацию αаминокислот при образовании спейсеров. Nгидроксиметилирование и *N*-хлоргидроксипропилирование хитозана проводили путем его взаимодействия с формальдегидом и хлорметилоксираном. Оптимальное соотношение полимерного и алкилирующего реагента исключали возможность пространственного структурирования. *N*-хлор-2-гидроксипропиланалоги хитозана со степенью замещения до 0.8 в виде солевой формы (ацетаты, гидрохлориды) использовались в качестве матриц для химического присоединения αаминокислот в условиях конверсии первичных аминогрупп в составе лизина и глицина. Для интенсификации процесса присоединения глутаминовой кислоты при конверсии укарбоксильной группы использовался катализатор – ацетилхлорид. Дегидратацию системы целесообразно осуществлять путем медленного испарения из раствора, распределенного тонким слоем по стеклянной поверхности. Для всех вариантов аминоацилирования аналогов хитозана отмечено образование в этих условиях практически бесцветных эластичных водорастворимых пленок с содержанием остаточной влаги 6-7%. Аналоги хитозана, выделяемые в более жестких температурных условиях имеют тенденцию к ассоциированию макромолекул, следствием чего является их ограниченная гидрофильность. Степень аминоацилирования полученных производных определяли мепотенциометрического титрования тодом раствором щелочи. Для варианта полимерной формы *L*-глутаминовой кислоты титруемый функционал – солевая структура, образовавшаяся на основе вторичноаминной групструктуре пировки в гликана. При ацилировании *N*-гидроксиметил- и *N*-хлоргидроксипропил-аналогов хитозана лизином конвертируется *є*-аминогруппа кислоты с образованием соответствующих солей. В данном случае дополнительным титруемым функционалом является структурный элемент, возникший в процессе фиксации аминокислоты на спейсере. При макромолекулярном алкилировании глицина указанными аналогами хитозана наиболее вероятной является конверсия аминогрупп кислоты и образование двух разновидностей солевых центров.

В качестве полимерной матрицы для иммобилизации α-аминокислот на примере Lглутаминовой кислоты использовался оксикрахмал, который получали окислением Дглюкана системой ДМСО-ацетангидрид. Структура образовавшегося оксикрахмала со степенью окисления до 0.4 отличается наличием кетонных групп в составе звеньев при С<sub>3</sub> (содержание кетонных групп до 0.5). Присоединение *L*-глутаминовой кислоты на оксикрахмал легко реализуется через метиленовую группировку путем взаимодействия оксикрахмала с *N*-гидроксиметилглутаминовой кислотой. Степень замещения аминоацильными группами достигает 0.3-0.4. Аминоацилат на основе оксикрахмала выделяли путем дробного осаждения органическими растворителями и экстракцией водно-спиртовыми смесями. Проведено исследование влияния 3-*N*-(гидроксиметилглутамино)-3-дезоксикрахмала на образование канцероген-белковых антигенов (КБА) в живых организмах (мыши) при введении полимеров одновременно с бензидином. Установлено, что введение полимерного *L*глутамината блокирует взаимодействие канцерогенов с белками ткани-мишени – печени животных и сывороточными белками. Характерно полное ингибирование образования специфических маркеров канцерогенеза КБА.

#### ЛИТЕРАТУРА:

1. Пат. 2279438 РФ. Способ получения 1-изоникотинил-2-D-глюкозилгидразона, обладающего противотуберкулезной активностью / А.П. Арзамасцев [и др.]. – № 2001402015; заявлено 22.01.04; опубл. 10.07.06, Бюл. 19.

2. А. с. 561377 СССР. Способ получения водорастворимых физиологически активных полимеров / В.Л. Лапенко [и др.]. – опубл. 15.02.77.

3. А. с. 1051899 СССР. Поли-3-акрилоил-D-глюкоза в качестве носителя лекарственных препаратов / В.Л. Лапенко [и др.]. – опубл. 17.01.83.

4. Сливкин, А. И. Получение и противотуберкулезная активность полимерных форм изониазида и стрептомицина на основе эфиров карбоксиметилдекстрана / А. И. Сливкин, В. Л. Лапенко, Г. Г. Сироткина // Химико фармацевтический журнал. – 1999. – № 12. – С. 34-37.

5. А. с. 799355 СССР.. Полистрептомицинкарбоксилат, обладающий противотуберкулезной активностью / В.Л. Лапенко [и др.]. – опубл. 22.09.80

6. Иммобилизация L-лизина на пространственно-сшитый гранулированный сополимер (матрицу) аффинного сорбента /А. Ф. Маслюк [и др.] // Доп. Нац. АН Украіни. – 2004. – № 8. – С. 146-152.

7. Zhou, Xiao-Hua. Получение сшитого катионита на основе хитозана тутового шелкопряда - глутаминовой кислоты / Zhou Xiao-Hua,Li Fen,Xian Xiao-Hong // Chin J. Appl. Chem. – 2005. – Vol. 22, № 2. – Р. 152-157.

8. Polymerization and complexation of methacryloylglycine / Masuda Seizo [et al.] // J. Polym. Sci. A. – 1999. – Vol.37, № 9. – P. 1303-1309.

9. Say, Ridvan. Selective separation of uranium containing glutamic acid molecular-imprinted polymeric microbeads / Say Ridvan, Ersoz Arzu, Denizli Adil // Separ. Sci. and Technolog. –2003 – Vol. 38, № 14. – P.3431-3447.

10. Влияние различных производных гелевых форм хитозана на уровень эндогенной интоксикации при деструктивной форме панкреотита / И.Н. Большаков [и др.] // Новые достижения в исследовании хитина и хитозана: Матер. VII междун. Конф., С-Пб. – Репино, 15-18 сент. -2003. – М., 2003. – С. 144-148.

11. Синтез и характеристика комплекса N-салицилиден-глицинового шиффова основания с Fe(II), иммобилизованного хитозаном / Lang Hui-Yun [et al.] // Gaodeng xuexiao huaxun xuebao. – 2003. – Vol. 24, № 11. – Р. 1937-1941.

12. Gupta, K. C. Drug release behavior of beads and microgranules of chitosan / Gupta K. C., Kumar M. N. V. Ravi // J. Appl. Polym. Sci. – 2000. – Vol. 76, № 5. – P. 672-683.

13. Bhadra, D. PEGylated peptide-based dendritic nanoparticulate systems for delivery of artemether / D.Bhadra, S.Bhadra, N. K. Jain // J. Drug Deliv. Sci. and technolog. – 2005. –Vol. 15,  $N_{\rm P}$  1. – -P. 65-73.

ЭКОЛОГО-ЭКОНОМИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ ХИМИЧЕСКИХ ТЕХНОЛОГИЙ

#### УДК 577.115.3

## ТРАНСФОРМАЦИЯ ЖИРНОКИСЛОТНОГО СОСТАВА ЛИПИДОВ ПОДКОЖНОЙ ЖИРОВОЙ ТКАНИ МОРСКИХ И ПРЕСНОВОДНЫХ ТЮЛЕНЕЙ

\*E.С. Аверина, старший научный сотрудник, \*Е.Ц. Пинтаева, младший научный сотрудник, \*Л.Д. Раднаева, заведующий. лабораторией, \*\* О. Грахл-Нилсен, профессор, \*\*\*Е.А. Петров, заместитель директора
 \*Лаборатория химии природных систем Байкальского института природопользования Сибирского Отделения РАН
 \*\* Университет г. Берген, Норвегия
 \*\*\*ОАО «Востсибрыбцентр»

e-mail: averlen@yandex.ru

оказана взаимосвязь жирнокислотного состава липидов подкожной жировой ткани разных видов тюленей с характеристиками условий обитания, объектов питания как экологическими факторами. Выявлены закономерности послойного изменения состава жирных кислот жировой ткани байкальской нерпы и кольчатого тюленя Северного моря.

*Ключевые слова:* жирные кислоты, насыщенные жирные кислоты, мононенасыщенные жирные кислоты, полиненасыщенные жирные кислоты, байкальская нерпа, кольчатый тюлень.

#### Введение

Липиды играют важную роль в метаболических процессах водных организмов и являются основным источником энергии для роста и воспроизводства гидробионтов. Липиды подкожного жира морских млекопитающих (составляющего у некоторых видов до 50% массы тела) являлись объектом многих исследований [1-7]. Основное внимание в этих работах уделяется жирным кислотам – «строительным блокам» липидов, изучение которых позволяет осветить экологические, таксономические и медицинские аспекты.

Липидные показатели являются важнейшими характеристиками физиолого-биохимической индикации состояния организмов и популяций при различных условиях обитания. Байкальский тюлень (нерпа) Phoca (Pusa) Sibirica Gmel – единственное эндемичное млекопитающее Байкала, которое, будучи замыкающим звеном в трофической цепи выступать озера, может как биоиндикатор экосистемы озера. Статус байкальской нерпы как основного объекта биомониторинга закреплен в федеральном законе «Об охране озера Байкал» [8].

Современные ДНК-исследования выявили, что предок байкальской нерпы достиг озера Байкал около 0.4 млн. лет назад, повидимому, через реки Енисей и Ангару, и что байкальская нерпа филогенетически наиболее близка к кольчатому, нежели к каспийскому тюленю. Результатом адаптации тюленей к уникальным условиям глубины и низкой температуры озера Байкал стали морфологические отличия, вследствие чего байкальская нерпа отличается от кольчатого и каспийского тюленей по кариотипу, структуре скелета и диморфизму полов [9].

