

СОДЕРЖАНИЕ**КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ**

- И.А. Грицкова, Н.И. Прокопов, Я.М. Станишевский. Биотест-системы на основе полимерных микросфер..... 5
- С.И. Воробьев, Ю.Н. Потокин, В.Г. Сидоренко, Н.В. Горда. Коллоидно-химические и биологические характеристики эмульсий на основе перфторорганических соединений..... 21
- В.М. Горчакова, В.А. Баталенкова, Б.А. Измаилов. Влияние обработки поверхности химических волокон на свойства нетканых материалов..... 29
- Г.А. Григорьев, Р.Г. Аллахвердов, Ю.Ю. Столяров. Оценка межфазного натяжения в структурированных дисперсных системах по реологическим данным..... 36
- В.Я. Киселев. Изучение адгезионных свойств смеси несовместимых каучуков..... 39
- Т.С. Соловьева, Н.Н. Иванова. Об агрегативной устойчивости латексов, стабилизированных смесью ионных и неионных ПАВ..... 45
- И.А. ТUTORский, Е.Ф. Буканова И.В. Семенова, В.М. Филиппенков. Адсорбционные и ионообменные свойства водорастворимых комплексообразователей..... 50
- И.А. ТUTORский, Б.В. Покидько, О.А. Дулина, М.В. Сурикова. Получение полимерных композитов со слоистыми силикатами из латекса натурального каучука..... 57

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

- М.К. Захаров, Н.В. Ряднинская. О затратах теплоты при разделении бинарных смесей методами перегонки..... 62
- В.М. Мясоedenков, Г.А. Носов. Выпарная кристаллизация с использованием парового инжектора..... 67

ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

- С.Н. Городский, О.В. Касаткина, Л.Г. Брук, О.Н. Темкин. Новая колебательная реакция - окислительное карбонилирование фенилацетилена в ангидрид фенилмалеиновой кислоты..... 72
- С.П. Князев, Е.Г. Гордеев, Е.А. Чернышев. Термодинамические критерии конфигурационной устойчивости дикарба-клозо-додекаборанов(12)..... 76
- А.В. Лега, А.С. Максимов, А.Д. Кирилин. Использование кремнийазотсодержащих органических соединений в синтезе гетероциклических продуктов..... 78

ИНФОРМАЦИОННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ И ПРИКЛАДНАЯ МАТЕМАТИКА

- Э.М. Карташов. Новые функциональные соотношения для линейных реологических моделей Максвелла и Кельвина-Фогта... 81
- Э.М. Карташов, Т.В. Анисимова. Локальное напряжение в окрестности круговой трещины при механическом и тепловом нагружении..... 85
- В.М. Комаров, В.С. Копытин, В.М. Мисин, С.С. Никулин. Априорные оценки конформационных характеристик катионных полиэлектролитов..... 89
- Abstract..... 95

Review MITHT

2/2006

Редакция:
И.М. Агаянц
Ю.А. Наумова
Л.Г. Семерня

Адрес редакции:
119571, г. Москва,
пр. Вернадского, 86, к. Л-119
телефон: (495) 936-82-88

Издательско-
полиграфический центр
МИТХТ им. М.В.
Ломоносова
119571, Москва,
пр-т Вернадского, 86

Подписано в печать
27.02.2006г. Формат 60х90/8.
Бумага писчая. Гарнитура
Times.
Печать ризограф.
Уч. изд. листов 4,4.
Заказ № _____. Тираж 500 экз.

CONTENTS

KOLLOID CHEMISTRY

- I. Gritskova, N. Prokopov, Ya. Stanishevsky. The biotest-system on the basis of polymeric microspheres..... 5
- S.Vorobyev, Y. Potokin, V. Cidorenko, N.Gorda. Kolloid-chemical and biological characteristics perfluorocarbon emulsion..... 21
- V. Gorchakova, V. Batalenkova, B. Izmailov. The influence of chemical fibers' surface treatment to the nonwoven materials' properties..... 29
- G.Grigoriev, R.Allahverdov, U.Stoliarov. Estimation of interface tension in the structured disperse systems using rheological data..... 36
- V. Kiselev. Studies on adhesive behavior of incompatible rubbers.. 39
- T. Solovieva, N. Ivanova. To the question of aggregative stability of latex stabilized by the mixture of non-ioniq and anionic surfactants..... 45
- I. Tutorsky, E. Bukanova, I. Semionova, V. Phylippenkov. The mechanism of action of water solvable complexing agents in the soiling process..... 50
- I.Tutorsky, B. Pokidko, O. Dulina, M. Surikova. Synthesis of polymer-layered silicate composite from natural latex..... 57

THEORETICAL BASES OF CHEMICAL TECHNOLOGY

- M. Zakharov, N. Riadninskaya. Heat consumption in the processes of separation of liquid binary blends..... 62
- V. Miasoedenkov, G. Nosov. Evaporation crystallization with usage of vapour injector..... 67

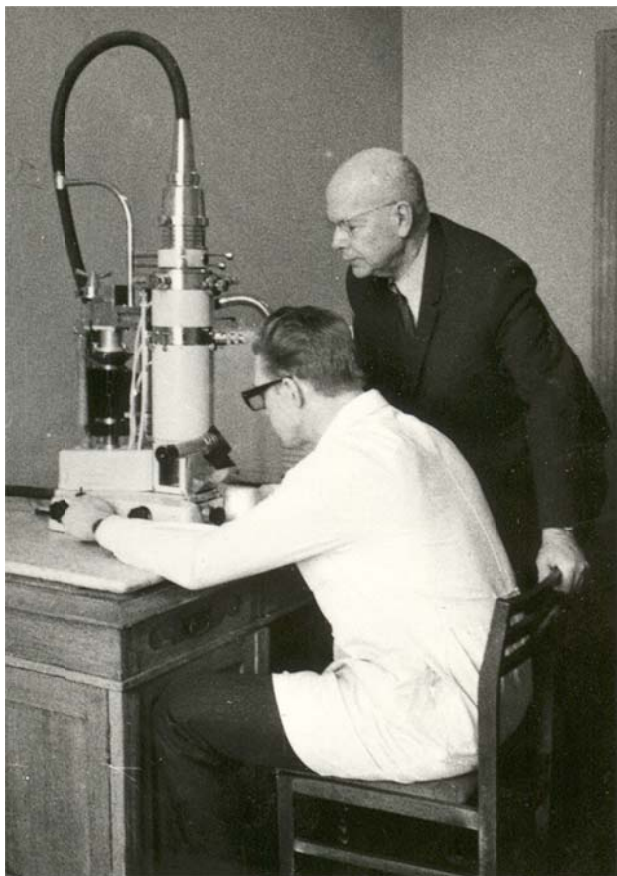
CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF ORGANIC SUBSTANCES

- S. Gorodsky, O. Kasatkina, L. Bruk, O. Temkin. New oscillating reaction – phenylacetylene oxidative carbonylation to anhydride of phenylmaleic acid..... 72
- S. Knyazev, E. Gordeev, E. Chernyshov. Thermodynamic factors of dicarba-*closo*-dodecaboranes (12) configuration stability..... 76
- A. Lega, A. Maksimov, A. Kirilin. Using the siliconnitrogenorganic monomers at the synthesis of heterocyclic compounds..... 78

INFORMATION TECHNOLOGIES AND THE APPLIED MATHEMATICS

- E. Kartashov. The new functional accuracies for Maxwell and Kelvin –Fought linear rheological models..... 81
- E. Kartashov, T. Anisimova. The local stress in the neighborhood of a circular crack under thermal and mechanical loading..... 85
- V.Komarov, V.Kopytin, V.Misin, S.Nikulin. A priori estimated values for conformation characteristics of cation polyelectrolytes 89
- Abstract..... 95

к 100-летию со дня рождения Воюцкого Сергея Сергеевича



3 марта 2006 года исполнилось 100 лет со дня рождения выдающегося ученого и высококлассного педагога высшей школы России, доктора химических наук, заслуженного деятеля науки и техники РСФСР, профессора Сергея Сергеевича Воюцкого.

Пройдя путь от учащегося техникума через производство и научную работу по дубителям и красителям, блестяще защитил кандидатскую диссертацию в МХТИ им. Д.И.Менделеева, а затем докторскую диссертацию в

МГУ им. М.В.Ломоносова. С 1937 по 1954 года возглавлял созданную им коллоидную лабораторию в НИИкожезаменителей.

В МИТХТ С.С.Воюцкий пришел в качестве профессора в 1942 году и заведовал кафедрой синтетического каучука, был деканом факультета основного органического синтеза, заместителем директора по научной работе. С 1954 года возглавлял кафедру коллоидной химии и активно участвовал в реформе преподавания курса коллоидной химии в ВУЗах страны.

Педагогическая работа была тесно связана с активной научной деятельностью в области коллоидной химии. Научные интересы С.С. Воюцкого были весьма широки и, главным образом, лежали в области высокополимеров, а также физико-химии микрогетерогенных систем, дисперсий, порошков, волокон, пленок.

Его учебники и научные работы изложены в «Растворы ВМС», «Курс коллоидной химии», «Практикум по коллоидной химии и электронной микроскопии», «Физико-химия процессов образования пленок из дисперсий ВМС», «Коллоидная химия синтетических латексов», «Физико-химические основы пропитывания и импрегнирования волокнистых материалов дисперсиями полимеров», «Аутогезия и адгезия высокополимеров» переведены и изданы во многих странах мира. С.С.Воюцкий выполнил свое предназначение, издав вместе со своими сотрудниками и аспирантами более 400 работ в различных направлениях научной деятельности страны, всего им издано 18 монографий.

Отец диффузионной теории адгезии полимеров и сорбционных волокон, С.С.Воюцкий выпустил более 35 кандидатов наук в области дубильных и красящих веществ, экстракции, химического сопротивления материалов, бумаги и картона, новейших латексных технологий, адгезии полимеров к металлам, пластикам, резинам, сварки пластмасс.

Свою научно-педагогическую деятельность С.С.Воюцкий совмещал с общественной, являясь членом ВАК и ВХО им. Д.И.Менделеева, членом редколлегии журналов «Коллоидный журнал», «Каучук и резина», «Известия ВУЗов» Серия: «Химия и химическая технология».

Его глубокая порядочность и обходительность, готовность прийти на помощь любому обратившемуся к нему, умение преподавать, обучить, направить на путь истинный позволяет нам помнить о нем с глубоким уважением.

Его близкие ученики:

Зав кафедрой нетканых материалов МГТА им. А.Н.Косыгина
Горчакова Валентина Михайловна

Ведущий научный сотрудник лаборатории электронной микроскопии

Каменский Аркадий Николаевич
Доцент кафедры, занимающийся адгезией несовместимых полимеров

Киселев Владимир Яковлевич
Любимая ученица, ныне пенсионер

Малошук Юлия Сергеевна
и многие другие.

**И.А. Грицкова,
Н.И. Прокопов,
Я.М. Станишевский
МИТХТ им. М.В. Ломоносова**

БИОТЕСТ-СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕРНЫХ МИКРОСФЕР

УДК 576.8.097.34:616-097.5:612.018:611.441

В работе рассмотрено современное состояние проблемы по синтезу полимерных микросфер и получение на их основе тест-систем на различные виды заболеваний.

В настоящее время существует большое количество методов, позволяющих определять наличие и концентрацию биохимических лигандов в исследуемых биологических образцах [1,2]. Определяемый лиганд, как правило, играет важную роль в биохимических процессах, и позволяет диагностировать различные виды заболеваний.

Принцип работы многих методов основан на иммунохимической реакции между антигеном (веществом, несущим признаки генетической чужеродной информации для данного вида организма) и антителами (белками, относящимися к классу иммуноглобулинов, продуцируемыми клетками иммунной системы организма в ответ на появление антигена) с образованием комплекса “антиген-антитело” [3-6]. Реакция образования такого комплекса является высоко специфичной, т.е. на появление в организме определенного антигена, иммунная система вырабатывает антитела строго определенного строения, способные взаимодействовать только с этим антигеном. При этом, вследствие того, что и антиген и антитело могут взаимодействовать одновременно с несколькими молекулами друг друга, образуются пространственные сетки, узлами которых служат молекулы антигена.

Образование сеток-агломератов, а, следовательно, и обнаружение того или иного вида антигенов, может быть зарегистрировано различными методами, например, методами спектрофотометрии, нефелометрии, турбидиметрии, лазерной автокорреляционной спектроскопии и т.д. Использование для обнаружения комплекса “антиген-антитело” специального дорогостоящего оборудования создает

заметные трудности для широкого применения указанных методов при диагностике заболеваний. В тоже время, связывание антигенов (антител) с определенными носителями, которые выполняют исключительно индикаторную функцию, позволяет обнаружить появление комплексов даже невооруженным глазом как скопление агломератов частиц носителя.

Носители биоллигандов могут быть разделены на две большие группы. Одна из них представляет собой биodeградируемые объекты - бактерии, липосомы, химически модифицированные эритроциты, крахмальные шарики и др., а другая недеградируемые - активированный уголь, коллоидное золото, эмульсии парафинового масла покрытого альбумином, полимерные микросферы, стеклянные шарики. Каждая из этих групп характеризуется специфическими свойствами, определяющими область их применения. Следует отметить, что биodeградируемые носители, как правило, имеют природное происхождение и трудно поддаются контролю, в то время как синтетические объекты стабильны и являются контролируемыми, т.е. могут быть охарактеризованы по заряду, химическому строению, гидрофобности и т.д.

Среди синтетических носителей особенно перспективны полимерные микросферы, которые могут быть синтезированы с узким распределением по размерам в широком интервале диаметров, что важно для получения высокочувствительных диагностических тест-систем.

Однородность частиц по размерам дает определенное преимущество для

использования их в диагностических реакциях, так как позволяет достаточно точно определить площадь поверхности носителя белковых молекул и установить степень ее покрытия антигеном или антителом. Кроме того, она обуславливает сходный характер их поведения во время агглютинации, что облегчает “прочтение” результатов реакции латекс-агглютинации (РЛА).

К полимерным суспензиям с узким распределением частиц по размерам (РЧР) обычно относят суспензии, содержащие частицы полимера строго сферической формы и одинакового диаметра, диспергированные в воде [7,8]. Типичные значения коэффициента вариации (мера отклонения диаметров частиц от среднего значения), составляют 1-3% (для частиц с диаметром в интервале 0,1-10мкм) [9,10] и 10-30% (для частиц с диаметром в интервалах менее 0,06 и более 10мкм) [10,11].

Радикальная гетерофазная полимеризация является наиболее распространенным способом получения полимерных суспензий, широко используемых в медицине, биологии и биотехнологии [12].

Основными требованиями, которые в этом случае должны удовлетворять полимерные частицы – это биологическая, химическая и коллоидная устойчивость в физиологических жидкостях, узкое распределение частиц по размерам, возможность образования прочной связи белков и других биополимеров с функциональными поверхностными группами полимера частиц суспензий. Кроме того, необходимо получать дисперсии с заданными размерами частиц, которые определяют их применение в различных видах анализа с визуальной или инструментальной детекцией результатов биоспецифических реакций [13].

К настоящему времени определены принципы синтеза полимерных суспензий с узким распределением частиц по размерам в широком интервале диаметров [14,15]. Кратко рассмотрим основные методы синтеза таких полимерных суспензий.

Их получают гетерофазной полимеризацией гидрофобных мономеров

(стирола, метилметакрилата, винилтолуола и т.д.) в отсутствие эмульгатора (безэмульгаторная полимеризация). В этом случае получают полимерные микросферы с диаметром частиц до 1мкм и узким распределением частиц по размерам (РЧР). Хотя эти частицы и используют в качестве носителей биополимеров в иммунохимических исследованиях, но их недостатком является невысокая устойчивость в буферных растворах, в которых получают конъюгат микросфера-биополимер.

Показано, что повысить устойчивость таких частиц удастся добавлением малорастворимых в воде поверхностно-активных веществ (ПАВ), таких как дипара-толил-карб-алкоксифенилкарбинол [16], кремнийорганические ПАВ [17,18], жиры растительного и природного происхождения [19] и т.д.

Синтез полимерных суспензий осуществляют и методом суспензионной полимеризации мономеров. Сущность метода суспензионной полимеризации состоит в том, что мономер или смесь мономеров диспергируют в жидкой фазе, главным образом в водной, путем механического перемешивания в присутствии стабилизаторов таких как : крахмал, желатин, ацетилцеллюлоза, натриевые и калиевые соли полиакриловой и метакриловой кислот, сополимеры гидрофобных мономеров с малеиновым ангидридом и др [20,21]. Эффективность защитного действия стабилизатора невысокая из-за их низкой концентрации и образование частиц протекает по коагуляционному механизму. Размер полученных при этом полимерных дисперсий идентичен размеру исходных капель мономера и колеблется от десятков микрон до нескольких миллиметров.

Средний диаметр частиц полимерной дисперсии, образующихся при суспензионной полимеризации, и распределение их по размерам, устойчивость реакционной системы и конечной суспензии полимерных частиц определяются множеством факторов, таких как природа инициатора и стабилизатора, температура процесса, вязкость системы, pH среды, массовое соотношение

мономерной и водной фаз, а также скорость перемешивания, тип перемешивающего устройства и форма реакционного сосуда [22,23].

Широко применяют для синтеза полимерных микросфер дисперсионную и затравочную полимеризацию.

Методом дисперсионной полимеризации в органической среде получают полимерные частицы с размером от 1 до 15 мкм. [24,25]. Необходимыми условиями проведения дисперсионной полимеризации в органической среде является присутствие растворителя, растворяющего мономер, но осаждающего образующийся полимер, а также стерического полимерного стабилизатора, обеспечивающего стабилизацию образующихся полимерных частиц. Этим методом синтезированы микросферы с диаметрами в интервале 1-3 мкм. и разной концентрацией эпоксидных групп на поверхности частиц полимерных суспензий (в интервале 5-100 мкмоль/г полимера) [26].

Метод затравочной полимеризации удобен тем, что позволяет регулировать как размер частиц полимерных суспензий, так и природу функциональных групп на их поверхности [27,28].

Основной задачей при затравочной полимеризации мономеров является поддержание постоянного числа набухших мономером частиц, и проведения в них полимеризации до полной конверсии мономера. Частицы конечной полимерной суспензии характеризуются гетерогенной морфологией, то есть внутриглобулярной композиционной неоднородностью, и имеют структуру типа “ядро-оболочка” (например, полистирольное ядро, окруженное полиакриловой оболочкой, или наоборот).

Для получения частиц с функциональными группами на поверхности, проводят затравочную полимеризацию функциональных мономеров (содержащих гидроксильные, эпоксидные, амино-, альдегидные группы) на частицах суспензии, чаще всего полистирольной. Затравочная полимеризация функциональных сомономеров позволяет не только сконцентрировать на поверхности частиц полярные группы, необходимые для

дальнейшей модификации частиц, но и повысить стабильность суспензии даже при низкой концентрации эмульгатора [29].

Другим способом получения частиц с узким РЧР является гетерофазная осадительная полимеризация различных мономеров. Ее обычно проводят в средах, в которых образующийся при синтезе полимер нерастворим. Недостатком этого способа синтеза является плохая воспроизводимость результатов и невысокая устойчивость в буферных растворах [12].

Методом осадительной полимеризации получают полимерные суспензии с альдегидными группами на поверхности частиц. Описаны два способа получения полиакролеиновых микросфер с узким РЧР: анионная осадительная полимеризация в щелочных условиях [30] и радикальная эмульсионная полимеризация с использованием γ -излучения либо инициирующей окислительно-восстановительной системы [31]. Этими способами были получены полиакролеиновые микросферы с диаметрами 0,01-0,2 мкм и коэффициентом вариации менее 10% (методом анионной полимеризации) и 0,01-0,02 до 5,0 мкм (методом радикальной полимеризации). О плохой воспроизводимости процессов осадительной полимеризации акролеина сообщается в работах [32]. Отмечается, что в частицах полиакролеиновых суспензий всегда содержится некоторое количество олигомерного продукта, наличие которого обусловлено особенностями механизма осадительной полимеризации. Вследствие этого, с течением времени такие олигомерные молекулы могут диффундировать из объема частиц на их поверхность, что приводит к заметному ухудшению свойств микросфер в процессе хранения. Для устранения указанных недостатков были предложены ряд методов, позволяющих заметно повысить химическую стабильность полиакролеиновых микросфер, снизить физическую адсорбцию белковых молекул на их поверхности и повысить выход целевого продукта [33,34].

Существующие в настоящее время методы синтеза функциональных

суспензий с аминогруппами на поверхности частиц сводятся либо к сложным многостадийным реакциям полимераналогичных превращений [35], либо к полимеризации или сополимеризации дорогостоящих функциональных мономеров (например, аминостирола) [36]. В этом отношении перспективным является использование методов модификации полимерных суспензий соединениями, содержащими реакционноспособные

аминогруппы, и прежде всего аминокислотами [37]. В этом случае одновременно проводят два процесса – сополимеризацию диенового мономера со стиролом и прививку серусодержащих аминокислот по двойным связям сополимера.

Основные типы полимерных суспензий, частицы которых используются в качестве носителей биополимеров в иммунохимических реакциях сведены в табл.1.

Таблица1. Основные типы полимерных суспензий, частицы которых используют в качестве носителей биополимеров

Тип полимерной суспензии	$d_{\text{частиц}}$, мкм.	Тип связывания лиганда с полимерными микросферами	Диагностические тест-системы созданные на их основе
Полистирольная суспензия	0,5	1.адсорбция рекомбинантным оболочечным антигеном Cbre HIV 2.адсорбция антигенами <i>Toxoplasma gondii</i> .	Для скрининга специфических к нему антител в сыворотках крови. Для выявления специфических антител в сыворотках крови.
Полистиролметакриловая суспензия	0,7	Ковалентная иммобилизация: 1.тиреоглобулина (TgG) человека. 2.антител к АФП. 3.иммуноглобулина G (IgG) человека, Fc-фрагмент которого модифицирован прогреванием. 4. антител к АМГФ и ТБГ.	Для диагностики ревматоидных заболеваний, заболеваний щитовидной железы, ранней стадии беременности. Для определения альфо-фетопротейна (АФП) в сыворотке крови больных первичным раком печени. Для выявления RF-фактора. Для определения альфа-микроглобулина фертильности (АМГФ) и трофобластического β -глобулина (ТБГ) в сыворотке крови.
Полистирольная суспензия с эпоксидными группами на поверхности полимерных микросфер.	0,6-0,8	Ковалентная иммобилизация противостафилококковых антител	Для выявления <i>S. aureus</i> и его антигенов в биосубстратах больных гнойно-воспалительными заболеваниями.
Полистирольные суспензии с эпоксидными и альдегидными группами на поверхности частиц.	1-3	Ковалентная иммобилизация: 1.антигенов <i>Y. Enterocolitica</i> сероварианты 03 и 09; 2.липополисахаридный бруцеллезный антиген; 3.фракция МВ-50 дифтерийный анатоксин.	Тест-системы на : Иерсиниоз. Бруцеллез. Дифтерит.

Продолжение табл.1.

Полиакролеиновая суспензия (окрашенная флюорисцентным красителем)	1,5	Ковалентная иммобилизация: 1.моноклональными антителами против 2,4-D. 2.стрептавидином	Для полуколичественного определения гаптена (2,4-дихлор-феноксиуксусная кислота). Детекция ДНК фага λ в дот-анализе.
Полиакролеиновая суспензия (окр.малахитовым зеленым)	1,5	Ковалентная иммобилизация антигенов вируса кори штамма Л-16	Для определения противокоревых антител в сыворотке крови.
Меламинформальдегидная суспензия	0,6	Адсорбция искусственных антигенных детерминант белков ВИЧ в воде синтетических пептидов	Для определения антител вызываемых ВИЧ.
Поли(изопрен-со-стирольная) суспензия, модифицированная цистеином	1,2	Сорбция биолиганда (поверхностного антигена клеточных стенок грибов P.Candida)	Для определения паприна
Поли(изопрен-со-стирольная) суспензия модифицированная серосодержащими аминокислотами	1,2		Для иммуногистохимических исследований, в частности маркеров клеточной поверхности лимфоцитов крови больных с диагнозом СПИД.
Полистирольная суспензия, полученная в отсутствие ПАВ и в присутствии полидиметилсилоксана (ПДС), а также полистиролметакриловая суспензия	0,3-0,6	На полистирольную суспензию белок (конъюгат IgG-фракции, выделенной из антисыворотки к CRP) адсорбировали физически, а на частицы полистиролметакриловой суспензии проводили ковалентное связывание белка.	Для определения С-реактивного белка.

Практическое применение полимерных микросфер в качестве носителей биолигандов намного опередило научные исследования в области синтеза полимерных микросфер с определенными свойствами, позволяющими, их использовать в этом качестве, что и до сих пор, к сожалению, является причиной их выбора методом эмпирического поиска, то есть методом проб и ошибок. Кажущаяся на первый взгляд простота перехода от биологических носителей к синтетическим в реальности не подтвердилась. В первую очередь не подтвердилось мнение об универсальности

полимерных бионосителей, то есть возможности их использования, например, для создания тест-систем на все возможные виды заболеваний и изучения фагоцитоза.

Все это стимулирует постановку новых исследований в области синтеза полимерных суспензий с целью определения факторов регулирующих строение межфазного слоя частиц, его морфологию, распределение функциональных групп на поверхности полимерных частиц или конформацию специфических лигандов для аффинного взаимодействия с биолигандом.

Эти исследования нами осуществлялись в 2-х направлениях:

1. Создание полимерных микросфер с межфазной поверхностью, обеспечивающей устойчивость полимерных микросфер, оптимальное содержание функциональных групп для ковалентного связывания с биолигандами;
2. Синтез полимерных микросфер, содержащих на поверхности вещества в

определенной конформации, специфически связывающих с биолигандами.

Первое направление предполагало выбор способа синтеза полимерных микросфер с определенным строением межфазного адсорбционного слоя (МАС), устойчивых в буферных растворах, сохраняющих свои свойства в течение не менее 6 месяцев [38-44].

Второе направление предполагало разработку способа синтеза полимерных микросфер, и выбор способа иммобилизации различных лигандов на их поверхности, специфически взаимодействующими с определяемым биолигандом [45-51].

Свойства конъюгатов полимерная микросфера-биолиганд, «ПМ-биолиганд», должны были соответствовать их использованию в качестве маркеров, тест-систем для определения антигенов и антител и для изучения процессов фагоцитоза. Для выбора полимерных микросфер необходимо было провести сопоставительный анализ методов получения полимерных микросфер, различающихся

природой полимера, ПАВ, функциональных групп, наличием красителя и флуоресцентной метки, диаметром и числом частиц, а также их устойчивостью при хранении в физиологических растворах.

Методом безэмульгаторной, затравочной и дисперсионной полимеризации были синтезированы полимерные суспензии с различным составом межфазного адсорбционного слоя (табл.2.), состоящим:

- только из гидрофобного полимера и ионогенных фрагментов молекул инициатора (персульфата калия);
- из полимера, содержащего кроме ионогенных фрагментов молекул инициатора, функциональные группы, способные либо непосредственно взаимодействовать с функциональными группами биолиганда (альдегидные, эпоксигруппы), либо взаимодействовать после их активирования (карбоксильные, аминоксигруппы).

Таблица 2. Характеристика полимерных суспензий

Тип полимерной суспензии	$d_{\text{частиц}}$, мкм	Концентрация частиц N, в 1 л 0,1% суспензии	ξ -потенциал, мВ	% количество агрегатов, содержащих не более 3 частиц в расчёте на общее число частиц	
				в *ФСБ (рН=7,2)	в ФСБ при добавлении 0,1 %масс. альбумина
Сополимерная суспензия ССН и СТ	1,15	$6,2 \cdot 10^{11}$	-44,4	100 -	0 +
Сополимерные суспензии, полученные затравочной полимеризацией ССН, СТ:				90-100	0
1).а). МАК (0,3 м.ч. **)	1,64	$4,7 \cdot 10^{11}$	-48,3	-	+
б). МАК (0,6 м.ч.)	1,43	$7,2 \cdot 10^{11}$	-36,4	-	+
в). МАК (0,3 м.ч.)	1,54	$5,7 \cdot 10^{11}$	-23,8	-	+
+флюоресц. краситель.					
2). ГМА (0,6 м.ч.)	1,61	$5,1 \cdot 10^{11}$	-40,3	-	+
3). Акролеин (0,6 м.ч.)	1,70	$4,2 \cdot 10^{11}$	-52,4	-	+
4). в присутствии ПДС	1,49	$6,4 \cdot 10^{11}$	-46,4	-	+
Сополимерные суспензии, полученные дисперсионной полимеризацией:				0	0
5). СТ+МАК (2 м.ч.)	2,98	$6,2 \cdot 10^{11}$	-5,2	+	+
6). ГМА+ МАК (2 м.ч.)	2,76	$7,9 \cdot 10^{11}$	-4,3	+	+
7). ХЭМА+ МАК (2 м.ч.)	3,90	$5,8 \cdot 10^{11}$	-4,5	+	+

«-» - агрегативно неустойчивы, «+» - агрегативно устойчивы;

*ФСБ - фосфатно-солевой буфер (pH=7,2);

**м.ч. – массовая часть мономера взятого при сополимеризации.

Это полистирольные, поли(стирол-со-метакрилат)ные (СТ+МАК), полиглицидил-метакрилатные (ГМА+МАК), полихлорэтил-метакрилатные (ХЭМА+МАК) суспензии, синтезированные суспензионной и дисперсионной полимеризацией, а также полимерные суспензии, полученные затравочной полимеризацией стирола (СТ), содержащего карбоксилсодержащий

полидиметилсилоксан (ПДС), стиролсульфоната натрия (ССН), метакриловой кислоты (МАК), акролеина и глицидилметакрилата (ГМА) на полистирольных затравочных частицах.

Полимерные суспензии характеризовались узким распределением частиц по размерам и имели средние диаметры в диапазоне $1,15 \div 2,98$ мкм (рис.1-3).

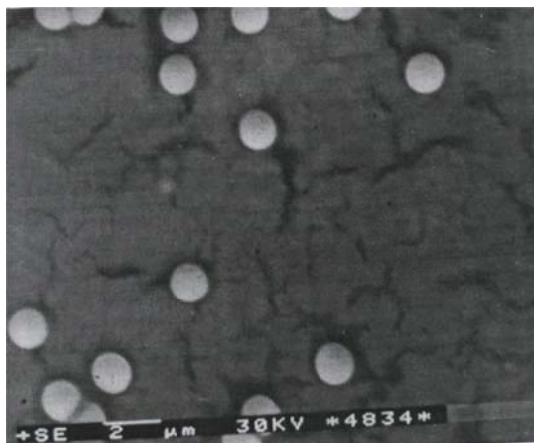
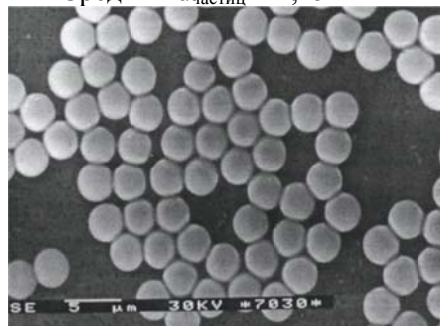


Рис.1. Микрофотография сополимерной суспензии ССН и СТ, полученная методом сканирующей электронной микроскопии.

Средний $d_{\text{частиц}} = 1,15$ мкм



Свойства полимерных суспензий соответствовали перечню требований, выполнение которых необходимо для использования полимерных микросфер в качестве носителей биологандов.

Однако оказалось, что при замене водной фазы на физиологический раствор или раствор буфера, в которых проводят реакцию латексной агглютинации (РЛА), полимерные суспензии ведут себя неодинаково. Частицы полимерных суспензий, полученных затравочной полимеризацией образовывали агрегаты, состоящие из двух, трех... пяти и более частиц, а частицы, синтезированные

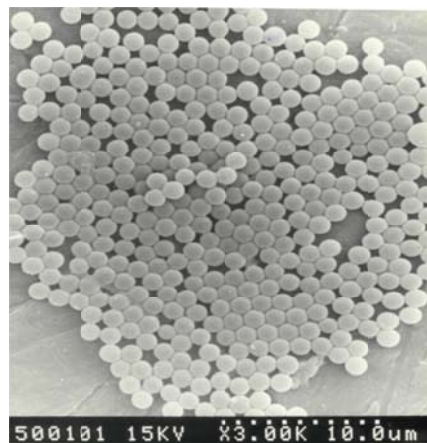


Рис.2. Микрофотография сополимерной суспензии ССН, СТ и ПДС полученная методом сканирующей электронной микроскопии. Средний $d_{\text{частиц}} = 1,49$ мкм

Рис.3. Микрофотография сополимерной суспензии СТ+МАК полученная методом сканирующей электронной микроскопии. Средний $d_{\text{частиц}} = 2,98$ мкм

дисперсионной полимеризацией, сохраняли индивидуальность.

Полимерные микросферы отличались друг от друга тем, что полученные дисперсионной полимеризацией, содержали в межфазном слое поливинилпирролидон, который обеспечивал их устойчивость в качестве стерического стабилизатора, в отличие от частиц, полученных другими способами, и их заряд был невысоким (табл.2).

Частицы, не содержащие поливинилпирролидон в межфазном слое, в физиологическом растворе агрегировали. Образование агрегатов частиц удалось

избежать только после адсорбции на их поверхность полимерного ПАВ-альбумина, взятого в определенной концентрации (табл.2).

Таким образом, казалось, что полимерные микросферы соответствуют требуемым свойствам. Но, в процессе создания тест-систем было обнаружено, что на полимерные микросферы, содержащие в поверхностном слое поливинилпирролидон, не адсорбируются такие биолиганды как желатин, протеин, столбнячный анатоксин и т.д. Использовать такие полимерные микросферы в качестве носителей биолигандов оказалось возможным только после их модификации и появления в межфазном слое частиц функциональных групп, способных ковалентно связываться с функциональными группами биолигандов. Для этого проводили затравочную сополимеризацию мономеров с акролеином или метакриловой кислотой на полистирольных частицах по тому же рецепту. К альдегидным или карбоксильным группам полимера, находящимся в межфазном слое полимерных микросфер, ковалентно присоединяли функциональные группы биолиганда.

Таким образом, для создания тест-систем различного назначения были предложены полимерные микросферы различного диаметра с межфазной поверхностью, содержащей функциональные группы для ковалентного связывания с биолигандами.

Полимерные микросферы использовали при получении тест-систем для определения различных вирусных и инфекционных заболеваний, таких как: RF-фактора; Тириоглобулина; Иерсиниоза; Бруцеллеза; СПИДа; Лихорадки Синдбис; Сальмонеллеза; Лептоспироза; Инфекционного бронхита кур.

Методика их получения включала выбор способа ковалентной иммобилизации биолиганда на поверхность полимерных микросфер, который зависел от природы

функциональной группы, а также определения оптимальной концентрации биолиганда для получения высокого титра РЛА.

Было установлено, что после иммобилизации биолиганда заряд (ξ – потенциал) частиц уменьшался, и снижалась устойчивость конъюгата «ПМ-биолиганд». В связи с этим во многих случаях добавляли альбумин для повышения устойчивости системы.

Создание тест-систем, в которых полимерная микросфера содержала в поверхностном слое специфические лиганды, аффинно взаимодействующие с определяемым биолигандом, можно разделить на два самостоятельных раздела. Первый включал создание тест-системы, состоящей из полимерных микросфер, на поверхность микросфер которых иммобилизовывали биолиганд или специальные вещества в конформации, удобной для прямого аффинного взаимодействия с определяемым лигандом.

Рассмотрим это на примере создания тест-систем на фибронектин.

В этом случае необходимо было на поверхность полимерных микросфер иммобилизовать желатину в конформации, удобной для аффинного взаимодействия с фибронектином.

Конформация молекул желатины существенно зависит от температуры: при 5°C – они имеют вид коллагеноподобной спирали, а при 60°C – клубка. Естественно, это отражается на площади, занимаемой молекулой желатины на поверхности полимерных микросфер, и количестве молекул желатины, необходимых для полного насыщения их поверхности.

Проведенные исследования показали (табл.3), что при иммобилизации желатины в конформации клубка устойчивость полимерных микросфер выше, чем при иммобилизации в конформации коллагеноподобной спирали. ξ – потенциал частиц, на которых желатину

иммобилизировали в виде полимерного клубка, оказался выше, чем у частиц, содержащих желатин в виде коллагеноподобной спирали что, по-видимому, обусловлено частичной экранизацией ионогенных групп, полимера на поверхности полимерных микросфер.

Полученные тест-системы были изучены в РЛА. Как видно из данных, приведенных в табл.3 при высокой концентрации желатины на поверхности

полимерных микросфер не происходит эффективного ее взаимодействия с фибронектином. Уменьшение концентрации желатины приводит снижению устойчивости полимерных микросфер. При формировании на поверхности полимерных микросфер смешанного слоя из молекул желатины и альбумина, индифферентного к фибронектину, удалось найти их мольное соотношение, при котором полимерные микросферы устойчивы.

Таблица 3. Адсорбция костной желатины, при разных температурах, на частицы полистирольной суспензии.

Концентрация желатины, физически адсорбируемой на поверхности частиц, %масс	$d_{\text{частиц}}$, мкм	ξ -потенциал, мВ.	Агрегативная устойчивость частиц		Чувствительность РЛА	Полимерная суспензия не содержащая фибронектин (контроль)
			в ФБР (pH=7,2)	Концентрация добавленного альбумина, %		
при 60°C						
0,004			+	(-) 0,025	1 : 320	Не агглютинирует (-)
0,035	1,15	-37,5	+	(-) 0,012	1 : 160	
0,15	1,27	-22,4	-	-	1 : 80	
0,6			-	-	1 : 40	
при 5°C						
0,004			+	(-) 0,05	1 : 10	Не агглютинирует (-)
0,035	1,22	-20,3	+	(-) 0,025	1 : 10	
0,15	1,38	-15,2	+	(-) $0,39 \cdot 10^{-3}$	-	
0,6			-	-	-	

+ агрегативно неустойчивы

- агрегативно устойчивы

Сравнительный анализ титров РЛА тест-системами, полученными из полимерных микросфер различной природы, содержащих желатину физически адсорбированную на

поверхности полимерных микросфер и ковалентно присоединенную за счет взаимодействия функциональных групп показан в табл.4 и табл.5.

Таблица 4. Влияние концентрации физически адсорбированной желатины и альбумина, на устойчивость частиц. Чувствительность РЛА с использованием полученных тест-систем.

Концентрация желатины, физически адсорбируемой на поверхности частиц, %масс.	Агрегативная устойчивость частиц		Чувствительность РЛА	Полимерная суспензия, не содержащая фибронектин (контроль)
	в ФБР (рН=7,2).	Концентрация добавленного альбумина, %		
1.Полистирольная суспензия (Ст), частицы которой использованы для затравочной полимеризации				
0,017	+	(-)0,025	1: 125	Не агглютинирует (-)
0,035	+	(-)0,012	1: 256	
0,07	+	(-)0,005	1: 125	
0,15	+	(-)0,001	1: 256	
0,31	+	(-)0,001	1: 8	
0,62	+	(-)0,001	1: 8	
1,25	-	-	-	

2,5	-	-	-	
-----	---	---	---	--

2.Сополимерная суспензия, полученная затравочной полимеризацией: Ст, ССН в присутствии ПДС				
0,017	+	$(-)0,58 \cdot 10^{-2}$	1: 8	Не агглютинирует (-)
0,035	+	$(-)0,58 \cdot 10^{-2}$	1: 4	
0,07	+	$(-)1,8 \cdot 10^{-4}$	1: 4	
0,15	+	$(-)0,11 \cdot 10^{-4}$	1: 2	
0,31	+	$(-)0,03 \cdot 10^{-4}$	1: 2	
0,62	-	-	1: 2	
1,25	-	-	1: 2	
2,5	-	-	1: 2	
Сополимерные суспензии, полученные дисперсионной полимеризацией: 3.Ст+МАК (2 м.ч.) 4.ГМА+ МАК (2 м.ч.)				
0,017	-	-	-	Не агглютинирует (-)
0,035	-	-	-	
0,07	-	-	-	
0,15	-	-	-	
0,31	-	-	-	
0,62	-	-	-	
1,25	-	-	-	
2,5	-	-	-	

+ агрегативно неустойчивы

- агрегативно устойчивы

При ковалентном связывании функциональных групп желатины и полимера частиц, концентрацию желатины изменяли в том же интервале значений. Количество несвязанной желатины определяли путем измерения поверхностного натяжения водной фазы после добавления в систему более поверхностно-активного, чем желатина, вещества твина 80. Поверхностное натяжение водной фазы практически не изменилось, сохранился и титр РЛА (табл.5), что свидетельствовало о взаимодействии фибронектина только с желатиной, функциональные группы которой ковалентно связаны с функциональными группами полимера.

Видно, что тест-системы (табл.5), содержащие на поверхности полимерных микросфер ковалентно иммобилизованную желатину, сохраняли устойчивость в течение 6 месяцев и имели более высокие титры РЛА (1:128 - 1:512) (что говорит о высокой чувствительности тест-систем) в сравнении с тест-системами (табл.4), представляющими собой полимерные микросферы с физически адсорбированной желатиной на поверхности полимерных микросфер, которые сохранили устойчивость 3 месяца (титр фибронектина был в пределах 1:2 - 1:128).

Таким образом, для получения тест-систем на фибронектин оказались пригодны полимерные микросферы:

- с диаметром $\geq 1 \mu\text{м}$;
- ПМ, на поверхности которых содержатся функциональные группы для ковалентного связывания с аминокетонами желатины;
- ПМ, в межфазном адсорбционном слое которых содержатся желатина и альбумин в определенных массовых соотношениях.

Второй путь создания таких тест-систем состоял в использовании аффинного взаимодействия между биополимерами, один из которых был иммобилизован на поверхность полимерных микросфер, за счет ковалентного взаимодействия функциональных групп, для получения спейсера, необходимого для придания определенной конформации биополимеру, например, иммуноглобулину G, при создании антителесных тест-систем на различные вирусные и инфекционные заболевания.

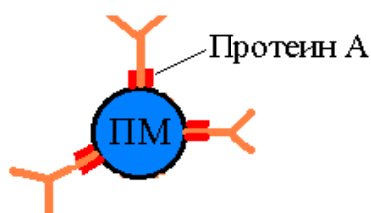
Было высказано предложение о том, что иммобилизацию биополимера (антитела) на поверхность полимерных микросфер целесообразно проводить через спейсерную ножку образованную за счет аффинного взаимодействия между протеином А и Fc-фрагментом иммуноглобулина G (IgG) (рис.4).