Несмотря на уникальные экологические и биологические характеристики озера Байкал, исследования, связанные с изучением состава липидов байкальской нерпы, единственного вида млекопитающих Байкала, в литературе весьма немногочисленны [10, 11]. Тогда как жирнокислотный состав подкожного жира арктического кольчатого тюленя *P. Hispida hispida* и трех других подвидов: *P. Hispida botnica* (Балтийское море), *P. Hispida ladogensis* (Ладожское озеро) и *P. Hispida saimensis* (оз. Сайма, Финляндия) достаточно хорошо изучен [12–14].

Так как байкальская нерпа и кольчатый тюлень являются эволюционно и генетически родственными видами, но обитающими в вершинах разных пищевых пирамид, большой интерес представляет проведение сравнительного анализа состава жиров морских и пресноводных тюленей, а также вопрос зависимости жирнокислотного состава жира тюленей от состава кислот в жирах пищевых объектов. В данной работе рассмотрены следующие вопросы: 1) сравнительное изучение жирнокислотного состава подкожного жира байкальской нерпы и кольчатого тюленя Северного моря, а также основных объектов их питания; 2) влияние различных факторов на распределение жирных кислот в подкожной жировой ткани морских и пресноводных тюленей; 3) анализ жирнокислотного состава особей в возрастном аспекте.

#### Материалы и методы

Особи байкальской нерпы различного возраста были выловлены во время промыслового лова в районе Ушканьих островов оз. Байкал, заливах Провал и Чивыркуйский, в различные сезоны 2001-2008 гг., общее число животных 52.

Кольчатые тюлени (N=12) были отловлены во время лицензионного отлова на ледовом побережье Гренладского моря (западнее Свалбарда), в Баренцевом море (восточнее Свалбарда) и в Арктическом океане (Севернее Свалбарда) в период 1999-2005 гг.

Образцы жира весом около 20 мг были отобраны из подкожного жира тюленей послойно: возле шкуры (верхний слой) и непосредственно возле мышечной ткани животного (внутренний слой) и перенесены в толстостенные стеклянные пробирки с тефлоновыми закручивающимися пробками. Кроме того, для исследования трансформации жирных кислот в подкожной жировой ткани байкальской нерпы были отобраны образцы по всей толщине ткани через каждые 3 мм от шкуры до мышечной ткани.

Байкальская голомянка и полярная треска (основные объекты пищевой базы нерпы и кольчатого тюленя, соответственно) были пойманы сетями в районе Ушканьих островов оз. Байкал и на западном побережье Свалбарда, соответственно. Рыбы были тщательно гомогенизированы, около 40 мг каждой пробы были перенесены в толстостенные стеклянные пробирки с тефлоновыми закручивающимися крышками.

Все образцы были метилированы одноступенчататым методом [15] обработкой 2 н. раствором хлороводорода в метиловом спирте в закрытых пробирках в течение 2 ч при 90°С. Полученную смесь трижды экстрагировали гексаном. Липидные образцы хранились при температуре -40°С для предотврашения окислительной деструкции. Анализ полученных метиловых эфиров жирных кислот проводился методом газожидкостной хроматографии (ГЖХ) на хроматографе НР-6890 с масс-селективным детектором 5973N, колонка CP-WAX 52CB Chrompack (25 м х 0.25 мм), температура инжектора 250°С, температура колонки программировалась следующим образом: 90°С в течение 4 мин, далее температура повышалась до 165°С со скоростью 30°С/мин, с последующим увеличением до 225°С (3°С/мин). Температура массселективного детектора 250°С. Для анализа

образцов была использована стандартная смесь, содержащая 20 жирнокислотных эфиров (GLC-68D Nu-Chek-Prep; Elysian, Миннесота, США).

Полученные данные о жирнокислотном составе исследованных образцов были обработаны методом главных компонент, представленном в программном пакете Sirius 7.0 [16]. Этот проекционный метод статистического анализа позволяет интегрировать информацию обо всех объектах и показателях одновременно в *n*-мерном пространстве и получить график, который является проектированием всех образцов на двумерную систему, где оси системы – первая и вторая (или третья) принципиальные компоненты [17].

#### Результаты и обсуждение

Сравнительный анализ состава жировой ткани пресноводных и морских тюленей и объектов их питания

В изученных жирах байкальской нерпы и арктического кольчатого тюленя, а также основных объектов их пищевой базы – байкальской голомянки и полярной трески, идентифицировано 50 жирных кислот (ЖК) (табл. 1).

Выявлены систематические различия жирнокислотного состава байкальских и морских образцов. Так, в жирах байкальского тюленя и голомянки наблюдается более высокое содержание разветвленных насыщенных кислот (НЖК) с 15, 17 и 18 атомами углерода ПО сравнению с морскими образцами. Тогда как уровень мононенасыщенных жирных кислот (МНЖК) 20:1n9 и 22:1n11 выше в 17-20 и 60-300 раз (внутренний и внешний слой, соответственно) в жирах морских тюленей по сравнению с пресноводными. В то же время концентрации всех п6 полиненасыщенных жирных кислот (ПНЖК), а также n3 – 18:3n3 и 20:3n3 кислот выше в жирах байкальских гидробионтов и, наоборот, содержание 20:5n3 кислоты выше для морских видов. Кроме того, обнаружено высокое содержание НЖК, а также 14:1n5, 18:1n9 и 18:1n7 кислот в жирах байкальских голомянок по сравнению с морскими рыбами, что не характерно для жиров тюленей.

Доминирующим источником ЖК для морских млекопитающих является пищевая база. Так, все ЖК липидов изученных рыб обнаружены в подкожном жире изученных тюленей, хотя и в различных концентрациях. Кроме того, сами животные обладают способностью синтезировать НЖК с 14, 16 и 18 углеродными атомами, МНЖК 16:1n7 и 18:1n9 [18].

	Эмбрионии	Щенки ба	йкальской	Взрослые особи					
Wunne	оморионы байкаш -	нер	лы	байкал	іьской		Кольчать	ій тюлень	Поляриая
жирные	оанкаль-			нер	ЛЫ	Голомянка			треска
кислоты	СКОИ	Верхний	Внутрен-	Верхний	Внутрен-		Верхний	Внутрен-	треска
	нерпы	слой	ний слой	слой	ний слой		слой	ний слой	
14:0	5.0±0.1	4.0±0.4	4.2±0.4	3.8±0.7	5.9±0.9	6±1	3.0±0.4	4.6±0.7	3.15±0.01
14:1n5	1.3±0.3	1.5±0.2	0.8±0.2	2.0±0.4	0.9±0.3	$0.25\pm0.09$	1.4±0.3	0.5±0.3	$0.06\pm0.01$
15:0	$0.32\pm0.01$	0.34±0.02	0.37±0.03	0.31±0.04	$0.45\pm0.08$	$0.46\pm0.04$	0.25±0.04	0.30±0.03	0.27±0.01
<i>i</i> -15:0	$0.09\pm0.01$	$0.68\pm0.06$	$0.62\pm0.04$	$0.59\pm0.07$	0.71±0.09	0.7±0.2	0.19±0.04	$0.24\pm0.04$	0.16±0.01
<i>ai</i> -15:0	$0.11 \pm 0.01$	$0.28\pm0.02$	0.27±0.02	0.29±0.04	0.31±0.05	0.31±0.07	$0.08\pm0.02$	0.08±0.02	$0.03\pm0.01$
16:0	24.0±3.0	6.4±0.4	10.0±1	5.0±1.0	11.0±2	15.6±0.3	5.0±1	11.0±3	9.5±0.1
16:1n9	4.0±0.5	0.75±0.07	$0.69\pm0.06$	0.7±0.1	0.7±0.2	$0.41 \pm 0.07$	0.6±0.2	0.3±0.1	$0.21 \pm 0.01$
16:1n7	19.0±4.0	21.5±0.7	17±2	20±2.0	15±2	11±3	20±3	16.2±2	11.4±0.1
16:1n5	0.23±0.02	0.36±0.03	$0.35\pm0.04$	0.35±0.03	0.35±0.05	$0.32\pm0.02$	0.34±0.05	0.33±0.04	0.29±0.01
16:2n6	0.10±0.09	0.7±0.1	0.7±0.1	0.9±0.1	1.1±0.4	1.0±0.3	0.6±0.1	0.7±0.1	0.70±0.01
16:3n4	<0.01±0.00	0.26±0.07	$0.24\pm0.06$	0.3±0.1	0.4±0.1	0.5±0.2	0.15±0.07	0.30±0.08	0.38±0.01
16:4n1	$0.07\pm0.06$	0.14±0.04	0.12±0.03	0.20±0.06	0.3±0.1	0.2±0.1	0.29±0.08	0.5±0.1	$0.45\pm0.01$
17:0	0.5±0.2	$0.32\pm0.06$	$0.43 \pm 0.07$	0.24±0.05	0.40±0.09	$0.29\pm0.07$	0.09±0.05	0.10±0.05	$0.14\pm0.01$
<i>i</i> -17:0	$0.32\pm0.08$	0.51±0.02	$0.52\pm0.03$	$0.46\pm0.08$	0.48±0.07	$0.54\pm0.02$	0.25±0.08	0.19±0.04	$0.25\pm0.01$
<i>ai</i> -17:0	$0.25\pm0.03$	0.5±0.1	$0.55\pm0.05$	0.55±0.06	0.6±0.1	$0.69\pm0.08$	0.11±0.06	0.09±0.04	0.07±0.01
br-17:1	0.1±0.1	0.22±0.05	0.21±0.04	0.25±0.03	0.27±0.04	0.27±0.04	0.09±0.04	0.07±0.03	0.18±0.01
17:1n8	0.3±0.1	0.76±0.04	$0.69\pm0.05$	0.8±0.1	$0.56\pm0.08$	$0.45\pm0.08$	0.36±0.07	0.18±0.06	$0.15\pm0.01$
18:0	3.2±0.8	0.59±0.07	1.3±0.3	0.6±0.1	1.5±0.3	3.0±0.3	0.5±0.2	1.3±0.6	1.76±0.01
<i>i</i> -18:0	$0.02\pm0.02$	0.24±0.02	$0.26\pm0.01$	0.26±0.06	$0.24\pm0.08$	0.5±0.1	0.09±0.05	$0.08\pm0.04$	$0.06\pm0.01$
18:1n9	21.0±1.0	30.0±5	32.0±5	24.0±6.0	18.0±6.0	16.0±2.0	23.0±3.0	15.0±4.0	7.79±0.03
18:1n7	6.5±0.2	7.1±0.8	7.6±0.7	5.9±0.9	5.0±1	<b>4.9±0.8</b>	5.0±1	5.0±1	2.84±0.02
18:1n5	0.7±0.2	0.33±0.03	0.31±0.02	0.32±0.09	0.30±0.07	0.34±0.05	0.6±0.1	0.5±0.1	$0.56\pm0.02$
18:2n7	1.2±0.1	0.25±0.05	0.20±0.04	0.22±0.09	0.15±0.08	$0.05\pm0.03$	0.12±0.03	$0.08\pm0.01$	$0.04\pm0.01$
18:2n6	0.6±0.1	3.5±0.4	3.9±0.4	4.2±0.7	4.1±0.5	4.4±0.8	1.3±0.1	1.1±0.2	0.78±0.02
18:2n4	0.3±0.1	0.31±0.03	0.31±0.03	0.33±0.03	0.33±0.04	0.27±0.05	0.17±0.04	0.16±0.03	0.18±0.02
18:3n6	0.15±0.03	0.59±0.05	0.47±0.06	0.40±0.07	0.28±0.07	0.19±0.04	0.15±0.02	0.19±0.06	0.13±0.01
18:3n3	0.13±0.06	1.6±0.3	1.7±0.3	2.3±0.6	3.0±0.7	3.0±0.6	0.6±0.1	0.7±0.4	0.48±0.03
18:4n3	0.1±0.1	2.1±0.5	1.9±0.4	2.1±0.5	2.7±0.8	2.1±0.3	1.3±0.2	2.2±0.6	2.72±0.02
19:0	0.18±0.09	0.2±0.1	0.16±0.06	0.23±0.07	0.2±0.01	0.14±0.02	0.16±0.06	0.1±0.1	$0.14\pm0.01$
20:0	0.13±0.02	0.3±0.3	0.1±0.01	$0.05\pm0.07$	$0.1\pm0.01$	0.16±0.03	0.03±0.05	0.05±0.02	$0.05\pm0.01$
20:1n11	1.8±0.9	0.1±0.1	0.1±0.01	0.3±0.1	0.3±0.02	0.12±0.04	1.2±0.7	1.0±0.7	0.99±0.06
20:1n9	0.35±0.04	0.2±0.1	0.3±0.1	0.35±0.06	0.5±0.2	0.8±0.1	6.0±2.0	10±5	15.2±0.4
20:1n7	0.36±0.08	0.4±0.2	0.2±0.2	0.3±0.1	0.3±0.2	0.20±0.02	0.3±0.3	0.4±0.2	0.96±0.06
20:2n6	1.2±0.1	0.2±0.1	0.2±0.1	0.4±0.1	0.6±0.3	0.71±0.08	0.20±0.08	0.20±0.04	0.34±0.04
20:3n3	<0.01±0.00	0.17±0.03	0.18±0.04	0.20±0.04	0.23±0.04	0.28±0.02	0.06±0.01	0.08±0.02	0.05±0.01
20:4n6	2.1±0.2	1.7±0.3	1.3±0.3	2.0±0.3	2.0±0.3	4.0±2.0	0.5±0.2	0.33±0.09	0.38±0.02
20:4n3	0.03±0.03	0.4±0.1	0.3±0.1	0.6±0.2	0.6±0.2	0.38±0.04	0.53±0.08	0.6±0.2	$0.64\pm0.01$
20:5n3	1.0±0.2	3.0±0.8	2.4±0.6	4.0±1.0	4.0±1.0	7.0±2.0	8.0±1.0	9.0±2.0	11.0±0.3
21:5n3	<0.01±0.00	0.18±0.06	0.17±0.05	0.25±0.07	0.28±0.09	0.20±0.04	0.44±0.08	0.44±0.08	$0.42\pm0.01$
22:0	<0.01±0.00	0.01±0.01	0.00±0.01	0.01±0.02	0.02±0.02	$0.08\pm0.01$	$0.02\pm0.01$	$0.02\pm0.01$	0.05±0.01
22:1n11	0.04±0.02	0.03±0.02	0.04±0.01	$0.01\pm0.00$	$0.01\pm0.00$	<0.01±0.00	0.6±0.4	3.0±2.0	$10.5\pm0.4$
22:1n9	<0.01±0.00	0.01±0.01	0.00±0.01	0.05±0.03	0.07±0.02	0.16±0.04	0.19±0.07	0.5±0.3	1.83±0.07
22·1n7	$0.22\pm0.09$	0 10±0 03	$0.09\pm0.03$	$0.05\pm0.02$	$0.05\pm0.02$	$0.08\pm0.01$	$0.08\pm0.01$	$0.17\pm0.08$	$0.44\pm0.01$
22:4n6	0.2±0.2	0.23±0.05	0.23±0.05	0.3±0.1	0.5±0.1	0.16±0.05	0.05±0.02	0.05±0.02	0.03±0.01
22:5n6	0.4±0.1	0.5±0.1	0.5±0.2	1.0±0.4	1.3±0.5	1.2±0.4	0.07±0.03	0.07±0.03	0.15±0.09
22:5n3	$0.5\pm0.2$	$2.2\pm0.6$	2.2±0.6	3.4±0.9	4.0±1.0	$0.9\pm0.2$	4.7±0.5	4.0±1.0	$1.04\pm0.04$
22:6n3	1.8±0.5	4.0±1	4.0±1	7.0±2.0	10.0±3.0	10.0±4.0	10.0±1.0	9.0±2.0	$10.4\pm0.4$
24:0	$0.02\pm0.02$	<0.01±0.00	<0.01±0.00	$0.01 \pm 0.01$	0.01±0.01	$0.05\pm0.02$	<0.01±0.0	$0.01 \pm 0.01$	0.02±0.01
24:1n9	$0.24\pm0.04$	$0.01\pm0.01$	$0.02\pm0.02$	$0.05\pm0.05$	0.15±0.06	1.1±0.6	$0.04\pm0.02$	0.10±0.09	$0.42\pm0.02$
<u> </u>	0.2 1-0.0 1	0.01-0.01	0.02-0.02	$0.05\pm$	5.12-0.00	1.1-0.0	0.01-0.02	0.10-0.07	0.12-0.02
неидент.	$0.2 \pm 0.1$	$0.10 \pm 0.03$	$0.09 \pm 0.03$	0.03	$0.04 \pm 0.01$	< 0.00	$0.01 \pm 0.01$	$0.01 \pm 0.01$	$0.2 \pm 0.2$

Таблица. 1. Жирнокислотный состав (% ± станд. отклон.) жиров байкальской нерпы *Phoca sibirica*, кольчатого тюленя *Phoca hispida*, байкальской голомянки *Comephorus baikalensis* и полярной трески *Boreogadus saida*.

\* Первая цифра обозначает число углеродных атомов, вторая – количество ненасыщенных связей, третья – номер первого от метильной группы углеродного атома при двойной связи.

Состав ЖК подкожного жира млекопитающих – это результат сложных

процессов запаса, мобилизации, биосинтеза и транспорта липидов. Схожие уровни эндогенных ЖК близких видов тюленей (байкальского и кольчатого) наблюдались как во внутреннем, так и в верхнем слоях подкожного жира животных, несмотря на значительные различия концентраций этих кислот в липидах рыб, составляющих их пищевую базу (рис. 1). Это, вероятно, объясняется генетическими факторами формирования жирнокислотного состава триацилглицеридов подкожного жира в результате эволюционной адаптации к условиям окружающей среды [13].



Рис. 1. Относительное содержание (в % от общей суммы) некоторых жирных кислот в жире нерпы и кольчатого тюленя и в основных объектах питания тюленей. Девять столбцов для каждой жирной кислоты представляют содержание (слева направо): в эмбрионах нерпы, подкожном и внутреннем жире детенышей байкальской нерпы, подкожном и внутреннем жире взрослых особей нерпы, голомянке, подкожном и внутреннем жире кольчатой нерпы, полярной треске.

Наибольшие различия ЖК состава жиров пресноводных и морских тюленей в основном обусловлены разными концентрациями длинноцепных МНЖК и ПНЖК (рис. 1), которые не синтезируются эндогенно, а поступают из пищевых источников [19].

Необходимо отметить весьма низкое содержание С20 и С22 МНЖК для байкальских образцов. В морских экосистемах предшественниками указанных ЖК являются эфиры восков ракообразных, в байкальской фауне эти эфиры отсутствуют [20]. Кроме того, в подкожном жире байкальской нерпы отмечается высокое содержание С18 и п6 ПНЖК, источниками которых является планктон. Общее увеличение концентраций n6 ПНЖК в жирах пресноводных тюленей наблюдается на фоне более низких концентраций n3 ПНЖК, в основном 20:5n3.