Таблица 5. Влияние концентрации ковалентно связанной желатины и физически адсорбированного альбумина, на устойчивость частиц. чувствительность рла с использованием полученных тест-систем.

Концентрация желатины, при ковалентном связывании с частицами %масс.	Агрегативная устойчивость частиц		Чувствительность РЛА		Полимерная суспензия, не содержащая фибронектин (контроль)
	в ФБР (рН=7,2).	Концентрация добавленного альбумина, %	частицы, неотмытые твином 80	частицы, отмытые твином 80	
1.Сополимерная суспензия, полученная затравочной полимеризацией: Ст, ССН и МАК(0.6м.ч.)					
0,017	+	(-)0,09	1: 512	титр не изменился	Не агглютинирует (-)
0,035	+	(-)0,09	1: 256		
0,07	+	(-)0,09	1: 256		
0,15	+	(-)0,023	1: 256		
0,31	+	(-)0,023	1: 128		
0,62	+	(-)0,023	1: 128		
1,25	+	(-)0,023	1: 128		
2,5	+	-	-		
2.Сополимерная суспензия, полученная затравочной полимеризацией : Ст, ССН и Акролеина(0.6м.ч.)					
0,017	+	(-)0,023	1: 256	титр не изменился	Не агглютинирует (-)
0,035	+	(-)0,023	1: 512		
0,07	+	(-)0,023	1: 256		
0,15	+	(-)0,023	1: 256		
0,31	+	(-)0,023	1: 256		
0,62	+	(-)0,023	1: 256		
1,25	+	(-)0,005	1: 128		
2,5	+	(-)0,005	1: 128		
3.Сополимерная суспензия, полученная затравочной полимеризацией: Ст, ССН и ГМА(0.6м.ч.)					
0,017	+	(-)0,023	1: 128	титр не изменился	Не агглютинирует (-)
0,035	+	(-)0,023	1: 256		
0,07	+	(-)0,023	1: 256		
0,15	+	(-)0,023	1: 256		
0,31	+	(-)0,023	1: 128		
0,62	+	(-)0,023	1: 128		
1,25	+	(-)0,023	1: 128		
2,5	+	(-)0,005	1: 128		
4.Сополимерная суспензия, полученная затравочной полимеризацией: Ст, ССН в присутствии ПДС.					
0,017	+	(-)0,58*10 ⁻²	1: 512	титр не изменился	Не агглютинирует (-)
0,035	+	(-)0,58*10 ⁻²	1: 512		
0,07	+	(-)1,8*10 ⁻⁴	1: 256		
0,15	+	(-)0,11*10 ⁻⁴	1: 256		
0,31	+	(-)0,03*10 ⁻⁴	1: 256		
0,62	-	-	1: 128		
1,25	-	-	1: 128		
2,5	-	-	1: 128		

+ агрегативно неустойчивы

- агрегативно устойчивы



Конъюгат "ПМ-Протеин А-IgG"

Рис.4. Схема конъюгата "ПМ-протеин А-IgG"

Осуществить это оказалось возможным, поскольку молекула иммуноглобулина G является бифункциональной, имеет глобулярную белковую структуру, состоящую из двух идентичных Fab-фрагментов в которых сосредоточены активные центры связывания с эпитопами антигена и константный Fc-фрагмент (рис.5).

Изначально к функциональным группам полимерных микросфер ковалентно присоединяли аминокислоты протеина А. Затем молекулу иммуноглобулина G иммобилизовывали на поверхность полимерных микросфер Fc-фрагментом, который аффинно взаимодействует с протеином А.

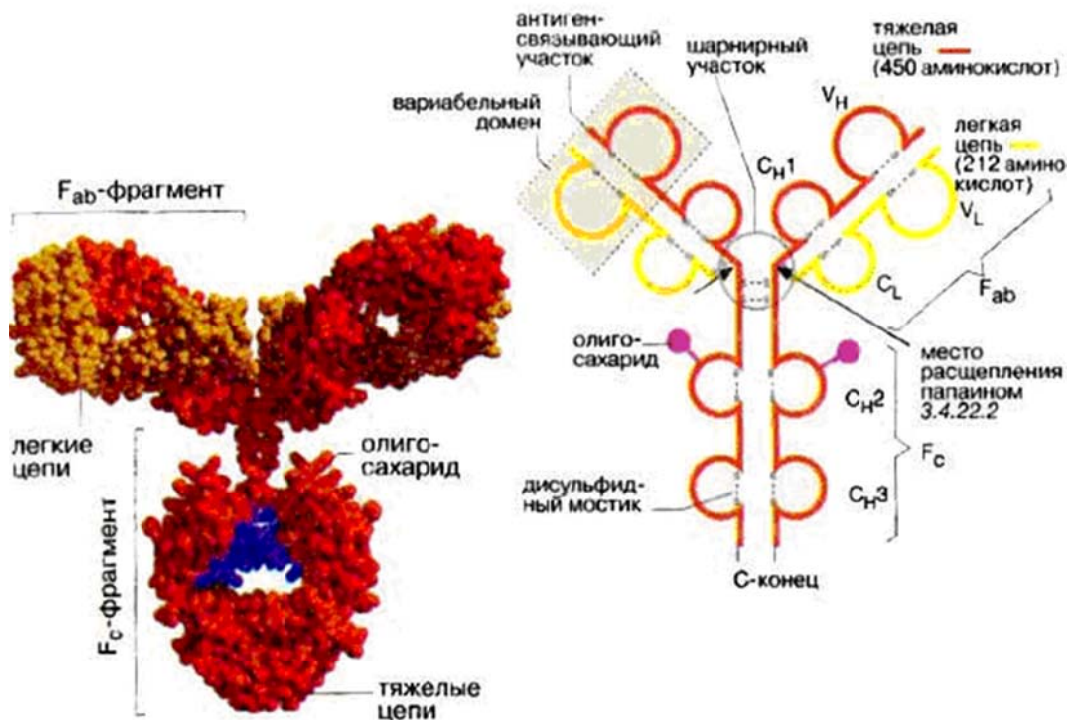
Fab-фрагмент, несущий активные центры, в этом случае оказывается ориентированным "наружу", и

взаимодействие его с детектируемым антигеном значительно возрастет.

Таким образом, была предложена гибкая технология получения антительных тест-систем для определения различных вирусных и инфекционных заболеваний, обусловленная тем, что к конъюгату «Полимерная микросфера – протеин А» можно иммобилизовать антитела любой заданной специфичности.

Следует отметить, преимущества и недостатки создания такого вида антительных тест-систем.

К достоинствам относится повышение стабильности полимерных тест-систем, обусловленной лиофилизацией поверхности полимерных микросфер и уменьшением константы Гаммакера, которая является мерой межмолекулярных и межчастичных взаимодействий. Лيوфилизация поверхности наряду с реологическими параметрами межфазных слоев биополимера является условием проявления структурно-механического фактора устойчивости по Ребиндеру [53,54]. В случае же ориентации молекулы IgG Fc-фрагментом в водную фазу гидрофобным участком, стабильность системы уменьшается



Доменная структура иммуноглобулина G

Рис.5. Структура молекулы иммуноглобулина G

К преимуществам данного способа относится и то, что не требуется предварительного выделения и очистки антител содержащихся в γ -глобулиновой фракции, а также устойчивость конъюгата «Полимерная микросфера – протеин А», которая позволяет использовать его более 6 месяцев.

К недостаткам создания таких тест-систем можно отнести следующее: антитела, взятые для иммобилизации через спейсор – протеин А должны содержать Fc-фрагмент. В этом отношении оказываются не пригодны анатоксические сыворотки, очищенные методом "диаферм", поскольку Fc-фрагмент иммуноглобулина в них удаляется; видовая принадлежность

иммуноглобулинов также ограничивает возможность взаимодействия со спейсором; в том случае, когда производится указанным способом иммобилизация антител из нативных сывороток, необходимо учитывать их титр. Низкотитражные сыворотки оказываются для этого не пригодны.

Используя полимерные микросферы, иммобилизованные протеином А были получены антительные тест-системы разной специфичности:

- Ирсиниозная к *Y. enterocolitica* серотипа О3;
- Сальмонеллезная к *S. pullorum*;
- Лептоспирозная к *L. conicola*;

К вирусу инфекционного бронхита кур (ИБК) штамма Н120.

Таблица 6. Активность антительных тест-систем

Биотест-системы на основе:	Концентрация антигена выявляемого антительной биотест-системой		
Сыворотки кишечного иерсиниозной (разведение сыворотки 1:80)	<i>Yersinia enterocolitica</i> 0,061 мкг/мл		
Частицы без протеина А	-		
Сыворотки пулорозной (разведение сыворотки 1:40)	<i>S. pul</i> 300 кД* 1,09 мкг/мл	<i>S. pul</i> 100-300 кД* 1,95 мкг/мл	<i>S. pul</i> 30-100 кД* 0,02 мкг/мл
Частицы без протеина А	-	-	-
Сыворотки лептоспирозной (разведение сыворотки 1:640)	<i>L. canicola</i> 4296 кл/мл		
Частицы без протеина А	-		
Сыворотки против вируса ИБК (разведение сыворотки 1:64)	Вirus ИБК штамм Н120 10 ⁵ ЭИД/мл**		
Частицы без протеина А	-		

*-фракция О-антигена.

** - ЭИД/мл – Эмбриональная инфекционная доза

В табл. 6 приведены данные по активности антительных тест-систем при определении минимальных концентраций антигенов и живых микроорганизмов. Полученные посредством спейсорного присоединения антительные тест-системы оказались высоко чувствительны.

Таким образом, проведенные исследования, с одной стороны, открыли

пути создания эффективных тест-систем, в основе работы которых лежит РЛА, а с другой – показали необходимость проведения дальнейших фундаментальных исследований по регулированию свойств межфазной поверхности полимерных микросфер, обеспечивающих оптимальную иммобилизацию биомолекул, и, соответственно высокую чувствительность РЛА.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Bangs L.B. Immunological applications of microspheres // The Latex Course.-1996.- N4.-p.1-29.
2. Lyerly D.M., Hahn P. An assay for elevated levels of fecal leukocytes // American Clin. Lab.-1994.-v.5.-p.18-20.
3. Enhanced agglutination method and kit. US Pat 4,636,479 MKN G 01 N33/546 /Martin F.J., Kung T.V. –заявл. 20.04.1983, опубл. 13.01.1987.
4. Кнорре Д.Г. ДНК- и РНК- зонды как альтернатива и дополнение иммунохимического анализа // ЖВХО им. Менделеева.- Москва.- 1989.- с.52-56.
5. Alhakim A.H., Hull R. Studies towards the development of chemically synthesised non-radioactive biotinylated nucleic acid hybridisation probes // Nucleic Acid Res.-1986.- v.14.- p.9965-9976.
6. Елинов Н.П. Химическая микробиология. М.: Высшая школа.-1984.-с.294.
7. Emulsion Polymerization and Emulsion Polymers// Ed. by Lovell P.A., El-Aasser M.S.- John Wiley & Sons-1997 - p.826.
8. Polymeric Dispersions : Principles and Applications (NATO Asi Series. Series E, Applied Sciences, Vol 335.)// Ed.by Asua J.M.-N.-Y.: Kluwer Academic Pub.-1997- p. 349.
9. Ugelstad J., Mfutakamba H.R., Mork P.C., Ellingsen T., Berge R., Holm L., Schinid R., Jorgedal A., Hansen F.K., Nustad K. Preparation and characterization of monodisperse polymer particles // J.Polym.Sci., Polym.Symp.-1985.-v.72.-p.225-240.
10. Ober S.K., Lok K.P., Hair M.L. Monodispersed, micron-sized polystyrene particles by dispersion polymerization // J.of Polym.Sci., Polym.Letters Ed.-1985.-v.23.-p.103-108.
11. Brouwer W.M. The preparation of small polystyrene particles // J.of Appl.Polym.Sci.-1989.-v.38.-p.1335-1346.
12. Прокопов Н.И. Синтез полимерных суспензий с узким распределением частиц по размерам методом гетерофазной полимеризации: Дисс... докт. хим. наук. –М., 1999.
13. Bang L.B. Uniform Latex Particles.- Indianapolis: Seradin Inc.- 1984.-p.68.
14. Okubo M., Shiozaki M., Tsujihiro M., Tsukuda Y. Preparation of micron-size monodisperse polymer particles by seeded polymerization utilizing the dynamic monomer swelling method // Coll.Polym.Sci.-1991.-v.269.-p.222-226.
15. Грицкова И.А., Крашенинникова И.Г., Аль-Хаварин Д.И., Нусс П.В., Дорохова Е.А. Гжива Никсиньска И. Устойчивые полистирол-метакриловые суспензии с узким распределением частиц по размерам// Коллоидн. ж. -1995, -т.57. -N2. -с.182-185.
16. Способ получения полимерных суспензий с узким РЧР в присутствии ди-п-толил-карб-алоксифенилкарбинола: Пат. 163091, Республика Польша/Грицкова И.А., Гжива Э.-1994.
17. Грицкова И.А., Чирикова О.В., Щеголихина О.И., Жданов А.А.. Необычный эффект стабилизации полимерных суспензий в присутствии карбоксилсодержащих поливинилсилоксанов // Докл.РАН-1994-т.334 –N1-с.57-61.
18. Чирикова О.В. Синтез полимерных суспензий в присутствии карбоксилсодержащих поливинилсилоксанов: Дисс. ... канд. хим. наук. МИТХТ, Москва, 1994.
19. Гжива-Никсиньска И. Авто. реф. дисс. на соискание уч. степ. к.х.н. – Варшава, 1996.
20. Суспензионная полимеризация винилхлорида. Стабилизаторы полимеризующейся эмульсии. Сб. обзорной информации.- М.: НИИТЭХИМ, 1975.-с.63.
21. Милицкова Е.А. К вопросу стабилизации размеров гранул суспензионных полимеров // Пластические массы.-1961.-N.8.-с.6-8.
22. Егоров В.В. Радиальная полимеризация поверхностно-активных мономеров. Авто. реф. дисс. в форме научного доклада на соискание уч. степ. д.х.н. – Москва, 1992.
23. Киселев Е.М. Полимерные материалы на основе гидропероксидного мономера 2-гидроперокси 2-метилгексен-5-ин-3 : Дисс... докт. хим. наук. –Львов., 1998.
24. Ahmed S.F., Poehlein G.W. Kinetics of Dispersion Polymerization of Styrene in Ethanol .1. Model Development// INDUSTRIAL & ENGINEERING CHEMISTRY RESEARCH. –1997. –v.36. -Iss 7. –p.2597-2604.

25. Ahmed S.F., Poehlein G.W. Kinetics of Dispersion Polymerization of Styrene in Ethanol .2. Model Validation// INDUSTRIAL & ENGINEERING CHEMISTRY RESEARCH. -1997, -v.36. -Iss 7. -p.2605-2615.
26. Кирш Ю.Э. Поли-N-винилпирролидон и другие поли-N-виниламиды//М.:Наука – 1998-252 с.
27. Okubo M., Shiozaki M. Production of Micron-Size Monodisperse Polymer Particles by Seeded Polymerization Utilizing Dynamic Swelling Method with Cooling Process// Polym. Int. -1993, -v.30. -Iss 4. -p.469-474.
28. Takahashi K.,Nagai K.Preparation of Reactive Polymeric Microspheres by Seeded Copolymerization Using a Polymerizable Surfactant Bearing an Active Ester Group//POLYMER-1996-Vol.37-Iss. 7-p.1257-1266
29. Елисеева В.И., Шапиро Ю.Е., Титова Н.В., Буданов Н.А. О свойствах и микроструктуре композиционных латексных полимеров. // Высокомол. соед., - 1989.-т.31А.-N.2.-с.263-268.
30. Schlund B., Pith T.,Lambla M. Syntheses et caractéristiques structurales de latex reactifs // Macromol.Chem.Suppl.- 1985.-N 10/11.-p.419-433.
31. Method of protein coupling with latex beads: Brit. Pat. 2 004892, МКИ С 08 L 89/00, С 08 F 2/44 / Fisher E.A.-за явл.25.03.1978,опубл.12.11.1978.
32. Лукин Ю.В.,Грицкова И.А.,Праведников А.Н.,Бахарев В.И. Полиак ролеиновые латексы: синтез, введение наполнителей и механизм формирования // ДАН СССР.-1985.-т.285.-N 1.-с.159-161.
33. Дорохова Е.А. Полимерные микросферы для реакции латекс-агглютинации: Дис. ... канд.хим.наук.-М.,1991.- с.108.
34. Bastosgonzalez D.,Hidalgoalvarez R.,Delasnieves F.J. Electrokinetic Behavior of Polystyrene Latexes with Different Surface Groups - Effect of Heat-Treatment //J.OF COLLOID AND INTERFACE SCIENCE-1996-Vol.177-Iss.2-p.372-379.
35. Tenoso H.J.,Smith D.B.Covalent bounding of antibodies to polystyrene latex beads: concept//NASA Tech. Brief.-Washington,1972- p.28.
36. Shirahama H.,Suzava T. Adsorption of bovine serum albumin onto styrene-2-hydroxyethyl methacrylate copolymer latex // J.Coll.and Interface.Sci.-1985.-v.104.-N 2.-p.416-421.
37. Черкасов В.Р. Полимерные суспензии, модифицированные серусодержащими аминокислотами,для иммунохимических исследований. Дис. ... канд.хим.наук.М., 1992. – с.138.
38. Станишевский Я.М., Грицкова И.А., Кравцов Е.Г., Быков В.А., Прокопов Н.И. Полимерные суспензии для проведения реакций фагоцитоза // Биомедицинские технологии. - Москва-2000.-Вып.13.-с.43-51.
39. Станишевский Я.М. Свойства частиц полимерной суспензии, используемой в качестве носителя биополимеров, при получении тест-системы // Тезисы Международной конференции студентов и аспирантов по фундаментальным наукам “Ломоносов-2001” -Москва-2001.-с.190.
40. Станишевский Я.М., Грицкова И.А., Измайлова В.Н., Быков В.А., Кравцов Е.Г., Прокопов Н.И., Харлов А.Е., Лобанов А.Н. Полимерные суспензии для диагностической тест-системы на фибронектин // БИОТЕХНОЛОГИЯ теоретический и научно-практический журнал.-Москва-2001.-Вып.3.-с.71-84.
41. Ya.M. Stanishevskii, I.A. Grizkova, V.N. Izmailova, V.A. Bykov, E.G. Kravtsov, N.I. Prokopov, A.E. Kharlov, A.N. Lobanov. Polymeric Suspensions for the Fibronectin Diagnostic Test System // Russian Journal of Biotechnology. Moscow-2001.- Vol.1,V.3.-pp.169-177.
42. Станишевский Я.М., Грицкова И.А., Быков В.А., Кравцов Е.Г., Прокопов Н.И., Измайлова В.Н., Лобанов А.Н. Влияние способа присоединения биополимера на устойчивость иммунохимических тест-систем, основу которых составляют полимерные микросферы // Биомедицинские технологии. -Москва-2001.-Вып.16.-с.-107-113.

43. Izmailova V.N., Grizkova I.A., Yampolskaya G.P., Kgarlov A.E., Shvedov E.S., Grigorievskaya I.I., Stanishevskiy Ya.M., Grigorieva A.V., Turygin D.S. Periodic colloidal structures in thin films of latexes, modified by proteins. // XII INTERNETIONAL CONFERENCE SURFACE FORCES. Zvenigorod, Russia. June29-July5. 2002. p.101.
44. Gritskova I.A., Prokopov N.I., Lobanov A.N., Stanishevskiy Ya.M., and Ozhekhovski A. Synthesis of Polymer Suspensions for Immunoassay // Polymer Science (Russia), Ser. A, Vol.44, №11, 2002, pp. 1107-1111.
45. Станишевский Я.М., Грицкова И.А., Прокопов Н.И., Кравцов Э.Г., Волина Е.Г., Лобанов А.Н., Григорьевская И.И. Получение антительных диагностических тест-систем заданной специфичности // БИОТЕХНОЛОГИЯ теоретический и научно-практический журнал.-Москва-2003.-Вып.2.-с.81-85.
46. Станишевский Я.М., Марков А.Г., Мягкова М.А., Быков В.А., Прокопов Н.И., Грицкова И.А. Частицы полимерных суспензий в качестве носителей биополимеров на примере лецитина // Материалы II Всероссийской конференции “Физико-химические процессы в конденсированном состоянии и на межфазных границах” «ФАГРАН-2004» Воронеж 2004, Том. 2., с. 649-650.
47. Станишевский Я.М., Грицкова И.А., Прокопов Н.И., Кузьмина Н.С., Кириллова Г.А., Кузнецова Г.И. Полимерные микросферы – носители биополимера в реакции латекс-агглютинации для определения аутоантител к тиреоглобулину // Журнал Биомедицинские технологии и радиоэлектроника. -Москва-2004.-Вып.8-9.с.61-65.
48. Грицкова И.А., Марков А.Г., Станишевский Я.М., Быков В.А., Прокопов Н.И., Хачатурян И.В., Мягкова М.А., Каплун А.П., Скопинцев В.Б. Исследование свойств полимерных микросфер различной природы, используемых при создании тест-систем для определения С-реактивного белка // Биомедицинские технологии и радиоэлектроника. - Москва-2005.-Вып.1-2.с.69-75.
49. Станишевский Я.М., Прокопов Н.И., Грицкова И.А., Храмович В.Е., Кузьмина Н.С., Кириллова Г.А., Кузнецова Г.И. Перспективы синтеза полимерных микросфер и создание на их основе скрининговых тестов для детекции антител к аутоантигенам щитовидной железы. Сообщение 1. Синтез полимерных носителей. //БИОТЕХНОЛОГИЯ теоретический и научно-практический журнал.-Москва-2005.-Вып.4.-с.78-83.
50. Кириллова Г.А., Кузьмина Н.С., Кузнецова Г.И., Станишевский Я.М., Прокопов Н.И., Грицкова И.А., Храмовичев В.Е. Перспективы синтеза полимерных микросфер и создание на их основе скрининговых тестов для детекции антител к аутоантигенам щитовидной железы. Сообщение 2. Создание латексного экспресс-теста для определения аутоантител к тиреоглобулину // БИОТЕХНОЛОГИЯ теоретический и научно-практический журнал.-Москва-2005.-Вып.5.-с.90-95.
51. Кузьмина Н.С., Кириллова Г.А., Гаврилова Н.Ф., Свиридов В.В., Кузнецова Г.И., Яковлева И.В., Буркин М.А., Лукин Ю.В., Генералова А.Н., Станишевский Я.М., Грицкова И.А., Прокопов Н.И. Определение антител к тиреоглобулину и пероксидазе щитовидной железы в сыворотке крови человека в реакции латекс-агглютинации //Аллергия, астма и клиническая иммунология (ВИНИТИ РАН). -Москва 2005, №8, -с. 19-24.
52. Королук А.М., Сбойчаков В.Б. Медицинская микробиология.-Учебное пособие. Санкт-Петербург 1999г.
53. Ребиндер П.А. Поверхностные явления в дисперсных системах. Коллоидная химия. // Избр. тр. М.: Наука, 1978. Т.1.
54. Измайлова В.Н., Ямпольская Г.П., Туловская З.Д. // Коллоид. журн.1998. № 5. Т.60. с.598.

С.И.Воробьёв,
***Ю.Н.Потокин,**
****В.Г. Сидоренко,**
*****Н.В. Горда**
МИТХТ им. М.В. Ломоносова
***Научно-исследовательская**
лаборатория биологического и физико-
химического изучения ПФОС LTD РАЕН
****МНТК «Микрохирургия глаза»**
им. С.Н. Фёдорова
*****Центральная клиническая больница**
г. Сургут

КОЛЛОИДНО-ХИМИЧЕСКИЕ И БИОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЭМУЛЬСИЙ НА ОСНОВЕ ПЕРФТОРОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 646.18+661.182.24+541.22

В статье рассмотрены коллоидно-химические и биологические свойства перфторуглеродных плазмозамещающих эмульсий с газотранспортной функцией, применяемых в качестве лечебных препаратов в медико-биологической области.

I. Коллоидно-химические свойства.

Перфторуглеродные эмульсии в настоящий момент рассматриваются как фармакологические препараты с газотранспортной функцией полифункционального действия. Основными медико-биологическими требованиями, предъявляемыми к перфторуглеродным эмульсиям, по-видимому, могут являться: обеспечение хорошего обмена и транспорта O_2 и CO_2 ; поддержание объема крови, осмотического давления и характеристик кровотока близкими к физиологическим показателям; поддержание в крови соответствующего уровня pH; химическая инертность и не выделение токсических примесей или ионов; не взаимодействие с компонентом натуральной крови; не вызывание необратимых изменений в тканях и органах и не вмешательство в их функцию; не изменение регенерации эритроцитов, белков и других компонентов крови; полное и быстрое выведение из организма.

Экспериментальный и клинический опыт создания и применения перфторуглеродных эмульсий с газотранспортной функцией полифункционального действия позволяет вывести определённые коллоидно-химические

параметры безопасной эмульсии клинического назначения: концентрация ПФОС в лекарственной форме $< 30\%$; эмульгатор - проксанол -268 с мол. вес. от 7-8 тыс. Д, с гидрофобным блоком $< 20\%$; поверхностно-структурная оболочка из проксанола на частице ПФОС плотная и однородная $< 3 - 4$ нм; средний размер частиц в пределах 50 - 80 нм, в количестве $> 85\%$; максимальный размер частиц не более 220 нм, в количестве $< 0,1\%$; минимальный размер частиц > 30 нм; стерилизация динамической ультрафильтрацией; диспергация на гомогенизаторах высокого давления при низких величинах давления и температуры; стабильность при хранении и стерилизации.

Эмульсии – это дисперсии жидкостей в жидких дисперсионных средах. В эмульсии на основе перфторорганических соединений (ПФОС) частицы одной жидкой фазы (перфторорганических соединений или перфторуглеродов) распределены в другой, такая дисперсная система имеет обозначение Ж/Ж.

В зависимости от состава дисперсной фазы и дисперсной среды эмульсии могут быть прямые и обратные. В перфторуглеродной эмульсии дисперсной средой является полярная жидкость – вода. Перфторуглеродные эмульсии – это прямые эмульсии. Большинство дисперсных систем с жидкой дисперсной средой являются агрегативно-неустойчивыми, т.е. лиофобными, к ним относятся и перфторуглеродные эмульсии - термодинамически неравновесные коллоидные системы.

Свойства дисперсных систем зависят от числа частиц дисперсной фазы. Когда частиц немного и контакт между ними незначителен и частицы способны перемещаться относительно друг друга, такие дисперсные системы являются свободнодисперсными.

Перфторуглеродные эмульсии относятся к свободнодисперсным системам, при этом количество частиц в 1 литре 20% эмульсии ПФОС составляет $1,53 \times 10^{18}$. В зависимости от концентрации дисперсной фазы (C_d) эмульсии разделяют на три вида: 1 – разбавленные ($C_d < 0,1\%$); 2 – концентрированные ($C_d < 0,1\% < 70\%$); 3 – высококонцентрированные, по структуре близкие к пенам ($C_d > 70\%$). Современные перфторуглеродные эмульсии почти все относятся к концентрированным эмульсиям ($C_d = 1\% - 70\%$). Относительно устойчивы разбавленные эмульсии с концентрацией дисперсной фазы до $0,1\%$ [1].

В таких эмульсиях вероятность столкновения перфторуглеродных частиц и коалесценция незначительна, что и повышает их устойчивость.

В большинстве случаев при создании высокодисперсных систем требуется затрата работы в виде механической энергии. Диспергационный способ, наиболее приемлемый для получения наноземульсий, основан на механическом методе преодоления межмолекулярных сил. Диспергирование вызывает измельчение жидких перфторуглеродов до субмикронных размеров. При этом очень сильно увеличивается дисперсность и образуется дисперсная система, обладающая развитой удельной поверхностью, т.е. при образовании наноземульсии в процессе диспергирования двух жидкостей поверхность раздела фаз не уменьшается, а увеличивается. Раздробленность дисперсной фазы сообщает дисперсным системам особые качества, связанные с величиной поверхности раздела между дисперсной фазой и дисперсной средой.

В связи с этим для сравнения различных дисперсных систем поверхность раздела фаз (S) относят к

единице массы дисперсной фазы (m) и получают значение удельной поверхности:

$$S_{удел.} = S/m \text{ (м}^2/\text{кг)}$$

Так, например, 1 литр 20% эмульсии ПФОС имеет общую поверхность газообмена (поверхность раздела фаз) – 12000 м^2 , масса дисперсной фазы составляет $0,2 \text{ кг}$, соответственно, удельная поверхность $S_{удел.}$ будет составлять: $12000 \text{ м}^2 / 0,2 \text{ кг} = 60000 \text{ м}^2/\text{кг}$. Для сравнения, поверхность (S) всех эритроцитов в крови человека составляет около 3500 м^2 , а их удельная поверхность ($S_{удел.}$) значительно выше и составляет $5000 \text{ м}^2/\text{кг}$.

Кроме этого в эмульсии определяют дисперсность, в связи с особенностью дисперсных систем иметь огромную площадь поверхности раздела фаз (для перфторуглеродных эмульсий это – поверхность газообмена), которая (поверхность) определяется дисперсностью, т.е. размерами раздробленной дисперсной фазы – наночастицами перфторуглеродов. Дисперсность (D), величина обратная диаметру (d) частиц и определяется по следующей формуле:

$$D = 1/d$$

дисперсность (D) для перфторуглеродных эмульсий со средним размером наночастиц $50 \text{ нанометров (} 0,05 \text{ мкм)}$ составляет:

$$D = 1/0,05 \text{ мкм} = 0,2 \times 10^8 \text{ м}^{-1}$$

Дисперсные системы занимают промежуточное положение между макроскопическими гетерогенными системами и молекулярными растворами – гомогенными системами. Дисперсные системы являются термодинамически неравновесными и требуют для своего существования специальной стабилизации – эмульгации с помощью специальных приборов и эмульгаторов.

Термодинамическая неустойчивость лиофобных систем связана с большим запасом свободной поверхностной энергии на огромной межфазной поверхности эмульсии. Наличие большой поверхностной энергии обусловлено коллоидным состоянием, а именно, высокой дисперсностью субмикронных

эмульсий, полученных диспергационным способом.

Диспергирование или разрыв перфторуглеродов на субмикронные частицы (наночастицы) можно рассматривать как процесс образования новых поверхностей газообмена. Работу, необходимую для диспергирования, можно разделить на две части. Первая часть работы расходуется на объёмное деформирование тела [1]:

$$W_{\text{деф.}} = K \cdot V$$

где K – коэффициент пропорциональности; V – объём тела.

Другая часть работы расходуется на образование новой поверхности:

$$\Delta W_{\text{нов.}} = \delta \Delta s$$

где δ – поверхностное натяжение; s – площадь поверхности.

Полная работа, затрачиваемая на диспергирование, выражается уравнением Ребиндера:

$$W = W_{\text{деф.}} + W_{\text{нов.}} = \delta \cdot \Delta s + K \cdot V$$

При диспергировании можно установить взаимосвязь поверхностных и объёмных свойств. Под действием внешних сил химическое вещество сначала претерпевают объёмное деформирование, и только после этого при определённом усилии (например, давлении гомогенизации) оно разрушается с образованием новой поверхности. В процессе диспергирования при получении эмульсий, вещество (на

примере, перфторуглеродов) имевшее сплошное тело, переходит к беспорядку в раздробленное тело (частицы ПФОС). В термодинамике этот переход связан с ростом функции, которую называют энтропией (S). При гомогенизации (раздроблении) энтропийный фактор всегда увеличивается, т.е. $S > 0$. Энтропия в данном случае является как мера неупорядоченности дисперсной системы.

Вязкость перфторуглеродных эмульсий определяется вязкостью дисперсной среды и дисперсной фазы (частицами ПФОС). Присутствие перфторуглеродных частиц приводит увеличению вязкости, которое вызвано расходом энергии на перемещение частиц в потоке жидкости. Вязкость (h) дисперсной системы в зависимости от объёмной доли дисперсной фазы (f) определяется по формуле Эйнштейна [1]:

$$h = h_0 (1 + k_f f)$$

где h , h_0 – вязкость свободнодисперсной системы и дисперсной среды; k_f – коэффициент, определяемый формой частиц.

Но формула справедлива, когда объёмная доля дисперсной фазы не превышает 10%.

Эмульсии ПФОС распределяются на следующие классы, согласно существующей классификации дисперсных систем в зависимости от размера дисперсной фазы (таблица 1).

Таблица 1. Классификация дисперсных систем в зависимости от размера частиц дисперсной фазы

Класс систем	Классификация по размеру	Представители
Высокодисперсные (тонкодисперсные) коллоидные системы	от 1 до 100 нм (0,01 - 0,1 мкм) (10^{-9} - 10^{-7} м) наночастицы	- эмульсии ФТОРАНЫ 30 - 80 нм (нанометры) (Россия)
Среднедисперсные микрогетерогенные системы	от 100 до 10000 нм (0,1 - 10 мкм) (10^{-7} - 10^{-5} м)	- эмульсия Перфторан 30-150 нм*; - эмульсия Флюозол** – ДА 20% - 130 нм; - эмульсия Оксигент*** 270 нм
Грубодисперсные (крупнодисперсные) системы	свыше 10^{-5} м (> 10000 нм) (> 10 мкм)	- бактерии 10 мкм; - моноциты 20 мкм

где - *) отечественная эмульсия ПФОС, согласно фармстатье 42-2576-95; **) японская эмульсия ПФОС; ***) американская эмульсия ПФОС.

Размер частиц перфторуглеродной эмульсии можно определить двумя методами: нефелометрическими и турбидиметрическими.

Методом нефелометрии измеряют непосредственно интенсивность света, рассеянного под некоторым углом к падающему лучу света. Методом турбидиметрии измеряют ослабление интенсивности света, проходящего через дисперсную систему. Этот метод основан на том, что при прохождении света через коллоидный раствор, содержащий малые прозрачные частицы дисперсной фазы, поглощение света почти отсутствует и ослабление интенсивности падающего света равно полной интенсивности света, рассеянного коллоидным раствором во всех направлениях.

Для систем, содержащих частиц с размерами, значительно меньшими длины световой волны, величина полного светорассеяния подчиняется уравнению

Рэлея. В этом случае, измерив фотометром или колориметром ослабление интенсивности падающего света и воспользовавшись уравнением Рэлея, можно определить средний размер части [2, 5].

Считается, что только высокодисперсные системы, нижний предел размера частиц которых составляет 1 нанометр, являются коллоидными растворами [1]. Размерность частиц коллоидных систем (перфторэмульсий) определяют прямым методом с помощью электронного микроскопа. При наблюдении эмульсий в обычный световой микроскоп в проходящем свете коллоидная частица эмульсии не видна, так как размер частицы меньше длины волны. В электронном микроскопе в место потока света используется поток электронов. Разрешающая способность электронного микроскопа составляет 2×10^{-10} м, а светового микроскопа 2×10^{-7} м.

Таблица 2. Количество частиц и площадь газообмена (поверхность раздела фаз) в 20% эмульсии ПФОС (со средним размером частиц 0,05 мкм)

Объем эмульсии (мл)	5000	1000	500	400	300	100
Количество частиц ($\times 10^{18}$)	7,65	1,53	0,765	0,612	0,459	0,153
Площадь газообмена (м^2)	60000 (3500*)	12000	6000	4800	3000	1200

где - *) площадь газообмена для эритроцитов крови.

Поверхность раздела фаз (поверхность газообмена) 20% эмульсии перфторуглеродов определяется количеством частиц в 1 л эмульсии порядка 10^{18} . Частицы 20% эмульсии перфторуглеродов при введении в дозе 7-8 мл/кг имеют общую площадь газообмена – $6000-7000 \text{ м}^2$ (таблица 2). Поверхность газообмена 300 мл 20% эмульсии перфторуглеродов составляет 3600 м^2 , что превышает поверхность газообмена всех эритроцитов в 5 литрах крови человека (площадь эритроцитов 3500 м^2).

По своей дисперсности перфторуглеродные эмульсии можно разделить условно в общем виде на два типа – это монодисперсные и полидисперсные эмульсии. Размер полидисперсных

эмульсий находится в диапазоне от 0,1 до 10 мкм и выше, что соответствует размеру среднедисперсных и грубодисперсных систем. Размер монодисперсных эмульсий находится в диапазоне от 1 до 100 нм, что соответствует размеру высокодисперсных систем.

Эффективность гомогенизации, как правило, определяется величиной среднего диаметра частиц получаемой дисперсной фазы. Средний диаметр частиц эмульсии ПФОС зависит от количества циклов диспергации $D_{\text{ср.}} = f(N)$. В результате математического анализа Капцовым В.В. (1996) предложена эмпирическая зависимость среднего диаметра частиц от количества циклов гомогенизации [3]:

$$D_{\text{ср.}} = A/N \cdot P^m + B/P^n + k_n \cdot (t_2 - t_1) \cdot N^{(C \cdot P \cdot k_t)}$$

где $A = 1864$ – коэффициент (нм х МПа/мин); $B = 256$ – коэффициент (нм х МПа); $C = 0,02$ – коэффициент ($1/^\circ\text{C}$); $k_n = 1$ – коэффициент (нм х мин/ $^\circ\text{C}$); N – количество циклов гомогенизации ($1/\text{мин.}$); $m = 1,15$ и $n = 0,5$ – степенные коэффициенты; t_1 и t_2 – начальная и конечная температуры продукта ($^\circ\text{C}$); $k_t = 0,25$ ($^\circ\text{C}/\text{МПа}$) – температурный коэффициент давления.

Данная формула состоит из трёх слагаемых, каждое из которых представляет собой некоторую самостоятельную зависимость среднего диаметра частиц от одного из технологических параметров. Первое слагаемое определяет зависимость среднего диаметра от количества циклов при заданном давлении гомогенизации. При большом количестве циклов или при большой величине давления оно становится величиной второго порядка малости и тогда им можно пренебречь. Второе слагаемое определяет зависимость $D_{\text{сред.}}$ от давления гомогенизации и вносит основной вклад только когда влияние первого слагаемого уменьшается, т.е. при увеличении количества циклов N . Третье слагаемое определяет влияние температуры на средний диаметр частиц при заданных значениях давления, количества циклов и состава эмульсии.

Средний предельный диаметр частиц $D_{\text{пр./ср.}}$ это такой средний диаметр частиц, который устанавливается при большом количестве циклов гомогенизации ($N > 10-20$), постоянной температуре и зависит только от величины давления гомогенизации. $D_{\text{пр./ср.}}$ для молока зависит от давления гомогенизации по формуле Барановского:

$$D_{\text{пр./ср.}} = B \cdot P^{-n}$$

где P – давления гомогенизации (МПа); $n = 0,5$ – степенной показатель; $B = 12000$ – коэффициент (нм х МПа).

Таким образом, средний предельный диаметр частиц зависит от величины ширины гомогенизирующей микроцели гомогенизационной камеры, но из-за трудностей прямого измерения этой величины о ней приходится судить по величине давления гомогенизации.

Средний предельный диаметр частиц $D_{\text{пр./ср.}}$ зависит, как уже сказано, только от давления P и температурного влияния.

С увеличением давления гомогенизации средний диаметр частиц эмульсии ПФОС уменьшается и теоретически достигает некоторого предельного для данного давления значения $D_{\text{пр./ср.}}$. При этом для эмульсии ПФОС с различным режимом охлаждения существует некоторое оптимальное значение величины давления $P_{\text{опт.}}$, при котором $D_{\text{пр./ср.}}$ имеет наименьшее значение. Высокая температура эмульсии при гомогенизации препятствует уменьшению среднего диаметра частиц. С увеличением интенсивности охлаждения увеличивается величина $P_{\text{опт.}}$ и уменьшается величина предельного среднего диаметра частиц $D_{\text{пр./ср.}}$. Предельный средний диаметр частиц $D_{\text{пр./ср.}}$ эмульсии ПФОС зависит от давления гомогенизации по формуле, которая получается из приведённой формулы Капцова В.В.:

$$D_{\text{пр./ср.}} = B \cdot P^{-n} + (t_2 - t_1) \cdot N^{(C \cdot P \cdot k_t)}$$

В случае, когда влияние температуры на средний диаметр частиц эмульсии ПФОС можно пренебречь, формула выглядит в следующем виде:

$$D_{\text{пр./ср.}} = B \cdot P^{-n} = 256 \cdot P^{-0,5}$$

Данная формула отличается от приведённой формулы Барановского значением коэффициента B . Это подтверждает зависимость предельного среднего диаметра частиц не только от давления гомогенизации, но и от состава дисперсной системы.

Определение среднего размера частиц производится также по методу, описанному И.Н. Кузнецовой (1982 г.). В основу методики положена формула, объединяющая законы Рэлея и Бугер-Ламберт-Беер [4]. При проведении измерения необходимо, чтобы значения светопропускания при сравнении с водой не были менее 46-81% и не превышали 85%-99% (при толщине кюветы 10 мм), тогда средний размер частиц

соответствовал диапазону 30-80 нанометров.

Таким образом можно сформулировать коллоидно-химическое определение перфторуглеродным эмульсиям – *это прямые, концентрированные, высоко- и свободно- дисперсные, гетерогенные термодинамически неустойчивые коллоидные системы, обладающие значительной свободной энергией и огромной поверхностью газообмена (поверхность раздела фаз), в которых дисперсная фаза – нерастворимых монодисперсных (или полидисперсных) частиц перфторуглеродов покрыта поверхностно-активным слоем эмульгатора и находится в дисперсной среде во взвешенном состоянии.*

II. Биологические свойства

Современные отечественные перфторуглеродные эмульсии новой генерации типа ФТОРАНЫ укладываются в диапазон указанных коллоидно-химических требований. Всё это должно увеличить клиническую эффективность и уменьшить количество и степень побочных реакций, обуславливающих наибольший риск при введении перфторуглеродных препаратов.

Биологическое активное действие перфторуглеродных эмульсий связаны со следующими свойствами [6, 7, 8]:

газотранспортными – перфторэмульсия является временной заменой донорской крови при массивных кровопотерях сокращает её расход в 2 раза, увеличивает уровень физически растворенного O_2 в плазме на 1/3, увеличивает массоперенос O_2 за счет ускоренной диффузии, увеличивает скорость насыщения O_2 , увеличивает процесс переноса O_2 за счет большой поверхности газообмена, улучшает кислородное снабжение тканей путем усиления экстракции кислорода из эритроцитарного гемоглобина, улучшает показатели газового состава и кислотно-основного состояния крови, уменьшает ацидоз;

противошоковыми – перфторэмульсия обладает выраженным лечебным

действием при острой и хронической гиповолемии: травматическом, геморрагическом, ожоговом и инфекционно-токсическом шоке, черепно-мозговой травме, операционной и постоперационной гиповолемии, снижает уровень эндотоксемии при шокогенном термическом и другом экстремальном воздействии, обладает противоотёчным действием, увеличивает объём циркулирующей крови, поддерживает осмотическое давление;

реологическими – перфторэмульсия улучшает реологию крови и микроциркуляцию при нарушении тканевого газообмена и метаболизма различного генеза, уменьшает вязкость крови, улучшает капиллярный пульс, увеличивает регионарный кровоток, снижает общее периферическое сопротивление, способствует реканализации сосудистого русла;

сорбционными – перфторэмульсия обладает огромной активной сорбционной поверхностью, так 10 мл 20% эмульсии имеет площадь поверхности в 120 квадратных метров, что способствует быстрой эвакуации из организма различных токсинов, ядов, продуктов распада и отравлений, а также предупреждает и устраняет жировую эмболию;

мембраностабилизационными – перфторэмульсия стабилизирует и модифицирует биологические мембраны, обратимо уменьшает транспорт ионов калия и кальция внутрь клетки, активирует окислительное фосфорилирование, меняет функциональные свойства мембран эритроцитов, повышает их заряд и устойчивость к механической травме, к гипо- и гиперосмии, к действию детергентов и ионофоров, увеличивает их термостабильную резистентность, вызывает дезагрегацию тромбоцитов и эритроцитов, обладает антисладжевым эффектом, повышает фибринолитическую активность, снижает концентрацию фибриногена и фактора XII;

дезинтоксикационными – перфторэмульсия повышает дезинтоксикационную функцию печени, индуцирует цитохром P- 450, влияет на систему естественной

детоксикации при острых отравлениях ксенобиотиками, карбофосом, дихлорэтаном, сибазоном, фосфорорганическими веществами и психотропными препаратами, увеличивает устойчивость к ГАМК-литикам, при этом определяющее значение в механизмах лечебного действия перфторэмульсий является модификация токсикокинетики жирорастворимых ядов, опосредованная изменением активности микросомальной монооксигеназной системы печени и транспортной функции белков крови;

противошоковыми – перфторэмульсия усиливает кровоснабжение, оказывает вазодилатирующее действие, уменьшает гипоксию органов и тканей, защищает донорские органы при трансплантации, используется для предварительной подготовки донора и реципиента в аппарате искусственного кровоснабжения (при кардиоплегии или перфузионном сохранении органов), обладает регенеративными свойствами, уменьшает признаки ишемии органов, снимает воспаление желудочно-кишечного тракта, уменьшает ишемический отёк головного мозга, оказывает лечебное действие при нарушении мозгового кровообращения, шоковой почке, множественной травме, облитерирующем заболевании сосудов конечностей;

кардиопротекторными - перфторэмульсия оказывает эффективное лечебное действие при остром инфаркте миокарда, уменьшает в 2 раза ишемические зоны при инфаркте, уменьшает число повторных инфарктов, снижает частоту развития недостаточности кровообращения, стабилизирует артериальное давление, увеличивает степень релаксации миофибрилл и уменьшает вероятность развития кальциевого парадокса, уменьшает частоту аритмий в восстановительном периоде, уменьшает коронарно-сосудистое сопротивление, уменьшает повреждающее влияние эндогенных катехоламинов в начале кардиоплегии и в реперфузионном периоде;

офтальмопротекторными - перфторэмульсия обладает высокой эффективностью в

лечении увеитов различной этиологии, при тяжелых формах патологии глаза - кровоизлиянии в различные отделы глазного яблока, дистрофических заболеваниях сетчатки, диабетической ретинопатии на фоне инсулино-зависимого диабета, частичной атрофии зрительного нерва;

иммуностропными – перфторэмульсия повышает иммунный статус организма, активизирует макрофагальную функцию нейтрофилов, оказывает общеукрепляющее действие при неблагоприятных внешних воздействиях и экстремальных ситуациях;

антиоксидантными – перфторэмульсия устраняет содержание первичных и промежуточных продуктов перекисного окисления липидов плазмы крови, при этом интенсивность свободнорадикального окисления в эритроцитах и плазме крови на фоне перфторэмульсии снижается, активность естественной антиоксидантной защиты возрастает;

диуретическими – перфторэмульсия выводит из организма продукты распада и шлаки, оказывая спазмолитическое и вазодилатирующее действие, а также является мочегонным и слабительным средством, улучшает перистальтику кишечника;

радио и -химиопротекторными – перфторэмульсия повышает резистентность организма к агрессивным вредным воздействиям окружающей среды, нормализует обмен веществ за счёт мембраностабилизационных и дезинтоксикационных свойств;

противотоксичными - перфторэмульсия уменьшает в организме уровень токсинов, за счёт гидрофобных свойств перфторуглеродов и поверхностно-активных свойств эмульгатора, а также активации дезинтоксикационной функции печени;

наноразмерностью – перфторэмульсия состоит из наночастиц: минимальный размер частиц не менее 30 нанометров, средний размер частиц 50-80 нанометров, максимальный размер частиц не более 220 нанометров ($< 0,1\%$), что способствует лучшему проникновению в ишемизированные участки ткани через спазмированные,

склерозированные, частично тромбированные и сладжированные сосуды наночастиц перфторэмульсии с растворённым физически кислородом;

структурно-информационными – перфторэмульсия обладает структурно-информационными характеристиками, которые обоснованы способностью входящей в состав перфторэмульсии структурированной воды образовывать кластерную систему, являющуюся мощным биологическим стимулятором.

наружное применение – перфторэмульсия обладает противоожоговым, ранозаживляющим, фотозащитным, косметическим действием, а также используется в гинекологии, в лечении воспалительных заболеваний тканей пародонта полости рта, пищеварительного тракта, при лаваже и аэрозольной обработке поверхности альвеол легких, промывание гнойных ран, орошении раневой поверхности слизистых и кожи;

другие применения – перфторэмульсия используется при отказе реципиента от гемотрансфузии по религиозным

основаниям, или опасности заражения через донорскую кровь вирусными инфекциями (СПИД, гепатит и т.д.), или отсутствие донорской крови при наличии анемической гипоксии, угрожающей жизни больного.

Таким образом, можно сформулировать медико-биологическое определение перфторуглеродным эмульсиям – *это биологически активные среды полифункционального действия с газотранспортной функцией для возмещения кровопотери; улучшения микроциркуляции; поддержания транспорта газа, объема циркулирующей крови, осмотического давления, pH и некоторых других физиологических параметров: при острой и хронической гиповолемии, нарушении циркуляции и периферического кровообращения, изменении тканевого метаболизма и газообмена, гнойно-септическом и инфекционном состоянии, отравлении и жировой эмболии, защите органов и целого организма, регионарном и местном применении и некоторых других заболеваниях.*

ЛИТЕРАТУРА:

1. Тютковский И.А. Краткий курс коллоидной химии. //Москва. 2003.
2. Шукин Е.Д., Перцов А.В., Амелина Е.А. Коллоидная химия. //М. Высшая школа. 2004.
3. Капцов В.В. Гомогенизаторы высокого давления для приготовления дисперсных систем медико-биологического назначения. // Автореф. канд. дисс.1996.
4. Кузнецова И.Н., Безрукова А.Г. Определение размеров частиц эмульсии фторорганических соединений. // Химико-фармацевтический журнал. 1982. №11. с. 122-126.
5. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии.//Москва. Мир. 1989.
6. Воробьев С.И. Создание перфузионной среды с газотранспортной функцией для противоишемической защиты изолированного сердца. //Москва. Канд. дисс. 1990.
7. Воробьев С.И. Использование субмикронных перфторуглеродных эмульсий, стабилизированных проксанолом в биологии и медицине.//Москва. Док. дисс. 1994.
8. Воробьев С.И., Иваницкий Г.Р., Мороз В.В. и др. Газотранспортные препараты на основе перфторуглеродных эмульсий. // Вестник интенсивной терапии. 1996. №2-3. с. 15-21.

**В.М. Горчакова,
В.А. Баталенкова,
Б.А. Измайлов**
*Московский государственный
текстильный университет
им. А.Н. Косыгина*

ВЛИЯНИЕ ОБРАБОТКИ ПОВЕРХНОСТИ ХИМИЧЕСКИХ ВОЛОКОН НА СВОЙСТВА НЕТКАНЫХ МАТЕРИАЛОВ

УДК 677.026.4.03:677.494.044

Кремнийорганические соединения иммобилизованы к поверхности химических волокон для изготовления нетканых материалов посредством обработки различными химическими реагентами, среди которых олигоэтоксид[алкил(C_3-C_6)окси]силоксаны. На свойства волокон и нетканых материалов оказывает влияние не только способ поверхностной обработки, но и тип модификатора. Показано, что физико-механические свойства нетканых материалов зависят от количества модификатора и способа его распределения на волокне. В случае использования кремнийорганических модификаторов разрывная прочность нетканого материала возрастает до 15 раз и сохраняется после 20 стирок.

В связи с возрастающей потребностью в развитии экологически чистых технологий нетканых материалов с повышенными физико-механическими и функциональными свойствами одной из актуальных научно-технических задач является разработка технологии аутогезионного скрепления химических волокон.

Промышленные химические волокна, применяемые в производстве нетканых материалов, обладают низкой аутогезионной способностью. Клеящую способность волокон активируют обработкой химическими реагентами, плазмой, модификаторами и т.д.

В данной работе изучено влияние обработки поверхности полиэфирных (ПЭТ), полиамидных (ПА) и полиакрилонитрильных (ПАН) волокон щелочью NaOH, катамином-АБ, плазмой, кремнийорганическими соединениями типа полиорганосилоксанов на физико-механические свойства нетканых термоскрепленных материалов.

Волокна, отмытые от замасливателя, подвергали соответствующей обработке, сушке, при необходимости воздействию повышенной температуры, затем из них изготавливали холсты поверхностной плотностью 70 г/м^2 и нетканые материалы способом аутогезионного скрепления на каландре.

Оценивали по стандартным методикам удельную разрывную нагрузку, удлинение при разрыве, модуль, жесткость и другие свойства нетканых материалов.

Обработка ПЭТ волокон проходила в кипящем растворе NaOH и катамина-АБ. Концентрация щелочи изменялась от 10 до 30 г/л, катамина-АБ – 0,5-3 г/л. Модуль ванны составлял 50.

Была установлена экстремальная зависимость физико-механических свойств нетканых материалов от содержания щелочи и катамина-АБ на волокне (рис.1, 2). Оптимальное содержание щелочи составляло 10 г/л, при этом удельная разрывная нагрузка нетканого материала ($R_{уд}$) увеличивалась в 3-4 раза; оптимальное содержание катамина-АБ – 1 г/л, $R_{уд}$ увеличивалась в 4-4,5 раза. Температура плавления обработанных волокон снижается на $2-9^\circ\text{C}$.

Недостатками этих двух способов модификации является нарушение структуры волокна, образование дефектов на его поверхности – «ямочек» травления и шероховатостей, что приводит к потере массы (до 20%), к утонению волокна и снижению его прочности. Но при такой обработке увеличивается общая поверхность волокна и площадь контакта волокон и, следовательно, растет аутогезия, что должным образом сказывается на прочности нетканых материалов.

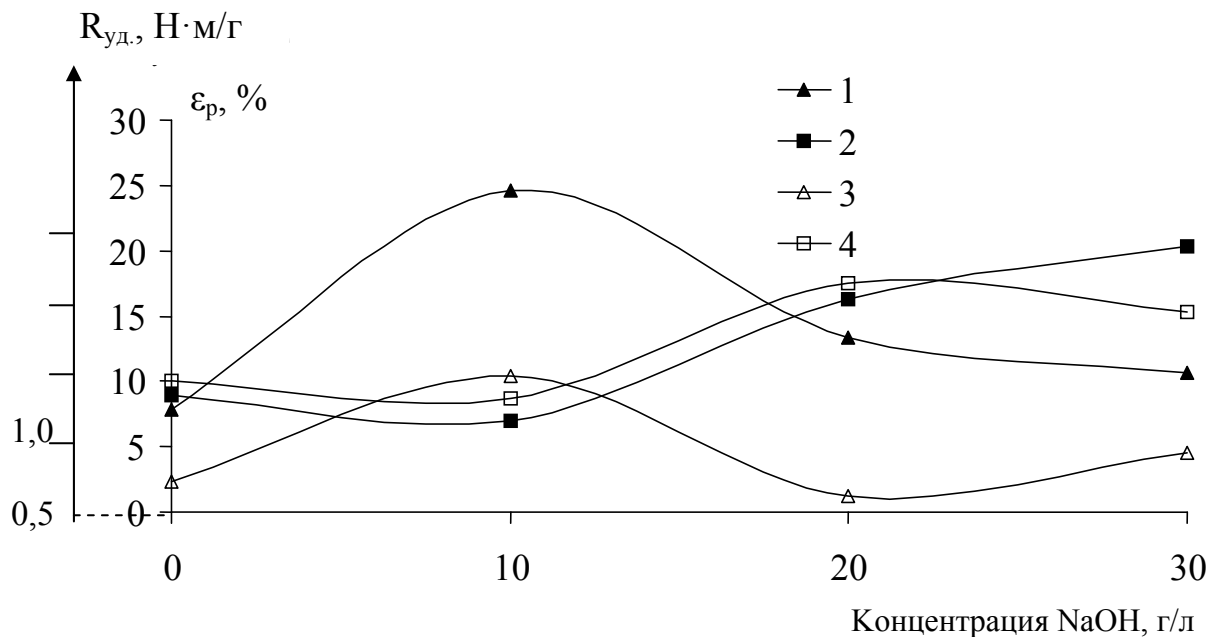


Рис.1 Зависимость физико-механических свойств нетканого материала от концентрации NaOH в пропиточной ванне: 1 – $R_{уд.}$, Н*м/Г, 2 – ϵ_r , % – по длине материала, 3 – $R_{уд.}$, Н*м/Г – по ширине материала, 4 – ϵ_r , %

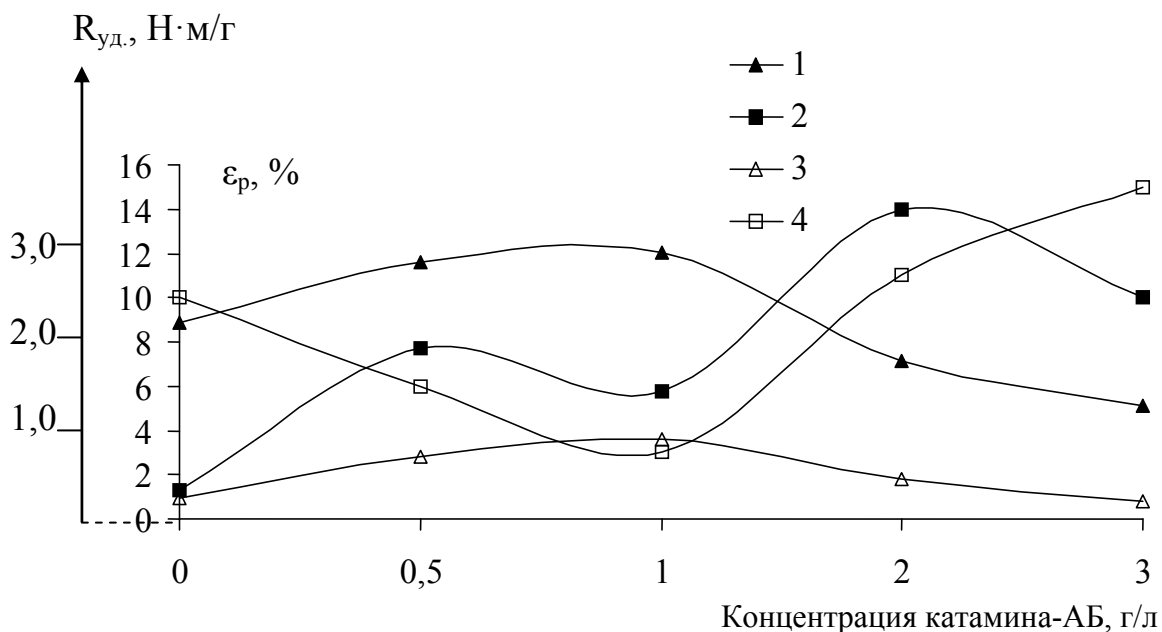


Рис. 2. Зависимость физико-механических свойств нетканого материала от концентрации катамина-АБ в пропиточной ванне: 1 – $R_{уд.}$, Н*м/Г, 2 – ϵ_r , % – по длине материала, 3 – $R_{уд.}$, Н*м/Г – по ширине материала, 4 – ϵ_r , %

Нами было также изучено влияние плазменной обработки на свойства нетканых материалов. Волокнистый материал обрабатывали в зоне

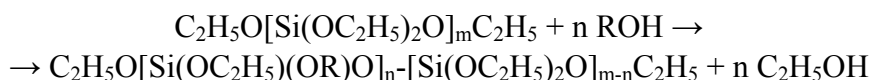
электрического разряда (в воздушной среде) при давлении $p=100$ Па. Время обработки в плазме составляло 15 сек. Было установлено, что разрывная

нагрузка нетканых материалов возрастает после обработки плазмой в 1,3-2 раза, температура плавления волокон снижается на 6⁰С. Увеличение разрывной нагрузки нетканого материала объясняется присутствием УФ-излучения в плазме, которое вызывает сшивку макромолекул полимера с образованием пространственной структуры. Присутствие в плазмообразующем газе кислорода воздуха вызывает аморфизацию поверхностных слоев ПЭТ, то есть изменение степени кристалличности полимера волокна и его микрорельефа. Это оказывает влияние на аутогезионные свойства полимера волокна и соответствующие

свойства нетканых материалов.

В течение ряда лет мы изучаем модификацию химических волокон кремнийорганическими соединениями [1-5].

Нами разработан достаточно простой, одностадийный метод синтеза новых кремнийорганических полифункциональных олигомеров заданного состава, строения и молекулярной массы - олигоэтоксид[алкил(С₃-С₆)окси]силоксанов реакцией олигоэтоксидилоксана с заданным количеством алифатического спирта (пропилового, изо-пропилового, бутилового, изо-бутилового, амилового, гексилового) (Схема 1).



где R = C₃H₇, m=4, n=1(I), 3(II); изо-C₃H₇, m=4, n=1(III), 3(IV);

C₄H₉, m=4, n=1(V), 3(VI); изо-C₄H₉, m=4, n=1(VII), 3(VIII) и

m=5, n=1(IX), 3(X);

C₅H₁₁, m=4, n=1(XI), 3(XII).

C₆H₁₃, m=4, n=1(XIII), 3(XIV).

Схема 1.

Свойства синтезированных олигомеров приведены в табл.1.

В результате исследований установлено, что олигомеры – это высокомолекулярные жидкости, хорошо растворимые в алифатических и ароматических углеводородах, эфирах, диоксане, ацетоне и нерастворимые в воде; обладающие высокой температурой кипения (выше 230⁰С при атмосферном давлении), низкой плотностью, невысокой молекулярной массой (до 829,47 г/моль) незначительной неоднородностью по длинам и молекулярным массам.

Нами установлено, что при пропитке волокон растворами олигомеров (I-XIV) при комнатной температуре этоксигруппы олигомеров вступают в химические реакции с функциональными группами полимеров волокон, а остальные легко гидролизуются влагой, которая адсорбирована на поверхности волокон, превращаясь в силанольные группы, подвергающиеся последующей конденсации.

То есть олигомеры закрепляются на поверхности волокон ковалентными связями (энергия связи 373 кДж/моль), одновременно превращаясь в гидратированную окись кремния – HO(SiO₂)_xOH.

Олигомеры I- XII наносили на волокно в количестве 0,15-035 % (масс.) в виде 1%-ной водной эмульсии или растворов в органических растворителях.

После сушки и термообработки волокон при 140⁰С в течение 10 минут из них механическим способом формировали волокнистые холсты. Термоскрепление проводили при температуре, близкой к температуре плавления полимера волокна.

Установлено, что на свойства волокон и нетканых материалов влияет природа модификатора и содержание его на волокне. Наиболее эффективным оказался препарат VII. Изменение физико-механических свойств нетканых материалов представлено на рис. 3 и в табл.2.

Таблица 1. Свойства синтезированных олигоэтоксид[алкил(C₃-C₆)окси]силоксанов (I-XIV)

№ олигомера (*)	M _i , г/моль	n _D ²⁰	d ₄ ²⁰	Брутто-формула	Данные ИК-спектров, ν, см ⁻¹				
					≡Si-O-C≡	≡Si-O-Si≡	≡C-C≡	≡C-O	≡C-H
I	625,09	1,3921	0,9746	Si ₄ O ₃ (OC ₂ H ₅) ₉ (OC ₃ H ₇)	1050-1025	1120-1070	2960-2840	1345-1275	1400-1370
II	653,15	1,3918	0,9749	Si ₄ O ₃ (OC ₂ H ₅) ₇ (OC ₃ H ₇) ₃	1050-1025	1120-1070	2960-2840	1345-1275	1400-1370
III	625,09	1,3922	0,9745	Si ₄ O ₃ (OC ₂ H ₅) ₉ (_{изо} OC ₃ H ₇)	1050-1025	1120-1070	2960-2840	1345-1275	1400-1370
IV	653,15	1,3917	0,9748	Si ₄ O ₃ (OC ₂ H ₅) ₇ (_{изо} OC ₃ H ₇) ₃	1050-1025	1120-1070	2960-2840	1345-1275	1400-1370
V	639,12	1,3947	0,9765	Si ₄ O ₃ (OC ₂ H ₅) ₉ (OC ₄ H ₉)	1050-1025	1120-1070	2960-2840	1345-1275	1400-1370
VI	695,24	1,3950	0,9749	Si ₄ O ₃ (OC ₂ H ₅) ₇ (OC ₄ H ₉) ₃	1050-1025	1120-1070	2960-2840	1345-1275	1400-1370
VII	639,12	1,3920	0,9791	Si ₄ O ₃ (OC ₂ H ₅) ₉ (_{изо} OC ₄ H ₉)	1050-1025	1120-1070	2960-2840	1345-1275	1400-1370
VIII	695,24	1,4300	1,0557	Si ₄ O ₃ (OC ₂ H ₅) ₇ (_{изо} OC ₄ H ₉) ₃	1050-1025	1120-1070	2960-2840	1345-1275	1400-1370
IX	773,35	1,4110	1,0854	Si ₅ O ₄ (OC ₂ H ₅) ₁₁ (_{изо} OC ₄ H ₉)	1050-1025	1120-1070	2960-2840	1345-1275	1400-1370
X	829,47	1,4152	1,0865	Si ₅ O ₄ (OC ₂ H ₅) ₉ (_{изо} OC ₄ H ₉) ₃	1050-1025	1120-1070	2960-2840	1345-1275	1400-1370
XI	653,15	1,3945	1,0742	Si ₄ O ₃ (OC ₂ H ₅) ₉ (OC ₅ H ₁₁)	1050-1025	1120-1070	2960-2840	1345-1275	1400-1370
XII	737,33	1,3956	1,0751	Si ₄ O ₃ (OC ₂ H ₅) ₇ (OC ₅ H ₁₁) ₃	1050-1025	1120-1070	2960-2840	1345-1275	1400-1370
XIII	666,52	1,3986	1,0758	Si ₄ O ₃ (OC ₂ H ₅) ₉ (OC ₆ H ₁₃)	1050-1025	1120-1070	2960-2840	1345-1275	1400-1370
XIV	778,48	1,4010	1,0845	Si ₄ O ₃ (OC ₂ H ₅) ₇ (OC ₆ H ₁₃) ₃	1050-1025	1120-1070	2960-2840	1345-1275	1400-1370

(*) Температура кипения олигомеров (T_{кип}) выше 210-230 °C

Таблица 2 Свойства нетканых термоскрепленных материалов из модифицированных олигоэтоксид[алкил(C₃-C₆)окси]силоксанами (I-XIV) полиэфирных волокон

Модификатор	Удельная разрывная нагрузка, R _{уд.} , Н·м/Г				Разрывное удлинение, ε, %				Воздухопроницаемость, дм ³ /м ² ·сек				Коэффициент несминаемости, K _н ,%			
	Содержание модификатора, % (масс.)															
	0	0,15	0,25	0,35	0	0,15	0,25	0,35	0	0,15	0,25	0,35	0	0,15	0,25	0,35
ЭТС-40	1,80	4,85	8,41	8,25	12	18	35	40	906,9	906,9	906,9	910,2	70	72	73	73
I		5,6	6,3	5,9		21	29	35		913,5	913,5	915,2		71	76	78
II		5,5	7,8	7,5		19	34	36		926,9	930,2	930,2		72	77	78
III		6,2	8,6	8,9		18	22	25		923,5	926,9	946,9		73	75	79
IV		7,8	8,7	9,4		19	25	29		931,9	931,9	941,9		72	79	82
V		7,9	9,1	8,7		20	26	24		931,9	936,9	936,9		74	79	85
VI		8,7	15,8	10,9		20	25	25		935,2	935,2	971,9		73	82	87
VII		10,3	28,7	11,5		22	22	34		936,9	940,2	965,2		74	84	92
VIII		7,6	16,8	10,2		13	21	23		938,5	960,2	976,9		74	83	88
IX		8,1	18,3	11,5		22	25	28		953,5	970,2	971,9		73	80	85
X		6,5	15,7	8,9		23	24	31		940,2	941,9	955,2		73	82	89
XI		6,6	11,1	5,4		25	29	38		946,9	948,5	970,2		73	81	87
XII		6,9	15,2	9,7		24	28	37		926,9	960,2	973,5		74	84	91
XIII		4,25	4,98	4,56		15	23	21		913,5	945,2	876,8		73	82	90
XIV		4,48	5,41	5,40		18	19	21		921,9	931,9	910,9		74	83	81

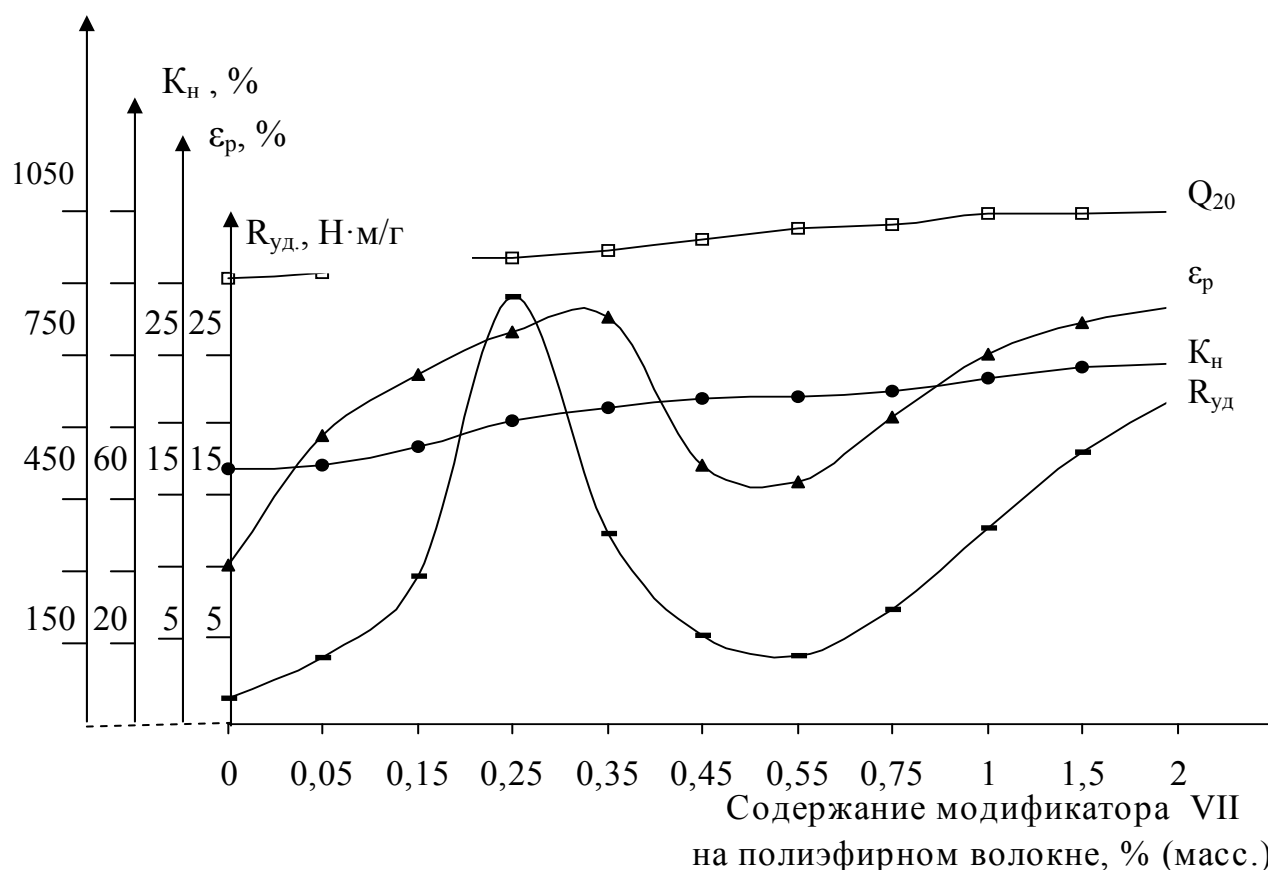
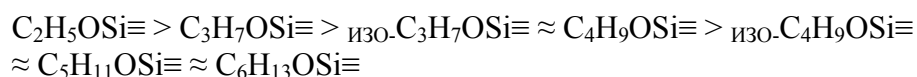


Рис.3. Зависимость удельной разрывной нагрузки нетканого материала в продольном направлении ($R_{уд}$, Н·м/г), разрывного удлинения (ϵ_p , %), коэффициента несминаемости (K_n , %) и воздухопроницаемости (Q_{20} , дм³/м²·с) от содержания модификатора VII на полиэфирном волокне.

Химические свойства новых олигомеров определяются в первую очередь наличием в их молекулах гидролитически неустойчивых при комнатной температуре $C_2H_5OSi\equiv$ групп, а также наличием более гидролитически устойчивых в сравнении с ними $C_3H_7OSi\equiv$, $C_4H_9OSi\equiv$, $C_5H_{11}OSi\equiv$, $C_6H_{13}OSi\equiv$ групп, которые гидролизуются только при повышенных (выше 100 °С) температурах и их количестве.

При увеличении количества алкил(C_3 - C_6)оксисилильных групп в молекуле олигомера их устойчивость к гидролизу увеличивается. Так, олигомеры, содержащие три алкилоксисилильные группы в молекуле, более устойчивы к гидролизу, чем олигомеры, содержащие одну такую группу. Кроме того, чем

больше молекулярная масса алкил(C_3 - C_6)оксисилильной группы, тем олигомер более устойчив к гидролизу. Так олигомеры, содержащие амилоксисилильные группы, менее подвержены гидролизу, чем олигомеры, содержащие бутилоксисилильные группы. Последние более устойчивы к гидролизу, чем олигомеры, содержащие пропилоксисилильные группы. Кроме того, олигомеры, содержащие алкилоксисилильные группы, в которых алкильный фрагмент имеет разветвленное (изо-)строение, более стабильны при гидролизе, чем олигомеры с подобными группами, в которых алкильный фрагмент имеет линейное строение. По активности в реакциях гидролиза алкилоксисилильные группы можно расположить в ряд:



Мы полагаем, что это связано с тем, что объемные алкильные фрагменты алкилоксисилильных групп, особенно фрагменты разветвленного строения, оказывают стерические затруднения процессам конденсации промежуточных продуктов гидролиза. Такие объемные фрагменты, вероятно, экранируют образующиеся при гидролизе реакционно-способные силанольные группы как друг от друга, так и от других функциональных групп. Благодаря этому повышается стабильность силанолсодержащих промежуточных продуктов гидролиза и замедляются процессы их конденсации.

Из других реакций, в которые вступают этоксисилильные группы новых олигомеров, следует отметить реакции алкоголиза и переэтерификации; замещение этоксигрупп на галоид; отщепление этоксигрупп под действием неорганических и низших органических кислот; а также отщепление этоксигрупп при нагревании смеси нового олигомера и алкилхлорсилана в присутствии каталитических количеств хлорного железа.

Следует отметить, что в указанных реакциях активности этокси- и алкилоксисилильных групп новых олигомеров подобны их активности в реакциях гидролиза. То есть, чем больше молекулярная масса алкилоксисилильной группы в олигомере, и чем больше разветвлен ее органический фрагмент, тем труднее она вступает в реакции алкоголиза и переэтерификации; замещения на галоид; отщепления под действием неорганических и низших органических кислот.

Реакционная активность модификаторов на поверхности волокон обуславливает интенсивность адгезионного (аутогезионного) взаимодействия полимера волокон.

При содержании препарата VII на волокне в количестве 0,25 % масс. прочность нетканых материалов увеличивается в 16 раз, растет их несминаемость и воздухопроницаемость.

Результаты исследований позволили разработать эффективный способ получения нетканые термоскрепленные материалы, обладающих повышенной прочностью без использования 30-40 %(масс.) традиционных связующих.

ВЫВОДЫ

1. Изучено влияние обработки полиэфирных волокон растворами гидроокиси Na, четвертичного аммониевого соединения – катамина-АБ, плазмы, кремнийорганических модификаторов - олигоэтокси[алкил(C₃-C₆)окси]си-локсанов на физико-механические свойства нетканых материалов.
2. Разработан метод синтеза новых кремнийорганических модификаторов для волокон, изучены их свойства. Установлено, что наиболее эффективным модификатором является олигоэтокси(изо-бутокси)силоксан.
3. Изучен механизм взаимодействия кремнийорганического модификатора с полимером ПЭТ волокна. Повышение прочности нетканого материала объясняется наличием на межфазной границе контактирующих волокон химических связей и пластифицирующим влиянием модификатора на полимер волокна.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Горчакова В.М. и др.// Известия вузов. Технология текстильной промышленности.- 1999, №5.-С.74-78.
2. Горчакова В.М. и др.// Известия вузов. Технология текстильной промышленности.- 2000, №6.- С.53-57.
3. Патент на изобретение № 2182614. Нетканый текстильный материал.- Приор. от 20.05.2002 (Горчакова В.М., Измайлов Б.А., Баталенкова В.А.).
4. Патент на изобретение № 2258778. Способ защиты шерсти, шелка, волоса, перьев, кожи от кератофагов.- Приор. от 19.03.2004 (Измайлов Б.А., Горчакова В.М., Савинкин А.В.).
5. Патент на изобретение №2263115. Модификаторы текстильных материалов - полиэтоксисилоксаны, содержащие фармакофорные органосилильные лиганды, и способ их получения.- Приор. от 19.03.2004 (Измайлов Б.А., Горчакова В.М., Курочкина Т.А., Баталенкова В.А., Савинкин А.В., Сюбаева В.Т., Бочкарев Н.Е.).

Г.А.Григорьев,
*Р.Г.Аллахвердов,
*Ю.Ю.Столяров

МИТХТ им. М.В. Ломоносова

*Московский институт фармацевтических
реактивов «РЕФАРМ»

ОЦЕНКА МЕЖФАЗНОГО НАТЯЖЕНИЯ В СТРУКТУРИРОВАННЫХ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМАХ ПО РЕОЛОГИЧЕСКИМ ДАННЫМ

УДК 648.18

На основе полных реологических кривых структурированной эмульсии типа масло в воде (м/в) с объемной долей масляной фазы от 0,12 до 0,32 определены пределы текучести и средний диаметр частиц масляной фазы. С использованием формулы Дерягина, а также формулы для предела текучести структурированных эмульсий, получена формула, позволяющая произвести по экспериментальным данным оценку межфазного натяжения на границе частица масляной фазы – среда ($\sigma_{ч-с}$). Показано, что $\sigma_{ч-с}$ в таких системах составляет $\sigma_{ч-с} \approx 0,3$ мН/м и в исследованном интервале объемных долей остается приблизительно постоянной. Проведена сравнительная оценка этой величины для такого типа систем, полученная с использованием константы Гамакера.

Межфазное натяжение является важнейшим фактором, определяющим как получение, так и устойчивость систем. Обычно эмульсии получают путем диспергирования одной фазы в другой в присутствии эмульгатора. Для получения микроэмульсий используют дополнительно массоперенос эмульгатора из одной фазы в другую либо химическую реакцию на межфазной границе. В последнем случае происходит резкое снижение межфазного натяжения, которое приводит к потере устойчивости межфазной границы и самодиспергированию.

Многие исследователи (Ребиндер П.А., Жуховицкий А.А. и др.) полагали, что процессы на межфазной границе могут привести к снижению межфазного натяжения до критических значений или даже нулевого значения. К сожалению, мы не располагаем данными о том, что происходит с межфазным натяжением в первый момент после потери межфазной

границей устойчивости из-за очень высокой скорости процесса и локализации его в очень тонком слое (моно- или бислой).

В связи с особой важностью этой проблемы в литературе известно большое количество работ по исследованию этих процессов на модельных системах [1-8]. Измерения проводились методом висющей капли или методом пластинки Вильгельми. Однако все данные получены как минимум через 1 сек после начала процесса.

Можно полагать, что в первый момент межфазное натяжение может перейти в отрицательную область и затем установиться за счет релаксационных процессов при окончательном формировании структуры на низком, но постоянном уровне. До настоящего времени, к сожалению, нет методов непосредственного определения межфазного натяжения на границе частица – среда $\sigma_{ч-с}$ в сформировавшейся дисперсной системе. Очевидно, что такие данные были бы полезны для оценки устойчивости дисперсной системы.

В настоящей работе предлагается способ оценки межфазного натяжения на границе частица – среда на основе реологических данных для структурированных систем.

На полных реологических кривых таких систем отчетливо наблюдается предел текучести P_T при переходе системы из вязкоупругого в вязкопластическое состояние [9]. Как показано в работе [10, с.84], предел текучести связан с силой связи частиц в структуре F , структурным фактором $S(\varphi)$, зависящим от объемной доли масляной фазы φ , и средним диаметром частицы d :

$$P_0 \approx \tilde{N}(\varphi) \frac{F}{d^2} \quad (1)$$

Кроме того, в этой же работе показано, что для эмульсий, имеющих диаметр капель $d \approx 1 \div 100$ мкм, взаимодействие частиц определяется практически только межфазным натяжением.

Тогда F можно выразить по формуле Дерягина:

$$F = \pi d \sigma_{ч-с} \quad (2)$$

где d – диаметр частицы, $\sigma_{ч-с}$ – межфазное натяжение на границе частица-среда. Подставляя (2) в (1), получим:

$$\sigma_{ч-с} \approx \frac{D_0 d}{\pi C(\varphi)} \quad (3)$$

Необходимые для оценки межфазного натяжения параметры d и P_T определяются непосредственно в эксперименте. Структурную константу $C(\varphi)$ можно получить из исследования структурной сетки, образуемой дисперсной фазой. К сожалению, мы пока не располагаем информацией о реальной структуре в таких системах. Поэтому для приблизительной оценки $\sigma_{ч-с}$ можно использовать некоторые существующие структурные модели. Так, в работе [11] постулируется, что частицы объединяются в пространственную сетку прямолинейных цепочек, вытянутых в трех взаимно перпендикулярных направлениях. Цепочки пересекаются друг с другом, образуя узлы. В этом случае, согласно модели, можно выразить структурный фактор $C(\varphi)$ через объемную долю дисперсной системы следующей формулой:

$$\tilde{N}(\varphi) = \frac{3\varphi/2\pi}{\cos^2\left(\frac{\pi}{3} - \frac{1}{3}\arccos\sqrt{\frac{6\varphi}{\pi}}\right)} \quad (4)$$

К сожалению, более детальными моделями, учитывающими фрактальную размерность, мы не располагаем. Поэтому для оценки $\sigma_{ч-с}$ по формуле (3) мы использовали (4). Для определения пределов текучести было изготовлено ряд эмульсий типа м/в. В качестве масла использовалось вазелиновое масло в смеси со стеариновой кислотой, а водная фаза содержала 1,5% триэтаноламина. Полная реологическая кривая ПРК определялась на вискозиметре ВПЭ-1М при термостатируемой температуре 25°C.

Полученные результаты представлены в координатах линейной формы ПРК в зависимости логарифма вязкости $\ln \eta$ от логарифма относительной скорости $\ln \dot{\gamma}$. Предел текучести P_T находили путем совместного решения линейных уравнений для вязкоупругой и вязкопластической области. Средний диаметр частиц определяли оптическим микроскопом путем многократных измерений. Структурный фактор определялся для различных объемных долей масляной фазы по формуле (4). По этим данным по формуле (3) проводили оценку межфазного натяжения на границе частица масляной фазы – среда. Исходные данные и результаты расчетов приведены в табл. 1.

Таблица 1

φ	$C(\varphi)$	P_T , Н	средний размер капли d , в 10^{-6} м	$\sigma_{ч-с}$ согласно формуле (3), мН/м	$\sigma_{ч-с}$, согласно формуле (5), мН/м
0,12	0,1	17,5	4,8	0,27	0,16-0,20
0,135	0,115	25,6	4,8	0,34	
0,16	0,135	22,0	4,8	0,25	
0,185	0,175	33,4	4,8	0,30	
0,20	0,180	38,5	4,8	0,33	
0,20	0,180	41,7	4,8	0,35	
0,20	0,180	44,7	4,8	0,38	
0,32	0,32	64,1	4,8	0,30	
$\sigma_{ср} = 0,32 \pm 0,4$					

Как следует из таблицы 1, расчет межфазного натяжения на границе частица масляной фазы – среда дает низкие и достаточно хорошо воспроизводимые значения межфазного натяжения. При изменении объемной доли от 0,12 до 0,32 величина $\sigma_{ч-с}$ остается практически постоянной. К сожалению, сравнить полученное значение $\sigma_{ч-с} \approx 0,32 \pm 0,4$ мН/м с другими экспериментальными измерениями этой величины не представляется возможным в связи с отсутствием методов непосредственного измерения межфазного натяжения на этой границе после образования дисперсной системы.