Высокие уровни n6 и C18 ПНЖК и низкие уровни C20 и C22 МНЖК характерны также для пресноводных подвидов *Phoca vitulina mellonae* из северного Квебека (Канада), в отличие от его морских сородичей *P. vitulina concolor и P. vitulina richardsi* [4]. Несмотря на то, что в литературных источниках описан общий ЖК состав пресноводных гидробионтов [21], сравнительные данные по составу ЖК основных объектов питания и водных млекопитающих до сих пор не были освещены.

Применение мультивариационного анализа главных компонент позволило ясно продемонстрировать выявленные различия жирнокислотного состава между образцами байкальского тюленя и голомянки, с одной стороны, и морскими кольчатыми тюленями и полярной треской с другой (рис. 2).



Рис. 2. График метода главных компонент образцов жира байкальской нерпы, кольчатого тюленя и их основной пищевой базы – голомянки и полярной трески.

Полученный график показывает, что имеются систематические различия между образцами жира байкальской нерпы и морскими тюленями, а также между объектами их питания. Необходимо также отметить, что тюлени имеют различный жирнокислотный состав во внутреннем и внешнем слое подкожного жира. Состав внутреннего слоя при этом более близок к жирнокислотному составу жира объектов питания, чем ЖК состав внешнего слоя (рис. 2).

Стратификация жирных кислот в жировой ткани морских и пресноводных млекопитающих

Для выявления закономерностей распре-

деления ЖК в подкожной жировой ткани исследование жирнокислотного состава проводилось послойно через каждые 3 мм, начиная от внутреннего слоя – слой подкожного жира, прилегающий к мышцам, к внешнему слою – слой, прилегающий к Обнаружены шкуре животного. общие тенденции послойного изменения состава кислот лля обоих видов тюленей: концентрации МНЖК с 14 и 18 углеродными атомами более высоки в верхнем слое, а МНЖК с 20 и 24 углеродными атомами - во внутреннем слое подкожного жира тюленей; уровень 16:1n9 и 20:1n11 кислот (которые, в соответствии с положением двойной связи, являются результатом пероксисомального укорачивания цепи) повышается в верхнем слое. Содержание насыщенных жирных кислот выше в липидах внутреннего слоя, за исключением *изо-* и *антеизо-*17:0 и 19:0 кислот в жире кольчатого тюленя. Что касается ПНЖК, изомеры 18:2 кислот в наибольшей степени аккумулируются в липидах верхнего слоя, ПНЖК с 16 углеродными атомами – во внутреннем слое жира. В жире кольчатого тюленя концентрация 20:4n6 повышается в верхнем слое.

Основные закономерности послойного изменения состава ЖК во внутреннем и верхнем слоях подкожного жира схожи как для байкальской нерпы, так и для кольчатого тюленя, несмотря на различия общего ЖК состава двух видов. Метод главных компонент наглядно демонстрирует различия ЖК состава верхнего и внутреннего слоев подкожного жира тюленей (рис. 2).

В настоящее время для объяснения стратификации ЖК в подкожных жирах морских млекопитающих рассматриваются эндогенные ЖК, т.е. НЖК и ПНЖК с 14, 16 и 18 углеродными атомами [22, 23]. Полагают, что эндогенно синтезируемые ЖК мобилизуются в меньшей степени и потому доминируют в более стабильном верхнем слое, тогда как диетарные ЖК запасаются или мобилизуются по мере необходимости [24].

При сравнении ЖК состава внутреннего и верхнего слоев подкожного жира байкальской нерпы и кольчатого тюленя с жирнокислотным составом объектов пищевых источников (голомянка и полярная треска) было показано, что состав внутреннего слоя наиболее близок к составу пищевой базы (рис. 2), что не противоречит литературным данным [25, 26]. Послойные различия ЖК состава проявляются в наибольшей степени у взрослых байкальских тюленей по сравнению с составом жира щенков нерпы. Выявлено, что на ЖК состав внутреннего слоя оказывает влияние не только диетарный эффект, но и происходит эндогенный синтез и селективные процессы послойного распределения ЖК. Такие же различия наблюдались также у дельфинов *Phocoena phocoena* [24]. При этом, хотя состав внутреннего слоя подкожного жира тюленей обоих видов отличен от состава жирных кислот основных объектов пищевой базы (табл. 1, рис. 2), тем не менее, наблюдается общий характер изменения состава в направлении «рыба – внутренний слой подкожного жира тюленя» как для морских, так и для пресноводных гидробионтов.

Жировая ткань тюленей является не только основным энергетическим депо животного, структура и химический состав ткани соответствует различным физиологическим требованиям организма, при этом различные слои жира выполняют соответствующие физиолого-биохимические функции [27].

Обнаружена интересная зависимость между распределением кислот во внешнем или внутреннем слое и их температурой плавления. Выявлено, что жирные кислоты с большей температурой плавления имеют тенденцию к аккумуляции во внутреннем слое, тогда как во внешнем слое преобладают жирные кислоты с низкими значениями температуры плавления. Исходя из этого можно сделать вывод, что состав внешнего слоя также зависит от температуры окружающей среды. Так, преобладание насыщенных жирных кислот во внешнем слое подкожной жировой ткани у эмбрионов можно объяснить стабильно высокой температурой среды, в которой они находятся, а жирнокислотный состав внешнего слоя жира взрослых особей адаптирован к низкой температуре окружающей среды, поэтому у них преобладают короткоцепные мононенасыщенные жирные кислоты с низкой температурой плавления. Таким образом, установлено влияние температуры внешней среды на жирнокислотный состав внешнего слоя.

Исследование вертикальных профилей 14:0, 16:0, 14:1n5, 16:1n7, 18:1n9, 20:1n9, 20:5n3 и 22:6n3 жирных кислот по всей толщине жира животных различного возраста и пола позволяет сделать вывод о том, жир не может что подкожный быть рассмотрен как состоящий только из двух (рис. 3). отдельных слоев Полученные графики вертикальных профилей ЖК показывают, что содержание ЖК неоднородно по всей толщине жира и эти изменения зависят от толщины жировой ткани. При толщине подкожной жировой ткани, превышающей 30 мм, ясная зона трансформации фиксируется на глубине 15-18 мм от шкуры (рис. 3). Образцы из среднего слоя подкожного жира имеют промежуточный ЖК состав по сравнению с внутренним и верхним слоями.

Изучение вертикальных профилей жирных кислот 20 особей байкальской нерпы, позволяющее выявить отчетливые переходные зоны ЖК состава, подпверждают гипотезу о стратификации жировой ткани водных млекопитающих на несколько функциональных слоев.
Вестник МИТХТ, 2009, т. 4, № 3



Рис. 3. Вертикальные профили для 14:0, 16:0, 14:1n5, 16:1n7, 18:1n9, 20:1n9, 20:5n3 и 22:6n3 кислот в жире 6-ти различных особей байкальской нерпы.

Выявив значительные систематические послойные различия жирнокислотного состава, можно сделать вывод о том, что на формирование внутреннего слоя влияет пищевая база, а ЖК состав внешнего слоя не подвержен влиянию пищевого или репродуктивного статуса животного И является результатом эволюционных механизмов приспособления организма к условиям окружающей среды.

### Жирнокислотный состав жира байкальской нерпы различного возраста и пола

Наряду с распределением ЖК в подкожной жировой ткани представляет интерес сравнительный анализ ЖК состава подкожного жира особей разного пола, который выявил незначительные различия как во внутреннем, так и в верхнем слоях (см. рис. 3).

Обнаружено, что жирнокислотный состав подкожного жира щенков байкальской нерпы (1 мес.) отличен от состава жира взрослых

животных (рис. 4).

РС-график демонстрирует явные различия состава как в ряду «щенки нерпы – взрослые животные» (по первой принципиальной компоненте), так и различия между внутренним и верхним слоями (по второй принципиальной компоненте), при этом послойные различия жирнокислотного состава прослеживаются более полно. В составе жиров щенков наблюдаются более высокие относительные концентрации 18:1n9 и 18:1n7 и низкие концентрации всех n6 и n3 ПНЖК (табл. 1, рис. 1). Жирнокислотный состав подкожного жира эмбрионов и щенков байкальской нерпы отличается от состава подкожного жира взрослых особей более низким содержанием ПНЖК, короткоцепочечных НЖК и МНЖК (табл. 1, рис. 1). При этом указанные различия проявлялись в наибольшей степени у эмбрионов, нежели у щенков нерпы. Подобные закономерности были обнаружены в подкожной жировой ткани новорожденных и взрослых тюленей *Cystophora cristata* [28] и новорожденных и взрослых особей белых китов *Delphinapterus leucas* [29]. Предполагается, что ПНЖК из жировой ткани самок тюленей, например, *Phoca vitulina*, трансформируются в организм эмбрионов без изменений [28], и эти ПНЖК в основном используются для построения внутренних органов и тканей растущих эмбрионов и потому запасаются в подкожной жировой ткани в меньшей степени. Эндогенная продукция НЖК и МНЖК (которая происходит в раннем возрасте, вследствие необходимости быстрого запаса жира и таким образом формирования необходимой защиты) также может вносить вклад в различие состава подкожного жира эмбрионов, щенков и взрослых особей. Высокие уровни НЖК в жире эмбрионов могут являться следствием стабильных высоких температур, при которых они развиваются.



Рис. 4. График метода главных компонент образцов жира байкальской нерпы разного возраста: круг – образцы внутреннего слоя, квадрат – образцы верхнего слоя, темные фигуры – образцы щенков нерпы, светлые – взрослые животные.