Очень приближенную оценку этой величины можно произвести с использованием эффективной константы Гамакера по формуле, приведенной в работе [12, с. 317]:

$$\sigma_{ч-с} \approx \frac{A^*}{24\pi h^2} \quad (5)$$

Значение эффективной константы Гамакера в таких расчетах принимается по

данным различных источников $A^* \approx (0,8 \div 1) \cdot 10^{-19}$ Дж. За толщину слоя можно принять расстояние между каплями масляной фазы, разделенной поверхностным слоем стеариновой кислоты, определяемым её радикалом. Длину радикала можно оценить по длине связи С-С, $\delta \approx 1,42$ Å. Поскольку в радикале стеариновой кислоты число таких связей $n=17$, то общий размер радикала составит $h \approx n \cdot \delta = 17 \cdot 1,42 \approx 24$ Å. Использование этих данных в формуле (5) приводит к значению $\sigma_{ч-с}$ в интервале $\sigma_{ч-с} = 0,16 \div 0,2$ мН/м.

Таким образом, такая оценка достаточно хорошо по порядку величины совпадает с результатами, полученными при расчётах из экспериментальных данных для такого типа систем.

В заключение следует отметить, что по полной реологической кривой можно произвести расчет межфазного натяжения и на границе твердая частица – среда, в структурированной суспензии, для которой также отсутствуют методы измерения межфазного натяжения.

ЛИТЕРАТУРА:

1. M. Vermeulen, P. Joos, Ghosh. J. of Colloid and Interface Science, 1990, vol.140, №11
2. M. Vermeulen, P. Joos. Colloids and Surfaces, 1988, vol.33, p.337-346
3. J. Rudin, C. Bernard, D.T.Wasan. Ind. Eng. Chem. Res., 1994, vol.33, p.1150-1158
4. J. Rudin, D.T.Wasan. Colloids and Surfaces, 1992, vol.68, p.67-79
5. J. Rudin, D.T.Wasan. Colloids and Surfaces, 1992, vol.68, p.81-94
6. C.A.Miller. Colloids and Surfaces, 1988, vol.29, p.89-102
7. M. Vermeulen, P. Joos. Colloids and Surfaces, 1989, vol.36, p.13-27
8. Григорьев Г.А., Ингерова Т.В. Журн. физ. химии, 1998, т.72, №6, с.1103-1105
9. Григорьев Г.А., Золкина Н.К., Столяров Ю.Ю., Аллахвердов Г.Р. Журн. физ. химии, 2001, т.75, №10, с.1843-1845
10. Урьев Н.Б., Потанин А.А. Текучесть суспензий и порошков. М., Химия, 1992, 256 с.
11. Ребиндер П.А., Щукин Е.Д., Марголис Л.Я. ДАН СССР, 1964, т.154, №3, с.695
12. Щукин Е.Д., Перцов А.В., Амелина Е.А. Коллоидная химия, Изд-во МГУ, 1982, 348 с.

В.Я. Киселев
МИТХТ им. М.В. Ломоносова

ИЗУЧЕНИЕ АДГЕЗИОННЫХ СВОЙСТВ СМЕСИ НЕСОВМЕСТИМЫХ КАУЧУКОВ

УДК: 620.179.4 + 94.4:169.1

На примере смеси несовместимых каучуковых композиций изучены адгезионные характеристики смесового субстрата к адгезиву на основе одного из компонентов. Показано, что неполярный каучук преимущественно присутствует в поверхностном слое, приводя к неаддитивности сопротивления расслаиванию и работы адгезии смачивания. При этом в результате ориентации макромолекул неполярного каучука в смеси адгезионные свойства уменьшаются по сравнению с аутоадгезионными характеристиками.

Адгезионные характеристики смесей несовместимых каучуков и полимеров представляют практический и теоретический интерес [1]. Создание полимерных композиций, обладающих заданными адгезионными свойствами, является преимущественной задачей исследователей. Если бы это удалось, то смесевые композиции широко использовались в различных технологических процессах. Однако соотношение компонентов смеси в поверхностном слое и объеме значительно отличаются друг от друга.

Вязкостные характеристики каучуков, их соотношение, природа, определяющая их совместимость, введение мягчителей и наполнителей, распределяющихся преимущественно в том или ином полимере смеси оказывает столь сильное влияние на свойства композиций, что теоретически нельзя предопределить адгезионную прочность связи этих смесевых субстратов с тем или другим полимерным адгезивом. Наличие вулканизованных групп, которые так же перераспределяются неравномерно между каучуками смеси, концентрируясь зачастую на границе раздела фаз, способствуя перевулканизации межфазного слоя и ослабевая тем самым прочность сцепления между компонентами смеси. Введение третьего каучука, который

может быть как объединяющим две несовместимые фазы, так и разъединяющим, который приводит к разрушению межфазного слоя и обедняет поверхность композиции одним из трех каучуковых компонентов [2].

Набольшее влияние на величину адгезионной прочности каучуковых композиций оказывает характер разрушения соединений. Отсутствие адгезионного разрушения при высоких температурно-временных условиях дублирования, способствующих полноте контакта межфазной поверхности, вызывает смешанное или когезионное разрушение, что скрывает истинные значения адгезионной прочности за счет увеличения работы адгезии и площади разрушения.

В то же время при снятии прочностных характеристик адгезионного соединения по мере уменьшения скорости расслаивания, приводящей к снижению деформационной составляющей адгезионной прочности, позволяет подойти к истинным значениям величины адгезионной связи, отвечающим адгезионному характеру разрушения [3]. Аналогичные характеристики можно получить, если производить разрушение адгезионных соединений полимеров в близких по природе, хотя бы к одному из контактирующих каучуков, жидких средах, способствующих адсорбционному замещению активных центров связи на более подвижные молекулы жидкости, способствующие к «расклинивающему давлению» (эффект Ребиндера) [4].

Целью настоящей работы явилось изучение адгезионных характеристик смеси несовместимых каучуков и состояния поверхности слоя смесового субстрата до дублирования.

Объектами исследования были выбраны промышленные каучуки, адгезионные свойства которых были широко изучены [5]: натуральный каучук НК (параметр

растворимости, определяющий термодинамическую совместимость – $15,91 \text{ МДж/м}^3$), полиизобутилен ПИБ-200 (16,42), бутадиен-стирольный сополимер СКС-30 (17,24), бутадиен-нитрильные каучуки – СКН-18 (18,89), СКН-26 (19,40), СКН-40 (20,52), СКН-50 (20,63).

Каучуковые смеси в соотношении 1:9, 1:3, 1:1, 3:1 и 9:1 получали смешением на холодных вальцах в течение 30 мин, что обеспечивало хорошее диспергирование, о чем судили по электронным фотографиям, снятым методом ультратонких срезов с применением электронного микроскопа Tesla BS-242. Каучуковые композиции (субстрат), так же как и предварительно отвальцованные в течение 10 мин индивидуальные каучуки (адгезив), армировали тканью (перкаль) на лабораторном прессе в прокладках из целлофана, предварительно вымоченном в горячей воде с целью избавления от пластификатора, содержащегося в жесткоцепном полимере. В течение 5 мин при температуре 100°C каучуки прогревали без давления, а затем прессовали под давлением 20 МПа в течение 10 мин, что обеспечивало полное растекание по поверхности ткани в рамке толщиной 0,4 мм и проникновения каучуков в поры ткани [6]. Выбранный режим обеспечивал хорошее адгезионное взаимодействие между тканью и эластичным полимером. Затем обогрели

отключали и производили охлаждение адгезионного элемента до комнатной температуры под давлением с целью получения гладкой поверхности каучуковой композиции.

Адгезионные элементы нарезали на полоски 20×60 мм и дублировали адгезив с субстратом в течение 10 мин под давлением 10 МПа при температуре 100°C , что обеспечивало достаточную полноту контакта [7].

Адгезионную прочность соединений определяли методом расслаивания под углом 180° на «Instron» при скорости раздвижения зажимов $3,2 \cdot 10^{-3}$ м/с. За величину сопротивления расслаиванию брали среднее из показаний 5 образцов. Ошибка эксперимента не превышала 7,4%, а коэффициент вариации – 4,35%. Характер разрушения контролировали с помощью оптической микроскопии, а также методом двухступенчатых угольных реплик с помощью электронного микроскопа.

Поверхностные свойства оценивали методом лежащей капли воды на полимерной композиции с помощью специально сконструированного гониометра по углу смачивания (θ) [8], рассчитывая работу адгезии смачивания (W_a) по уравнению Дюпре-Юнга [9], а также по микрофотографиям поверхности набухшего в «хорошем» растворителе субстрата.

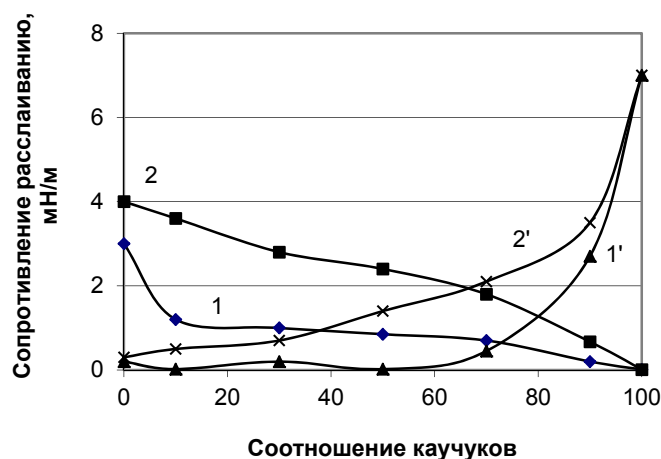


Рис. Влияние содержания несовместимых каучуков в композиции на сопротивление расслаиванию. (1 и 1' адгезия к НК и СКН-40, 2 и 2' – адгезия к ПИБ-200 и СКН-40)

Из рис.1 видно, что увеличение содержания несовместимого каучука в эластомерном субстрате приводит к снижению адгезионной прочности с адгезивом из каучука, входящего в состав

композиции. Более вязкий ПИБ-200 постепенно изменяет состояние поверхностного слоя, поэтому адгезия смеси аддитивно уменьшает сопротивление расслаиванию к неполярному адгезиву

ПИБ-200 (кр.2), а СКН-40 (кр.2') находится в поверхностном слое в меньшей степени по сравнению с ПИБ-200, что сказывается на величине сопротивления расслаиванию адгезионного соединения.

В отличие от ПИБ-200, введение в каучуковую смесь менее вязкого НК значительно уменьшает адгезионные характеристики как при контакте с адгезивом неполярного НК (кр.1), так и полярного СКН-40 (кр.2'). Методом ИК-МНПВО показано [10], что

приповерхностный слой содержит значительное количество неполярного НК в результате «высаливания» [11]. В то же время, методом рентгеноструктурного анализа установлено, что на поверхности находятся ориентированные макромолекулы НК, обладающие меньшей подвижностью [12]. Это было подтверждено при анализе приповерхностного слоя НК, отделением его от субстрата при помещении композиции в «плохой» растворитель для СКН-40 – ацетон.

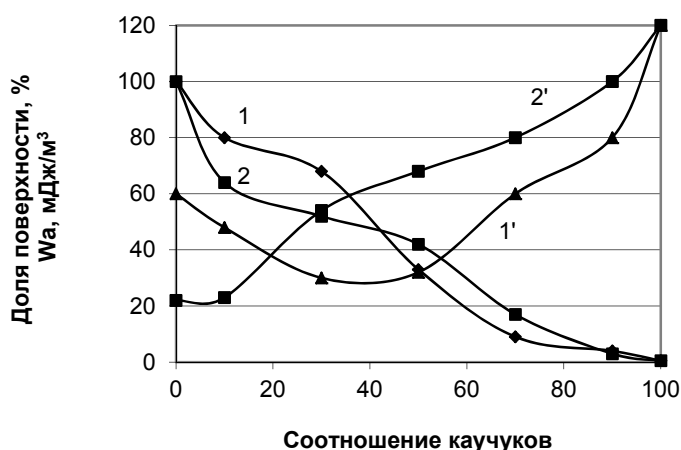


Рис.2. Состояние поверхностного слоя смеси несовместимых каучуков (1 и 2 – рассчитанная доля поверхности субстрата, занятая НК и ПИБ-200; 1' и 2' – работа адгезии смачивания каплей воды поверхности смесового субстрата)

Однако, по данным смачивания (рис.2 кр. 1' и 2'), низкие значения работы адгезии смачивания указывают на то, что в поверхностном слое преимущественно присутствует неполярный компонент смеси несовместимых каучуков. Причем НК (кр.1') в силу малой вязкости по сравнению с ПИБ-200 (кр.2') является средой даже при соотношении 3:7. Так при содержании 90% СКН-40 в эластомерной смеси количество НК составляет 8%, а ПИБ-200 – 3%. Неаддитивность состояния поверхностного слоя смеси несовместимых каучуков (рис.3) предопределяет адгезионные характеристики того или другого компонента смеси к субстрату. Видно, что полярный СКН-40 оказывает существенное влияние на состояние поверхности каучуковой смеси, обедняя приповерхностный слой неполярным каучуком ПИБ-200 и НК.

Величина сопротивления расслаиванию адгезива на основе ПИБ-200 (рис.4 кр.1),

НК (кр.2) и СКН-40 (кр.3) к каучукам, составляющим смесевую композицию, уменьшается по мере роста полярности субстрата (δ) в случае неполярных каучуков и увеличивается для полярного адгезива. Как и следовало ожидать, менее вязкий адгезив на основе неполярного НК (кр.1), обладающий большей подвижностью по сравнению с ПИБ-200 (кр.2), способствует высоким значениям сопротивления расслаиванию к полярным каучукам. Полярный адгезив СКН-40 (кр.3) при контакте с неполярными эластомерами способствует адгезионному разрушению соединения, а при контакте с менее полярным СКС-30 и нитрильными каучуками расслаивание из смешанного переходит в когезионное. То же самое происходит и при дублировании неполярных ПИБ-200 (кр.1) и НК (кр.2) со слабополярными СКС-30 и СКН-18, а в случае СКН-26, СКН-40 и СКН-50 по мере роста полярности адгезива наблюдается адгезионное разрушение соединений.

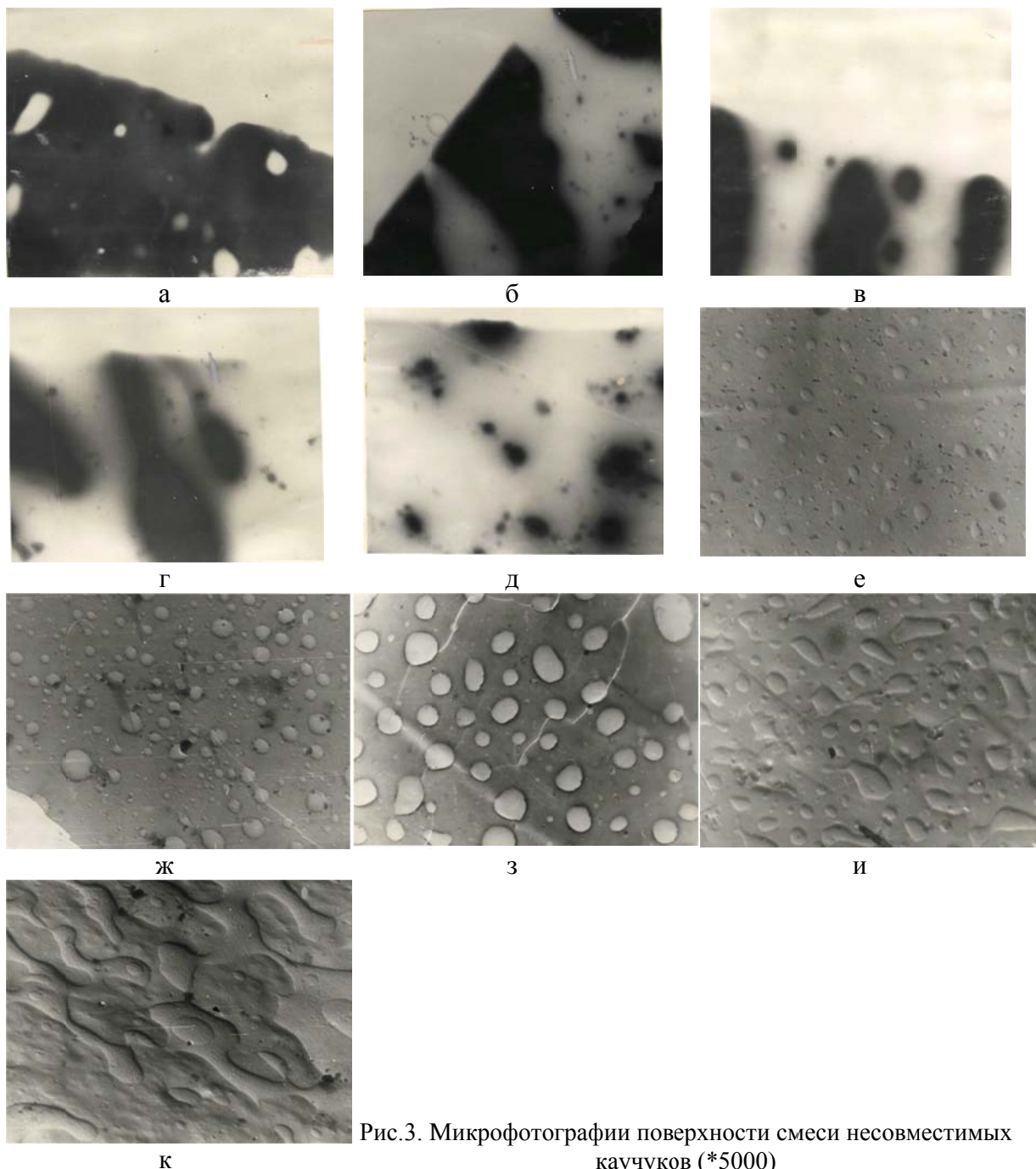


Рис.3. Микрофотографии поверхности смеси несовместимых каучуков (*5000)

На рис.5 представлено изменение величины сопротивления расслаиванию адгезионных соединений каучуков различной природы от параметра растворимости смесового субстрата. Если предположить, что природу эластомерной композиции можно охарактеризовать единым параметром, зависящим от доли каждого компонента в смеси, то по мере ухудшения совместимости каучуковых пар (корень квадратный из разницы плотности энергии когезии) значения адгезионной прочности экспоненциально уменьшаются. Макромолекулы жесткого ПИБ-200 (кр.1) даже при повышенной температуре контакта обладают меньшей

подвижностью по сравнению с НК (кр.4), о чем судили по интенсивности высвечивания компонента смеси методом радиотермолюминисцентного анализа [13]. Это приводит к снижению площади фактического контакта полимерных поверхностей и, как следствие, падению значений адгезионной прочности сцепления. Термодинамическая совместимость дублированных эластомерных пар является определяющей как в результате изменения взаимодиффузии макромолекулярных цепей или их сегментов, так и в результате ухудшения растекания вязкого компонента – уменьшение межфазного взаимодействия. Полярный адгезив СКН-40 (кр.2 и кр.5)

обладает меньшей адгезионной способностью по сравнению с неполярными каучуками ПИБ-200 и НК, так как неполярный каучук в смеси в большей степени присутствует в

поверхности субстрата, что способствует низким значениям сопротивления расслаиванию адгезионных соединений полярных полимеров.

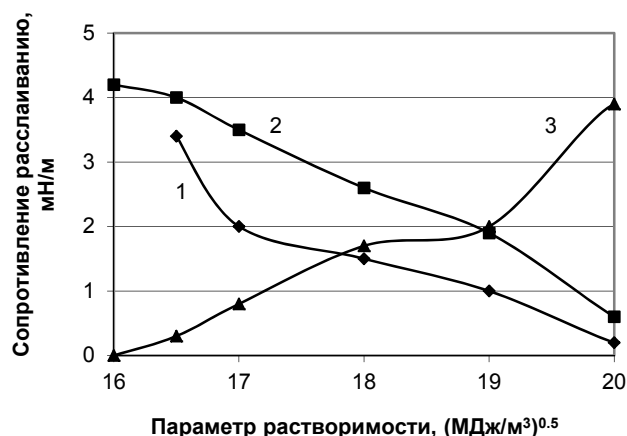


Рис. 4. Влияние природы каучуков на сопротивление расслаиванию адгезионных соединений (1 – адгезия к ПИБ-200, 2 – адгезия к НК, 3 – адгезия к СКН-40)

Снятие адгезионных зависимостей (рис. 5) убедительно доказывает, что данные работы адгезии смачивания (W_a) могут быть использованы для предварительной характеристики возможных адгезионных свойств композиции. ПИБ-200 (кр. 3) в отличие от НК (кр. 6) обладает большими значениями сопротивления расслаиванию к смесевому субстрату во всех диапазонах исследуемых концентраций. Уже введение в НК небольших количеств несовместимого СКН-40 (параметр совместимости $\beta = 4,7$ МДж/м²) вызывает резкое уменьшение адгезионной прочности как к адгезиву на основе НК (кр. 4), так и к адгезиву на основе СКН-40 (кр. 5). Прочность сцепления смесевой композиции ПИБ-200 – СКН-40 (кр. 1, 2) с адгезивом на основе СКН-40 (кр. 2) также имеет отклонения от аддитивности, что свидетельствует о присутствии значительного количества неполярного ПИБ-200 в поверхностном слое смесового субстрата. В этом случае (кр. 3) значения работы адгезии смачивания подтверждают полученные адгезионные характеристики по сравнению с данными, когда в качестве неполярного компонента присутствует неполярный НК (кр. 6).

Причины низкого значения сопротивления расслаиванию смесевой композиции НК – СКН-40 (кр. 4, 5) к обоим составляющим адгезивам можно объяснить только уменьшением подвижности макромолекул НК в

приповерхностном слое. Это, в свою очередь, снижает вероятность протекания процесса взаимодиффузии неполярных каучуковых сегментов, что приводит к уменьшению аутогезионного взаимодействия.

Состояние поверхностного слоя композиции несовместимых каучуков в соотношении 1:1 (рис. 5) при смешении полярных каучуков (СКС-30, СКН-18, 26, 40, 50) с ПИБ-200 (кр. 1-3) или НК (кр. 4-6) изменяется в сторону превалирования неполярного компонента в поверхностном слое по мере увеличения роста количества полярного компонента в эластомерной композиции. Смачивание капель воды поверхности смесового субстрата ухудшается в связи с тем, что плохая совместимость по мере увеличения полярности каучука в смеси несовместимых полимеров способствует обогащению неполярным компонентом поверхностного слоя субстрата.

Это сказывается на адгезионных характеристиках каучуковой смеси к составляющим композиции. Так адгезив ПИБ-200 (кр. 1) увеличивает сопротивление расслаиванию по мере возрастания величины полярности второго компонента эластомера смеси, в то время как адгезив на основе СКН-40 (кр. 2), наоборот уменьшает адгезионную прочность при контакте с субстратом. Однако смешение НК с акрилонитрильными каучуками ухудшает прочностные характеристики как к неполярному адгезиву на основе НК (кр. 4), так и к полярному адгезиву и СКН-40 (кр. 5).

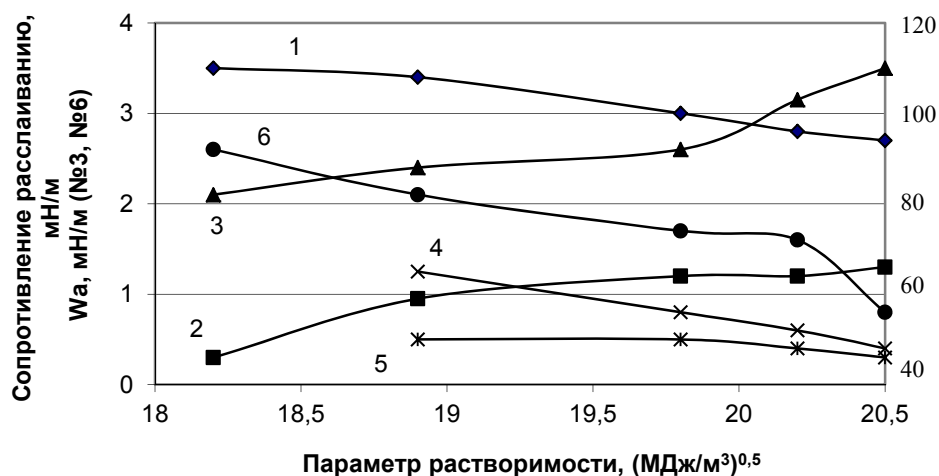


Рис. 5. Зависимость сопротивления расслаиванию и работы адгезии смачивания от параметра растворимости смесового субстрата (1 – ПИБ-200, 2 – СКН-40, 3 – смачивание ПИБ-200+СКН, 4 – НК, 5 – СКН-40, смачивание (НК+СКН))

Столь значительное влияние введения полярного компонента в смесь несовместимых каучуков на основе ПИБ-200 (кр.1 и 2) по сравнению со смесями на основе НК (кр.4 и 5) объясняется подвижностью неполярных макромолекул и их сегментов. Так ранее [14] было установлено, что смесевые композиции на основе ПИБ-200 с нитрильными каучуками обладают большей подвижностью функциональных групп по сравнению со смесями на основе НК. Натуральный каучук значительно снижает подвижность макромолекулярных цепей в силу наличия неперекрещенных связей,

способных взаимодействовать с активными группами нитрильных каучуков и проявлением индукционного взаимодействия белковых веществ, входящих в состав природного НК, с полярными $C\equiv N$ -группами нитрильного каучука.

Проведенный эксперимент убедительно показал, что природа компонентов эластомерной смеси, их соотношение, вязкостные характеристики способствуют изменению состояния поверхностного слоя, что, в свою очередь, влияет на адгезионные свойства смеси несовместимых каучуков.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Липатов Ю.С. Коллоидная химия полимеров. Киев: Наукова думка, 1984. - 344с.
2. Адгезивы и адгезионные соединения./ Пер. с англ. под ред. Л.Х.Ли. М.: Мир, 1988. - 224с.
3. Практикум по коллоидной химии и электронной микроскопии/Под ред. С.С.Воюцкого и Р.М.Панич. М.: Химия, 1974. - 224с.
4. Герасимов С.А. Коллоидно-химические свойства композиций сополимерами наполнителями для эластичных композиционных материалов. Дис. ... к.х.н. М.: МИТХТ им.М.В.Ломоносова, 1986. - 169с.
5. Киселев В.Я., Внукова В.Г. // Каучук и резина. 1989. №11 С.29-31.
5. Воюцкий С.С. Аутогезия и адгезия высокомолекулярных соединений. Ростехиздат, 1960. -244с.
6. Патрикеев Г.А. Прочность связи между элементами резинотканевых многослойных изделий в производстве и эксплуатации. Сб. Госхимиздат, 1956. - С.87-89.
7. Адсорбция из растворов на твердом теле. / Под ред. Г.Парфита и К.Рочерчера. М.: Мир, 1986. – 637с.
8. Зимон А.Д. Адгезия жидкостей и смачивание. М.: Химия, 1974. – 413с.
9. Bergnius H. // J.Adhesion and Adhesives. 1983. V.3. №2. P.71-84.
- 10.Rihgi Z. // Adv.Polym.Sci. 1980. V.36. P.21-26.
- 11.Пальм Б.А. // Успехи химии. 1961. Т.30. Вып.9. С.1069-1123.
- 12.Gent A.N. // .Adhesives Age. 1982. V.25. №2. P.27-31.
- 13.Ю.Kresge E.N. // J.Appl.Polym.Sci. 1984. V.39. № 2. P.1027-1081.
14. Киселев В.Я., Внукова В.Г. // Каучук и резина. 1995. №6. С.31-35.

**Т.С. Соловьева,
*Н.Н. Иванова**
МИТХТ им. М.В. Ломоносова
*РЭА им. Г.В. Плеханова

ОБ АГРЕГАТИВНОЙ УСТОЙЧИВОСТИ ЛАТЕКСОВ, СТАБИЛИЗОВАННЫХ СМЕСЬЮ ИОННЫХ И НЕИОННЫХ ПАВ

УДК 541.18

Изучены коллоидно-химические свойства бутадиен-стирольных латексов, стабилизированных смесями анионактивного алкилсульфоната натрия (АС) и неионного оксизтилированного жирного спирта (ОС-20). Присутствие небольших (до 0,2 мол. доли) количеств АС в смеси приводит к неаддитивному изменению размеров глобул, толщины адсорбционных защитных слоев, ξ -потенциала, вязкости латексов. Показано, что агрегативную устойчивость изученных латексов, к различного рода воздействиям (введению электролитов, нагреванию, замораживанию, перемешиванию) можно регулировать в соответствии с их целевым назначением изменением состава смеси эмульгаторов. Например, изменение количества АС в смеси обеспечивает различную степень теплоустойчивости латекса.

Латексы получили широкое распространение в различных областях народного хозяйства. Их успешно используют для пропитки шинного корда; из латексов изготавливают различные мажущие изделия, пенорезины, резиновые нити; применяют в производстве искусственной кожи, нетканых материалов, в лакокрасочной промышленности для получения строительных красок. Латексы, используемые целевым назначением, должны обладать необходимым комплексом свойств. Например, при получении пенорезины сохранять агрегативную устойчивость при смешении с тонкодисперсными инертными (мел, каолин) и активными (гидроокись алюминия) наполнителями.

Агрегативная устойчивость латексов к различного рода воздействиям при использовании ионных эмульгаторов во многом определяется параметрами двойного электрического слоя, образованного ионным ПАВ, т.н. электростатическим фактором. У латексов, стабилизированных неионными эмульгаторами,

агрегативная устойчивость обеспечивается гидратированными адсорбционными слоями эмульгатора - структурно-механическим фактором. Использование смесей эмульгаторов различной природы позволяет регулировать агрегативную устойчивость латексов к введению электролитов, изменению температуры, механическим воздействиям и т.д. в зависимости от целевого назначения. Задача данной работы заключалась в научно-обоснованном выборе смеси ионного и неионного эмульгаторов, обеспечивающих необходимые свойства латексов, в частности теплоустойчивость.

Объектами исследования служили бутадиен-стирольные латексы СКС-50 ГП, стабилизированные анионактивным алкилсульфонатом, неионным эмульгатором ОС-20 и их смесями. Содержание ионного эмульгатора в смеси составляло 0,2; 0,5 и 0,8 мол. доли. Были изучены две партии латексов, отличающиеся по жесткости полимера. Анионактивный эмульгатор (АС)-натриевая соль сульфокислот парафиновых углеводородов среднего состава $C_{14}-C_{16}$, общей формулы $C_nH_{2n+1}SO_3Na$. Неионный эмульгатор ОС-20 является продуктом реакции 20 молей окиси этилена со смесью высших жирных спиртов среднего состава $C_{16}-C_{18}$, общей формулы $RO(CH_2-CH_2-O)_nH$, где $n=20$.

Совокупность коллоидно-химических свойств латекса определяет его целевое использование. К таким свойствам относятся дисперсность системы, параметры межфазных слоев, вязкость, агрегативная устойчивость и т.д. В работе изучены различные характеристики латексов, величина рН которых менялась от 4,2 для АС до 7,6 для ОС-20. В первую очередь были определены размеры глобул с помощью электронного микроскопа Tesla BS-242 В. Микрофотографии латексов обеих партий представлены на рис. 1.

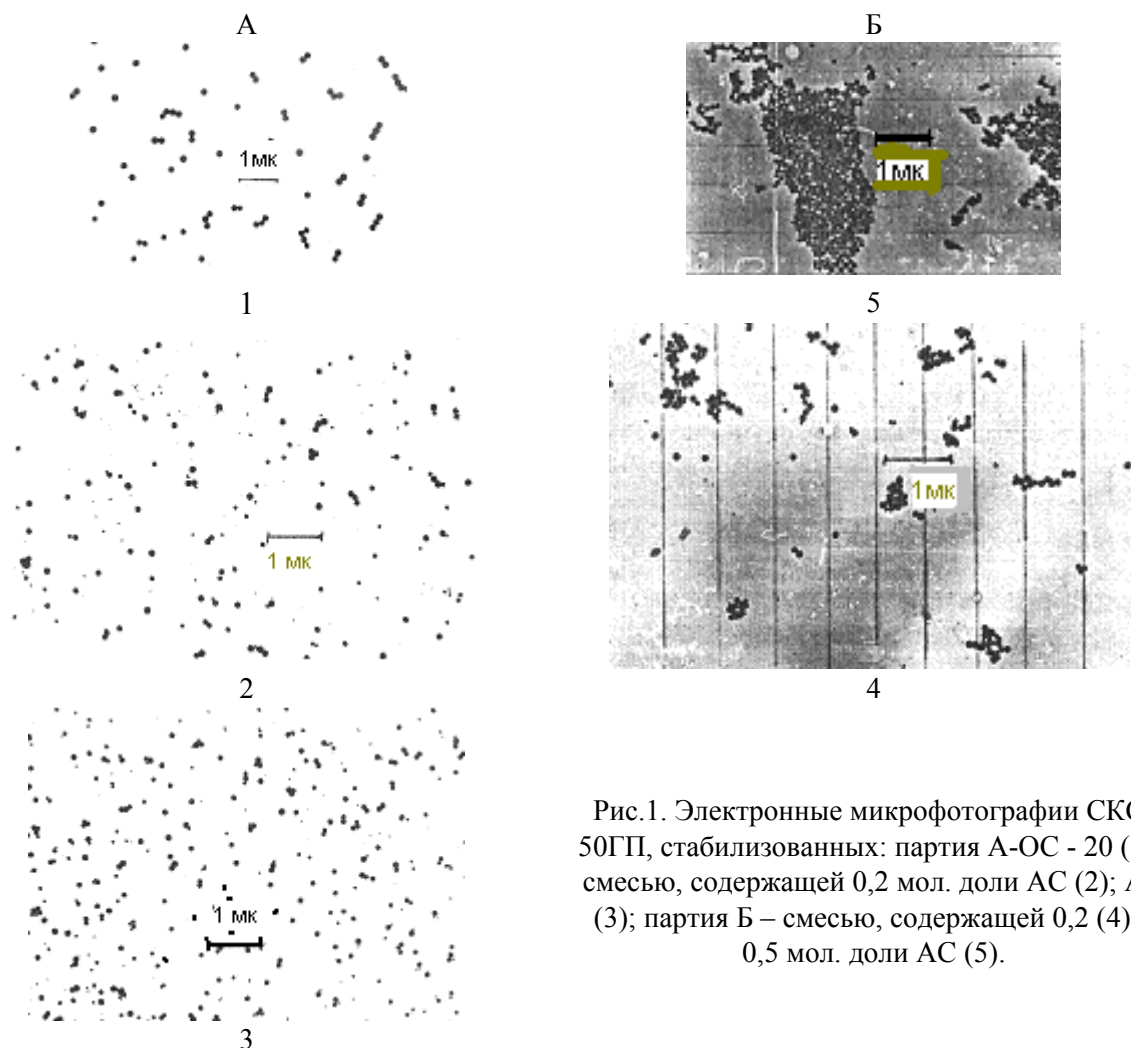


Рис.1. Электронные микрофотографии СКС-50ГП, стабилизированных: партией А-ОС - 20 (1)4 смесью, содержащей 0,2 мол. доли АС (2); АС (3); партией Б – смесью, содержащей 0,2 (4) и 0,5 мол. доли АС (5).

Как и следовало ожидать, диаметр глобул, стабилизированных неионным ОС-20 ($\sim 1700\text{\AA}$), был больше диаметра глобул, стабилизированных ионным АС ($\sim 900\text{\AA}$). По мере увеличения доли АС в смеси эмульгаторов размер глобул латекса уменьшался неаддитивно, проявляя синергитический эффект (рис. 2), что связано со свойствами водных растворов смесей этих ПАВ[1].

Для характеристики полидисперсности были построены кривые распределения глобул по размерам и вычислены их средневесовые, среднечисловые и среднеобъемно–поверхностные диаметры. Расчет проводили согласно формулам, приведенным в [2]. Оказалось, что латексы, стабилизированные смесями ОС-20 и АС, почти монодисперсны, имеют узкое молекулярно-весовое распределение, кроме латекса, содержащего 0,2 мол. доли АС. В этом случае наблюдали два узких пика на кривой распределения в обеих

партиях латексов, что связано с образованием агрегатов частиц.

Обычно ионные ПАВ обеспечивают устойчивость латексов, покрывая лишь часть поверхности глобул, в случае неионных ПАВ латексы стабильны при максимальной насыщенности поверхности глобул.

Для характеристики изученных латексов определяли степень насыщенности глобул для латексов, стабилизированных исходными эмульгаторами и их смесями по методу Марона, используя тензиометр Дю-Нуи [2]. Латексы, стабилизированные неионным ОС-20, имели очень высокую степень насыщенности, что согласуется с литературными данными [3]. По мере увеличения молярной доли АС в смеси степень насыщенности уменьшалась незначительно, резко снижаясь до 40% для латекса, стабилизированного АС (рис. 3).

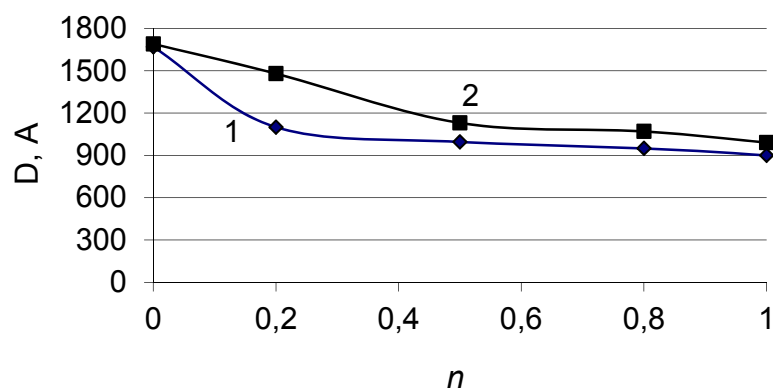


Рис. 2 Зависимость размера латексных глобул от состава смеси эмульгаторов ОС-20 и АС:

1- партия А; 2 – партия Б; n – молярная доля АС в смеси эмульгатора.

Были вычислены площади, занимаемые молекулами эмульгатора в адсорбционном слое, в соответствии с [2]. Согласно представленным на рис. 3 данным, происходит неаддитивное изменение величины площади молекулы в смешанном адсорбционном слое в зависимости от состава смеси. По мере увеличения молярной доли АС величина площади снижается.

Важную роль в агрегативной устойчивости латексов играет ξ – потенциал. Определение величины ξ – потенциала проводили на приборе Рабиновича–Фодиман по методике, описанной в [2]. Величина ξ – потенциала менялась от 8,74 мВ в случае ОС-20 до 80 мВ для АС. Появление ξ – потенциала в первом случае связано с адсорбцией посторонних ионов на поверхности глобул латекса. Величина ξ – потенциала глобул

латексов стабилизированных смесями ОС-20 и АС, увеличивалась с повышением доли последнего в смеси в большей степени, чем соответствует аддитивности. Это связано с повышением диссоциации молекул АС в смешанных адсорбционных слоях.

Были определены также пластичность по Дефо полимера для латексов партии Б; она изменялась в пределах 2400–4280 гс в зависимости от состава эмульгатора. Наиболее пластичным был полимер латекса, стабилизированного смесью, содержащей 0,2 мол. доли АС. Этот латекс имеет наиболее широкое распределение по размерам частиц, и мы полагаем, что в этом случае частицы меньших размеров играют роль пластификатора. Для латексов партии А определить пластичность по Дефо не удалось вследствие высокой жесткости полимера.

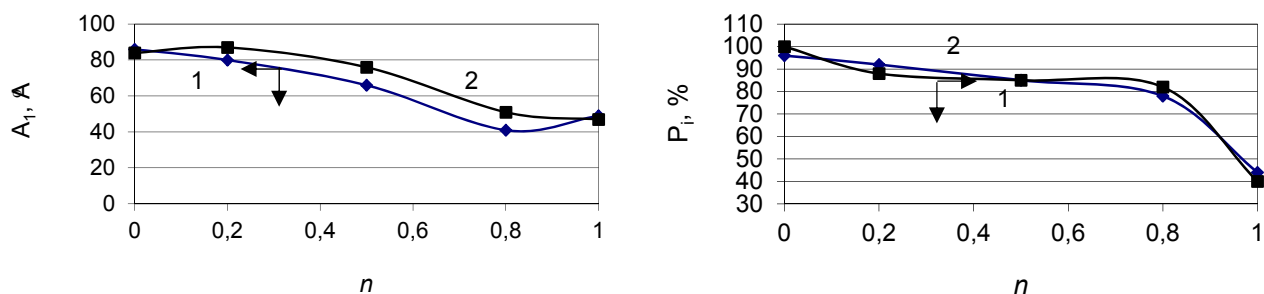


Рис.3. Зависимость степени насыщенности адсорбционного слоя и площади, занимаемой молекулами эмульгатора на поверхности глобул, от состава смеси эмульгаторов: 1 – партия А; 2 – партия Б, P_1 – степень насыщенности; n – мол. доля АС в смеси эмульгаторов.

Важной характеристикой является вязкость латекса. Мы изучали вязкость концентрированных латексов с помощью рео-вискозиметра Гепплера при 20°C, 40°C и 60°C. Измерения вязкости и расчет

параметров адсорбционных слоев (толщина адсорбционного слоя Δ , степень гидратации) проводили как описано в [4]. При расчете степени гидратации предполагалось, что ее уменьшение при

повышенной температуре связано лишь с дегидратацией адсорбированного эмульгатора, а не с десорбцией его с поверхности глобул. Согласно полученным данным, эффективная толщина межфазных слоев при нагревании уменьшается вследствие их дегидратации. Повышенную толщину адсорбционного слоя у ОС-20 по сравнению с АС можно объяснить наличием длинных оксиэтиленовых цепей, которые могут взаимодействовать с водой не только химически, но и за счет механического захвата молекул воды. Отклонение значений толщины адсорбционных слоев от аддитивных можно объяснить повышением подвижности оксиэтиленовых цепей и диссоциацией алкилсульфоната в смешанных слоях эмульгаторов.

Ранее отмечалось, что важной технологической характеристикой латексов является их устойчивость к действию электролитов, высоких и низких температур, механическим воздействиям. В нашей работе устойчивость к действию электролитов характеризовали величиной порогов коагуляции [2] при действии KCl , $CaCl_2$, $AlCl_3$. Концентрация полимера составляла 15%. В пределах исследованных концентраций электролитов не коагулировали латексы, стабилизированные неионным ОС-20.

Согласно полученным результатам мало устойчив к действию электролитов, как и следовало ожидать, латекс, стабилизированный ионным АС. Увеличение доли АС в смешанных адсорбционных слоях способствовало потере устойчивости. Пороги коагуляции для различных латексов менялись от $1,5 \cdot 10^{-2}$ моль/л до $3,5 \cdot 10^{-4}$ моль/л в зависимости от состава смешанного адсорбционного слоя и заряда коагулирующего иона.