ЖК состав подкожного жира эмбрионов имеет 2 специфические особенности: 1) содержание 16:1n9 кислоты (положение двойной связи которой указывает на то, что она является результатом пероксисомального укорачивания цепи) выше по сравнению с жирами щенков и взрослых нерп. Таким образом, в эмбрионах происходит пероксисомальное укорачивание цепи кислот для регуляции физико-химических свойств липидов; 2) в подкожной жировой ткани эмбрионов наблюдаются более высокие концентрации 20:1n11 кислоты. В случае байкальской нерпы этот факт не может быть объяснен укорачиванием цепи 22:1n11 кислоты, так как содержание данной кислоты очень мало и в подкожном жире и в основных пищевых объектах. Таким образом, появление 20:1n11 кислоты может объясняться удлинением цепи

кислоты 20:0 с последующим Δ9-десатурированием. Это предположение обосновано также с учетом того, что процессы удлинения цепи могут протекать более активно в условиях высоких температур, в которых находятся эмбрионы, чем при низких температурах окружающей среды, воздействующих на подкожную жировую ткань взрослых животных.

С возрастом ЖК состав подкожного жира щенков постепенно достигает такового жировой ткани взрослых животных. Было показано, что эти изменения от новорожденных к взрослым соответствуют лактационному периоду. Так, для щенков хохлача изменения происходят в течение очень короткого лактационного периода – 4 дня [28], тогда как детеныши белого кита (лактационный период – более года) достигают состава подкожного жира, который близок к составу жира их матери, через 1 год [29]. Различия, выявленные в жирнокислотном составе жиров взрослых особей и щенков байкальской нерпы, обусловлены тем, что продолжительность лактационного периода байкальской нерпы составляет 45-75 дней (в зависимости от ледовой ситуации) [30], а возраст исследованных в настоящей работе щенков байкальской нерпы составлял 20-30 дней.

Таким образом, представленный сравнительный анализ выявил систематические различия между образцами жира байкальской нерпы и морских тюленей, а также между объектами их питания. Необходимо также отметить, что и пресноводные, и морские тюлени имеют различный ЖК состав во внутреннем и внешнем слое подкожного жира, при этом ЖК состав внутреннего слоя более близок к таковому объектов питания, чем ЖК состав внешнего слоя.

Выявлены послойные различия жирнокислотного состава подкожной жировой ткани, которые свидетельствуют о влиянии на его формирование жирнокислотного состава объектов питания, температуры окружающей среды, наряду с процессами запаса, мобилизации и биосинтеза липидов.

Поскольку жирнокислотный состав липидов жировой ткани морских и пресноводных тюленей является биоиндикаторной характеристикой, отражающей здоровье популяции в различных условиях обитания, полученные результаты рекомендуются к использованию при разработке принципов экологически приемлемого управления ресурсным потенциалом оз. Байкал в целях обеспечения устойчивого развития уникальной экосистемы озера.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ р Сибирь № 08-05-98029.

### ЛИТЕРАТУРА:

1. Walton, M. Use of blubber fatty acid profiles to detect inter-annual variations in the diet of grey seals *Halichoerus grypus* / M. Walton, P. Pomeroy // Mar. Ecol. Prog. Ser. – 2003. – Vol. 248. – P. 257–266.

2. Quantitative fatty acid signature analysis: a new method of estimating predator diets / S.J. Iverson, C. Field, W. Don Bowen, W. Blanchard // Ecol. Monographs. – 2004. – Vol. 74. – P. 211–235.

3. Fatty acid composition in blubber, heart and brain from phocid seals / B. Fredheim, S. Holen, K.I. Ugland, O. Grahl-Nielsen // In: A.S. Blix, L. Wallie, I. Ulltang (eds). Whales, seals, fish and man. – Elsevier, Amsterdam, 1995. – P. 153–168.

4. Distinguishing between populations of fresh- and salt-water harbor seals (*Phoca vitulina*) using stable-isotope rations and fatty acid profiles / R.J. Smith, K.A. Hobson, H.N. Koopman, D.M. Lavigne // Can. J. Fish Aquat. Sci. – 1996. – Vol. 53. – P. 272–279.

5. Durnford, E. Comparison of FA compositions of selected tissues of phocid seals of eastern Canada using one-way and multivariate techniques / E. Durnford, F. Shahidi // J. Am. Oil Chem. Soc. – 2002. – Vol. 79. – P. 1095–1102.

6. Bang, H.O. Composition of food consumed by Greenland Eskimos / H.O. Bang, J. Dyerberg // Acta Med. Scand. – 1976. – Vol. 200. – P. 69–73.

7. Shahidi, F. Seal blubber oil: a novel source of  $\omega$ 3 fatty acids / F. Shahidi, P.K. Wanasundara, U.N. Wanasundara // J. Food Lipids. – 1996. – Vol. 3. – P. 293–306.

8. Петров, Е.А. Половозрастная структура, воспроизводство и численность популяции байкальской нерпы / Е.А. Петров // Морские млекопитающие Голарктики: тез. докл. междунар. конф. – Иркутск, 2000. – С. 314–317.

9. Sasaki, H. The origin and genetic relationship of the Baikal Seal, *Phoca sibirica*, by restriction analysis of mitochondrial DNA / H. Sasaki, K.-I. Numachi, M. Grachec // Zool. Sci. – 2003. – Vol. 20. – P. 1417–1422.

10. Актуальные проблемы фармации / А.И. Демченко, Г.А. Заварзина, В.В. Лаврентьева, А.А. Усов. – Новосибирск : Наука, 1982. – 156 с.

11. Пестерева, О.В. Теоретическое обоснование и практические рекомендации использования жира нерпы на пищевые цели / О.В. Пестерева. – Улан-Удэ : ВСГТУ, 1995. – 46 с.

12. Kakela, R. Fatty acid composition in liver and blubber of the Saimaa ringed seal (*Phoca hispida saimensis*) compared with that of the ringed seal (*Phoca hispida botnica*) and grey seal (*Halichoerus grypus*) from the Baltic / R. Kakela, H. Hyvarinen, P. Vainiotalo // Comp. Biochem. Physiol. – 1993. – Vol. 105 B. – P. 553–565.

13. Kakela, R. Site-specific fatty acid composition in adipose tissue of several northern aquatic and terrestrial mammals / R. Kakela, H. Hyvarinen // Comp. Biochem. Physiol. – 1996. – Vol. 115 B. – P. 501–514.

14. Kakela, R. Composition of polyunsaturated fatty acids in the liver of freshwater and marine ringed seals (*Phoca hispida* ssp.) differs largely due to the diet of the seals / R. Kakela, H. Hyvarinen, // Comp. Biochem. Physiol. – 1998. – Vol. 120 B. – P. 231–237.

15. Grahl-Nielsen, O. Variation in the fatty acid profiles of marine animals caused by environmental and developmental changes / O. Grahl-Nielsen, T. Barnung // Mar. Environ. Res. – 1985. – Vol. 17. – P. 218–222

16. Kvalheim, O.M. A general-purpose program for multivariate data analysis / O.M. Kvalheim, T.V. Karstang // Chemom Intell. Lab. Syst. – 1987. – Vol. 2. – P. 235–237.

17. Отто, М. Современные методы аналитической химии в 2-х т. Т. 2. / М. Отто. – М. : Техносфера, 2004. – 288 с.

18. Miyazaki, M. Role of stearoyl-coenzyme A desaturase in lipid metabolism / M. Miyazaki, J.M. Ntambi // Prostaglandins Leukot. Essent. Fatty Acids. – 2003. – Vol. 68. – P. 113–121.

19. Holman, R.T. Control of polyunsaturated acids in tissue lipids / R.T. Holman // J. Am. Coll. Nutr. – 1986. – Vol. 5. – P. 183–211.

20. Morris, R.J. Absence of wax esters in pelagic Lake Baikal Fauna / R.J. Morris // Lipids. - 1983. - Vol. 18. - P. 149-150.

21. Henderson, R.J. The lipid composition and biochemistry of freshwater fish / R.J. Henderson, D.R. Tocher // Prog. Lipid Res. – 1987. – Vol. 26 – P. 281–347.

22. Diet of northern bottlenose whales inferred from fatty-acid and stable-isotope analyses of biopsy samples / S.K. Hooker, S.J. Iverson, P. Ostrom, S.C. Smith // Can. J. Zool. – 2001. – Vol. 19. – P. 1442–1454.

23. Koopman, H.N. The structure and function of the blubber of odontocetes / H.N. Koopman // Nicholas School of the Environment, Duke University, NC, 2001. – 408 p.

24. Koopman, H.N. Stratification and age-related differences in blubber fatty acids of the male harbour porpoise (*Phocoena phocoena*) / H.N. Koopman, S.J. Iverson, D.E. Gaskin // J. Comp. Physiol. – 1996. – Vol. 165 B. – P. 628–639.

25. Olsen, E. Blubber fatty acids of minke whales: stratification, population identification and relation to diet / E. Olsen, O. Grahl-Nielsen // Mar. Biol. – 2003. – Vol. 142 – P. 13–24.

26. Diet of harbour seals (*Phoca vitulina*) at Prins Karls Forland, Svalbard / S.M. Andersen, C. Lydersen, O. Grahl-Nielsen, K.M. Kovacs // Can. J. Zool. – 2004. – Vol. 82. – P. 1230–1245.

27. Stratification, composition and function of marine mammal blubber: the ecology of fatty acid in marine mammals / U. Strandberg, A. Kakela, C. Lydersen, K.M. Kovacs, O. Grahl-Nielsen, H. Hyvarinen, R. Kakela // Physiol. and Biochem. Zool. – 2008. – Vol. 81, No 4. – P. 473–485.