При оценке устойчивости к нагреванию латексы в течение часа выдерживались при $80^\circ C$ и $100^\circ C$. Однако ни явной, ни скрытой коагуляции обнаружено не было. Латексы, стабилизированные ОС-20 сохраняли свою устойчивость, т.к. температура помутнения ОС-20 лежит выше $100^\circ C$, а глобулы латекса, стабилизированные смесями ОС-20 и АС имеют весьма высокую степень насыщенности адсорбционного слоя. В

случае ионного АС латекс сохраняет стабильность и при невысоких значениях степени насыщенности.

Замораживание при $-18^\circ C$ в течение часа не вызвало коагуляции у латекса с пластичным полимером и приводило к коагуляции латексов с жестким полимером. В последнем случае четко прослеживается влияние природы адсорбционного слоя на устойчивость латекса. Латексы, стабилизированные ОС-20, практически сохраняли свою устойчивость. При размораживании подобный эффект наблюдали и в случае смешанных адсорбционных слоев. Увеличение мольной доли неионного эмульгатора значительно повышало устойчивость к замораживанию. Низкая устойчивость латекса, стабилизированного алкилсульфонатом, характеризуется 40% коагулюма и может быть связана с низким значением pH [3].

Устойчивость латексов к механическим воздействиям оценивали с помощью прибора Марона [4] по количеству полученного коагулюма. Наибольшей устойчивостью обладали латексы, стабилизированные ОС-20 и смесью, содержащей 0,2 мол. доли АС. С увеличением доли АС устойчивость снижалась и была минимальной у латексов с АС. Это связано с понижением степени насыщенности и толщины адсорбционных слоев в случае АС. Таким образом, исследование коллоидно-химических свойств группы латексов, стабилизированных ОС-20, АС и их смесями, свидетельствует о том, что, варьируя состав смешанного адсорбционного слоя можно изменить свойства латексов согласно их целевому назначению.

Использование смесей ионных и неионных эмульгаторов создает большие возможности для регулирования процесса гелеобразования латексов. Введением в такие латексы электролитов можно подавить стабилизирующее действие ионного эмульгатора и получить, таким образом, латексы с ненасыщенным адсорбционным слоем неионного ПАВ, устойчивые при комнатной температуре, но желатинирующие при нагревании до заданной температуры. Повышенную чувствительность к нагреванию латексной

системы, содержащей неионные эмульгаторы, целесообразно использовать при получении пенорезины, маканых и других изделий, а также при получении нетканых материалов и искусственной кожи.

Нами была изучена способность латексов, стабилизированных смесью ОС-20 и АС, к желатинированию в присутствии электролита Na_2SO_4 , амилового спирта и их смесей.

Способность латексов к термосенсибилизации оценивали при 20°C, 80°C, 100°C в присутствии Na_2SO_4 по методикам описанным в [5]. Латексы, стабилизированные АС, теряли устойчивость при комнатной температуре. Латекс, стабилизированный ОС-20 и смесью, содержащей 0,2 мол. доли АС не коагулировал при совместном действии электролита и температуры вплоть до 100°C, что связано с высокой температурой помутнения ОС-20.

Для того, чтобы произошло желатинирование латексов, необходимо в большей мере снизить защитные свойства адсорбционного слоя.

Например, ведением в систему дегидратирующих поверхностно-активных добавок, таких как низшие спирты. Повысить теплочувствительность изученных латексов удалось добавлением эмульсии амилового спирта. Вводимый в латекс спирт распределяется между водой и адсорбционными слоями и латекс приобретает чувствительность к повышению температуры –

термосенсибилизируется. При нагревании такие латексы желатинируют, однако, непосредственный контакт капель спирта и латексных глобул вследствие растворения в спирте защитного вещества может вызывать коагуляцию. При введении эмульсии спирта непосредственного контакта капель спирта с глобулами латекса не происходит, т.к. этому мешают защитные слои спиртовой эмульсии.

Введение эмульсии амилового спирта, стабилизированной неионным проксанолом П-228, во все исследованные латексы коагуляции не вызывало. При повышении температуры гидрофильность адсорбционных слоев снижалась и их защитное действие падало. Латексы, содержащие жесткий полимер (партия А) при нагревании до 80°C образовывали гель. Латексы с пластичным полимером (партия Б) менее способны к гелеобразованию, оно происходило лишь при стабилизации глобул алкилсульфонатом и смесью, содержащей 0,8 мол. доли АС. Одновременное введение эмульсии амилового спирта и электролита Na_2SO_4 способствовало желатинированию латекса, стабилизированного ОС-20.

Таким образом, изучение коллоидно-химических характеристик позволяет выбрать латекс с необходимыми для целевого использования свойствами. Меняя соотношение ионного и неионного эмульгаторов в смеси, можно обеспечить требуемую теплочувствительность латекса.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Ланге К.Р. Поверхностно-активные вещества: синтез, свойства, анализ, применение. Перевод с англ. СПб, изд. «Профессия», 2005 г., 218 с.
2. Практикум по коллоидной химии и электронной микроскопии, под ред. С.С. Воюцкого, Р.М. Панич, М. Химия, 1974, 224 с.
3. Еркова Л.Н., Чечик О.С. Латексы, Л. Химия, 1983, 223 с.
4. Рейхсфельд В.О., Еркова Л.Н., Рубан В.Л. Практикум по синтетическим каучукам, Л. Химия, 1967, 228с.
5. Вережников В.Н. Дисс. докт. хим. наук, МИТХТ, М. 1993.

**И.А. Титорский,
Е.Ф. Буканова,
И.В. Семенова,
*В.М. Филиппенков**
МИТХТ им. М.В. Ломоносова
*ЗАО «Научно-исследовательский
центр бытовой химии»

АДСОРБЦИОННЫЕ И ИОНООБМЕННЫЕ СВОЙСТВА ВОДОРАСТВОРИМЫХ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАТЕЛЕЙ

УДК 648.18+661.182.24+541.18

Изучены физико-химические свойства и моющее действие растворов ПАВ, комплексообразователей и их бинарных смесей. Установлено, что комплексообразователи повышают адсорбцию ПАВ на пигментном загрязнении и адсорбируются на частицах сажи, диспергируют ее и образуют с сажой амфифильные комплексы, обладающие высокой поверхностной активностью. Показано, что в присутствии комплексообразователей возрастает моющая способность ПАВ.

В состав современных СМС входят различные компоненты, обязательными из которых являются: поверхностно-активные вещества, комплексообразователи и щелочные компоненты [1]. В настоящее время в качестве поглотителей солей жесткости используют водорастворимые комплексообразователи, являющиеся, как правило, низко- и высокомолекулярными полифункциональными кислотами или их натриевыми солями [2]. Из литературных данных известно, что наиболее распространенный из них, триполифосфат натрия, обладает высоким моющим действием [3,4], однако, как все фосфаты, он нарушает экологическое равновесие в природе, засоряя водоемы водорослями. В связи с этим актуальной задачей является углубленное изучение механизма действия комплексообразователей и достижения высокого моющего эффекта композиций.

Целью работы является исследование коллоидно-химических свойств растворов водорастворимых комплексонов, ПАВ их бинарных смесей и изучение механизма моющего действия комплексообразователей.

В качестве объектов исследования были выбраны неионное ПАВ – неонол (оксиэтилированный моноалкилфенол со степенью оксиэтилирования 12), ТУ 2483-077-05766801-98. Общая формула: $C_9H_{19}-C_6H_4O-(CH_2CH_2O)_{12}H$ и анионное ПАВ-сульфонол-порошок (алкилбензолсульфонат натрия), ТУ 2481-037-04689375-95. Общая формула: $C_nH_{2n+1}-C_6H_4SO_3Na$, где $n=12-18$.

В качестве комплексообразователей использовали: триполифосфат натрия (натриевая соль полифосфорной кислоты), ГОСТ 13493-86. Общая формула $Na_5P_3O_{10}$; трилон Б (тетранатриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты), (BASF). Общая формула: $Na_4C_{10}H_{12}O_8N_2$; лимонная кислота (пищевая), ГОСТ 908-79. Общая формула: $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$; образующая в щелочной среде цитрат натрия, ОЭДФ (оксиэтилидендифосфоновая кислота), ТУ 6-09-5372-87. Общая формула: $C_2H_8O_7P_2$.

Поверхностное натяжение водных растворов исследуемых веществ на границе с воздухом измеряли тензиометрическим методом [5]; величину связываемости ионов Ca^{2+} комплексообразователями определяли комплексонометрическим титрованием [6]; размер части суспензий сажи в растворах комплексообразователей и ПАВ определяли методом световой микроскопии [7], гранулометрические характеристики рассчитывали с помощью программы «PhotoM»; моющую способность композиций при температуре 60°C оценивали на стандартной ткани с пигментно-жировым загрязнением ЕМРА-106 на приборе Линитест (ГОСТ 22561.15-95).

Водорастворимые комплексообразователи, являющиеся полидентантными лигандами, используют, прежде всего, для связывания

солей жесткости. Путем прямого титрования воды жесткостью 5,35 мг-экв/л различными комплексообразователями была определена величина связываемости ионов Ca^{2+} [6], значения которой приведены в

табл. 1. Из представленных данных видно, что лучшей способностью связывать соли жесткости обладает ОЭДФ. У остальных комплексообразователей связывающая способность практически одинакова.

Таблица 1. Величины связываемости ионов кальция комплексообразователями.

Комплексо-образователь	Молекулярная масса, г/моль	Комплексообразующая способность		
		мг Са/г	мг-экв Са/г	гр. комп./ на 1000 мл жесткой воды(5,35 мг-экв)
ТПФ Na	368	108,3	5,4	0,96
Трилон Б	326	89,6	4,5	1,16
ОЭДФ	206	346,7	17,3	0,3
Цитрат Na	210	107	5,2	1

Кроме того, полученные результаты позволяют определить, при какой концентрации комплексообразователей в растворе происходит полное связывание солей жесткости, что теоретически равноценно образованию «мягкой» воды. Этот факт был подтвержден исследованием моющей способности комплексообразователей в дистиллированной и в жесткой воде на стандартно-

загрязненном хлопке (рис.1). Из приведенных результатов видно, что при концентрации комплексообразователей 1,5 г/л эффективность моющего действия повышается, но не достигает величины, соответствующей дистиллированной воде. Это можно объяснить тем, что процесс образования комплекса находится в равновесии, и в растворе присутствует небольшое количество ионов кальция

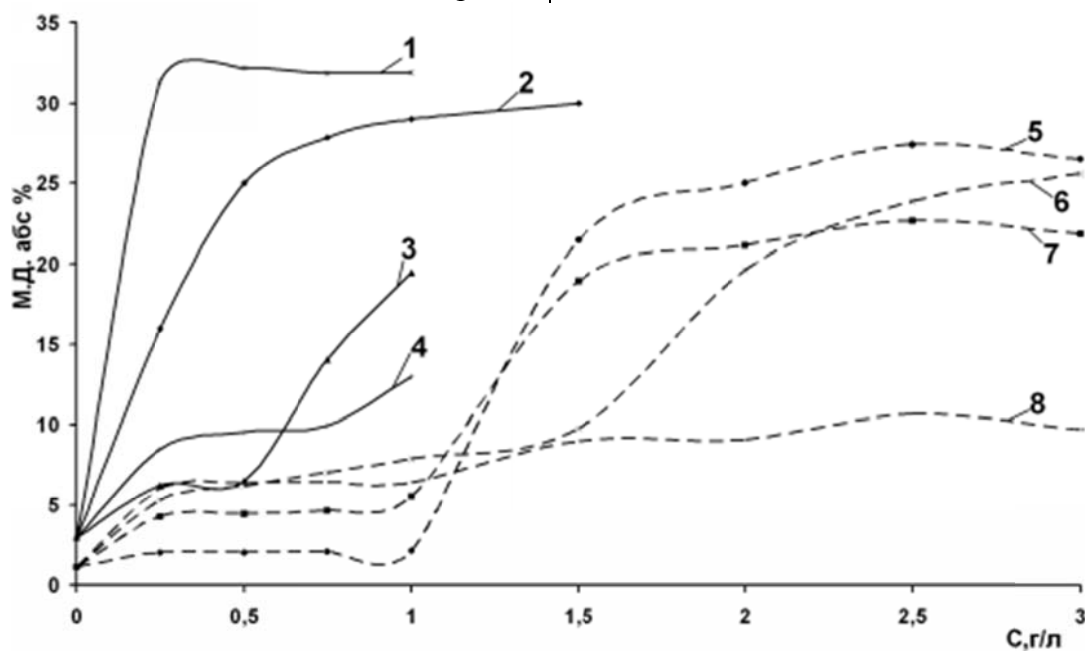


Рис. 1. Зависимость моющего действие комплексообразователей от концентрации на стандартно загрязненной ткани в дистиллированной (1 - 4) и жесткой (5 - 6) воде. 1, 5 - трилон Б; 2, 7 - ТПФ Na; 3, 6 - ОЭДФ; 4, 8 - цитрат Na.

Моющая способность комплексообразователей уменьшается в ряду: ТПФ Na, ОЭДФ, трилон Б, цитрат Na, который даже после полного связывания солей жесткости не проявляет такой же эффективности, как другие комплексообразователи.

Это, по-видимому, связано с устойчивостью комплекса цитрата с кальцием, который имеет наименьшую константу устойчивости по сравнению с константами других комплексов [2], и она сопоставима с устойчивостью комплекса ткань – соли жесткости.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что все комплексоны обладают самостоятельным моющим действием. Ранее нами было показано, что смеси триполифосфата калия с анионными и неионными ПАВ обладают синергизмом моющего действия [3]. Для объяснения полученного эффекта необходимо было исследовать в каких стадиях моющего процесса участвуют комплексообразователи.

Моющее действие (удаление загрязнения) представляет собой адсорбционно-десорбционный параллельно-последовательный процесс, в котором участвуют поверхность, загрязнитель и раствор моющей композиции, эффективность

действия которой определяется участием ее компонентов в различных стадиях стирки и взаимодействием с загрязнением [1,7].

Для установления механизма моющего действия водорастворимых комплексообразователей различными методами было изучено взаимодействие комплексообразователей с сажей П-803, входящей в состав пигментно-масляного загрязнения ткани ЕМРА - 106. Исследована адсорбция комплексообразователей на саже при комнатной температуре. Из графиков, представленных на рис.2, видно, что ТПФ Na, и трилон Б обладают наилучшей адсорбционной способностью. Вероятно, эти соединения будут обладать лучшей стабилизирующей способностью.

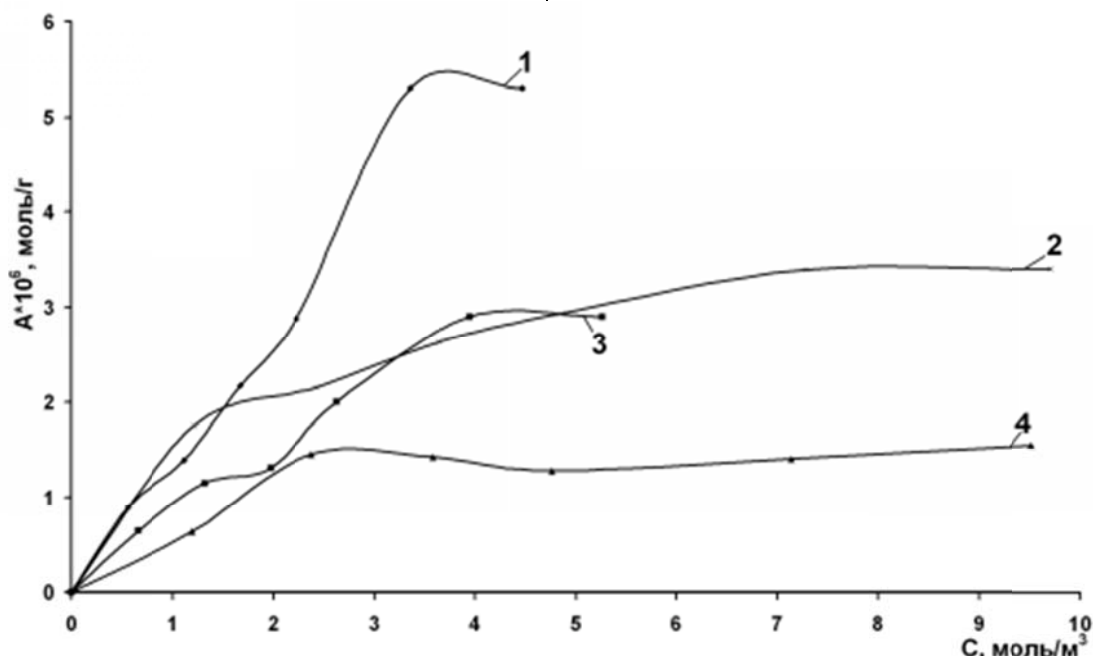


Рис. 2 Изотермы адсорбции комплексообразователей на саже. 1 - ТПФ Na; 2 - ОЭДФ; 3 - трилон Б; 4- цитрат Na .

Для установления характера адсорбционного взаимодействия сажи и компонентов моющей смеси была изучена адсорбция ТПФ Na, ОЭДФ и неонла при разных температурах и по уравнению Ленгмюра рассчитаны константы адсорбционного равновесия, характеризующие энергию взаимодействия адсорбтива с адсорбентом.

По полученным значениям констант были вычислены значения теплот адсорбции по тангенсу угла наклона прямой в координатах $Lg(k)$ от $1/T$ ($^{\circ}K$), т. к. теплота адсорбции и константа k связаны соотношением: $Lg(k)=Q/RT$,

$tga=Q/R$ [8]. Полученные значения теплот адсорбции комплексообразователей и ПАВ на саже показывают, что адсорбция комплексонов протекает энергетически более выгодно, чем адсорбция неонла. Значения теплот адсорбции указывают на физический характер адсорбции.

Адсорбция комплексообразователей и ПАВ на неполярном загрязнении приводит к гидрофилизации его поверхности. Влияние компонентов моющей смеси на диспергирование и стабилизацию сажи было изучено методом измерения седиментационных объемов [9] и световой микроскопии.

Таблица 2. Константы адсорбционного равновесия и теплоты адсорбции комплекссообразователей и ПАВ на неполярном адсорбенте.

Вещество	T, °C	$A_{\max} \cdot 10^6$, моль/г	$A_{\max} \cdot 10^7$, моль/м ²	k, м ³ /моль	Q кДж/моль
ТПФ Na	25	5,3	3,5	532,3	-37,1
	40	3,7	2,5	933,3	
	60	1,7	1,1	2548,6	
ОЭДФ	25	3,4	2,3	278,7	-28,4
	40	2,6	1,7	600,6	
	60	2,4	1,6	940,0	
Неонол АФ 9-12	30	4,4	2,9	19,8	-8,7
	50	3,5	2,3	152,1	
	70	2,5	1,7	163,1	

Результаты приведены в табл. 3. Так как данный загрязнитель является неполярным соединением, то оно плохо смачивается водой и имеет большой седиментационный объем. В присутствии комплекссообразователей наблюдается

снижение седиментационных объемов, обусловленная адсорбцией на поверхности загрязнителя и увеличения стабилизации частиц сажи. Наиболее эффективными из них являются ОЭДФ, ТПФ Na и трилон Б, менее цитрат натрия.

Таблица 3. Значения седиментационных объемов и размер частиц суспензии сажи в растворах комплекссообразователей и неонола.

Состав Показатели	Вода	Неонол	Трилон Б	ТПФ Na	ОЭДФ	Цитрат Na	Неонол+ТПФ Na
Седиментационный объем, мл	25,5	30	16	17,6	16,7	18,5	2,7
Радиус наиболее вероятной фракции, мкм	50	2,5	7	11	8,4	4,3	2,6

При введении в раствор ПАВ, согласно правилу полярности Ребиндера [7], на поверхности сажи образуется мономолекулярный слой, состоящий из молекул ПАВ, обращенных гидрофильной частью наружу, вследствие чего седиментационный объем должен значительно снизиться. Однако при рабочей концентрации ПАВ образуется полимолекулярный слой и к тому же происходит сильное диспергирование частиц сажи, она перестает осаждаться под действием силы тяжести, что приводит к максимальному седиментационному объему сажи в растворе неонола.

При исследовании смеси комплекссообразователя с ПАВ, проявляется синергетический эффект, седиментационный объем снижается, что говорит о значительной гидрофилизации сажи.

Для оценки диспергирующей способности комплекссообразователей, неонола и их смеси получены микрофотографии суспензии сажи методом просвечивающей световой микроскопии и рассчитаны гранулометрические характеристики сажи и радиус наиболее вероятной фракции (табл.3). Показано, что лучшей диспергирующей способностью обладают ПАВ и смесь ПАВ с ОЭДФ. Сами комплекссообразователи также значительно способствуют диспергированию сажи.

Наличие взаимодействия в системе сажа - комплекссообразователи было подтверждено посредством анализа изотерм поверхностного натяжения комплекссообразователей на границе раствор - воздух и комплексобразователь – сажа (рис. 3). Из представленных результатов следует, что сами

комплексообразователи не обладают поверхностной активностью. Однако в присутствии сажи происходит значительное понижение поверхностного натяжения. Можно предположить, что адсорбционный агрегат сажи с

комплексообразователем представляет собой амфифильное соединение и ведет себя как поверхностно активное вещество, неполярной частью которого является сажа, а полярной – комплексообразователь.

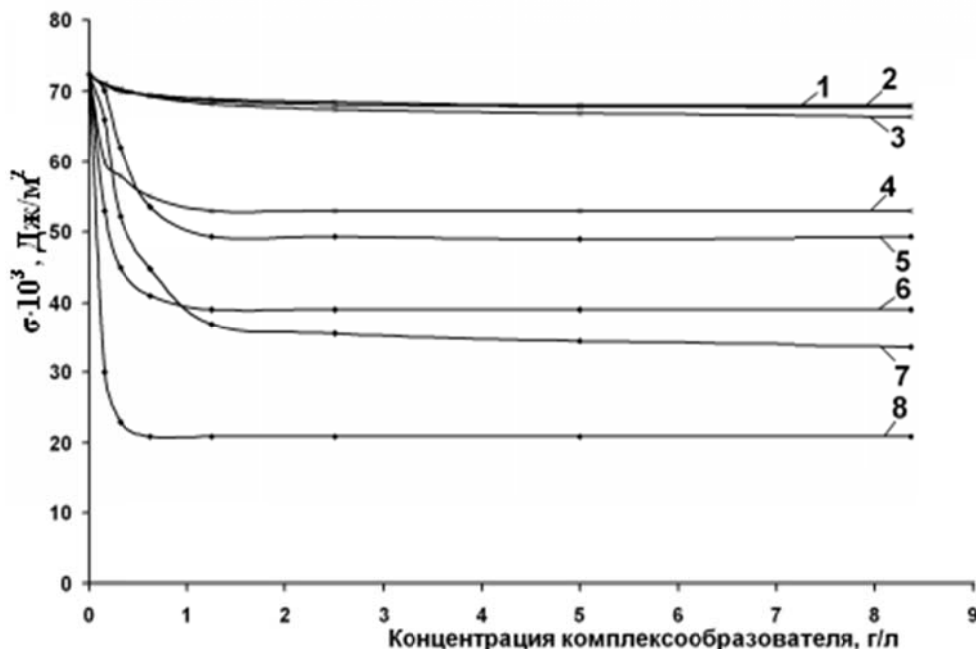


Рис. 3. Изотермы поверхностного натяжения растворов комплексообразователей в воде (1 - 4) и в присутствии сажи (5 - 8). 1, 7 - ТПФ Na; 2, 6 – ОЭДФ; 3, 5 - цитрат Na; 4, 8 - трилон Б.

Таким образом, изучение действия комплексообразователей на пигментное загрязнение позволяет сделать вывод о том, что введение комплексообразователей положительно влияет на стабилизацию и диспергирование этого рода загрязнения, что делает их активными компонентами моющей смеси.

Комплексоны, входящие в состав моющего раствора, оказывают влияние на физико-химические свойства растворов НПАВ в воде различной жесткости и адсорбцию на различных границах раздела фаз.

Были получены изотермы поверхностного натяжения водного раствора неолола и его смеси с ТПФ Н (в соотношении 1:1 масс.) на границе с воздухом в воде различной жесткости, используя которые были определены значения ККМ мицеллярных растворов и рассчитаны параметры адсорбционных слоев ПАВ (табл.4) [5].

Из представленных данных следует, что в присутствии электролита ККМ

растворов неолола снижается, что связано, с одной стороны, с уменьшением количества водородных связей между молекулами воды и, как следствие, ухудшением растворимости ПАВ [10] и, с другой стороны, с возможностью образования смешанных ассоциатов неионных ПАВ с катионами электролитов аналогично взаимодействию неионных и анионных ПАВ[11].

Как видно из табл. 4, в присутствии электролита наблюдается изменение характеристик адсорбционного слоя: возрастает величина адсорбции на границе раствор – воздух, уменьшается площадь, занимаемая одной молекулой и увеличивается толщина слоя, т.е. поверхностный слой ПАВ становится более плотным.

Была изучена адсорбция неолола на пигментном загрязнении в воде различной жесткости, а также в присутствии ТПФ Na и по уравнению Ленгмюра рассчитана величина максимальной адсорбции

(табл. 4). Из представленных данных следует, что неонол адсорбируется в жесткой воде хуже, чем в дистиллированной. Это можно объяснить

тем, что НП АВ участвует в процессе диспергирования солей жесткости, что приводит к уменьшению его адсорбции на саже [12].

Таблица 4. Влияние ТПФ Na на параметры адсорбционного слоя неонла на различных границах раздела фаз.*

Состав Параметры	В дистиллированной воде		В жесткой воде	
	Неонол	Неонол + ТПФ Na	Неонол	Неонол + ТПФ Na
$\Gamma_{\max} \cdot 10^6$, моль/м ²	2,46 0,067	— 0,087	2,63 0,060	3,76 0,084
$S_o \cdot 10^{17}$, м ²	0,057 2,77	— 1,9	0,053 2,93	0,045 1,98
$\delta \cdot 10^{10}$, м	14,9 0,475	— 0,691	15,4 0,449	17,8 0,665
$C_{\text{ККМ}}$, моль/м ³	0,113 —	— —	0,085 —	0,019 —

* Числитель – асорбция на границе раствор-воздух, знаменатель – адсорбция на границе раствор-сажа.

В присутствии ТПФ Na увеличивается значение максимальной адсорбции неонла на поверхности сажи. При этом уплотняется адсорбционный слой ПАВ и уменьшается площадь, приходящаяся на одну молекулу неонла (табл. 4), что, может быть связано с вхождением ТПФ Na в состав адсорбционного слоя.

Величина адсорбции неонла на поверхности сажи мала по сравнению с адсорбцией на границе раствор – газ, что не позволяет считать определяющим действием неонла в процессах диспергирования и стабилизации частиц сажи. Вероятно, эту функцию выполняет ТПФ Na.

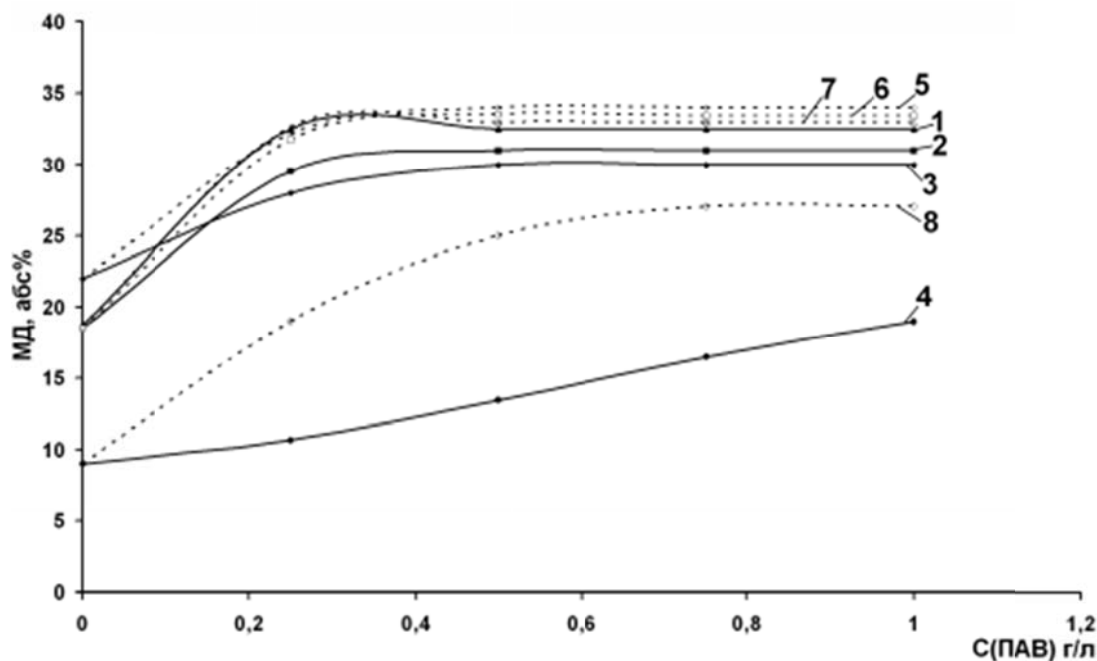


Рис. 4. Зависимость моющего действия бинарной смеси ПАВ – комплексообразователь от концентрации ПАВ в жесткой воде при постоянной концентрации комплексообразователей 1,5 г/л. АБС Na (сплошные линии); неонол (пунктирные линии). 1, 6 - ОЭДФ; 2, 7 - ТПФ Na; 3, 5 – трилон Б; 4, 8 - цитрат Na.

Было исследовано моющее действие неона и АБС натрия в присутствии комплексообразователей (концентрация комплексонов 1,5 г/л) в жесткой воде на хлопке, загрязненным пигментно-масляным загрязнением (рис. 4). Из представленных данных видно, что в присутствии комплексообразователей моющая способность ПАВ возрастает, что связано с активной ролью комплексообразователей на различных стадиях моющего процесса.

Проведенные исследования физико-химических свойств и моющего действия растворов ПАВ, комплексообразователей и их бинарных смесей показали, что

комплексообразователи обладают полифункциональным действием в моющем процессе. Помимо связывания солей жесткости, они облегчают мицеллообразование раствора НПАВ, повышают адсорбцию на загрязнениях и улучшают смачивание загрязненной ткани. Кроме того, комплексообразователи адсорбируются на частицах неполярного загрязнения, диспергируют его и образуют с сажей амфифильные комплексы, обладающие высокой поверхностной активностью. Совокупность этих факторов обеспечивает высокую взаимную активацию компонентов моющих композиций ПАВ и комплексообразователей.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Волков В.А. Поверхностно-активные вещества в моющих средствах и усилителях химической чистки. М.: Легпромбытиздат, 1985.
2. Васильев В.П. Комплексоны и комплексоны. М.: Химия, 1996.
3. Титорский И.А., Филиппенков В.М., Буканова Е.Ф., Дулина О.А., Симакова Г.А. // SOFW-Jornal (Russian version), 2003, №6, С. 44.
4. Абрамзон А.А., Котомин А.А. // Ж. прикл. химии, 2000, т.72, №11.
5. Лабораторные работы и задачи по коллоидной химии. Под ред. проф. Фролова Ю.Г. и доц. Гродского А.С. М.: Химия, 1986.
6. Дятлова Н.М., Темкина В.Я., Попов К.И. Комплексоны и комплексоны металлов. М.: Химия. 1988.
7. Ребиндер П.А. // Успехи коллоидной химии. М.: Наука, 1973.
8. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии. М.: Химия, 1989.
9. Титорский И.А., Буканова Е.Ф., Скловский М.Д. // Тез. докл. VIII конференции по ПАВ и сырью для их производства, Белгород, 1992. С.150.
10. Шенфельд Н. Поверхностно-активные вещества на основе оксида этилена. М.: Химия, 1982.
11. Плетнев М.Ю. // Коллоидн. ж. 1987, т.49, №1. С.184
12. Глухарева Н.А., Плетнев М.Ю., Ахметжанов И.С. // Тез. докл. VIII конференции по ПАВ и сырью для их производства, Белгород, 1992. С.150.

**И.А. Титорский,
Б.В. Покидько,
О.А. Дулина,
М.В. Сурикова
МИТХТ им. М.В. Ломоносова**

ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ СО СЛОИСТЫМИ СИЛИКАТАМИ ИЗ ЛАТЕКСА НАТУРАЛЬНОГО КАУЧУКА

УДК 535.232.61:616.5-001.15

Изучена структура и физико-механические свойства полимерных пленок на основе натурального каучука «Ревултекс», наполненных слоистыми силикатами на стадии латекса. Показано, что при введении в латекс необработанного слоистого силиката происходит агрегация частиц, дегидратация межслоевого пространства на стадии высушивания пленки и наблюдается увеличение модулей за счет параллельной ориентации частиц слоистых силикатов.

В настоящее время одним из главных направлений технологии композиционных материалов является разработка надежных методов синтеза высокотехнологичных наноструктурных полимер-неорганических композитов [1]. Это связано с тем, что свойства нанокомпозитов сильно отличаются от объемных свойств составляющих их фаз и определяются свойствами наночастиц наполнителя, образуемых ими структур, и межфазным взаимодействием на границе полимерной матрицы с наполнителем [2]. Полимерные нанокомпозиты со слоистыми силикатами (ПНСС) помимо повышенных прочностных свойств обладают рядом других специальных свойств уже при небольших степенях наполнения [3]. Большая часть работ по ПНСС относится к материалам на основе термопластов и реактопластов. Публикации по материалам на основе эластомеров менее обширны, но их число постоянно увеличивается, что указывает на возрастающий интерес технологов и исследователей к новому типу полимерных наполнителей – модифицированных СС [4, 5]. Как известно, введение наполнителя на стадии латекса имеет ряд преимуществ по сравнению с другими способами введения наполнителей [6]. При таком подходе

устраняется энергоемкая стадия смешения, может быть достигнуто более однородное распределение частиц, большая степень дисперсности и большая межфазная граница раздела. Несмотря на то, что первый патент, посвященный взаимодействию слоистых силикатов, обработанных органическим катионами, с водными дисперсиями эластомеров появился уже 1950 году [7], этот способ получения до недавнего времени не вызывал интереса исследователей. Более поздние исследования показали, что при низких дозировках слоистых силикатов (до 10%) свойства латексных пленок на основе натурального каучука существенно улучшаются [8]. При этом отпадает необходимость в модификации поверхности слоистого силиката органическими катионами.

В работе использовался натуральный предвулканизированный 61%-ный латекс Ревултекс, природный натриевый бентонит Саригюхского месторождения (в дальнейшем – СБ), ГОСТ 2579-83 с катионной обменной емкостью (КОЕ) примерно равной 80 мг-экв/100 г бентонита, высушенного при 105°C, а также алкилбензилдиметиламмоний хлорид (Катамин АБ, ТУ 9392-003-48-482528-99 (ЗАО «Бурсинтез»)). Для установления фракционного состава СБ проводили седиментационный анализ. Использовался вариант метода, предложенный Оденом, в котором измеряется увеличение массы осадка за определенное время в связанной с торзионными весами чашечке, опущенной в разбавленную суспензию. Экспериментальные данные обрабатывались графическим методом [9]. Межплоскостные расстояния до и после катионной модификации бентонита и введения наполнителя в полимерную фазу определяли методом РФА на дифрактометре Jeol JDX-10 PA

(Fillips) на излучении CuK_α с Ni-фильтром при силе тока 19 мА, напряжении 38 кВт при скорости сканирования $0,04^\circ/\text{сек}$. Физико-механические испытания латексных пленок проводилось на разрывной машине “2001P-05” (Иваново) в соответствии с ГОСТом 12580-78. Испытания проводились. Образцы имели размеры рабочего участка 20 мм × 3 мм, нагрузка 0 - 5 кг, скорость деформации 500 мм/мин.

Для получения монтмориллонита (в дальнейшем - ММТ), выделяли тонкодисперсную фракцию СБ. Для этой цели готовились путем перемешивалась в течение 2 ч на магнитной мешалке 1 %-ные суспензии бентонита, которые затем отстаивались в течение 2 сут. Верхний слой суспензии толщиной 7 см сливали в выпарную чашу, сушили при комнатной температуре, после чего измельчали в ступке.

Модификацию бентонита проводили в 3%-й водной суспензии. В начале готовили водный раствор АБДМАХ, после чего при перемешивании в него вносили

навеску глины, суспензию перемешивали в течение 3 ч на магнитной мешалке, затем оставляли на несколько суток до полного завершения процесса катионного обмена. Наполнитель выделяли центрифугированием при скорости 5000 об/мин. Образцы сушили 3 сут. при комнатной температуре и затем до постоянной массы при температуре 105°C .

Композиционные пленки на основе латекса готовили следующим образом. В высокий стакан, пригодный для изготовления необходимой цилиндрической формы помещали латекс и при перемешивании на магнитной мешалке вводили заранее приготовленные водные суспензии СБ, ММТ, а также бентонита, модифицированного АБДМАХ в количестве 47,6 и 95,1 мг-экв/ 100 г, что с учетом влажности бентонита, 8%, несколько ниже КОЕ и несколько выше КОЕ бентонита. В табл. 1. представлены составы вводимых суспензий, а содержание наполнителя в композиционной пленке в пересчете на 100% чистого полимера.

Таблица 1. Составы суспензий наполнителя и композиций на основе Ревултекса

Маркировка образца	Наполнитель	Содержание АБДМАХ, мг-экв/100 г	Концентрация суспензии, масс. %	Содержание наполнителя, м.ч. на 100 м.ч. каучука	Концентрация латекса после разбавления
Б1	СБ	-	1	1	37,7
Б3	СБ	-	3	3	37,5
Б5	СБ	-	5	5	37,2
Б1к	СБ	-	10	1	57,2
М1	ММТ	-	1	1	37,7
КА-0,5	СБ	47,6	3	3	37,4
КА-1	СБ	95,1	3	3	37,3

После добавления суспензии наполнителя, латексную композицию перемешивали в течение 20 мин и давали отстояться от пузырьков воздуха. Далее в латекс на 30 сек. опускали цилиндрическую форму, предварительно дважды смоченную раствором фиксатора (азотнокислый кальций + каолин). Форму сушили на воздухе, а затем помещали в термошкаф при $T = 90^\circ\text{C}$ на 50 мин. После охлаждения на воздухе пленки отделяли от форм при помощи талька и хранили до анализа в полиэтиленовых пакетах.

Для оценки содержания в бентоните тонкодисперсной монтмориллонитовой

фракции предварительно был проведен седиментационный анализ 0,5% водных суспензий ИБ. Поскольку частицы глинистых минералов сильно анизометричны, в случае бентонитов данным методом удастся оценить лишь долю частиц с заданными эквивалентными радиусами, а также долю частиц, не осевших к определенному времени, которые можно условно отнести к монтмориллону - главному порообразующему минералу бентонитовых глин. Было установлено, что СБ содержит около 72% монтмориллонита.

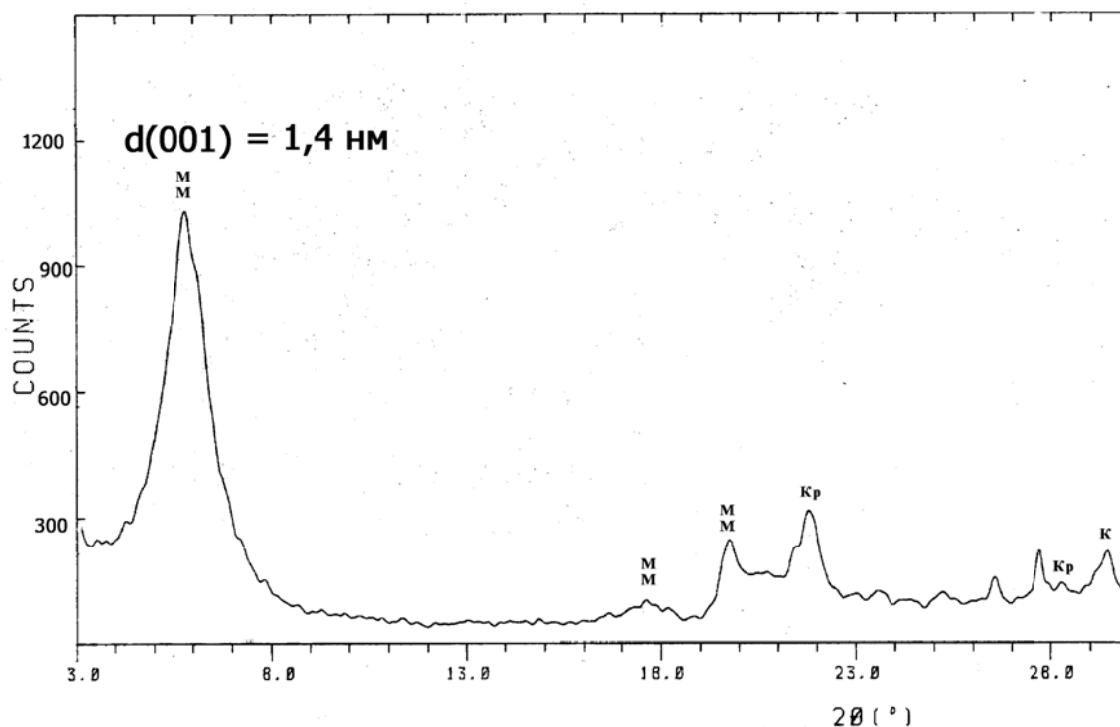


Рис. 1. Рентгенограмма СБ. Обозначения: ММ-монтмориллонит, Кр – кристобаллит, К – кальцит.

На рис. 1 представлена рентгенограмма СБ в области углов $2\theta^\circ$ от 3 до 30. Как видно, в образце в виде примесей присутствуют незначительные количества кристобаллита и кальцита.

Как известно, при модификации способных к набуханию диоктаэдрических смектитов органическими катионами происходит увеличение межплоскостного расстояния исходного бентонита в результате ионного обмена и интеркаляции органических катионов в межслоевое пространство монтмориллонита. Рентгенограммы образца СБ, обработанного АБДМАХ в количестве 47,6 и 95,1 мг-экв/ 100 г, представлены на рис. 2. Положение пика при 1,85 нм соответствует горизонтальной бислойной ориентации органических катионов [10].

При увеличении содержания углеводородных радикалов происходит переориентация катионов, и они начинают занимать вертикальное положение по отношению к базальным граням. В предположении транс-конформации метиленовых групп экспериментальные данные хорошо описываются структурой, наклоненной к поверхности под углом $54,5^\circ$ (половина угла тетраэдра).