28. Prenatal and postnatal transfer of fatty acids from mother to pup in the hooded seal / S.J. Iverson, O.T. Oftedal, W.D. Bowen, D.J. Boness, J. Sampugna // J. Comp. Physiol. -1995. - Vol. 165 B. - P. 1-12.

29. Transfer of fatty acids from mothers to their calves during lactation in white whales (*Delphinapterus leucas*) / A. Birkeland, K.M. Kovacs, C. Lydersen, O. Grahl-Nielsen // Mar. Ecol. Prog. Ser. – 2005. – Vol. 298. – P. 287–294.

30. Петров, Е.А. Современное состояние популяции байкальской нерпы (*Pusa sibirica*): питание и упитанность / Е.А. Петров, Л.И. Егорова // Зоол. журн. – 1998. – Т. 77, № 5. – С. 593–600.

### ЭКОЛОГО-ЭКОНОМИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ ХИМИЧЕСКИХ ТЕХНОЛОГИЙ

УДК 628.5:67

# ИНТЕГРИРОВАННАЯ РЕСУРСОСБЕРЕГАЮЩАЯ СИСТЕМА ВОДОПОТРЕБЛЕНИЯ И ВОДООТВЕДЕНИЯ СТЕКОЛЬНОГО ПРОИЗВОДСТВА

О.А.Усанова, аспирантка, М.В.Бушуев, аспирант, А.В.Невский, профессор, В.А. Шарнин, проректор по научной работе кафедра Общей химической технологии Ивановский государственный химико-технологический университет e-mail:nevsky@isuct.ru

редложена методология проектирования водных ресурсосберегающих химикотехнологических систем стекольных производств. Основой ее служит термодинамический подход к анализу и синтезу (проектированию) производственных процессов (применение термодинамического эксергетического метода). Предложенная методология апробирована при проектировании водных химико-технологических систем крупных стекольных предприятий (производств по выпуску стекловолокна, стеклоткани, бронированного стекла).

*Ключевые слова:* водопотребление, водоотведение, ресурсосбережение, стекольное производство

К началу нынешнего тысячелетия обнаружилась тенденция к подъему и интенсивному развитию стекольной промышленности. Рост выпуска продукции предприятий стекольной промышленности, повышение ее качества и ассортимента обусловлены повышением спроса на изделия как специального назначения (стекловолокна, стеклоткани, бронированного стекла и др.), так стеклотары, потребителями которой являются предприятия таких успешно развивающихся отраслей, как пищевая, фармацевтическая, химическая и др.. При ежегодном росте промышленного производства в России за последние годы на уровне 5 – 7 %, рост производства стекольной промышленности достигает 20 - 25 %. С ростом объемов производства существенно увеличиваются сырьевые затраты стекольной отрасли, особенно такого ценного сырья, как свежая вода, растут объемы отработанной технологической воды и загрязненных сточных вод. При этом, естественно, возрастают энергозатраты на транспортировку (перекачку) водных потоков по коммуникациями и технологическому оборудованию.

В ходе обследования ряда крупных действующих стекольных производств нами был проведен эколого-технологический анализ ряда производственных процессов стекольных предприятий, а именно, производства стекловолокна, стеклоткани, бронированного стекла. Установлено, что основное количество потребляемой свежей воды используется преимущественно на промывку выпускаемых изделий и технологического оборудования. Высокий уровень водопотребления обусловливает и значительный объем образования сточных вод.

Обследованные нами производства стекловолокна и стеклоткани представляют чередующиеся ванны выщелачивания (в растворе серной кислоты) и ванны промывки водопроводной водой с завершением процесса промывкой в ванне с обессоленной водой. Кроме того, с периодичностью, примерно, один раз в два месяца происходит смена всех рабочих растворов в ваннах выщелачивания и один-два раза в год - смена рабочих растворов в ваннах смачивания. При производстве бронированного стекла в процессе его химического травления (в растворе плавиковой кислоты) образуются сточные воды, содержащие свободные кислоты плавиковую и кремнефтористоводородную и нерастворимые соли этих кислот. Потери кислот со сточными водами в данных производствах составляют, в среднем, со сточными водами порядка 40 %, со шламом на уровне 30 %.

В настоящее время традиционным подходом к организации систем водного хозяйства стекольных предприятий является прямоточное (не повторно-последовательное) техническое водоснабжение и объединение отработанной технологической воды (сточных вод) отдельных подразделений (цехов). Далее этот объединенный поток, в лучшем случае, подвергается обработке на локальных очистных сооружениях (ЛОС) предприятия, но чаще, сбрасывается в систему водоотведения населенного пункта для последующей очистки на биологических сооружениях.

Нами ранее показано, что такой подход не отвечает требованиям теории и практики

анализа и синтеза (проектирования) энергоресурсосберегающих водных химико-технологических систем (ВХТС) [1]. В частности, в работах [2, 3] установлено, что смешение водных технологических потоков различного происхождения приводит к увеличению суммарной энтропии системы в результате разбавления (рассеивания) ингредиентов. Это, в свою очередь, увеличивает энергетические и, следовательно, экономические затраты на последующую обработку воды. При рассмотрении качественной, организационной стороны вопроса желательно, насколько это возможно, избегать смешивания потоков отработанной воды различных технологических линий данного предприятия. Для количественной характеристики происходящих процессов необходим метод, позволяющий оценить степень рассеивания компонентов жидкофазной системы за счет разбавления водных потоков (сточных вод) при их нецелесообразном смешивании. Удобной для использования характеристикой в этом случае может быть величина потери эксергии:

$$Ex = H - T_0 S \tag{1}$$

где: H, S и  $T_0$  – соответственно энтальпия, энтропия и абсолютная температура системы (индекс «0» означает состояние системы в условиях окружающей среды).

Абсолютная величина потери эксергии,  $\Delta Ex$ , равна:

$$\Delta Ex = Ex_{\kappa o \mu} - Ex_{\mu a \mu} \tag{2}$$

где:  $Ex_{Hay}$  и  $Ex_{KOH}$  – эксергия жидко-фазной системы соответственно на входе в систему (до смешивания потоков) и на выходе из системы (после объединения потоков).

В свою очередь, величина потери эксергии,  $\Delta Ex$ , при изменении состава системы, в частности, при смешивании водных технологических потоков может быть рассчитана как:

$$\Delta Ex = -RT_0 \sum_{i}^{n} n_i \ln \frac{1}{X_i}$$
(3)

Или

$$\Delta Ex = -RT_0 \sum_{i}^{n} \left[ \left( \frac{m_i}{M_i} \right) \ln \frac{1}{\frac{(m_i / M_i)}{\sum_{j} (m_j / M_j)}} \right] \quad (4)$$

Γ

где:  $n_i$  — молярный расход вещества, содержащегося в водном потоке, (моль/час);  $X_i$  — мольная доля вещества, содержащегося в водном потоке; m — массовый расход вещества, содержащегося в водном потоке (кг/час); M – мольная масса вещества, содержащегося в водном потоке (кг/моль); индекс i относится к данному виду компонента (вещества), а индекс j – к набору всех компонентов, содержащихся в водных потоках.

Значения расходов вещества, содержащегося в водном потоке, определяются технологическими параметрами. Если виды компонентов – загрязняющих веществ (ЗВ) точно известны, тогда их мольные доли могут быть легко рассчитаны. Однако, в силу разных причин точная мольная масса для каждого ЗВ может быть неизвестна, например, если расчет ведут по брутто-показателям состава водной фазы (например, таким как «общее содержание кислоты, щелочи», «взвешенные вещества», «химическое потребление кислорода», или другим). В первом приближении предположим, что все ингредиенты имеют одинаковую молекулярную массу. Эта аппроксимация вполне возможна, так как для выбора последовательности процессов обработки водных потоков интерес представляет не истинное значение потери эксергии, а ее относительные изменения для рассматриваемых вариантов. Тогда уравнение 4 можно записать в виде:

$$\Delta Ex = -\frac{RT_0}{M} \sum_{i}^{n} m_i \ln \frac{\sum_{j} m_j}{m_i}$$
(5)

где:  $M_i = M_j = M$ .

Следовательно, вместо расчета абсолютной величины потери эксергии,  $\Delta Ex$ , можно оценить значение относительного изменения потери эксергии при смешивании водных потоков,  $\%\Delta Ex$ :

$$\%\Delta Ex = \frac{\Delta Ex}{Ex_{w}} \cdot 100\% \tag{6}$$

Таким образом, понятие эксергии, как меры технической работоспособности, максимальной способности системы к совершению работы с учетом взаимодействия с окружающей средой, может быть использовано для определения снижения потенциала жидкофазной системы в процессе смешивания ее компонентов и может служить мерой деградации (разбавления) водных технологических потоков.

Целью данной работы было проектирование структуры интегрированной ресурсосберегающей химико-технологической системы водного хозяйства (И-ВХТС) стекольного производства, предусматривающей повторно-последовательное водопотребления и водоотведения, высокоэффективную обработ-

٦

ку сточных вод и их повторное использование. Для достижения поставленной цели применяли разработанную нами методологию проектирования систем водопотребление и водоотведение промышленных предприятий [1], а также результаты проведенного эколого-технологического анализа основных процессов предприятий стекольной промышленности [4, 5].

В табл. 1 приведены исходные данные для проектирования структуры целевой И-ВХТС стекольного производства на базе индивидуальных ВХТС, соответствующих отдельным технологическим процессам.