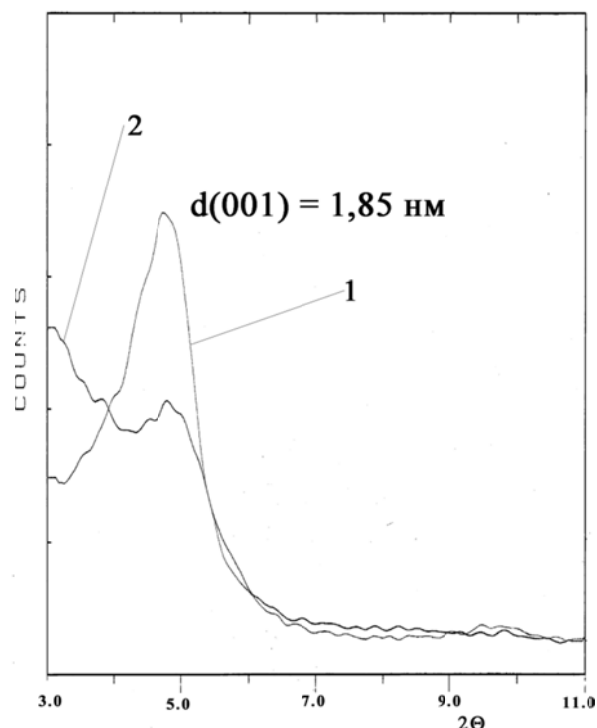


Рис. 2. Рентгенограммы СБ, обработанного АБДМАХ в количестве 47,6 и 95,1 мг-экв/ 100 г бентонита.

На рис. 3 представлены рентгенограммы латексных пленок, наполненных необработанным СБ, а также бентонитом, модифицированным избытком АБДМАХ. Как видно из представленных данных, в обоих случаях после высушивания пленок происходит полная дегидратация частиц монтмориллонита.

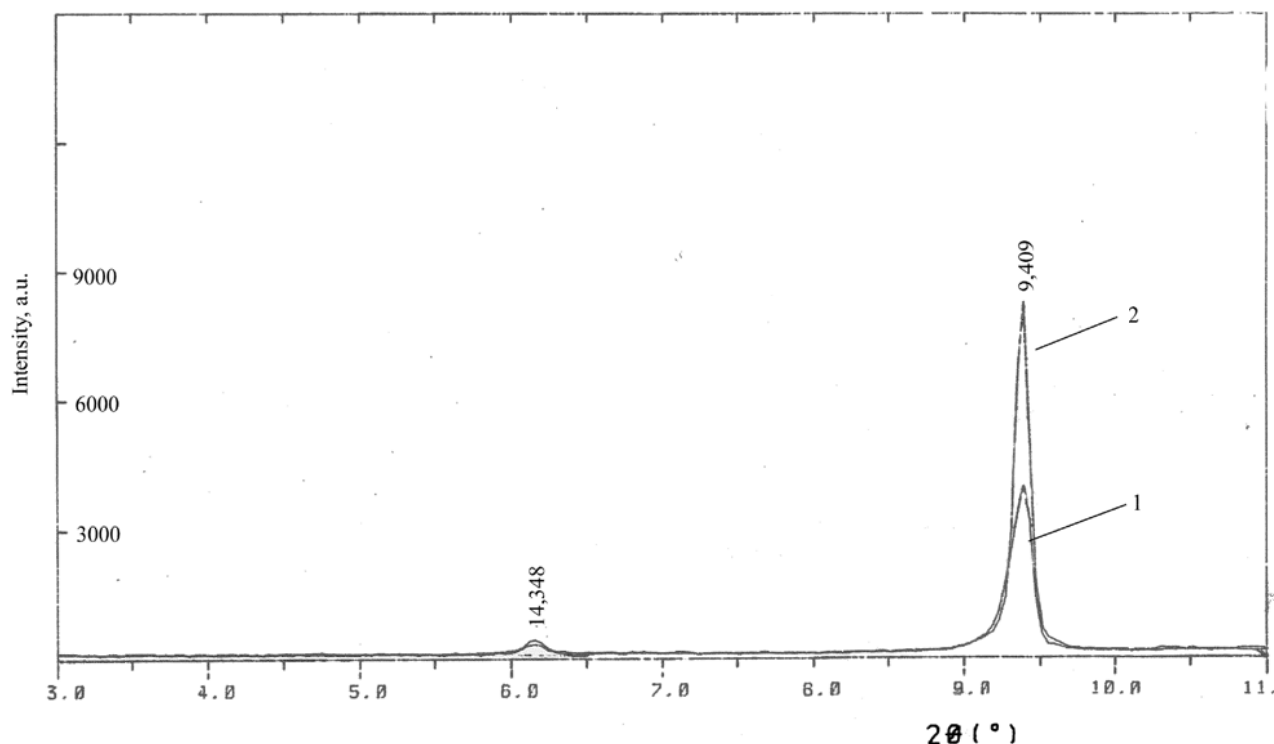


Рис. 3. Рентгенограммы пленок из Ревултекса, содержащих наполнители на основе СБ: 1 – пленка, наполненная 5% СБ (образец Б5), 2- пленка, наполненная 3% бентонита, модифицированного АБДМАХ (образец КА-1).

Межплоскостное расстояние 9,5 Å отвечает ситуации, когда межслоевые катионы натрия (или протоны) втягиваются в лунки, образованные атомами кислорода тетраэдрического слоя на базальной поверхности монтмориллонита [11]. Таким образом, в присутствии анионных эмульгаторов латекса равновесие ионообменной адсорбции катионов АБДМА⁺ смещается в сторону образования межмолекулярных

комплексов с анионными ПАВ. В обоих случаях при удалении воды из латексно-силикатных композиций происходит агрегация частиц монтмориллонита по базальным поверхностям и их ориентация параллельно поверхности пленки, о чем свидетельствует чрезвычайно высокая интенсивности рефлекса d_{001} .

В табл. 2. приведены результаты физико-механических испытаний латексных пленок, наполненных слоистыми силикатами.

Таблица 2. Результаты физико-механических испытаний вулканизированных пленок на основе натурального латекса Ревултекс, наполненного слоистыми силикатами

Маркировка образца	Условная прочность при растяжении, МПа			Сопротивление разрыву, МПа	Относительное удлинение при разрыве, %
	300%	500%	700%		
Исх.	1,6	2,5	6,4	31,7	1040
Б1	1,6	2,4	7,3	25,7	990
Б3	1,9	3,1	9,2	26,9	960
Б5	1,7	3,1	9,4	22,8	900
Б1к	1,7	2,2	6,1	27,0	980
М1	1,4	2,5	8,3	26,8	960
КА-0,5	1,4	2,3	6,5	24,8	1010
КА-1	1,5	2,3	6,4	21,6	960

Согласно полученным данным можно сделать следующие выводы:

– при исследовании полимерных пленок, наполненных природным СБ наблюдается заметное увеличение прочностных свойств при увеличении содержания наполнителя до 5%, дальнейшее увеличение количества наполнителя приводит к снижению относительного удлинения и к соответствующему понижению разрывной прочности. Предварительное отделение примесей в грубодисперсной фракции (образец М1) приводит к заметному улучшению прочностных свойств и некоторому увеличению сопротивления разрыву по сравнению с образцом, наполненным природным бентонитом. Это закономерно связано с увеличением содержания монтмориолонита в минеральном наполнителе.

– модификация наполнителя катионным ПАВ приводит к снижению прочностных свойств полимерных пленок, при этом увеличение содержания АБДМАХ приводит к снижению разрывной прочности и относительного удлинения при разрыве, что говорит о плохом взаимодействии между фазами.

– разбавление суспензии бентонита, вводимой в водную дисперсию полимера улучшает его распределение в полимерной матрице за счет лучшего диспергирования слоистого силиката на индивидуальные наночастицы. Это приводит к заметному увеличению модулей, в тоже время разрывная прочность несколько снижается при практически постоянном относительном удлинении при разрыве.

- все изменения в прочностных свойствах в основном проявляются при высокой степени удлинения (700%). Это говорит о том, что эти изменения происходят, благодаря увеличению степени кристалличности пленки из натурального каучука при больших степенях растяжения. Наблюдаемое снижение прочности при разрыве имеет место вследствие снижения относительного удлинения при разрыве.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Ellsworth M.W., Gin D.L. Recent advances in the design and synthesis of polymer-inorganic nanocomposites. *Polymer News*. 1999. V.24, p.331-341.
2. Schaefer D.W., Suryawanshi C., Pakdel P. et al. Challenges and opportunities in complex materials: silica-reinforced elastomers. *Physica A*. 2002. V.314, p.686-695.
3. Ray S.S., Okamoto M.. Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing. *Prog. Polym. Sci.* 2003, V.28, p.1539–1641.
4. Титорский И.А., Покидько Б.В. Эластомерные композиты со слоистыми силикатами. Обзор. ч.1. Каучук и резина. 2004 г. Каучук. №5. С.23-30
5. Титорский И.А., Покидько Б.В. Эластомерные композиты со слоистыми силикатами. Обзор. ч.2. Каучук и резина. 2004 г. №6. С.33-36.
6. Титорский И.А., Дулина О.А., Соловьева Т.С.. Золь-гель технология и полимерные композиты. М., ЦНИИТЭнефтехим, 1996, 77 с.
7. Патент 2531396 США. 1950.
8. Varghese S., Karger-Kocsis J.. Natural rubber-based nanocomposites by latex compounding with layered silicates. *Polymer*. 2003. V.44. P.4921.
9. Практикум по коллоидной химии и электронной микроскопии. Под ред. С.С. Воюцкого и Р.М. Панич. М.: Химия. 1974., с. 44-64.
10. Peker S., Yapar S., Betin N. Adsorption behavior of a cationic surfactant on montmorillonite. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 1995, V.104, p.249-257.
11. Осипов В.И. Природа прочностных и деформационных свойств глинистых пород. М. МГУ. 1979 г, с. 51.

М.К. Захаров,
Н.В. Ряднинская
МИТХТ им. М.В. Ломоносова

О ЗАТРАТАХ ТЕПЛОТЫ ПРИ РАЗДЕЛЕНИИ БИНАРНЫХ СМЕСЕЙ МЕТОДАМИ ПЕРЕГОНКИ

УДК 66.011

Получены формулы для количественной оценки степени разделения жидких бинарных смесей. Предложен новый метод расчёта затрат теплоты на процессы разделения жидких бинарных смесей методами перегонки, учитывающий требуемую степень разделения смеси и лёгкость (трудность) ее разделения.

Среди существующих методов разделения жидких бинарных смесей (кристаллизация, дистилляция, ректификация, мембранное разделение и др.) процессы перегонки являются одними из самых энергоёмких. На этот метод разделения идут в тех случаях, когда другие методы оказываются неприемлемыми. Энергоёмкость процессов перегонки связана, прежде всего, с большой теплотой парообразования (по сравнению, например, с теплотой плавления) компонентов разделяемой смеси. Среди методов перегонки наиболее энергосберегающим является метод ректификации, применяемый, как правило, при получении достаточно чистых продуктов. При этом энергозатраты на разделение смеси зависят от качества получаемых продуктов. Поэтому при разработке энергосберегающих процессов ректификации необходимо уметь количественно характеризовать качество разделения смеси на индивидуальные компоненты. Это позволит оценивать затраты энергии (теплоты) на процесс при заданном качестве разделения. Естественно, что эти затраты должны зависеть от трудности разделения конкретной бинарной смеси.

Количественная оценка качества разделения бинарных смесей.

Оценить качество разделения смеси на индивидуальные компоненты можно различными способами [1]: по выходам каждого компонента и чистоте каждого продукта разделения, на базе энтропийного критерия разделения и т. п.

Для бинарных смесей наиболее удобен технологический критерий разделения E , характеризующий одновременно чистоту и выход. Он представляет собой разность выходов в данный продукт целевого компонента и примеси. Найдём формулу для его расчёта.

При разделении L_1 бинарной смеси низкокипящего компонента (НKK) и высококипящего (ВKK) с мольной концентрацией НKK в ней x_1 на верхний продукт в количестве Π с преимущественным содержанием в нём НKK – x_2 , и нижний продукт в количестве L_0 с незначительным содержанием НKK – x_0 (рис.1) технологический критерий разделения E по верхнему продукту может быть найден следующим образом.

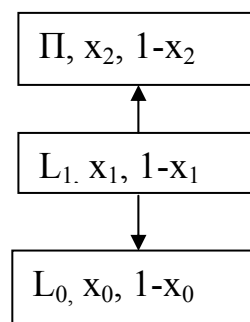


Рис.1 Схема разделения бинарной смеси L_1 на продукты Π и L_0

Из материальных балансов по смеси:

$$\begin{aligned} L_1 - \Pi - L_0 &= 0 \\ L_0 &= L_1 - \Pi \end{aligned} \quad (1)$$

и по НKK:

$$L_1 x_1 - \Pi x_2 - L_0 x_0 = 0 \quad (2)$$

находим:

$$\begin{aligned} L_1 x_1 - L_0 x_0 &= \Pi x_2 - \Pi x_0 \\ \Pi &= L_1 \frac{x_1 - x_0}{x_2 - x_0} \end{aligned} \quad (3)$$

Количество НKK в верхнем продукте равно Πx_2 , а его выход (по отношению к исходному содержанию $L_1 x_1$) составляет:

$$\frac{Px_2}{L_1x_1} = \frac{x_2}{x_1} \cdot \frac{x_1 - x_0}{x_2 - x_0}$$

Выход примеси (ВКК) в верхнем продукте соответственно:

$$\frac{P}{L_1} \cdot \frac{1 - x_2}{1 - x_1} = \frac{1 - x_2}{1 - x_1} \cdot \frac{x_1 - x_0}{x_2 - x_0}$$

Согласно определению критерия разделения Е имеем

$$E = \frac{x_2}{x_1} \cdot \frac{x_1 - x_0}{x_2 - x_0} - \frac{1 - x_2}{1 - x_1} \cdot \frac{x_1 - x_0}{x_2 - x_0} = \frac{x_1 - x_0}{x_2 - x_0} \left(\frac{x_2}{x_1} - \frac{1 - x_2}{1 - x_1} \right) = \frac{(x_1 - x_0)(x_2 - x_1)}{x_1(1 - x_1)(x_2 - x_0)} \quad (4)$$

Критерий разделения соответственно выражению (4) зависит лишь от концентрации НКК в исходной смеси и в получаемых продуктах (поскольку их количества также определяются концентрациями).

В частном случае симметричного разделения, когда $x_1 = \frac{x_2 + x_0}{2}$, а

$$x_2 - x_1 = x_1 - x_0 = \frac{x_2 - x_0}{2}$$

$$E = \frac{(x_2 - x_0)(x_2 - x_0)}{2 \cdot 2 \cdot x_1(1 - x_1)(x_2 - x_0)} = \frac{x_2 - x_0}{4x_1(1 - x_1)} \quad (5)$$

и при $x_1=0,5$

$$E = x_2 - x_0, \quad (6)$$

то есть в этом случае критерий разделения Е численно совпадает с разностью конечных концентраций.

Заметим, что при симметричном разделении и начальной концентрации НКК, отличной от 0,5, величина критерия разделения превышает разность концентраций в получаемых продуктах. Так, при $x_1=0,3$ величина

$$E = \frac{x_2 - x_0}{4 \cdot 0,3 \cdot 0,7} = 1,19(x_2 - x_0), \text{ а при } x_1=0,2$$

$E = 1,56(x_2 - x_0)$. Повышенные значения Е в этих случаях отражают факт получения более чистым одного из продуктов.

В общем случае несимметричного разделения ($x_2 - x_1 \neq x_1 - x_0$) величина критерия разделения Е зависит (помимо концентраций x_2 и x_0 в конечных продуктах) от степени симметричности разделения η , характеризуемой концентрацией x_1 . Удобно принять

$$\eta = \frac{x_1 - x_0}{0,5(x_2 - x_0)} \quad (7)$$

так чтобы при симметричном разделении ($x_2 - x_1 = x_1 - x_0 = (x_2 - x_0)/2$) величина степени симметричности $\eta=1$. При несимметричном разделении в случае $x_1 \rightarrow x_0$ величина $\eta \rightarrow 0$, а при $x_1 \rightarrow x_2$ величина $\eta \rightarrow 2$.

В общем случае ($0 < \eta < 2$) из (7) следует

$$x_1 - x_0 = 0,5\eta(x_2 - x_0) \quad (8)$$

Очевидно

$$x_2 - x_1 = (x_2 - x_0) - (x_1 - x_0) = (x_2 - x_0) - 0,5\eta(x_2 - x_0) = (x_2 - x_0)(1 - 0,5\eta) \quad (9)$$

$$\text{Из (8): } x_1 = x_0 + 0,5\eta(x_2 - x_0) \quad (10)$$

$$\text{и } 1 - x_1 = 1 - x_0 - 0,5\eta(x_2 - x_0) \quad (11)$$

Подставляя (8), (9), (10) и (11) в формулу (4) для критерия разделения, получим

$$E = \frac{(x_2 - x_0)0,5\eta(x_2 - x_0)(1 - 0,5\eta)}{[x_0 + 0,5\eta(x_2 - x_0)][1 - x_0 - 0,5\eta(x_2 - x_0)](x_2 - x_0)} \quad (12)$$

$$\text{или } E = \frac{(x_2 - x_0)0,5\eta(1 - 0,5\eta)}{x_0 + 0,5\eta(x_2 - x_0) - [x_0 + 0,5\eta(x_2 - x_0)]^2} \quad (12')$$

При симметричном разделении ($\eta=1$) имеем

$$\begin{aligned}
 E &= \frac{(x_2 - x_0) \cdot 0,5 \cdot 0,5}{x_0 + 0,5(x_2 - x_0) - [x_0 + 0,5(x_2 - x_0)]^2} = \\
 &= \frac{x_2 - x_0}{4x_0 + 2x_2 - 2x_0 - 4[x_0^2 + x_0(x_2 - x_0) + 0,25(x_2 - x_0)^2]} = \\
 &= \frac{x_2 - x_0}{2(x_2 + x_0) - 4x_0^2 - 4x_0x_2 + 4x_0^2 - x_2^2 + 2x_2x_0 - x_0^2} = \\
 &= \frac{x_2 - x_0}{2(x_2 + x_0) - (x_2 + x_0)^2} = \frac{x_2 - x_0}{(x_2 + x_0)[2 - (x_2 + x_0)]} = \\
 &= \frac{x_2 - x_0}{2x_1(2 - 2x_1)^2} = \frac{x_2 - x_0}{4x_1(1 - x_1)}
 \end{aligned}$$

что естественно совпадает с формулой (5).

Зависимости критерия разделения E от степени симметричности η для различных значений x_0 и x_2 представлены на рис.2.

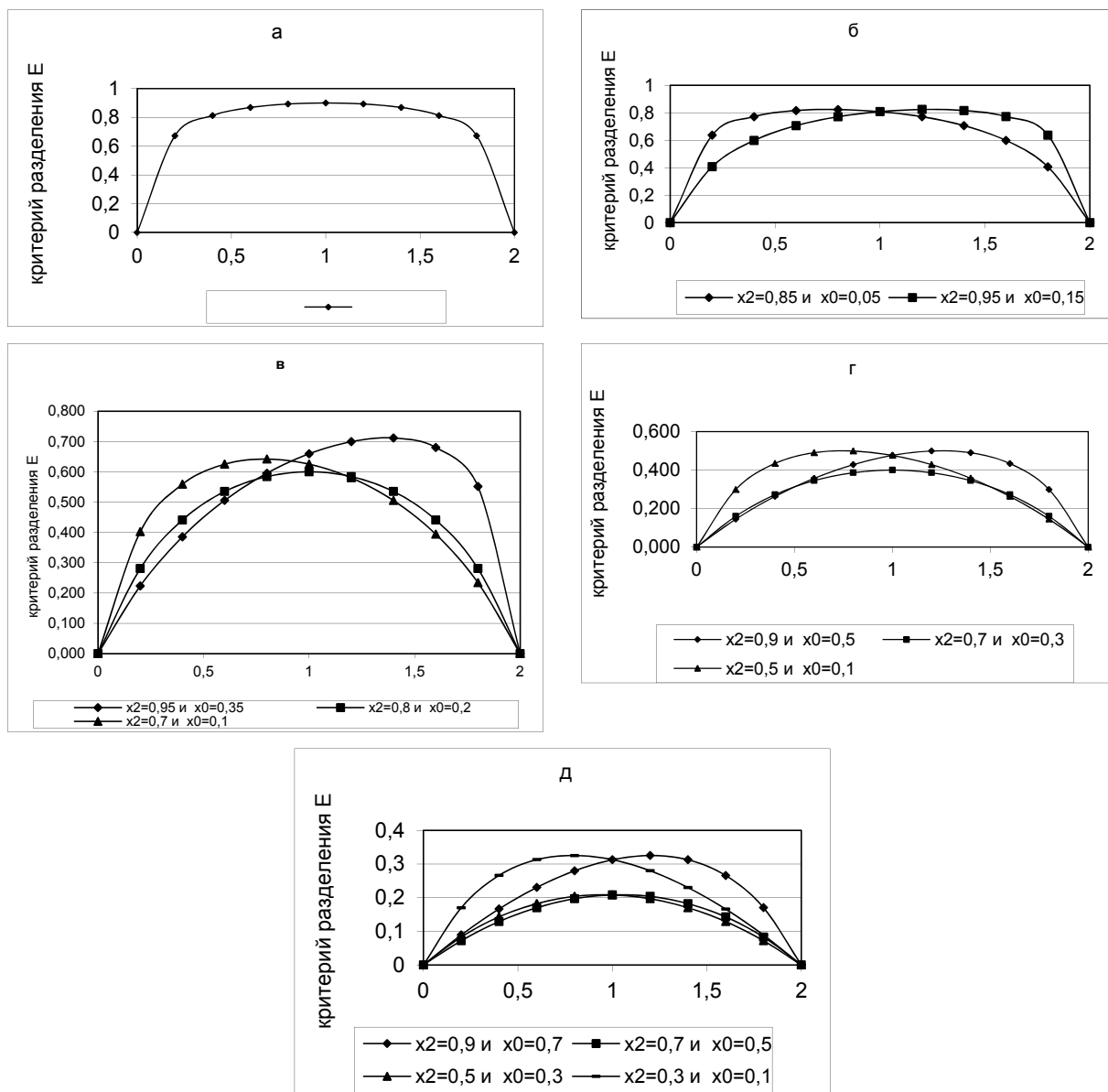


Рис.2. Зависимость критерия разделения E от степени симметричности η при различных значениях $x_2 - x_0$. а) $x_2 - x_0 = 0,9$; б) $x_2 - x_0 = 0,8$; в) $x_2 - x_0 = 0,6$; г) $x_2 - x_0 = 0,4$; д) $x_2 - x_0 = 0,2$.

Из рис. 2 видно, что при больших разностях $x_2 - x_0$ (рис. 2 а, б) и степенях симметричности η , близких к единице (скажем, в пределах от 0,5 до 1,5), величина критерия разделения E практически совпадает с величиной $x_2 - x_0$ (отличие не превышает 10 %). При значительной несимметричности разделения ($\eta < 0,5$ или $\eta > 1,5$) величина E меньше $x_2 - x_0$ и стремится к нулю при $\eta \rightarrow 0$ или $\eta \rightarrow 2$. При малых разностях $x_2 - x_0$ (рис. 2 д) величина E может существенно превышать $x_2 - x_0$ по указанным ранее причинам.

Минимальный расход теплоты при разделении бинарной смеси методом ректификации.

Пренебрегая разностью тепловых потоков с исходной смесью ($L_1 c_1 t_1$) и с уходящими потоками ($P c_2 t_2 + L_0 c_0 t_0$) по сравнению с тепловым потоком в конденсаторе $Q_{\text{конд}} = P(R_{\text{мин}} + 1)r_2$ можно принять тепловую нагрузку в кипятильнике ректификационной колонны Q_K равной тепловой нагрузке в конденсаторе $Q_{\text{конд}}$ [1, 2]. С этим допущением можно считать:

$$Q_K = P(R_{\text{мин}} + 1)r_2 \quad (13)$$

Будем определять затраты теплоты для режима работы колонны с минимальным флегмовым числом $R_{\text{мин}}$. Как отмечается в [3], наиболее экономичные реальные режимы ректификации по своим параметрам близки к режиму минимальной флегмы. С другой стороны, режим минимальной флегмы (с постоянными по высоте колонны потоками пара и жидкости и локальным подводом теплоты – в кубе колонны и её отводом – в конденсаторе) наиболее близок к термодинамически обратимой ректификации [3].

С учётом (18) выражение (15) для q_K преобразуется

$$\begin{aligned} q_K &= \frac{x_1 - x_0}{x_2 - x_0} r_2 \frac{x_2 - x_1}{\frac{(1+P)x_1}{1-P+2Px_1} - x_1} = \frac{x_1 - x_0}{x_2 - x_0} r_2 \frac{(x_2 - x_1)(1-P+2Px_1)}{(1+P)x_1 - (1-P)x_1 - 2Px_1^2} = \\ &= \frac{(x_1 - x_0)(x_2 - x_1)}{(x_2 - x_0)x_1(1-x_1)} r_2 \frac{1-P+2Px_1}{2P} = E \cdot r_2 \cdot \left(x_1 + \frac{1-P}{2P} \right) \end{aligned} \quad (19)$$

Учитывая равенство (3) и считая разделяемую смесь идеальной, то есть подчиняющейся закону Рауля и имеющей равновесную зависимость [1] вида:

$$y^P = \frac{\alpha x}{1 + x(\alpha - 1)} \quad (14)$$

получим при минимальном флегмовом

числе $R_{\text{мин}} = \frac{x_2 - y_1^P}{y_1^P - x_1}$ выражение для

удельного расхода теплоты q_K (на разделение 1 кмоль исходной смеси):

$$\begin{aligned} q_K &\equiv \frac{Q_K}{L_1} = \frac{x_1 - x_0}{x_2 - x_0} \left(\frac{x_2 - y_1^P}{y_1^P - x_1} + 1 \right) r_2 = \\ &= r_2 \frac{x_1 - x_0}{x_2 - x_0} \cdot \frac{x_2 - x_1}{y_1^P - x_1} \end{aligned} \quad (15)$$

Коэффициент относительной летучести α компонентов смеси, входящий в уравнение (14), изменяется, как известно [1], от 1 (разделение в этом случае невозможно) до ∞ , когда второй компонент можно считать практически нелетучим по сравнению с низкокипящим. Более удобной характеристикой разделяемости смеси, на наш взгляд, является параметр, определяемый в виде:

$$P \equiv \frac{\alpha - 1}{\alpha + 1} \quad (16)$$

и изменяющийся в пределах от 0 (при $\alpha=1$) до 1 (при $\alpha=\infty$).

Из (16) получаем:

$$\alpha = \frac{1+P}{1-P} \quad (17)$$

Подставляя найденное выражение для α (14) имеем:

$$y_P = \frac{(1+P)x}{1-P+2Px} \quad (18)$$

Прямопропорциональная зависимость удельных затрат теплоты q_K от критерия разделения E и теплоты парообразования верхнего продукта r_2 логична и не требует дополнительных пояснений. Как следует из (19) на величину q_K влияет также состав исходной смеси (x_1) и разделяемость исходной смеси P . При определённой разделяемости смеси P удельный расход теплоты увеличивается с увеличением концентрации x_1 . Кажущееся противоречие (с увеличением x_1 уменьшается флегмовое число и расход теплоты должен уменьшаться) объясняется более сильным противоположным влиянием x_1 на количество получаемого дистиллята Π . А именно: чем больше x_1 при одинаковых x_2 и x_0 , тем больше Π , а следовательно, и расход теплоты q_K .

Чем меньше разделяемость смеси P , тем больше удельный расход теплоты q_K . При этом вклад x_1 в величину выражения в скобках уменьшается и при малых P ($P < 0,1$) величиной x_1 можно пренебречь. Тогда (при разделении трудноделимых смесей, то есть при коэффициентах относительной летучести компонентов менее 1,2).

$$q_K = E \cdot \frac{r_2}{2P} \quad (20)$$

то есть величина удельных затрат обратно пропорциональна разделяемости смеси P . При любой разделяемости смеси P и $x_1 = 0,5$ из (19) также получается формула (20):

$$q_K = E \cdot r_2 \cdot \left(0,5 + \frac{1-P}{2P}\right) = E \cdot \frac{r_2}{2P} \quad (20)$$

Для легкоразделяемых смесей ($P \rightarrow 1$), в том числе и при выпаривании растворов солей, удельный расход теплоты:

$$q_K = E \cdot r_2 \cdot x_1 \quad (21)$$

Это полностью соответствует представлениям о затратах теплоты на выпаривание, как

$$q_K = \frac{Q_K}{L_1} = \frac{\Pi \cdot r_2}{L_1} = \frac{x_1 - x_0}{x_2 - x_0} \cdot r_2 \quad (22)$$

Поскольку при выпаривании $x_2 = 1$, то критерий разделения в этом случае

$$E = \frac{(x_1 - x_0)(1 - x_1)}{x_1(1 - x_1)(x_2 - x_0)} = \frac{x_1 - x_0}{x_1(x_2 - x_0)} \quad (23)$$

Нетрудно видеть, что в этом случае формулы (21) и (22) идентичны.

В заключение отметим, что процесс ректификации применяют, как правило, при разделении смесей с малой относительной летучестью компонентов (и, соответственно, малым значением разделяемости P) с целью получения достаточно чистых компонентов, то есть при $x_2 - x_0$ близких к единице. В этом случае, как показано ранее, величина критерия разделения E равна разности концентраций ($x_2 - x_0$) и формула (20) может быть записана как

$$q_K = \frac{(x_2 - x_0)r_2}{2P} \quad (23)$$

Формула (23) может быть использована для экспресс-оценки минимальных затрат теплоты на разделение идеальной бинарной смеси методом ректификации.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Айнштейн В.Г., Захаров М.К., Носов В.В. и др. Общий курс процессов и аппаратов химической технологии. – М.: Логос, 2002. Кн. 2, 827 с.
2. Павлов К.Ф., Романков П.Г., Носков А.А. Примеры и задачи по курсу процессов и аппаратов химической технологии. – Л.: Химия, 1981., 569 с.
3. Петлюк Ф.Б., Серафимов Л.А. Многокомпонентная ректификация. Теория и расчет: М., Химия, 1983., 304 с.

**В.М. Мясоedenков,
Г.А. Носов
МИТХТ им. М.В. Ломоносова**

ВЫПАРНАЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПАРОВОГО ИНЖЕКТОРА

УДК66.065.5

Выполнен анализ эффективности использования парового инжектора в установке выпарной кристаллизации. Показано, что применение парового инжектора позволяет снизить энергетические затраты на проведение процесса выпарной кристаллизации.

Повторное использование вторичного пара с предварительным сжатием его в компрессоре или инжекторе широко практикуется в процессах выпаривания [1]. Установки такого типа носят соответственно название: или выпарные аппараты с полным тепловым насосом, или выпарные аппараты с частичным тепловым насосом. "Полный" или "частичный" в названии установки обусловлены полным или частичным повторным использованием вторичного пара. Очевидно, что такой способ экономии первичного греющего пара может быть реализован и в процессах изотермической (выпарной) кристаллизации.

Ранее [2] было показано преимущество выпарной кристаллизации с полным тепловым насосом по сравнению с обычной выпарной кристаллизацией (без теплового насоса). В настоящей работе проведем сравнительный анализ работы двух установок изотермической кристаллизации: с использованием парового инжектора и без использования последнего.

Принципиальные схемы установок показаны на рис.1, а. Выпарная кристаллизационная установка непрерывного действия работает следующим образом. Поток исходного раствора F с концентрацией x_F , теплоемкостью c_F и температурой t_{F0} подается в трубное пространство подогревателя 2, где раствор нагревается до температуры t_F вторичным паром давления p . Нагретый таким образом исходный раствор поступает в кристаллизатор 1, в межтрубное пространство которого подается греющий

пар давления p_n . Образовавшийся вторичный пар с температурой θ , в количестве W , направляется: частично в подогреватель исходного раствора; частично в поверхностный конденсатор 4. В поверхностный конденсатор подается в качестве холодильного агента вода расходом G_e , с температурой t'_e . Вода, нагретая в конденсаторе до температуры t''_e , выводится из процесса. Поток кристаллов в смеси с потоком маточника отводится из кристаллизатора и направляется на сепарацию в фильтр 3. В результате процесса фильтрования получают: поток кристаллов K с концентрацией вещества x_K , теплоемкостью c_K и температурой t ; и поток маточника M с концентрацией вещества x_M , теплоемкостью c_M и температурой t .

Использование инжектора позволяет упростить схему установки (рис. 1, б). В этом случае обогрев выпарного аппарата производится первичным греющим паром высокого давления вместе с частью вторичного пара после смешения его с первым в паровом инжекторе 6. Количество вторичного пара, увлекаемого греющим паром высокого давления в межтрубное пространство выпарного аппарата, определяется коэффициентом инжекции u . Остаток вторичного пара направляется на подогрев исходного раствора. В такой схеме нет поверхностного конденсатора, а, следовательно, и нет центробежного насоса 5 для подачи охлаждающей воды в конденсатор.

С целью упрощения сопоставления рассматриваемых установок положим, что в той и другой установке одинакова доля потока вторичного пара, которая может быть использована для подогрева исходного раствора, а поступающий на кристаллизацию раствор имеет одинаковую температуру раствора t_F .

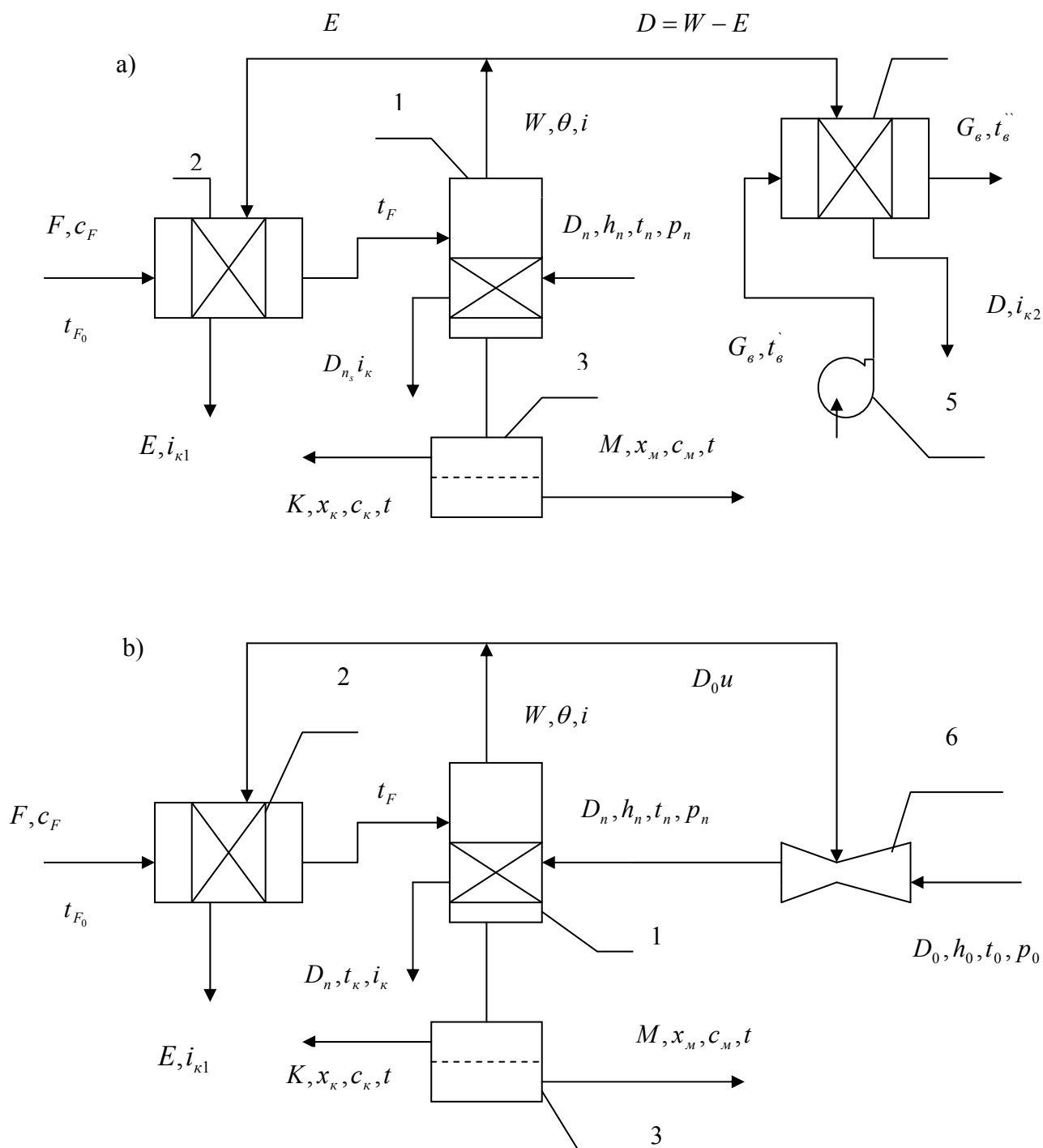


Рис 1. Принципиальная схема установки выпарной кристаллизации: а) обычный вариант;
б) с паровым инжектором.

Для энергетического сопоставления схем воспользуемся коэффициентом относительного расхода топлива ϵ , который представляет собой отношение полных расходов топлива в обычной схеме и в схеме с тепловым насосом [3].

$$\epsilon = B_1/B_2 \quad (1)$$

где B_1 – расход топлива в обычной схеме; B_2 – расход топлива в схеме с тепловым насосом.

Величины B_1 и B_2 соответственно равны:

$$B_1 = b_1 Q_1 + b_3 N_n \quad (2)$$

$$B_2 = b_2 Q_2. \quad (3)$$

При этом: b_1 – удельный расход топлива, затрачиваемого на производство единицы теплоты, подводимой водяным паром давления p_n в кристаллизаторе; b_2 – удельный расход топлива на единицу теплоты, подводимой водяным паром давления p_0 в инжекторе; b_3 – удельный расход топлива на выработку электроэнергии с учетом потерь в электросети; Q_1 – количество тепла, подведенное в греющую камеру кристаллизатора с греющим паром, равное произведению $D_n(h_n - i_k)$; Q_2 – количество тепла, внесенное в греющую камеру с первичным греющим паром в схеме с тепловым насосом, равное произведению $D_0(h_0 - i_k)$; N_n – мощность электродвигателя центробежного насоса, предназначенного для подачи воды в конденсатор вторичного пара обычной схемы.

Эффективность теплового насоса часто оценивают коэффициентом преобразования ϕ [4], представляющий собой отношение теплового потока Q_1 , подведенного к нагреваемому объекту (кристаллизатору), к мощности воздействия первичного греющего пара на рабочее тело (вторичный пар), Q_2 . Используя коэффициент ϕ , зависимость между тепловыми потоками Q_1 и Q_2 можно представить как:

$$Q_2 = \frac{Q_1}{\phi} \quad (4)$$

Мощность двигателя центробежного насоса может быть также выражена через мощность Q_1 . В самом деле, указанная мощность рассчитывается по формуле

$$N_n = \frac{HG_g g}{\eta_n} \quad (5)$$

где H – потребный напор; G_g – расход охлаждающей воды; η_n – коэффициент полезного действия насосной установки.

В свою очередь, расход охлаждающей воды может быть найден из уравнения теплового баланса конденсатора:

$$G_g = \frac{D_0 u(i - i_{k2})}{c_g(t_g'' - t_g')} \quad (6)$$

где i – энтальпия вторичного пара; i_{k2} – энтальпия конденсата вторичного пара; D_0 – расход первичного греющего пара высокого давления; u – коэффициент инжекции, представляющий собой отношение потоков $(W - E)/D_0$; c_g – теплоемкость воды.

С учетом уравнений материального баланса инжектора и теплового баланса кристаллизатора выразим D_0 через тепловой поток Q_1 .

$$D_n = D_0(1 + u) \quad (7)$$

$$Q_1 = D_n(h_n - i_k) \quad (8)$$

$$D_0 = \frac{Q_1}{(h_n - i_k)(1 + u)} \quad (9)$$

В результате совместного решения уравнений (5), (6), (9) получим:

$$N_n = \frac{HgQ_1 u(i - i_{k2})}{\eta_n(h_n - i_k)(1 + u)c_g(t_g'' - t_g')} \quad (10)$$

Рассмотрев совместно уравнения (1) – (4), (10) и обозначив отношение удельных расходов топлива b_1/b_2 через m , получим:

$$\epsilon = \phi \left[m + \frac{b_e Hgu(i - i_{k2})}{b_2 \eta_n (h_n - i_k)(1 + u)c_g(t_g'' - t_g')} \right] \quad (11)$$

Коэффициент преобразования может быть найден по формуле (4) с учетом выражений (7), (8) и (9).

$$\phi = \frac{(h_n - i_k)(1 + u)}{(h_0 - i_k)} \quad (12)$$

Основным параметром парового инжектора является коэффициент инжекции, u , расчет которого выполняют по формуле:

$$u = \varphi_1 \varphi_2 \varphi_3 \sqrt{\frac{h'_{ad}}{h''_{ad}}} - 1 \quad (13)$$

где φ_1, φ_2 и φ_3 - коэффициенты потери скорости пара в инжекторе на участках, соответственно, - сопла, камеры смешения и камеры сжатия [5]. Формула содержит отношение адиабатических перепадов энтальпий. В числителе этого отношения содержится адиабатический перепад энтальпий на участке сопла, h'_{ad} . В знаменателе отношения - адиабатический перепад энтальпий на участке камеры сжатия, h''_{ad} .

Увеличение степени сжатия вторичного пара за счет изменения давления p_n ,

$n = \frac{p_n}{p}$, ведет к уменьшению отношения адиабатических перепадов энтальпий в инжекторе. Коэффициент инжекции при этом уменьшается. С другой стороны уменьшение степени сжатия ограничено минимальной полезной разностью температур кристаллизатора

$$\Delta_{\min} = t_n - \theta - \delta_t \quad (14)$$

где t_n - температура греющего пара в насыщенном состоянии; δ_t - температурная депрессия кипящего раствора.

С целью определения характера влияния степени сжатия вторичного пара, отношения удельных расходов топлива m , напора центробежного насоса обычной схемы кристаллизации на величины v, φ и φ_{cp} проведем численный эксперимент. В качестве объекта исследования рассмотрим процесс кристаллизации NaCl из водного раствора. Давление первичного пара p_0 зафиксируем на уровне 1,18 МПа. Инжектирующий пар подается в камеру смешения инжектора в перегретом состоянии. Температура инжектирующего (первичного) пара t_0 равна 300 °С. Раствор

поваренной соли кипит в кристаллизаторе при атмосферном давлении $p = 0,1013$ МПа. Концентрация соли в растворе составляет 28,5%. Температура кипения раствора равна 108,7 °С. Минимальную полезную разность температур примем равной 2 °С. Удельный расход топлива на выработку электроэнергии с учетом потерь в электросети, b_e , составляет 198,6 кг/ГДж [3].