В качестве обобщающей характеристики (брутто-показателя) уровня загрязнения технологической воды в рассматриваемых производствах нами принят показатель «общее содержание кислоты», мг/л, - один из основных нормируемых показателей водных потоков стекольных предприятий. Начальные значения этого показателя - на входе в соответствующую технологическую операцию, Свх., представляют собой рекомендуемые величины для технологической воды, используемой на отдельных операциях в стекольном производстве. Конечные значения показателя - на выходе из соответствующей технологической операции, С вых, оценены нами по данным инвентаризации источников отведения отработанной технологической воды в процессе функционирования соответствующих производственных линий.

Масса ЗВ, перешедших в воду в результате ее контакта с обрабатываемыми (промываемыми) изделиями, соответствующая данному изменению значения «общее содержание кислоты» в водном технологическом потоке (массовая нагрузка), *m*, очевидно равна:

# $m = (C_{\text{\tiny Gblx.}} - C_{\text{\tiny GX.}}) \cdot Q_{\text{\tiny G}}$ ,

где *Q<sub>в.</sub> – расход технологической воды из* расчета трехсменной работы оборудования.

С целью разработки оптимального технико-эколого-экономического варианта проекта И-ВХТС стекольного производства нами проведен численный эксперимент, задачей которого явилась генерация многовариантного набора параметров рассматриваемой И-ВХТС. Расчет параметров И-ВХТС проводили на ЭВМ с помощью специально разработанной информационной системы проектирования [6, 7].

Результаты расчета на базе анализа трех основных водных потоков: линии производст-

ва стекловолокна (ВХТС-1), линии производства стеклоткани (ВХТС-2) и линии производства бронированного стекла (ВХТС-3) приведены в табл. 2.

Низкие значения относительного изменения потери эксергии для случая смешивания технологических водных потоков линий промывки стекловолокна и стеклоткани (% ДЕх = 1.2575), обусловливают возможность принятия решения об их смешении. Видно, что вариант смешивания водного потока линии производства стеклоткани с водным потоком линии производства бронированного стекла является нежелательным в связи с максимальным значением относительного изменения потери эксергии (% *ДЕх* = 2.3369). Аналогичная неблагоприятная ситуация наблюдается для варианта смешивания водных потоков всех трех линий  $(\%\Delta Ex = 2.4135).$ 

В пользу такого решения свидетельствуют также данные, полученные нами при проведении эксергетического анализа вариантов смешивания-разделения двенадцати подпотоков рассматриваемых цехов (см. табл. 1). В итоге получено порядка четырех тысяч вариантов смешения подпотоков рассматри-Значительное ваемых цехов. количество вариантов проектирования является особенностью применения термодинамического эксергетического метода анализа и синтеза ресурсосберегающих ВХТС рассматриваемых нами стекольных предприятий. Показано, что основная часть наиболее приемлемых вариантов проектов (с наименьшей относительной потерей эксергии – варианты смешения подпотоков линий производства стекловолокна и стеклоткани и наиболее близкие по характеристикам варианты смешения подпотоков линий производства стекловолокна и стеклоткани и первого и второго подпотока линии производства бронированного стекла) находится, примерно, в первой трети общего количества проанализированных вариантов смешения водных подпотоков.

Для рассматриваемых ВХТС при невысоких, в целом, абсолютных значениях  $\%\Delta Ex$  диапазон изменения данной величины для различных комбинаций объединения потоков достаточно широк (более трех порядков). Это дает основание сделать убедительное заключение о преимуществах или недостатках того или иного варианта объединения водных технологических потоков подразделений стекольного производства.

#### «Вестник МИТХТ», 2009, т. 4, № 1

№ BXTC	Тех. операция	Q, м <sup>3</sup> /сут м <sup>3</sup> /час	$C_{\text{bx}}$ , мг/л	С <sub>вых</sub> , мг/л	m, кг/час		
1.	Линия производства стекловолокна						
1.1	Центрифугирование, отмывка и обезвоживание	18.0 1.0	10	100	0.090		
1.2	Первая ванна промежуточной промывки	36.0 2.0	10	1400	2.78		
1.3	Вторая ванна промежуточной промывки	36.0 2.0	10	1400	2.78		
1.4	Ванна промывки	36.0 2.0	10	3000	5.98		
	Итого	126.0 7.0		1696	11.63		
2.	2. Линия производства стеклоткани						
2.1	Вторая ванна промывки	108.0 6.0	10	400	2.34		
2.2	Первая ванна промывки	108.0 6.0	10	600	3.54		
2.3	Первая ванна промежуточной промывки	36.0 2.0	600	2000	2.80		
2.4	Вторая ванна промежуточной промывки	36.0 2.0	400	3000	5.20		
	Итого	288.0 16.0		954	13.88		
3.	Линия производства бронированного стекла						
3.1	Промывка осадка регенерирующего раствора (мешочный фильтр)	0.03 0.0025	2.0	300	0.001		
3.2	Промывка ионообм. смолы - 2-ая порция (ионообм. фильтр)	0.4 0.033	2.0	400	0.013		
3.3	Промывка ионообм. смолы - 1-ая порция (ионообм. фильтр)	0.4 0.033	2.0	5500	0.18		
3.4	Промывка стекла а ванне улавливания (ванна промывки-улавливания)	1.01 0.084	30	10000	0.84		
	Итого	1.84 0.15		6903	1.032		

Таблица	1. Исходные	данные для	проектирования	интегрированной Е	ВХТС стекольного
					производства.

Таким образом, результаты проектирования позволяют предложить оптимальный вариант сети водных технологических потоков стекольного предприятия и разработать структуру его И-ВХТС, функциональная блоксхема которой приведена рис. 1.

В соответствии с этой схемой поток отработанной технологической воды линии производства бронированного стекла раздельно отводится и очищается на самостоятельных локальных очистных сооружениях (ЛОС-1). Сточные воды линий производства стекловолокна и производства стеклоткани смешиваются и проходят последующую обработку на самостоятельных ЛОС-2. Основной объем очищенных сточных вод (до 90%) направляется на повторное использование. Оставшаяся часть воды, обработанной на ЛОС-1 и ЛОС-2 (до 10%), сбрасывается (С) в систему водоотведения населенного пункта. Объем свежей воды, равный объему сброшенных очищенных сточных вод, направляется на подпитку (П) оборотной системы водного хозяйства стекольного предприятия.

#### «Вестник МИТХТ», 2009, т. 4, № 2

Таблица 2. Результат расчета параметров структуры И-ВХТС при проведении
эксергетического анализа трех основных вариантов технологических потоков.

Технологические операции	т <sub>зв</sub> , кг/час	т <sub>Н2</sub> О, кг/час	$X_{3B}$	$X_{\mathrm{H_{2}O}}$	ΔЕ <sub>х</sub> , кДж/час	%ΔE <sub>X</sub> , %
Производство стекловолокна (СВ)	11.63	126000	0.0845019	0.9154981	-39.8616728	
Производство стеклоткани (СТ)	13.88	288000	0.0459785	0.9540215	-56.3004821	
Производство брони- рованного стекла (БС)	1.032	1840	0.3593315	0.6406685	-1.8755096	
Смешивание (СВ+СТ)	25.51	414000	0.0580419	0.9419581	-97.3714307	1.2575
Смешивание (СВ+БС)	12.66	127840	0.0901197	0.9098803	-42.5460723	1.9380
Смешивание (СТ+БС)	14.91	289840	0.0489316	0.9510684	-59.5355213	2.3369
Смешивание (СВ+СТ+БС)	26.54	415840	0.0599979	0.9400021	-100.4038151	2.4135



Рис. 1. Функциональная блок-схема интегрированной ресурсосберегающей химико-технологической системы водного хозяйства стекольного предприятия.

#### ЛИТЕРАТУРА:

1. Невский, А. В. Анализ и синтез водных ресурсосберегающих химико-технологических систем / А. В. Невский, В. П. Мешалкин, В. А. Шарнин. – М. : Наука, 2004. – 212 с.

2. Кутепов, А.М. Общая химическая технология / А. М. Кутепов, Т. И. Бондарева, М. Г. Беренгартен. – М. : Высшая школа, 1990. – 520 с.

3. Термодинамический подход к проектированию систем водопотребления и водоотведения промышленного предприятия / А. М. Кутепов, В. П. Мешалкин, А. В. Невский, В. А. Шарнин, В. А. Шорманов / Экология и промышленность России. – 2002. – № 4. – С. 12–15.

4. Ресурсосберегающие технологии травильных операций стекольного производства / О. А. Усанова, В. Ф. Павлова, А. В. Невский, В. А. Шарнин // Вузовская наука – региону : сб. матер. IV Всеросс. научно-техн. конф., Вологда, Россия, 4–8 апреля 2006. – Вологда, 2006. – С. 515–517.

5. Информационная система анализа и синтеза энергоресурсосберегающих водопотребляющих химико-технологических процессов / А. В. Невский, В. А. Шарнин, М. В. Бушуев, О. А. Усанова // Наукоемкие химические технологии-2008 : докл. XII Междунар. научно-техн. конф., Волгоград, Россия, 21–24 мая 2008. – Волгоград, 2008. – С. 284.

6.Разработка информационной системы эксергетического анализа при проектировании ресурсосберегающих технологических процессов / М. В. Бушуев, О. В. Кашина, А. В. Невский, В. А Шарнин В.А. // Современные наукоемкие технологии. – 2005. – № 3. – С. 69–76.

7. Ватагин, В. С. Нейротехнологии проектирования интегрированных автоматизированных систем управления техногенной безопасностью производства / В. С. Ватагин, А. В. Невский // Современные наукоемкие технологии. – 2005. – № 4. – С. 75–81.

# ABSTRACTS

*B.V. Alexeev.* Solitons in the generalized quantum hydrodynamics and the theory of lightning balls *Quantum solitons are discovered with the help of generalized quantum hydrodynamics. The solitons have the character of the stable quantum objects in the self consistent electric field. The theory of quantum solitons lead to explanation of the existence of stable atom structures on the microscopic level and lightning balls on the macroscopic level of description of physical systems.* 

The delivered theory demonstrates the great possibilities of the generalized quantum hydrodynamics in investigation of the quantum solitons. The paper can be considered also as comments and prolongation of the materials published in the known author's monograph (Boris V. Alexeev, Generalized Boltzmann Physical Kinetics. Elsevier. 2004). The theory leads to solitons as typical formations in the generalized quantum hydrodynamics.

A.A. Gorshkov, E.A. Korovaytseva. Application of identical transformations in Cauchy problem solving

A polynomial method of Cauchy problem solving is presented. The method allows constructing a fundamental solution in locally analytical form for any type of function of the right part of the equation for normal form of differential equation. A test for well-known functions both for lower and higher among possible orders of polynomial method of solving is carried out. The expediency of using the method of higher order is determined.

S.A. Reshetov, A.K. Frolkova. Ionic liquids as entrainers

In this article presents the review of modern articles about experimental research and modeling of phase equilibrium of liquid – vapor and liquid – liquid in binary and triple component mixtures that are formed by ionic liquids with various organic substances and also application of ionic liquids in separation processes.

*A.K. Frolkova, L.A. Khakhin.* Estimation of an optimal arrangement of a power supply level at rectification of different nature binary and multicomponent mixtures the

On the basis of entropy production criteria components of an estimation of an rectification columns power supply optimum level are developed for a case binary and multicomponent mixtures of any physical and chemical nature. By means of these criteria the levels of optimal power supply confirmed with data of natural experiment are defined.

D.M. Karlinsky, A.P. Kaplun, M.E. Popov. Prediction of activity of low-molecular inhibitors of the classic complement pathway using computational screening approach

Using the molecular docking we estimated the free energy of binding of low-molecular ligands with 57 the first component of complement protein C1q. The theoretically predicted values of IC50 allow selecting ligands with the highest inhibitory potential for further in vitro experiments.

*E.A. Korobova, A.V. Gavrilova, L.O. Belova, A. D. Kirilin.* The carbofunctional organosilicon compounds containing nitrogen is the raw material in synthesis of the line and cycle products *The results of the study on reactions of reetherification and acylation of 3-aminopropyl-tryethoxysilan and 2-(aminoethyl)-3-(trymethoxysilyl)propylamine are presented. The possibility of preparation of the line and geterocycle organosilicon compounds containing nitrogen is shown. The schemes of processes that pass on the initial steps of preparation of polymerizing adgesives are proposed.* 

E.V. Ozhimkova, A.I. Sidorov, I.G. Plashchina, E.I. Martirosova, I.V. Uschapovsky,

A.N. Danilenko. Low-frequency ultrasonic extraction of polysaccharides Linum usitatissimum The submitted work observes the ultrasonic low-frequency (30 kHz) extraction and investigates the basic physicochemical properties of flax seeds polysaccharide extracts. The developed technique allows to decrease extraction time (from 24 hrs to 16 min) under retention of structure of polysaccharides. V.A. Bacun, D.M. Fedulov, E.A. Osipova, N.K. Zaytsev, I.Yu. Lovchinovski. About mechanizm of

aliphatic alcohols' influence on stripping voltammetry behavior of lead and cadmium The stripping voltammetry with the exchange of the solution without of the opening of the electrochemical circuit was applied to study the effect of the composition of the aqueous solutions, containing aliphatic alcohols on the height and potential of the peak current for Pb (II) and Cd (II). The effect of ethyl, n-propyl, n-butyl, and n-amyl alcohols was studied. The interference of the alcohols is increased with the increasing of the length of the hydrocarbon chain within the alcohol, which probably is caused by the adsorption of the alcohol onto the electrode surface. 3

70

64

«Вестник МИТХТ», 2009, т. 4, № 2

*V.A. Bacun, D.M. Fedulov, E.A. Osipova, N.K. Zaytsev, I.Yu. Lovchinovski.* Electrochemical behavior of lead and cadmium in aqueous solitions containing Triton X-100 and aliphatic alcohols

The stripping voltammetry on the mercury film electrode with the change of the solution without of the opening of the electrochemical circuit was applied to characterize the behavior of Pb (II) and Cd (II) in aqueous solutions, containing Triton X-100 and aliphatic alcohols, namely ethyl, n-propyl, n-butyl, and n-amyl alcohol. The effect of the length of the hydrocarbon chain in the alcohol on the peak current of Pb (II) and Cd (II) was studied. The presence of Triton X-100 eliminates the interference of alcohols while stripping analysis of Pb (II) and Cd (II) due to the formation of mixed micelles.

*I.A. Gritskova, N.I. Prokopov, T.S. Solovyeva, E.V. Matveev, A.N. Lobanov, A.S. Birlov.* Properties of butadiene-styrene latexes modified by silicon surface-active substances

The properties of butadiene-styrene latexes, stabylized by the mixes of surface-active substances included silicon SAS, practically unsolved in water, were investigated. It was shown that they are characterized by low foaming, practically unswollen in water and stable in the solutions of electrolites.

*G.V. Kozlov, Z.Kh. Aphashagova, G.E. Zaikov.* The thermodynamic model of the nanoadhesion effect for polymer nanocomposites

The thermodynamic model of the nanoadhesion effect in polymer particulate-filled ananocomposites was considered, which was demonstrated a good correspondence to experimental data. It was shown that the nanoadhesion effect has dimensional origin, i.e. it is true nanoeffect. A nanofiller particles aggregation influences strongly on indicated effect.

V.S. Kopytin, V.M. Komarov, A.N. Trofimov, I.D. Simonov-Emeljanov. Effect of molecular-mass distribution on surface tension of oligomers

Effect of molecular mass (MM) and molecular-mass distribution (MMD) on surface tension of oligomers has been investigated. Narrow fraction of polyethyleneglycols (from 300 to 40000) and their 92 double and triple mixtures of different composition was used as model. Obtained results prove possibility of regulation surface tension of oligomers and polymers by changing MM and MMD and indicated that stability system's behaviour increases with enlargement of MMD of oligomer mixtures.

*V.A. Kuznetsov, A.I. Slivkin, V.L. Lapenko, A.A. Bolgov.* Chitosan and deoxy-starch as polymeric matrixes for immobilization of bioactive components

Introduction in structure of drugs carbohydrate components lead to increasing solubility in water, detoxication and prolongation of biological action in organism. Method of synthesis polymeric forms of isoniazid include reaction oligochitosan, N-hydroxymethylchitosan and N-chloro-2-hydroxypropylchitozan with antiphthisic substance. Hydrophilic polymeric base of streptomycin sulfate was prepared by reactions chitosan with antibiotics sulfate. Synthesized water-soluble analogues of 1,4-β-2-amino-2-desoxy-D-glucan with side chains containing amino acids with the formation of covalent linkage through methylene or hydroxypropylene spacer. As a polymer matrix for the immobilization of glycine, L-lysine and its hydrochloride, L-glutamic acid used chitosan, N-hydroxymethylchitosan, N-chloro-2-hydroxypropylchitosan and 3-hydroxymethyl-3-deoxy-starch. *E.S. Averina, E.Ts. Pintaeva, L.D. Radnaeva, O. Grahl-Nielson, E.A. Petrov.* Blubber fatty acids

of marine and freshwater seals.

Correlation between blubber fatty acid composition of two different kind of seals with their prey and environmental conditions as ecology factors is shown. Regularities of fatty acid layering and its composition in the blubber of Baikal seals and ringed seals of North sea are revealed

O.A. Usanova, M.V. Bushuev, A.V. Nevsky, V.A. Sharnin. Integrated resource-saving waterconsumption and water-disposal system of glass-work

The methodology of designing of water resource-saving chemical process of glass works has been proposed. The basis of it is thermodynamic approach to analysis and synthesis (designing) of processes (the application of thermodynamic exergy method). The proposed methodology was approved by water chemical process designing of large-scale glass enterprises (production of glass fiber, glass cloth, hardened glass).

80

97

## Вестник МИТХТ

Журнал выходит один раз в два месяца и публикует обзоры и статьи по актуальным проблемам химической технологии и смежных наук. Журнал основан в 2006 году. Учредителем журнала является Московская государственная академия тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова (МИТХТ).

Журнал входит в Перечень ведущих рецензируемых научных журналов, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертации на соискание ученой степени доктора (кандидата) наук.

• К публикации принимаются материалы, содержащие результаты оригинальных исследований, в виде полных статей, кратких сообщений, а также авторские обзоры и прогнозно-аналитические статьи по актуальным вопросам химической науки, в том числе по:

1. Теоретическим основам химической технологии

2. Химии и технологии органических веществ

3. Химии и технологии лекарственных препаратов и биологически активных соединений

4. Синтезу и переработке полимеров и композитов на их основе

5. Химии и технологии неорганических материалов

6. Химии и технологии редких и рассеянных элементов

7. Математическим методам и информационным технологиям в химии и химической технологии

8. Эколого-экономическим проблемам химических технологий.

• С правилами для авторов можно ознакомиться по адресу: www.mitht.ru

• Электронная версия журнала выходит с февраля 2006 г.

• Хорошо подготовленные статьи выходят в свет не более чем через 4 месяца после поступления в редакцию.

• Плата за публикации, в том числе с аспирантов не взимается.

Журнал в розничную продажу не поступает. Он распространяется на территории Российской Федерации и стран СНГ по каталогу агентства «Роспечать», индекс **36924.** Подписка на журнал принимается в любом почтовом отделении.