Отметим некоторую неполноту исходных данных. В литературе отсутствует дифференциальная оценка удельного расхода топлива на единицу теплоты подводимой водяным паром b_2 в зависимости от давления этого пара. Так, в работе Янговского [3] приводится значение $b_2 = 41,8$ кг /ГДж без указания давления пара. С целью преодоления неполноты исходных данных положим, что в ходе эксперимента отношение $\frac{b_1}{b_2} = m$ принимает следующие значения: 1; 0,6; а $b_2 = 41,8$ кг/ГДж.

Об эффективности использования парового инжектора в установке выпарной кристаллизации судили по величине отношения полных расходов топлива в обычной схеме и в схеме с паровым инжектором, v . При $v > 1$ схема с паровым инжектором имеет преимущество.

Результаты расчета представлены на рисунках 2,3 и 4.

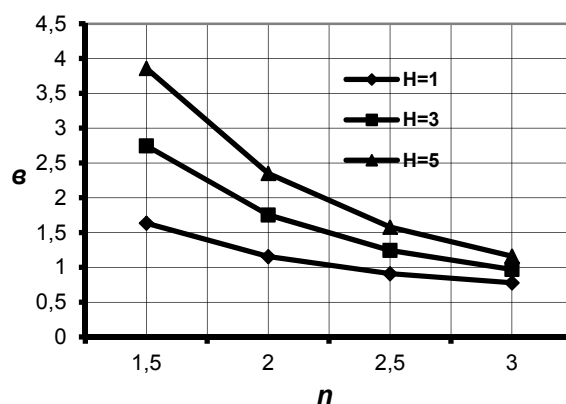


Рис. 2. Влияние степени сжатия вторичного пара на эффективность использования инжектора в установке изотермической кристаллизации при $m = 0,6$.

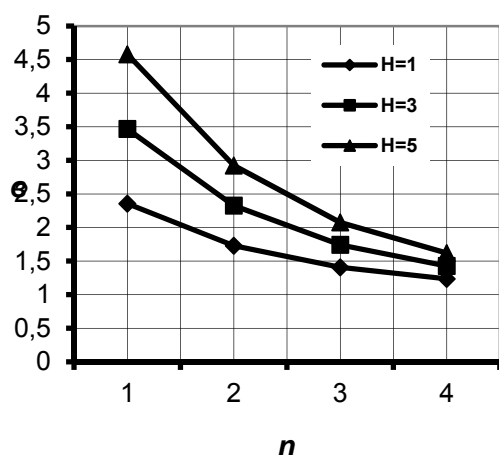


Рис. 3. Влияние степени сжатия вторичного пара на эффективность применения инжектора в установке изотермической кристаллизации при $m = 1$.

Анализ полученных результатов показывает, что эффективность использования парового инжектора повышается: с уменьшением степени сжатия вторичного пара, n ; с увеличением отношения удельных расходов топлива в обычной схеме и в схеме с тепловым насосом, m ; с увеличением потребного напора для подачи охлаждающей

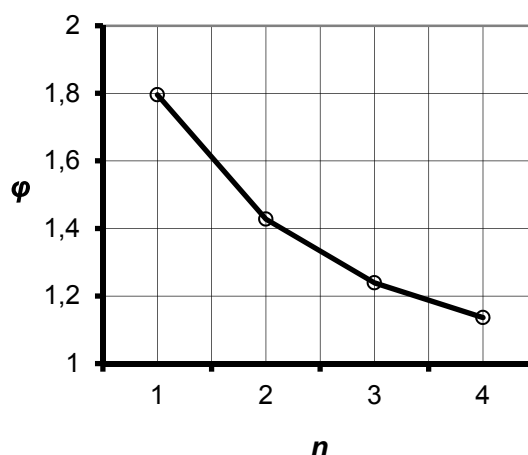


Рис. 4. Влияние степени сжатия вторичного пара на коэффициент преобразования энергии

воды в конденсатор вторичного пара схемы без теплового насоса, H .

Практически на всем диапазоне исследованных параметров процесса установка выпарной кристаллизации с паровым инжектором экономически предпочтительнее установки, не снабженной паровым инжектором.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Н.И. Гельперин. Основные процессы и аппараты химической технологии. М.: Химия, 1981, 812 с.
2. Г.А. Носов, В.М. Мясоedenков, Н.Л. Бангура. Вакуумная кристаллизация с тепловым насосом. Моск. гос. академия тонк. хим. техн. – М., 2000, деп. в ВИНТИ. №3027-B00 от 28.11.2000.
3. Е.И. Янговский, Л.А. Левин. Промышленные тепловые насосы. М.: Энергоавтомиздат, 1989, 128 с.
4. А.В. Четкин, Н.А. Занемонец. Теплотехника. М.: Высшая школа, 1986, 344 с.
5. И.И. Чернобыльский. Машины и аппараты химических производств. М.: Машиностроение, 1975, 454 с.

С.Н. Городский,
О.В. Касаткина,
Л.Г. Брук,
О.Н. Темкин
МИТХТ им. М.В. Ломоносова

НОВАЯ КОЛЕБАТЕЛЬНАЯ РЕАКЦИЯ - ОКИСЛИТЕЛЬНОЕ КАРБОНИЛИРОВАНИЕ ФЕНИЛАЦЕТИЛЕНА В АНГИДРИД ФЕНИЛМАЛЕИНОВОЙ КИСЛОТЫ

УДК 547.3.07 + 541.124 + 541.128.12

В области реакций металло-комплексного катализа обнаружен новый колебательный процесс - реакция окислительного карбонилирования фенилацетилена до ангидрида фенилмалеиновой кислоты в системе $\text{LiBr-PdBr}_2\text{-CO-O}_2\text{-(CH}_3\text{)}_2\text{CO}$; экспериментально показана независимость режима колебаний от состава газовой смеси при содержании CO в ней не более 50%; предложен предварительный механизм процесса.

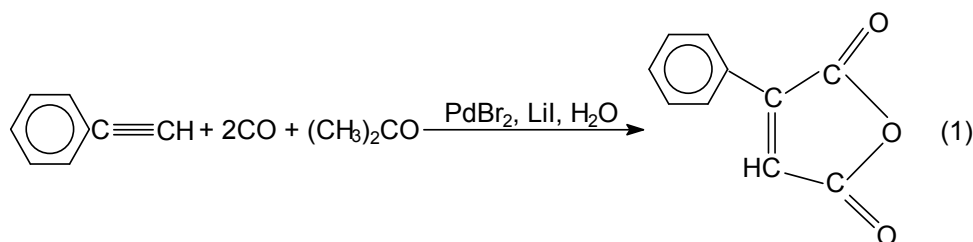
Введение.

При исследовании кинетики гомогенных и гетерогенных каталитических реакций все чаще наблюдается нетривиальное динамическое поведение реагирующих систем (критические явления) – появление автоколебаний концентраций интермедиатов, скоростей реакций, полистационарность, гистерезис, хаотическое поведение [1, 2]. Реакции, в которых обнаруживаются критические явления (чаще всего колебания концентраций) в гомогенных изотермических условиях, в основном относятся к процессам окисления органических субстратов сильными

окислителями (KBrO_3 , KIO_3 , H_2O_2 , O_2), катализируемым ионами металлов переменной валентности (Ce(IV)/Ce(III) , Mn(III)/Mn(II) , Fe(III)/Fe(II) , Co(III)/Co(II) и другими), и к неорганическим реакциям с участием H_2O_2 [1]. Автоколебания обнаружены и в типичной реакции жидкофазного окисления бензальдегида кислородом в присутствии комплексов Co(II) . В представленной работе сообщается о новой колебательной системе, которая обнаружена нами в типичном для металлокомплексного катализа процессе – реакции окислительного карбонилирования фенилацетилена в ангидрид фенилмалеиновой кислоты, протекающей в растворах комплексов палладия.

Экспериментальная часть:

Эксперименты по окислительному карбонилированию фенилацетилена (ФА) (1) проводили в стеклянном термостатированном при 40°C закрытом реакторе объемом 180 мл, имеющем обратный холодильник, пробоотборник и штуцеры для стеклянного и платинового электродов, электролитического мостика и градуированной газовой бюретки.



Перемешивание газовой и жидкой фазы производилось с помощью магнитной мешалки. В ходе экспериментов непрерывно контролировали разности потенциалов стеклянного (рН) и платинового электродов (E_{pt}), погруженных в каталитический раствор, по отношению к стандартному хлорсеребряному электроду, находящемуся в насыщенном растворе KCl. Для измерения рН и E_{pt} использовали рН - метр - иономер ЭКСПЕРТ - 001.

Состав исходной и реакционной смеси газов определяли методом газоадсорбционной хроматографии с использованием насадочных колонок длиной 3 м и диаметром 3 мм, заполненных активированным углем AP-3 (определяли содержание воздуха, CO , CO_2 ; температура разделения - 160°C) и молекулярными ситами 13 X (определяли содержание O_2 , N_2 , CO ; температура разделения - 40°C). В обоих случаях использовали фракцию с размером частиц

0.25 - 0.5 мм, детектор - катарометр, газ - носитель – аргон.

Продукты, получаемые при окислительном карбонилировании диметилэтилкарбинола, идентифицировали методом хромато-масс-спектрометрии. Использовали газовый хроматограф фирмы Agilent Technologies (США), оборудованный масс-детектором Agilent 5973N с капиллярной колонкой длиной 50 м и внутренним диаметром 0,32 мм, покрытой изнутри полиметилсилоксаном с толщиной слоя 0,52 мкм. Температура испарителя - 150°C, температура колонки программировалась: 5 минут поддерживалась $T = 50^\circ\text{C}$, далее 12 минут температуру поднимали со скоростью 15°C/мин до $T = 230^\circ\text{C}$, затем данная температура выдерживалась еще 5 мин.

Общая методика проведения экспериментов заключалась в следующем. В сухой термостатированный при 40°C реактор с установленными электродами последовательно вносили навески LiBr и PdBr_2 в метаноле и перемешивали раствор в течение 30 мин для растворения соли

палладия. Реактор герметизировали и продували газовой смесью CO и O_2 (объем продуваемого газа не менее 500 мл.), после чего реактор присоединяли к калиброванной бюретке, заполненной той же смесью газов, использующейся для волюмометрического определения объема смеси поглощенных газов. Исходную газовую смесь монооксида углерода и кислорода готовили в газометре. Термостатируемую ячейку с насыщенным раствором KCl соединяли с реактором электролитическим мостиком, заполненным коллоидным раствором (агар - агар) KCl в метаноле. Перемешивали раствор, контролируя значения pH и E_{Pt} в системе. Затем, не прекращая перемешивания, через пробирку вводили с помощью микрошприца приготовленный заранее ацетоновый раствор фенилацетилена с концентрацией воды, равной 0,55 М, доводя общий объем раствора до 10 мл. Момент ввода алкина принимали за начало отсчета времени опыта.

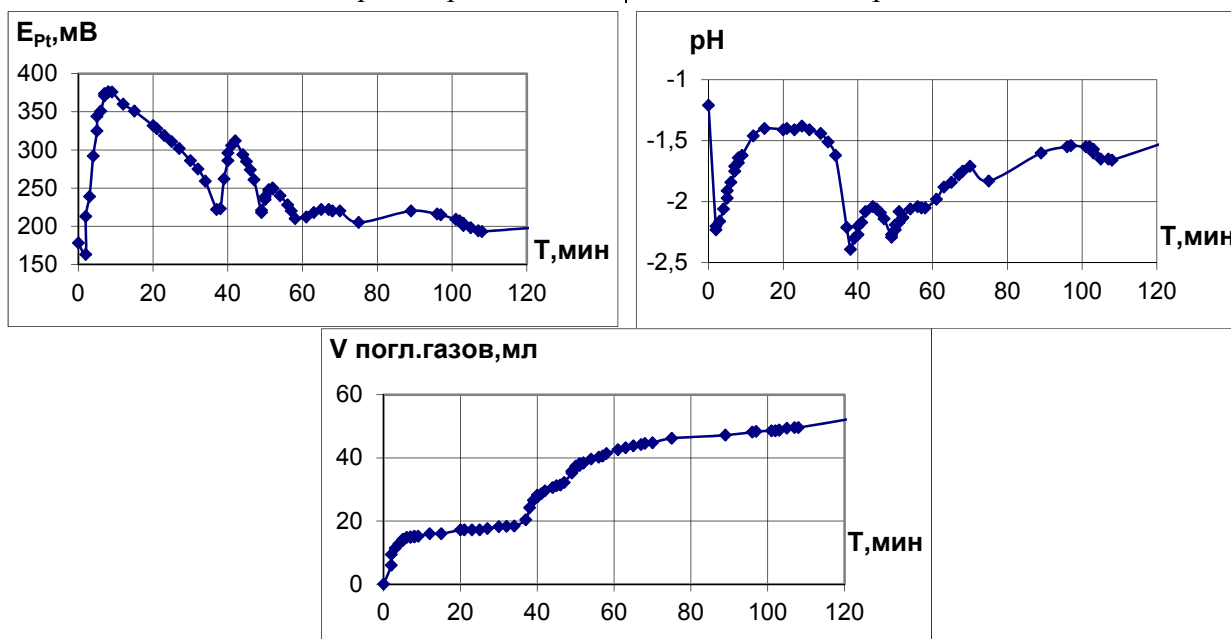


Рис. 1. Окислительное карбонилирование ФА в системе $\text{LiBr-PdBr}_2\text{-H}_2\text{O}$ -ацетон.
 $\text{LiBr}=0,2\text{M}$; $\text{PdBr}_2=0,01\text{M}$; $\text{ФА}=0,1\text{M}$; $V_{(\text{CH}_3)_2\text{CO}}=10\text{мл}$;
 $[\text{CO}]_0 : [\text{O}_2]_0 = 1:1$; $\text{H}_2\text{O}=135 \text{ мкл } (0,75\text{M})$

Обсуждение результатов.

В исследуемой системе были обнаружены автоколебания значений потенциала платинового электрода (E_{Pt}) и pH, а также характерная ступенчатая форма кривой поглощения смеси газов (CO , O_2) (рис.1).

Было исследовано влияние состава газовой смеси на колебательный режим. В опытах использовали смеси состава $\text{CO}:\text{O}_2 = 3:2$; $1:1$; $1:1,1$; $1:1,2$ и $1:1,3$. Колебания были зафиксированы в опытах с содержанием CO не более 50%. Однако, выявить более четкую зависимость между составом газовой смеси и

характером колебаний, несмотря на большой объем проделанных опытов (более 30) пока не удалось. Колебания в исследуемых условиях быстро затухают. При этом раствор остается гомогенным в отличие от реакционной системы с метанолом; палладий в ходе опыта не

восстанавливается. Колебания E_{Pt} происходят при значениях 150 – 400 мВ; а pH – в интервале значений $-2,5 \div 0$. Значения pH понижаются от 4 – 5 до таких величин непосредственно после продувки системы смесью газов за первые 5 – 7 минут опыта (рис.1, 2).

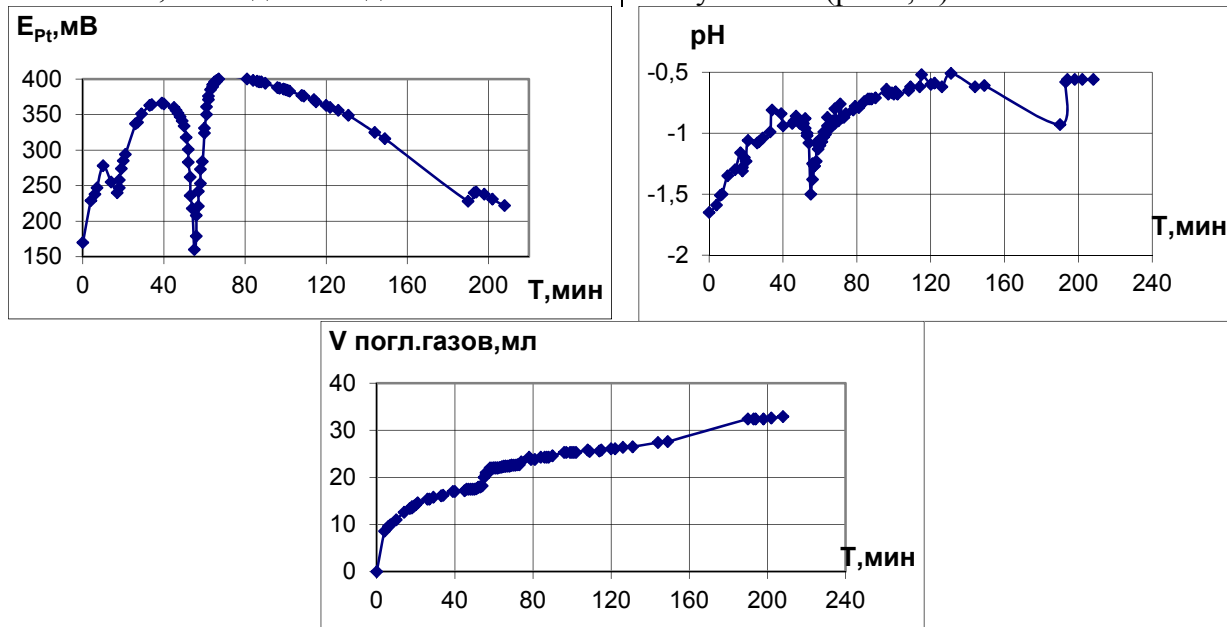


Рис. 2. Окислительное карбонилирование ФА в системе LiBr-PdBr₂-H₂O-ацетон.

LiBr=0,2M; PdBr₂=0,01M; ФА=0,1M; V_{(CH₃)₂CO}=10мл;

[CO]₀ : [O₂]₀ = 1:1,3; H₂O=115 мкл (0,65M)

В ходе выполнения исследований были обнаружены колебания поглощения смеси газов (рис. 3). Этот эффект был также обнаружен в экспериментах по карбонилированию алкинов, проводимых

в метанольных растворах, содержащих PdBr₂, что может свидетельствовать о схожести механизмов реакций карбонилирования с участием бромида палладия в разных реакционных системах.

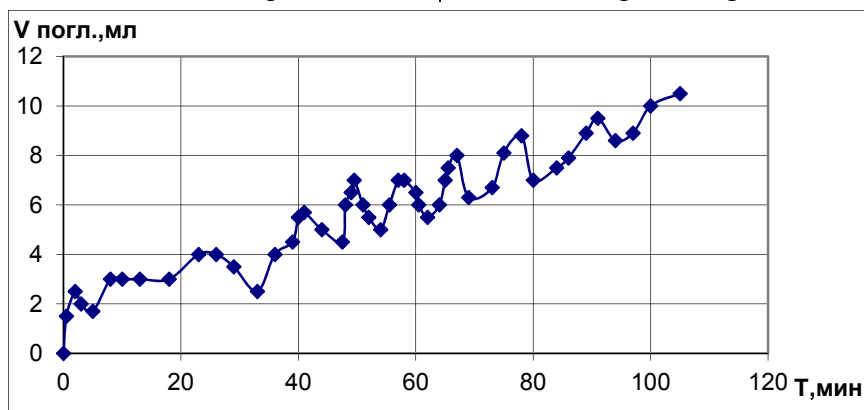
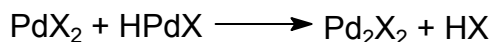


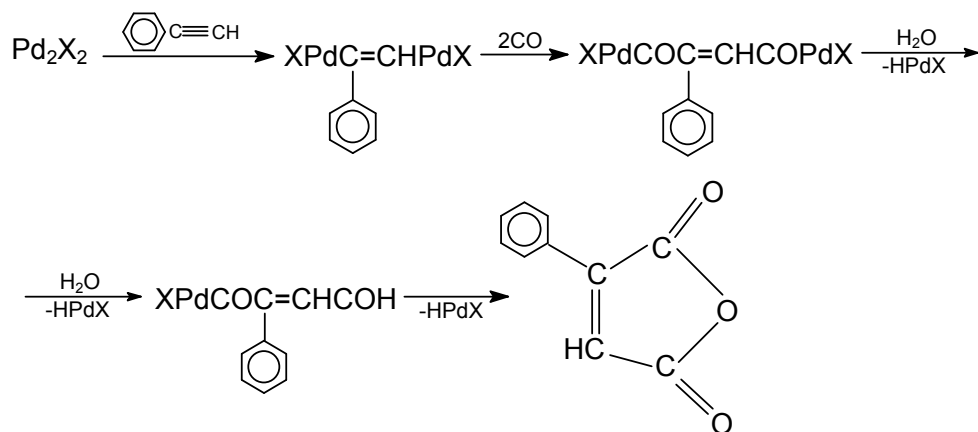
Рис. 3. Поглощение смеси газов в опытах по окислительному карбонилированию ФА.

KI=0,4M; PdBr₂=0,01M; ФА =0,1M; V_{CH₃OH}=10мл.

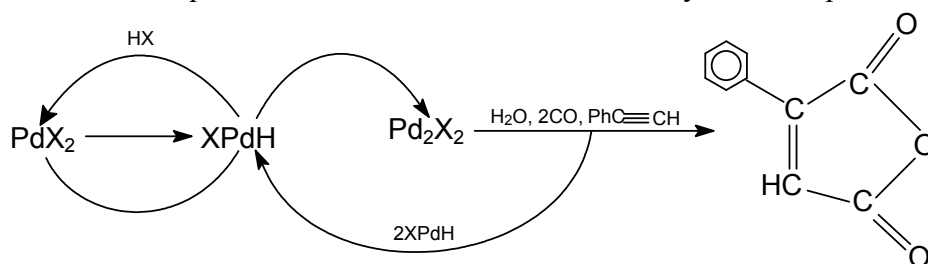
Для процесса окислительного карбонилирования ФА в ангидрид фенилмалеиновой кислоты может быть предложен предварительный механизм (2):



(2)



Этот механизм можно представить в обобщенном виде следующим образом:



Как показывают исследования колебательного режима изучаемой реакции, активной формой является именно соединение одновалентного палладия [3]. Поэтому приведенный механизм основан на гипотезе об активности соединений Pd(I) (с участием связи Pd-Pd). В нем присутствуют стадии, являющиеся нелинейными, а это является необходимым условием для реализации колебательного режима. Кроме того, как видно из обобщенной схемы, в предложенном механизме наблюдаются взаимодействия интермедиатов реакции по типу отрицательной обратной связи. В связи со всем вышеизложенным мы считаем, что данный механизм вполне может служить отправной точкой для

моделирования автоколебаний в этой системе. Разработкой такой модели мы занимаемся в настоящее время.

Заключение.

Была обнаружена новая колебательная система – реакция окислительного карбонилирования фенилацетилена в ангидрид фенилмалеиновой кислоты. Показана независимость режима колебаний от состава газовой смеси при содержании CO в смеси более 50%. Выявлены диапазоны E_p и pH, в которых реализуются автоколебания, имеющие быстро затухающий характер. Ближайшей задачей являются исследования кинетики колебательной реакции, а также исследование поведения в ней метилацетилена и других акинов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 05-03-33151).

ЛИТЕРАТУРА:

1. Колебания и бегущие волны в химических системах, под ред. Р. Филда и М. Бургер, М., Мир, 1988.
2. М. М. Slinko, N. Jaeger, Oscillating Heterogeneous Catalytic Systems, Elsevier, *Studies in Surface Science and Catalysis*, 1994, v. 86, pp. 1- 408.
3. О. Н. Темкин, Л. Г. Брук, Комплексы Pd(II, I, 0) в каталитических реакциях окислительного карбонилирования. Кинетика и катализ, 2003, т. 44, № 5, с. 661-676.

С.П. Князев,
Е.Г. Гордеев,
Е.А. Чернышев,
МИТХТ им. М.В. Ломоносова

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ КРИТЕРИИ КОНФИГУРАЦИОННОЙ УСТОЙЧИВОСТИ ДИКАРБА- КЛОЗО-ДОДЕКАБОРАНОВ(12)

УДК 546.271+544.16

Методами квантовой химии в приближении B3LYP/6-311G(2d,2p) в диапазоне температур 298–1000 К проведен расчет термодинамических параметров реакций изомеризации $1,2\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{12} \leftrightarrow 1,7\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{12}$ и $1,7\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{12} \leftrightarrow 1,12\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{12}$, которые согласуются в пределах ошибки измерения с экспериментальными данными.

ВВЕДЕНИЕ.

Дикарба-клозо-додекабораны(12): *о*-, *м*- и *п*-карборан и их производные являются перспективными компонентами биологически-активных веществ. В частности они входят в состав препаратов для нейтронозахватной терапии рака [1], активных аминокислот [2] и пептидов [3, 4]. Сегодня медицинская химия карборанов является динамично развивающейся областью химии, что подчёркивает значимость этих соединений в качестве составляющих биологически-активных веществ.

В настоящее время существует большое количество работ по экспериментальному исследованию химических свойств карборанов(12), однако до сих пор количественные характеристики реакционной способности карборанов(12) крайне немногочисленны и зачастую противоречивы, поэтому задача количественной оценки реакционной способности карборанов(12) с использованием современных методов вычислительной квантовой химии является актуальной. Экспериментальное определение термодинамических параметров реакций с участием клозо-карборанов и их производных трудоёмко, а полученные данные не всегда достоверны. Данная работа посвящена изучению возможности расчёта этих важнейших технологических параметров квантово-химическими методами.

МЕТОДИКА ВЫЧИСЛЕНИЙ.

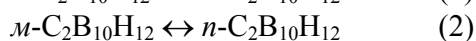
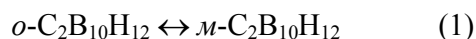
Квантово-химические расчеты молекул *о*-, *м*-, *п*-карборанов проводились методом

DFT(B3LYP) в базисе 6-311G(2d,2p) с использованием программного комплекса Gaussian 98 Revision A.7 [5]. Отклонения рассчитанных межатомных расстояний от экспериментальных значений [6] составляют 0.02–0.05 Å. В рамках данного уровня теории адекватно описываются электронные параметры 12-ти вершинных карборанов: дипольный момент (μ) и первый потенциал ионизации (U). Для *о*-карборана экспериментальные значения μ составляют 4.31 [6], расчетные значения 4.22 Д. Экспериментальные значения U для *о*-карборана 10.10 эВ [7], расчетное значение 8.77 эВ. Таким образом, выбранное приближение адекватно для описания электронных и энергетических параметров клозо-карборанов(12).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ.

Одним из характерных свойств изомеров карборанов(12) является способность их молекул при температурах 700–1000 К к перегруппировкам каркаса в направлении *о* → *м* → *п*-изомер, обзор которых приведён в [8]. При этом экспериментально доказано, что *о*-изомер нацело перегруппировывается в *м*-изомер, а между *м*- и *п*-изомерами устанавливается равновесие (при 920–970 К свободная энергия, ΔG изомеризации *м*-карборана в *п*-карборан – около 0.25 ккал·моль^{–1}) [9]. Ранее [10] в ограниченных базисах (до 6-31G(d,p)), без учета корреляционных поправок были рассчитаны термодинамические параметры в стандартных условиях реакции изомеризации карборанов(12).

Мы провели расчеты в приближении B3LYP/6-311G(2d,2p) термодинамических параметров реакции изомеризации карборанов(12) в диапазоне температур 298–1000 К и давлении 1 атм.



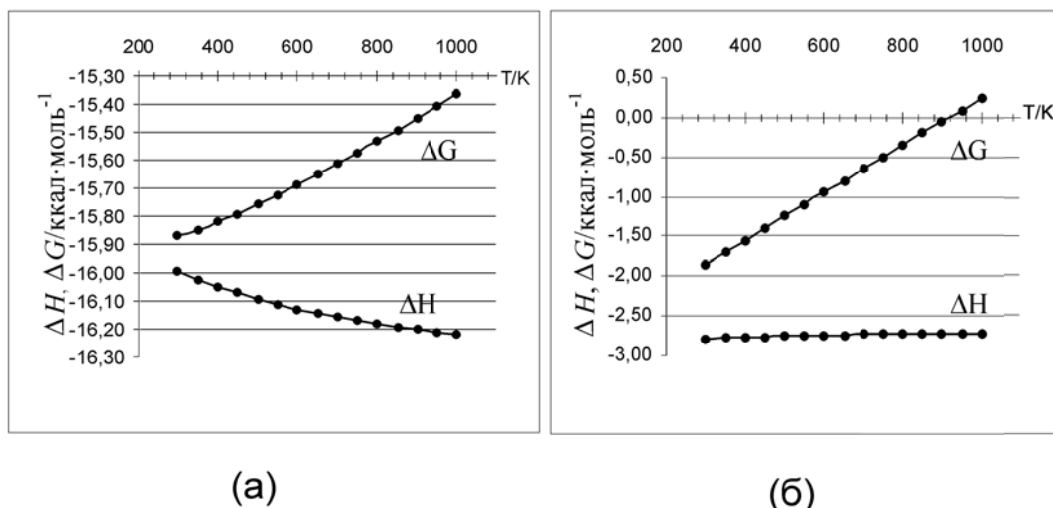


Рис. 1. Зависимость изменения энтальпии (ΔH , ккал·моль⁻¹) и энергии Гиббса (ΔG , ккал·моль⁻¹) реакций (1) (а) и (2) (б) от температуры (T , К).

Анализ полученных данных показал (рис. 1), что реакция (1) в рассматриваемом диапазоне температур полностью смещена в сторону продуктов (ΔG изменяется от -15.9 до -15.4 ккал·моль⁻¹).

Для реакции (2) при температурах 600–1000 К между *m*- и *n*-карбораном устанавливается равновесие (ΔG изменяется от -0.95 до +0.25 ккал·моль⁻¹). Рассчитанное из значений ΔG содержание *n*-карборана в равновесной смеси в данном интервале температуры при этом составляет (69–47 %). При температуре 900 К $\Delta G = 0$ и в равновесной смеси можно ожидать равные концентрации *m*- и *n*-карборанов. Рассчитанная нами величина ΔH^0 реакции (1) - 16.00 ккал·моль⁻¹ в пределах ошибки измерения

согласуется с величиной ΔH^0 экспериментально определенной из теплот сгорания карборанов(12) равной $-18 \pm 3,5$ ккал·моль⁻¹ (в газовой фазе) [11]. Отметим также достаточно хорошее совпадение рассчитанных нами термодинамических параметров и экспериментально определенных из положения равновесия реакции 2 (при 950 К $\Delta G_{\text{расч.}} = +0.10$ ккал·моль⁻¹, $\Delta G_{\text{эксп.}} = +0.25$ ккал·моль⁻¹ [9]).

Полученные данные свидетельствуют о возможности расчёта методами квантовой химии термодинамических параметров (энергии Гиббса, энтальпии и энтропии) реакций рассматриваемых соединений с экспериментальной точностью

ЛИТЕРАТУРА:

1. J.F. Valliant, K.J. Guenther, A.S. King, P. Morel, P. Schaffer, O.O. Sogbein, K.A. Stephenson // *Coord. Chem. Rev.*, 2002, v. 232, pp. 173-230.
2. A.N. Soloway, W. Tjarks, A. Barnum, F.-G. Rong, R.F. Barth, I.M. Codogni, J.G. Wilson // *Chem. Rev.*, 1998, v. 98, p. 1515.
3. R.J. Nachman, P.E.A. Teal, P.A. Radel, G.M. Holman, R.L. Abemathy // *Peptides*, 1996, v. 17, p. 747.
4. B. Qualmann, M.M. Kessels, F. Klobasa, P.W. Jungblut, W.D. Sierralta // *J. Microsc.*, 1996, v. 183, p. 2617.
5. M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery, Jr., R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, A. G. Baboul, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, C. Gonzalez, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, and J. A. Pople, *Gaussian-98, Revision A.7*, Gaussian, Inc., Pittsburgh (PA), 1998.
6. В.И. Станко, В.В. Храпов, Т.А. Бабушкина // *Успехи химии*, 1974, т. 43, с. 1359.
7. W.M. Orlov, V.N. Pustobaev, T.Yu. Poroshina, V.A. O'shevskaya, L.I. Zakharkin, G.L. Gal'chenko // *Dokl. Phys. Chem.*, 1989, v. 309, p. 968.
8. Р. Граймс. Карбораны. Мир. Москва, 1974. 268 с.
9. L. I. Zakharkin // *Pure Appl. Chem.*, 1972, v. 29, p. 513.
10. K. Hermansson, M. Wojcik, S. Sjoberg // *Inorg. Chem.*, 1999, v. 38, p. 6039.
11. Г.Л. Гальченко, Л.Н. Мартыновская, Ю.В. Гольяпин, В.И. Станко // *Журн. общ. химии*, 1971, т. 41, с. 141.

А.В. Лега,
А.С. Максимов,
А.Д. Кирилин
МИТХТ им. М.В. Ломоносова

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ КРЕМНИЙАЗОТСОДЕРЖАЩИХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В СИНТЕЗЕ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ ПРОДУКТОВ

УДК 547.245

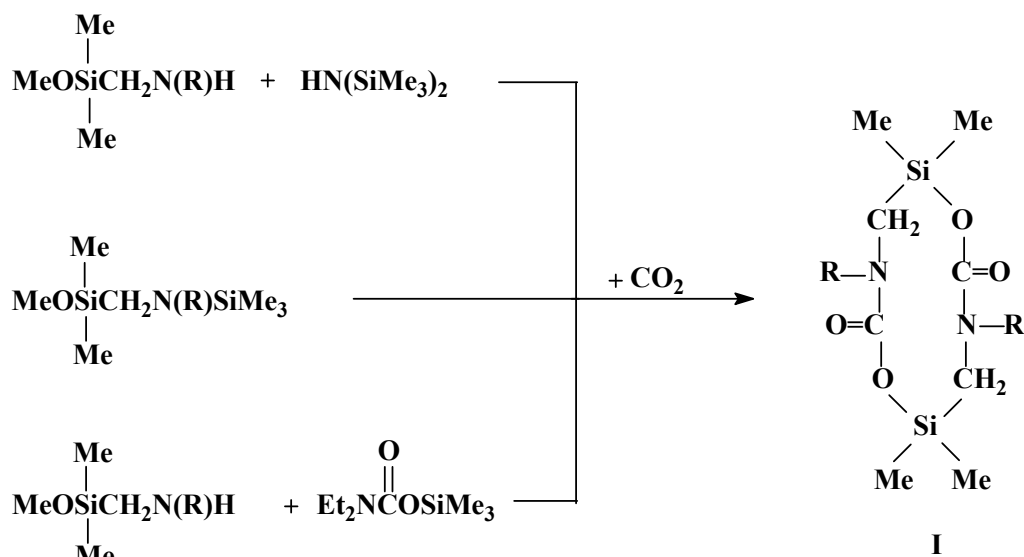
Представлены результаты изучения реакции переаминирования триметилсилилового эфира диэтилкарбаминовой кислоты карбаминосиланами. Показана возможность получения гетероциклических кремнийсодержащих продуктов, не зависимо от положения атома азота в молекуле. Установлено, что использование в этой же реакции дигидразинов приводит к образованию органических гетероциклических соединений.

Кремнийазотсодержащие органические соединения находят широкое применение в основном органическом синтезе [1, 2], в качестве вулканизирующих агентов силиконовых каучуков [3, 4] и как

биологически активные продукты [5]. Вот почему расширение областей применения этих соединений по-прежнему является актуальной задачей.

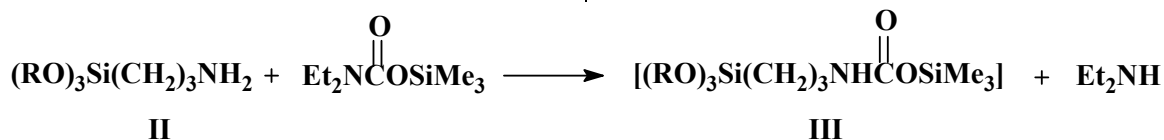
Нами изучена возможность использования кремнийазотсодержащих органических соединений в синтезе ранее неизвестных гетероциклических продуктов.

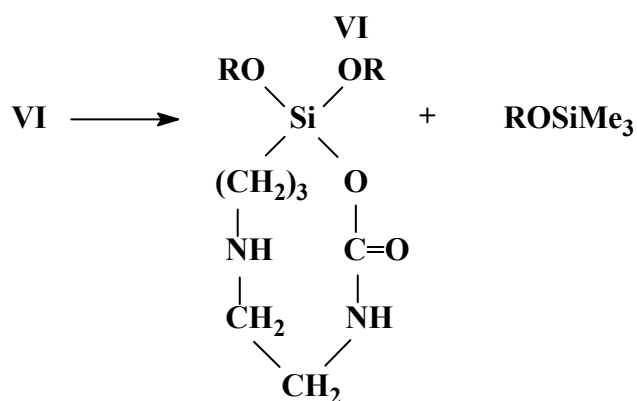
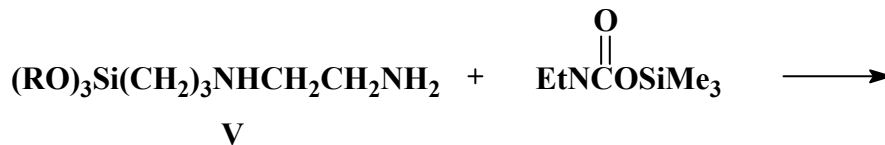
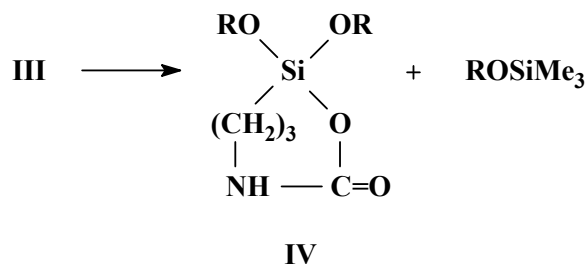
Из литературы [6, 7] известно, что применение карбаминосиланов, у которых атом азота находится в α-положении по отношению к кремнию, можно использовать при получении производных 2,5-дисилапиперазина (I)



Оказалось, что и другие карбофункциональные кремнийазотсодержащие органические продукты также могут служить исходным сырьем в синтезе гетероциклических соединений.

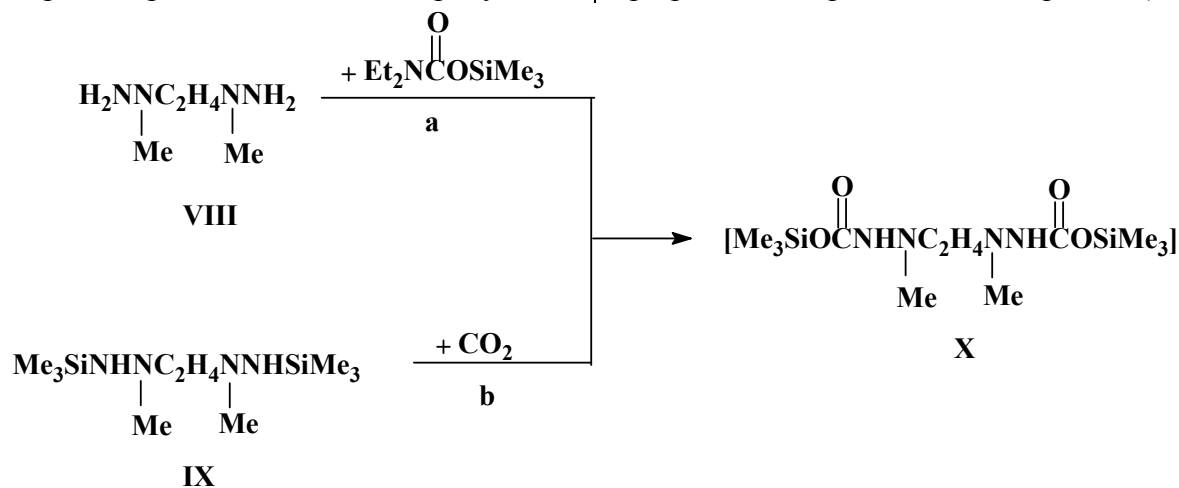
В качестве таких продуктов можно использовать амины, у которых атом азота находится в γ-положении по отношению к кремнию (II), диамины (V), а также дигидразины (VIII, IX).

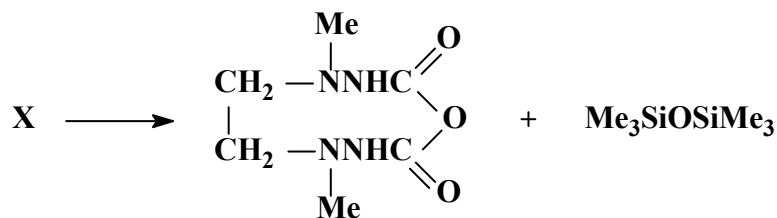




Выделение в ходе процесса диэтиламина и алкокситриметилсилана, а также образование гетероциклов (IV и VII), позволяют сделать заключение о том, что сначала в результате реакции переаминирования образуются О-силилуретаны (III и VI) линейного строения, внутримолекулярное десилилирование которых и приводит к целевым продуктам.

Примерно по аналогичной схеме протекают реакции при использовании в качестве исходных продуктов дигидразина (VIII) или его кремнийорганического аналога (IX). И в этом случае в результате реакции переаминирования (а) или карбоксилирования (b), сначала, образуется бис-О-силилуретан (X), который и превращается в органический гетероцикл (XI).





XI

Таким образом, на основании полученных результатов можно заключить, что использование карбаминосиланов в реакции переаминирования позволяет получать гетероциклические кремнийсодержащие продукты, не зависимо от положения атома азота в молекуле. В случае применения в этой же реакции дигидразинов процесс заканчивается образованием органических гетероциклических соединений.

2,2-Бис(2-метоксиэтокси)-1,6,2-оксазасилепан (IVa). Смесь 22,74 г 3-[трис(2-метоксиэтокси)силил]-1-пропиламина (IIa) и 13,75 г триметилсилилового эфира диэтилкарбаминовой кислоты нагревали с головкой полной конденсации до прекращения выделения диэтиламина, после чего получали 19,9 г (97,6%) гетероцикла (IVa) в виде неперегоняющейся жидкости с $n_D^{20} 1.4425$. ИК-спектр, ν , см^{-1} : 1620 ($\text{C}=\text{O}$) и 3340 (N-H). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 0.61 т (2H, SiCH_2), 1.51 т (2H, SiCH_2CH_2), 2.59 т (2H, $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 3.29 с (3H, OCH_3), 3.64 т (2H, CH_3OCH_2), 3.81 т (2H, $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2$) и 1.01 с (1H, NH). Найдено, %: C 42.91; H 7.57; N 5.17. $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{NO}_6\text{Si}$. Вычислено, %: C 42.99; H 7.59; N 5.02.

Аналогично получали: **2,2-бис(2-этоксиэтокси)-1,6,2-оксазасилепан (IVб)** с выходом 96,9 % и $n_D^{20} 1.4335$ и **2,2-бис(2-метокси)-1,6,9,2-оксадиазасилепан-10-он (VII)** с выходом 97,1% и $n_D^{20} 1.4620$.

4,7-Диметил-1,3,4,7,8-оксатетраазанан-2,9-дион (XI). а). Смесь 6,9 г 1-метил-1-[2-(1-метилгидразино)этил]гидразина (VIII) и 22,9 г триметилсилилового эфира диэтилкарбаминовой кислоты нагревали до 80°C . Осадок отфильтровывали, промывали гексаном, высушивали в вакууме водоструйного насоса при 20°C (10 мм рт. ст.). Получали 8,66 г (77%) соединения (XI) с т. пл. $101-102^\circ\text{C}$. ИК-спектр, ν , см^{-1} : 1700 ($\text{C}=\text{O}$) и 3110 (N-H). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 2.35 с (2H, NH), 2.49 с (6H, NCH_3), 2.64 с (4H, CH_2CH_2). Найдено, %: C 38.44; H 6.24; N 29.47. М 168.18. $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}_3$. Вычислено, % C 38.29; H 6.44; N 29.78. М 188.19 (криоскопическим методом в бензоле). б). Через 16.17 г 2,2,4,7,9,9-гексаметил-3,4,7,8-тетрааза-2,9-дисиладекана (IX) пропускали диоксид углерода 4 ч. Получали 8,26 г (71%) соединения (XI) с т. пл. $101-102^\circ\text{C}$.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Кирилин А.Д., Шелудяков В.Д., Горлов Е.Г., Миронов В.Ф. Прикладное использование кремнийорганических уретанов. М., НИИТЭХИМ, 1979, 46с.
2. Кирилина Н.И., Шелудяков В.Д., Кирилин А.Д., Миронов В.Ф. Двуокись углерода в химии кремнийорганических соединений. М., НИИТЭХИМ, 1980, 41с.
3. Варламова Н.В., Сунеканц Т.И., Котрикадзе Э.Л., Кирилин А.Д., Северный В.В., Хананашвили Л.М., Шелудяков В.Д. // Сообщения Гр. ССР, 1981, Т. 104, №1, С. 53-56.
4. Донской А.А., Баритко Н.В., Евсеева В.А., Зайцева Е.И., Кирилин А.Д., Белова Л.О., Чернышев Е.А., Шапатин А.С., Требукова Е.А. Патент РФ 2188841 (2002).
5. Воронков М.Г., Зелчан Г.И., Лукевиц Э.Я. Кремний и жизнь. Рига, «Зинатне», 1978, 387с.
6. Кирилин А.Д., Сокова Н.Б., Чернышев Е.А. // Изв. АН, серия химическая, 1994, №10, С. 1798-1801.
7. Кирилин А.Д., Докучаев А.А., Менчайкина И.А., Чернышев Е.А. // Изв. АН, серия химическая, 1996, №10, С. 2407-2412.

Э.М. Карташов
МИТХТ им. М.В. Ломоносова

НОВЫЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СООТНОШЕНИЯ ДЛЯ ЛИНЕЙНЫХ РЕОЛОГИЧЕСКИХ МОДЕЛЕЙ МАКСВЕЛЛА И КЕЛЬВИНА-ФОГТА

УДК 541.64:539.3

Предложены новые функциональные соотношения для механических моделей полимерных тел на примерах реологических моделей Максвелла и Кельвина-Фогта

Введение. Необходимость в построении механических моделей полимерных тел возникла вследствие неприменимости обычных уравнений упругости и вязкости к полимерам. Полимеры в одних случаях ведут себя как упругие тела, а в других как вязкие жидкости, поэтому их механическое поведение не подчиняется ни закону Гука $\sigma = E\varepsilon$, ни закону вязкого течения

$$\sum_{k=0}^m a_k \frac{d^k \sigma}{dt^k} = \sum_{k=0}^m b_k \frac{d^k \varepsilon}{dt^k}, \quad t > 0 \quad (1)$$

с заданными начальными условиями для напряжения $\sigma(t)$, либо для деформации $\varepsilon(t)$.

Здесь a_k, b_k ($k = \overline{1, m}$) – постоянные коэффициенты, которые определяют механические свойства изучаемого материала. Модельные представления на основе уравнения (1) неизменно излагаются в литературе по механике и физике полимеров [1-3].

И как это ни странно, но в столь, казалось бы, завершенной области реологии еще остались «математические резервы» для переосмысливания аналитических решений уравнения [1]. Математической формой этих решений относительно напряжения при заданной деформации или деформации при заданном напряжении традиционно является система кусочно-гладких функций, каждая из которых описывает процесс в своем интервале времени. Однако, как оказалось, можно иначе описать эти решения, используя единое функциональное соотношение для всех $t > 0$. Публикуемая статья представляет собой более методический интерес, особенно для

Ньютона $\sigma = \eta d\varepsilon/dt$. Здесь σ – напряжение, ε – деформация, E – модуль упругости, η – коэффициент вязкости. Для описания механического поведения полимерных тел были разработаны соответствующие модели, которые учитывают одновременно протекающие процессы упругого деформирования и вязкого течения [1-3].

При этом под механической моделью материала подразумевается не только набор пружин (упругость) и демпферов (вязкость), но и соответствующие моделям дифференциальные уравнения вида:

кафедр полимерного профиля. В то же время предложенные соотношения могут быть использованы в реологии как обобщающая форма записи, содержащая известные частные случаи.

Используем для расчетов обобщенные функции [4]:

единичную функцию Хэвисайда

$$H(x) = \begin{cases} 1, & x > 0, \\ 0, & x < 0 \end{cases} \quad (2)$$

и дельта-функцию Дирака $\delta(x) = H'(x)$.

При этом

$$\int_a^b f(x) \delta(x - x_0) dx = \begin{cases} f(x_0), & x_0 \in (a, b), \\ 0, & x_0 \notin (a, b). \end{cases} \quad (3)$$

Используем также предложенное автором в [4] решение задачи Коши

$$\begin{cases} y'(t) + a^2 y(t) = \varphi(t), & t > 0 \\ y(t)|_{t=0} = y_0 \end{cases} \quad (4)$$

в виде компактного соотношения

$$y(t) = y_0 e^{-a^2 t} + \int_0^t \varphi(\tau) e^{-a^2(t-\tau)} d\tau \quad (5)$$

Модель Максвелла является наиболее простой моделью, описывающей поведение вязкого тела, осложненного упругостью. В модели Максвелла упругие и вязкие элементы соединены последовательно, напряжение $\sigma(t)$, приложенное к модели, вызывает деформацию в каждом элементе: упругую деформацию пружины $\varepsilon_1(t) = \sigma(t)/E$ и деформацию вязкого элемента $\varepsilon_2(t) = \left(1/\eta\right) \int_0^t \sigma(\tau) d\tau$.

Общая деформация складывается из деформации элементов $\varepsilon = \varepsilon_1 + \varepsilon_2$, то есть

$$\varepsilon(t) = \sigma(t)/E + \left(1/\eta\right) \int_0^t \sigma(\tau) d\tau,$$

откуда после дифференцирования приходим к уравнению вида (1) для модели Максвелла

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = \frac{1}{E} \frac{d\sigma}{dt} + \frac{1}{\eta} \sigma, t > 0. \quad (6)$$

Рассмотрим частные случаи для уравнения (6).

Постоянное напряжение. Пусть в начальный момент времени (при $t = 0$) приложено постоянное напряжение σ_0 , действующее до момента времени t_0 , после чего снимается (рис. 1).

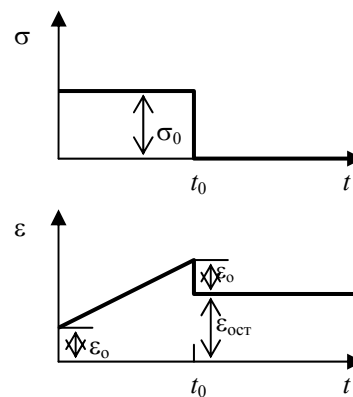


Рис. 1

Имеем:

$$\sigma(t) = \sigma_0 H(t_0 - t), t > 0. \quad (7)$$

Так как $\frac{d\sigma}{dt} = -\sigma_0 \delta(t_0 - t)$, где $\sigma_0 =$

$E\varepsilon_0$, ε_0 – величина мгновенной деформации упругого элемента, то (6)-(7) дают следующую задачу Коши:

$$\begin{cases} \frac{d\varepsilon}{dt} = -\varepsilon_0 \delta(t_0 - t) + \left(\frac{\sigma_0}{\eta}\right) H(t_0 - t), t > 0 \\ \varepsilon(t)|_{t=0} = \varepsilon_0 \end{cases} \quad (8)$$

решение которой согласно (5) имеет вид:

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_0 - \varepsilon_0 \int_0^t \delta(t_0 - \tau) d\tau + \left(\frac{\sigma_0}{\eta}\right) \int_0^t H(t_0 - \tau) d\tau \quad (9)$$

При вычислении интегралов в (9) следует проявить особую внимательность: необходимо перевести t_0 в нижний или верхний пределы в зависимости от значений времени t относительно t_0 и далее воспользоваться соотношениями (2)-(3). Если ввести также время релаксации $\tau = \eta/E$ и учесть, что $\frac{\sigma_0}{\eta} = \left(\frac{\sigma_0}{E}\right) \cdot \left(\frac{E}{\eta}\right) = \frac{\varepsilon_0}{\tau}$, то из (9) окончательно находим:

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_0 \left\{ H(t_0 - t) + \left(1/\tau\right) [t - (t - t_0) H(t - t_0)] \right\}, t > 0 \quad (10)$$

Это и есть общая формула, описывающая деформацию в модели Максвелла в полном интервале времени $t > 0$ (рис. 1). Для интервала времени $0 \leq t < t_0$ имеем из (10): $\varepsilon(t) = \varepsilon_0 (1 + t/\tau)$; остаточная деформация после снятия напряжения ($t > t_0$) есть: $\varepsilon_{\text{ост}} = \varepsilon_0 t_0/\tau$; деформация в момент времени t_0 ($t \rightarrow t_0 + 0$, так что $H(t - t_0) \rightarrow 1$) равна $\varepsilon(t_0) = \varepsilon_0 (1 + t_0/\tau)$.

Постоянная деформация. Пусть в начальный момент времени (при $t = 0$) модели дана мгновенная постоянная деформация ε_0 , действующая до момента времени t_0 , после чего мгновенно снимается (рис.2). Имеем:

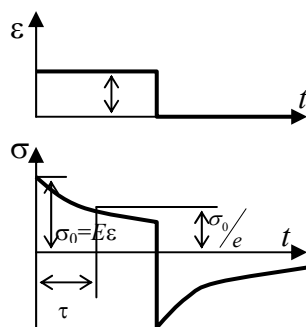


Рис. 2

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_0 H(t_0 - t), t > 0. \quad (11)$$

Уравнение (6) относительно изменения напряжения $\sigma(t)$ дает следующую задачу Коши

$$\begin{cases} \frac{d\sigma}{dt} + \left(\frac{E}{\eta}\right)\sigma = -(E\varepsilon_0)\delta(t_0 - t), & t > 0 \\ \sigma(t)|_{t=0} = \sigma_0 \end{cases} \quad (12)$$

решение которой согласно (5) имеет вид:

$$\sigma(t) = \sigma_0 e^{-(E/\eta)t} - \sigma_0 \int_0^t e^{-(E/\eta)(t-\tau)} \delta(\tau - t_0) d\tau \quad (13)$$

После вычисления интеграла (по схеме, изложенной выше) находим соотношение, содержащее полную информацию об изменении напряжения при всех $t > 0$:

$$\sigma(t) = \sigma_0 [1 - H(t - t_0)] e^{-(t/\tau)}, t > 0 \quad (14)$$

Для времени $t < t_0$ имеем из (14): $\sigma(t) = \sigma_0 e^{-(t/\tau)}$, при $t > t_0$ напряжение $\sigma(t) = \sigma_0 (1 - e^{t_0/\tau}) e^{-(t/\tau)}$, в момент времени t_0 ($t \rightarrow t_0 + 0$) напряжение равно величине $\sigma(t_0) = -\sigma_0 (1 - e^{-t_0/\tau})$.

Выражение (14) позволяет проследить изменение упругой деформации, создаваемой пружиной, и деформацию вязкого элемента (вязкого течения), создаваемую демпфером, что далеко не очевидно из данных рис. 2. В начальный момент при $t = 0$ пружина деформируется на величину ε_0 , а деформация демпфера равна нулю. Затем начинается деформация демпфера, которая стремится в пределе к ε_0 . Так как $\varepsilon_{\text{упр.}} = \sigma(t)/E$ и убывает с течением времени, а $d\varepsilon_{\text{вязк.}}/dt = \sigma(t)/\eta$ и их сумма равна ε_0 в интервале времени t_0 , то отсюда и из (14) имеем для каждой деформации: $\varepsilon_{\text{вязк.}} = \varepsilon_0 e^{-t/\tau}$;

$\varepsilon_{\text{вязк.}} = \varepsilon_0 (1 - e^{-t/\tau})$. Выражения (10) и (14) содержат в себе также и классические случаи ползучести и релаксации напряжения ($t_0 \rightarrow \infty$, при этом $H(t - t_0) \rightarrow 0$ и $(t - t_0)H(t - t_0) \rightarrow 0$). Так, для случая ползучести при $\sigma = \sigma_0$ для $t > 0$ имеем из (10) $\varepsilon(t) = \varepsilon_0 + (\sigma_0/\eta)t$, что является одной из форм выражения закона Ньютона: в полимерном материале под действием постоянного напряжения происходит вязкое течение во все время действия силы. Для случая релаксации напряжения при $\varepsilon = \varepsilon_0$ для $t > 0$ выражение (14) дает: $\sigma(t) = \sigma_0 e^{-t/\tau}$. При $t = \tau$ имеем: $\sigma = \sigma_0/e$, то есть τ - время, за которое начальное напряжение уменьшается в e раз. При очень больших временах, когда $t \gg \tau$, величина $\sigma \rightarrow 0$, что и подтверждается на опыте.

Модель Кельвина-Фогта в отличие от модели Максвелла учитывает упругость, отличную от гуковской, которая возникает в полимерах за счет разворачивания макромолекул. В этой модели упругий и вязкий элементы соединены параллельно. Деформация такой модели является общей для обоих элементов, а напряжение складывается из напряжений в каждом элементе: $\sigma = \sigma_1 + \sigma_2$. Дифференциальное уравнение для этой модели имеет вид:

$$\eta \frac{d\varepsilon}{dt} + E\varepsilon = \sigma, t > 0. \quad (15)$$

Здесь, как и выше, могут быть рассмотрены частные случаи напряжения.

Постоянное напряжение – режим (7). Так как начальное напряжение σ_0 не может вызывать мгновенную деформацию (демпфер не дает пружине мгновенно деформироваться), то задача Коши для уравнения (15) имеет вид, представленный на рис. 3.

$$\begin{cases} \frac{d\varepsilon}{dt} + (E/\eta)\varepsilon = (\sigma_0/\eta)H(t_0 - t), & t > 0 \\ \varepsilon(t)|_{t=0} = 0. \end{cases} \quad (16)$$

Опуская выкладки, приведем конечный результат:

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_\infty e^{-t/\tau} \left[\left(e^{t_0/\tau} - 1 \right) - H(t_0 - t) \left(e^{t_0/\tau} - e^{t/\tau} \right) \right] \quad (17)$$

где $\varepsilon_{\infty} = \sigma_0/E$, если учесть, что деформация возрастает по времени, асимптотически стремясь к гуксовой. Рассмотрим интервалы времени $t < t_0$ и $t \geq t_0$. В первом из них $\varepsilon(t) = \varepsilon_{\infty}(1 - e^{-t/\tau})$, во втором $\varepsilon(t) = \varepsilon_{\infty}(1 - e^{-t_0/\tau})e^{-(t-t_0)/\tau}$. Так как мгновенные возникновение и сокращение деформации отсутствуют, то при снятии напряжения в момент времени t_0 деформация должна быть непрерывной, что и подтверждают приведенные соотношения (рис. 3).

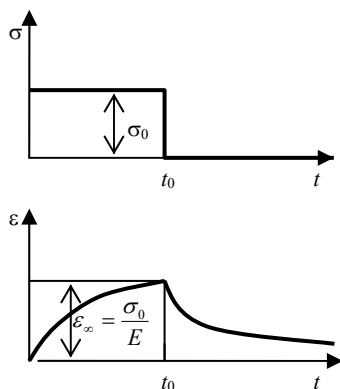


Рис. 3

Постоянная скорость деформации. Модель Кельвина-Фогта не допускает мгновенной деформации, однако допускает деформацию с постоянной скоростью v_0 .

Рассмотрим режим нагружения, представленный на рис. 4.

$$\begin{cases} \frac{d\varepsilon}{dt} = v_0 H(t_0 - t), & t > 0 \\ \varepsilon(t)|_{t=0} = 0 \end{cases} \quad (18)$$

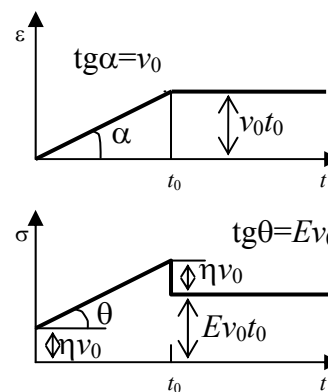


Рис. 4

Уравнения (15) и (18) приводят к соотношениям:

$$\varepsilon(t) = v_0 [t_0 - (t_0 - t)H(t_0 - t)], \quad t > 0, \quad (19)$$

$$\sigma(t) = \eta v_0 H(t_0 - t) + Ev_0 [t_0 - (t_0 - t)H(t_0 - t)], \quad t > 0. \quad (20)$$

и в такой же форме позволят описать напряжение для времен $t < t_0$ $\sigma(t) = \eta v_0 + Ev_0 t$ и для времен $t > t_0$ $\sigma = Ev_0 t_0$.

Использование обобщенных функций позволяет рассмотреть и более сложные трехэлементные модели, например с двумя пружинами и одним демпфером и наоборот. Принципиальная сторона подхода при этом не меняется, математические выкладки практически не усложняются.

Автор благодарит профессоров Кулезнева В.Н. и Симонова-Емельянова И.Д. за любезно предоставленные книги по реологии, способствующие появлению этой публикации.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Гуль В.Е., Кулезнев В.Н. Структура и механические свойства полимеров. М. Высшая школа, 1979.
2. Аскадский А.А. Лекции по физико-химии полимеров. М. МГУ. 2001.
3. Кулезнев В.Н., Шершнев В.А. Химия и физика полимеров. М. Высшая школа. 1988.
4. Карташов Э.М. Аналитические методы в теории теплопроводности твердых тел. М. Высшая школа. 1988.

Э.М. Карташов,
Т.В. Анисимова
МИТХТ им. М.В. Ломоносова

ЛОКАЛЬНОЕ НАПРЯЖЕНИЕ В ОКРЕСТНОСТИ КРУГОВОЙ ТРЕЩИНЫ ПРИ МЕХАНИЧЕСКОМ И ТЕПЛОВОМ НАГРУЖЕНИИ

УДК:539.3

Исследуется поведение полимерного образца цилиндрического вида (полимерные волокна) с внутренней изолированной круговой трещиной при растяжении постоянным напряжением (ползучесть) и тепловом нагреве, когда тепловой поток направлен вдоль оси симметрии образца по нормали к трещине. Рассчитываются локальные напряжения (механическое и термоупругое) в окрестности круговой трещины и температура, что позволяет описать термокинетику процесса разрушения при испытании и вычислить соответствующую долговечность. Приводится ряд обобщающих соотношений для коэффициентов интенсивности напряжений при механических и тепловых нагрузках, представляющих практический интерес.

Введение. В основе идеологической схемы исследования кинетики процесса разрушения полимерных материалов теоретическими методами лежит аналитическое соотношение для скорости роста трещины как функции ее текущей длины $l(t)$, поля напряжений σ^* в области V_a (флуктуационный объем) дефекта $l(t)$, температуры в вершине трещины $T_s(l)$ и молекулярных констант, характеризующих структуру полимера, а также элементарный акт разрыва напряженных химических (или межмолекулярных) связей

$$v = v(l; \sigma^*; T_s(l); V_a; U; \dots) \quad (1)$$

где $U = U_0 - qT_s$ энергия активации процесса разрыва связей в вершине трещины.

Основная трудность при этом состоит в получении конкретного выражения для формулы (1) с учетом основных физических закономерностей кинетики процесса разрушения, выявленных экспериментально для данного случая, и их влияния на его элементарный акт в

объеме V_a . Эта задача в достаточно общей постановке рассмотрена в [1].

Как следует из (1), величина локального напряжения σ^* является одной из важнейших характеристик в данной методологической схеме исследования и рассчитывается методами механики хрупкого разрушения на основе решения соответствующей задачи математической теории трещин. Температура в вершине трещины $T_s(l)$ рассчитывается на основе решения соответствующей краевой задачи теплопроводности твердых тел с разрывными граничными условиями на линиях (берегах трещины) с использованием специального математического аппарата [1]. Фактически на основе выражения (1) изучается взаимное влияние макро- и микростадий процесса разрушения, определяются основные параметры и предельные характеристики указанного процесса, и, наконец, рассчитывается долговечность образца в тех или иных условиях испытаний как обратная интегральная величина (1).

$$\tau(\sigma, T_a) = \int_{l_0}^{l_k} \frac{dl}{v(l, \sigma^*, T_s(l), V_a, U, \dots)} \quad (2)$$

где l_0, l_k – начальная и критическая длина трещины соответственно.

Теоретические исследования термокинетики роста трещины в полимерных пленках детально рассмотрены в [1, 2]. Ниже рассчитываются основные величины в соотношении (1) для полимерных волокон.

В качестве математической модели образца цилиндрического типа с внутренней дискообразной изолированной трещиной можно принять упругое пространство (x, y, z) с разрезом в плоскости $z = 0, x^2 + y^2 \leq R^2$, учитывая экспериментальные данные о весьма

малых размерах внутренних микротрещин в полимерных волокнах при диаметре образца в несколько миллиметров, а также о независимости критического диаметра трещины от величины поперечного сечения образца.

Коэффициенты интенсивности напряжений при механическом и тепловом нагружении. Теория хрупкого разрушения полимеров в неизотермических условиях является наименее разработанной областью исследований в физике прочности твердых тел. Экспериментальные данные в [1] показывают, что случаи установившегося теплового состояния $T(x,y,z)$ в твердых телах с трещинами представляют особый интерес для теории неизотермического разрушения с позиций кинетической

термофлуктуационной концепции: необходимо описать рост трещины разрушения и вычислить соответствующую долговечность (2). При этом могут быть рассмотрены совместные случаи механического (растяжение образца при постоянном напряжении σ) и теплового (вектор $\text{grad}T$ направлен вдоль оси симметрии образца ортогонально круговой трещине) нагружения, а также каждый из них в отдельности.

В цилиндрической системе координат (r, φ, z) в условиях симметрии относительно оси z , а также симметрии относительно плоскости $z=0$, сформулированная задача сводится к решению термоупругой осесимметричной задачи для полупространства $z \geq 0$, состоящей из уравнений равновесия:

$$\frac{\partial \sigma_{rr}}{\partial r} + \frac{\partial \sigma_{rz}}{\partial z} + \frac{\sigma_{rr} - \sigma_{\varphi\varphi}}{r} = 0 \quad \frac{\partial \sigma_{rz}}{\partial r} + \frac{\partial \sigma_{zz}}{\partial z} + \frac{\sigma_{rz}}{r} = 0, \quad z > 0, \quad r > 0 \quad (3)$$

геометрических

$$\varepsilon_{rr} = \frac{\partial U}{\partial r}; \quad \varepsilon_{\varphi\varphi} = \frac{U}{r}; \quad \varepsilon_{zz} = \frac{\partial W}{\partial z}; \quad \varepsilon_{rz} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial U}{\partial z} + \frac{\partial W}{\partial r} \right) \quad (4)$$

физических

$$\sigma_{ii} = 2G \left[\varepsilon_{ii} + \frac{\nu}{(1-2\nu)} e - \frac{1+\nu}{(1-2\nu)} \alpha_T \cdot T \right]; \quad \sigma_{rz} = 2G \varepsilon_{rz} \quad (5)$$

Здесь: $\sigma_{ij} = \sigma_{ij}(r, z)$, $\varepsilon_{ij} = \varepsilon_{ij}(r, z)$ – компоненты, соответственно, тензора напряжения и деформации ($i, j = r, \varphi, z$), $U = U(r, z)$, $W = W(r, z)$ – компоненты вектора перемещения, соответственно, в радиальном и осевом направлениях, $T = T(r, z)$ – температурная функция, ν – коэффициент Пуассона, G – модуль сдвига, α_T – коэффициент линейного теплового расширения, $e(r, z) = \frac{\partial U}{\partial r} + \frac{U}{r} + \frac{\partial W}{\partial z}$.

Граничные условия:

$$\sigma_{zz}(r, z)|_{z=0} = -\sigma, \quad 0 \leq r < R; \quad \sigma_{rz}(r, z)|_{z=0} = 0, \quad r \geq 0; \quad W(r, z)|_{z=0} = 0, \quad r > R; \\ |\sigma_{ij}(r, z), W(r, z), U(r, z), \varepsilon_{ij}(r, z)| < \infty, \quad r \geq 0, \quad z \geq 0. \quad (6)$$

Входящая в (5) температурная функция является решением задачи:

$$\frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial r} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} = 0, \quad z > 0, r > 0, \quad (7)$$

$$\frac{\partial T(r, z)}{\partial z} \Big|_{z=0} = \frac{1}{\lambda_T} q_T, \quad 0 \leq r < R, \quad (8)$$

$$T(r, z)|_{z=0} = 0, \quad r > R, \quad (9)$$

$$\frac{\partial T(r, z)}{\partial z} \Big|_{z=\infty} = 0, \quad r > 0, \quad (10)$$

где λ_T – теплопроводность материала, q_T – величина теплового потока, поступающего в образец через единицу площади за единицу времени.

Подобная задача при наличии только механических нагрузок изучалась Снеддоном, а при наличии только температуры (на поверхности трещины) – Шейлом. Бородачев рассмотрел в исходной постановке оба случая, обобщив при этом частные зависимости Гудьера и Флоренса, а также Снеддона и Ловенгруба (ссылки в [2]). Ниже дается иной подход к решению задачи для случая (8)–(9) – более рациональный с точки зрения общности получаемых результатов. Вследствие громоздкости результатов, далее укажем лишь основную идею подхода.

Введем термоупругий потенциал перемещений $\Phi(r, z)$ соотношениями [1]

$$U = \frac{\partial \Phi}{\partial r}; \quad W = \frac{\partial \Phi}{\partial z} \quad (e(r, z) = \Delta \Phi(r, z)). \quad (11)$$

Тогда приведенную задачу (3)–(5) можно записать в перемещениях:

$$\Delta U - \frac{1}{r^2} U + \frac{1}{1-2\nu} \frac{\partial e}{\partial r} - \frac{2(1+\nu)}{1-2\nu} \alpha_T \frac{\partial T}{\partial r} = 0 \quad \Delta W + \frac{1}{1-2\nu} \frac{\partial e}{\partial z} - \frac{2(1+\nu)}{1-2\nu} \alpha_T \frac{\partial T}{\partial z} = 0 \quad (12)$$

Подставив соотношения (11) в (12) и проинтегрировав первое из них по r , второе – по z , находим: $\Delta \Phi(r, z) = \frac{(1+\nu)\alpha_T}{1-\nu} T(r, z)$.

Если найдено какое-либо частное решение уравнения относительно $\Phi(r, z)$, то деформации и напряжения могут быть вычислены на основе этого решения следующим образом:

$$\tilde{\varepsilon}_{rr} = \frac{\partial^2 \Phi}{\partial r^2}; \quad \tilde{\varepsilon}_{\varphi\varphi} = \frac{1}{r} \frac{\partial \Phi}{\partial r}; \quad \tilde{\varepsilon}_{zz} = \frac{\partial^2 \Phi}{\partial z^2}; \quad \tilde{\varepsilon}_{rz} = \frac{\partial^2 \Phi}{\partial r \partial z}; \quad (13)$$

$$\tilde{\sigma}_{rr} = 2G \left(\frac{\partial^2 \Phi}{\partial r^2} - \Delta \Phi \right); \quad \tilde{\sigma}_{\varphi\varphi} = 2G \left(\frac{1}{r} \frac{\partial \Phi}{\partial r} - \Delta \Phi \right); \quad \tilde{\sigma}_{zz} = 2G \left(\frac{\partial^2 \Phi}{\partial z^2} - \Delta \Phi \right); \quad \tilde{\sigma}_{rz} = 2G \frac{\partial^2 \Phi}{\partial r \partial z} \quad (14)$$

Дальнейшее решение основано на применении интегрального преобразования Ханкеля, что приводит к следующим результатам:

$$\tilde{\sigma}_{zz}(r, 0) = -\frac{2G}{\pi(1-\nu)} \int_0^R \frac{\eta d\eta}{(r^2 - \eta^2)^{3/2}} \int_0^\eta \frac{yh(y)dy}{\sqrt{\eta^2 - y^2}} - \frac{(1+\nu)\alpha_T G}{(1-\nu)} T(r, 0). \quad (15)$$

где $h(r) = -\frac{1-\nu}{G} \sigma + (1+\nu)\alpha_T T_0(r)$; $T_0(r) = T(r, 0) \quad 0 \leq r < R$.

По Ирвину (ссылки в [1,2]) асимптотика напряжения $\tilde{\sigma}_{zz}$ в окрестности круговой трещины имеет вид $[\tilde{\sigma}_{zz}(r, 0)]_{\max} = \frac{K(\sigma, R)}{\sqrt{2(r-R)}}$, $r > R$, где $K(\sigma, R)$ – коэффициент интенсивности напряжений, параметр, отражающий перераспределение напряжений в теле, вследствие наличия трещины: $K(\sigma, R) = \lim_{r \rightarrow R+0} \sqrt{2(r-R)} [\tilde{\sigma}_{zz}(r, 0)]$. Искомое локальное механическое напряжение в окрестности круговой трещины можно описать выражением $\sigma_{(M)}^* = (\sqrt{2}/\pi) \sigma \sqrt{R/\lambda}$, где λ – флуктуационное продвижение трещины, а в окончательной форме $\sigma_{(M)}^* = \sigma \beta(R_0) \sqrt{R/R_0}$, где $R = R(t)$ – переменный радиус растущей трещины; $2R_0$ – диаметр начальной (исходной в образце) круговой микротрещины; $\beta(R_0) = 0,5\sqrt{R_0/\lambda}$ – коэффициент концентрации напряжения для внутренней круговой трещины. Отсюда находим оценку диаметра начальных микротрещин в полимерных волокнах: $R_0 = 4\lambda\beta^2$. Согласно [1] для ориентированных

волокон (полиэтилен; полипропилен; поликапроамид) величина $\lambda = 4 \text{ \AA}$, $\beta \approx (4-7)$. Откуда по формуле $R_0 = 4\lambda\beta^2$ получаем радиус начальной микротрещины $R_0 = (10^{-8} - 10^{-7}) \text{ м}$, что подтверждено экспериментально [2].

Основные соотношения для локального напряжения при чисто тепловом нагружении имеют вид:

$$[\tilde{\sigma}_{zz}(r,0)]_{\max}^{(T)} = A \left[\frac{H(R)}{\sqrt{r^2 - R^2}} - \int_0^R \frac{H'(\eta)d\eta}{\sqrt{r^2 - \eta^2}} \right], \quad (r > R), \quad H(\eta) = \int_0^\eta \frac{y\sqrt{R^2 - y^2}}{\sqrt{\eta^2 - y^2}} dy, \quad A = \frac{2E\alpha_T q_T}{\pi^2(1-\nu)\lambda_T}$$

Отсюда искомое локальное напряжение в окрестности круговой трещины в рамках тепловой задачи (7)-(10) имеет вид: $\sigma_{(T)}^* = \sigma_T \beta(R_0)(R/R_0)^{3/2}$, где $\sigma_T = \frac{0,3\alpha_T q_T E R_0}{(1-\nu)\lambda_T}$;

$$\beta(R_0) = 0,5\sqrt{R_0/\lambda}.$$

Указанное здесь соотношение для σ_T представляет собой принципиальный результат для теории теплового разрушения полимерных волокон: σ_T есть механический аналог теплового нагружения и связывает между собой теплофизические, упругие и структурные характеристики полимеров, что позволяет проследить влияние каждого фактора на тепловую реакцию полимерного материала с начальной (исходной) краевой микротрещиной. В качестве температуры T_ϵ , входящей в (1)–(2), примем среднюю интегральную температуру в кольце $R \leq r < R + \lambda$ при флуктуационном увеличении радиуса круговой трещины на λ . Это дает следующую оценку: $T_\epsilon = \frac{2q_T \lambda \beta(R_0)}{\lambda_T}$.

Здесь также, прослеживается связь макро- и микропараметров и их влияние на тепловое состояние полимерного материала в окрестности круговой трещины.

Таким образом, все величины, входящие в (1) вычислены, что дает возможность описать термокинетику роста круговой трещины в полимерных волокнах и вычислить соответствующую долговечность, как при механическом нагружении, так и в условиях теплового разрушения.

Для завершения решения термоупругой задачи (3)–(10) необходимо вернуться к граничному условию $\sigma_{rz}(r,z)|_{z=0} = 0$, $r \geq 0$ в (6). На полученное решение следует наложить еще такое решение уравнений (12) при $T=0$, чтобы данное граничное условие удовлетворялось. Для этого используем функцию перемещений Лява $L(r,z)$. При этом все полученные соотношения сохраняют силу. Все полученные соотношения предполагается использовать далее при построении теории полной кривой изотермы долговечности полимерных волокон, последнее составит содержание следующей публикации.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Карташов Э.М., Цой Б., Шевелев В.В. Структурно-статистическая кинетика разрушения полимеров. М.: Химия, 2002. 740с.
2. Карташов Э.М. Современные представления кинетической термофлуктуационной теории прочности полимеров (обзор). //Итоги науки и техники. Сер. Химия и технология ВМС. ВИНТИ. 1991. Т.27. С.3-112.

В.М. Комаров,
В.С. Копытин,
* В.М. Мисин
** С.С. Никулин

МИТХТ им. М.В. Ломоносова

* Институт биохимической физики
им. Н.М.Эмануэля РАН

** Воронежская государственная
лесотехническая академия им. К.А.Тимирязева

АПРИОРНЫЕ ОЦЕНКИ КОНФОРМАЦИОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК КАТИОННЫХ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТОВ

УДК 532.61:539.199:541.6

На основе модели изолированной макромолекулы Ландау и Лифшица с привлечением результатов компьютерного моделирования (пакет программ HyperChem) и разработанной авторами процедуры расчета параметров теоретической модели были рассчитаны конформационные характеристики поли (N,N-диметил-N,N-диаллиламмоний) хлорида (ПДМДААХ). Проведено сравнение полученных результатов с имеющимися экспериментальными данными для наиболее близких по строению с ПДМДААХ веществ (поливинилпирролидон, поли-L-пролин, полиизобутилмалеинимид).

Катионный полиэлектролит поли (N,N-диметил-N,N-диаллиламмоний) хлорид (ПДМДААХ) является высокоэффективным поверхностно-активным веществом и обладает высокой сорбирующей и комплексообразующей способностью, что позволяет широко его использовать в промышленности в качестве флокулянта [1,2,3] и для эффективного связывания и извлечения полианионов. Нетоксичный, обладающий биологической активностью ПДМДААХ также используется в качестве действующего вещества в дезинфекантах [4].

Поэтому изучение конформационного поведения макромолекул ПДМДААХ представляет интерес в общенаучном аспекте, например, для установления связи флокулирующей способности или биологической активности ПДМДААХ с оптимальными конформационными характеристиками цепи.

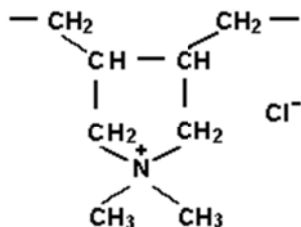


Рис. 1. ПДМДААХ

Конформационные характеристики молекул, имеющих цепочное строение, определяют физико-химические, физико-механические свойства полимеров. В свою очередь эти свойства полимеров определяют эксплуатационные характеристики материалов на их основе, биологическую активность

полимеров и т.д. Знание конформационных характеристик макромолекул позволит целенаправленно их регулировать, например, введением в макромолекулу тех или иных сомономеров с целью решения конкретных медико-биологических, технических, экологических и других проблем.

Цель данной работы – априорные оценки конформационных характеристик типичного представителя высокомолекулярных катионных полиэлектролитов (ВКП) – ПДМДААХ. Это связано с тем, что в настоящее время не имеется достаточно экспериментальных данных о реологических, оптических и других свойствах этого ВКП.

Метод исследования конформационных характеристик.

ПДМДААХ относится к жесткоцепным полимерам, молекулы которых по своим свойствам в растворах занимают положение, промежуточное между абсолютно жесткими (палочкообразными) молекулами и типичными гибкоцепными полимерами, обнаруживая некоторые черты сходства как с первыми, так и со вторыми. Исследование жесткоцепных полимеров связано с большими, чем для гибкоцепных полимеров, экспериментальными трудностями и недостаточной разработанностью

теоретических представлений.

Наиболее близки по строению с ПДМДААХ является поливинилпирролидон, поли - N - замещенные малеинимиды (например, полиизобутилмалеинимид), поли-L-пролин. Пятичленные циклы

полиизобутилмалеинимида и поли-L-пролина встроены в основную цепь, как и у ПДМДААХ. У поливинилпирролидона пятичленный цикл не встроен в основную цепь, а является боковым заместителем.

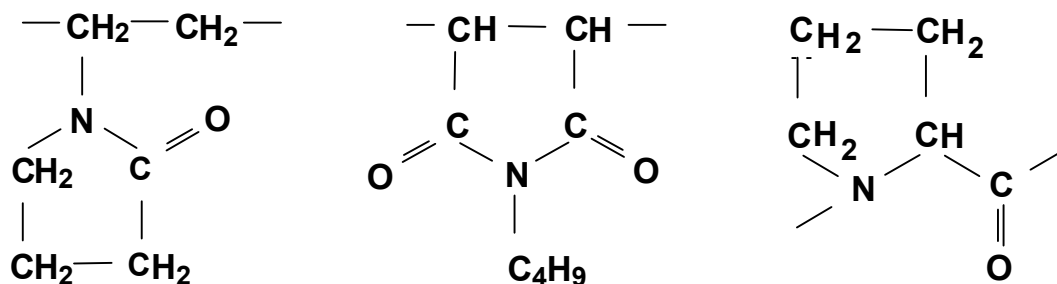


Рис 2. Поливинилпирролидон, полиизобутилмалеинимид, поли-L-пролин.

Макромолекулы этих полимеров относятся к полулестничным структурам. Пятичленные циклы, жестко связанные с основной цепью молекулы, исключают возможность вращения вокруг каждой второй связи основной цепи для полиизобутилмалеинимида и вокруг каждой четвертой связи для ПДМДААХ.

Для расчета конформационных свойств цепных макромолекул используется математическое моделирование, а в последние годы и методы компьютерной химии. Большинство используемых в настоящее время методов расчета конформационных характеристик макромолекул основано на различных моделях, предложенных для бесконечно больших и (или) гибких макромолекул [5-8]. Однако, использование этих моделей для математического моделирования конформаций реальных макромолекул, имеющих конечные размеры, а также жестких цепей, например, биополимеров, может приводить к существенным погрешностям в полученных результатах.

Математическое моделирование конформаций ПДМДААХ проводили на основе модели изолированной макромолекулы, предложенной Ландау и Лифшицем [9]. Эта модель является одной из наиболее подходящих для моделирования конформационных свойств жестких и коротких цепей (олигомеров). На основе последней модели нами были разработаны модели цепной молекулы конечной длины (ЦМКД) в растворе и на поверхности раздела двух фаз. Кроме того, была предложена процедура расчета параметров моделей, определяющих конформационные характеристики цепных молекул [10,11].

Для изучения характеристик малоисследованной геометрической структуры ПДМДААХ использовали пакет программ компьютерной химии HyperChem (версия 5.0 фирмы Hypercube Inc. и Autodesk Inc.). В этот пакет программ включены метод молекулярной механики (ММ) и несколько вариантов полуэмпирического квантово-механического метода молекулярных орбиталей (МО). В работе использовали улучшенный вариант метода молекулярных орбиталей - AM1.

Полученные результаты.

Основными конформационными характеристиками макромолекул являются моменты функции распределения расстояния между ее концами, а также радиуса инерции. В работах [8,10] приводятся аналитические выражения для четных моментов функции

распределения расстояний между концами и среднего квадрата радиуса инерции изолированных цепных молекул.

Так, например, средний квадрат расстояния между концами $\langle r^2 \rangle$ и средний квадрат радиуса инерции $\langle s^2 \rangle$ для изолированной цепи определяются следующими уравнениями:

$$\begin{aligned} \langle r^2 \rangle &= \left(\frac{a}{kT} \right)^2 \left[\frac{kTL}{a} - 1 + \exp\left(-\frac{kTL}{a} \right) \right] \\ \langle s^2 \rangle &= \frac{aL}{3kT} \left\{ 1 - \frac{3a}{kTL} \left[1 - 2\frac{a}{kTL} + 2\left(\frac{a}{kTL} \right)^2 - 2\left(\frac{a}{kTL} \right)^2 \exp\left(-\frac{kTL}{a} \right) \right] \right\} \end{aligned} \quad (1)$$

где a – локальная жесткость, равная удельной свободной энергии изгиба макромолекулы на единицу кривизны, которая зависит только от химического строения цепи; $L = nl$ – контурная длина цепной молекулы; l – длина повторяющегося элемента цепи; n – степень полимеризации; T – температура; k – постоянная Больцмана.

Локальную жесткость a можно рассчитать через потенциальные кривые внутреннего вращения [10]. Однако, это является достаточно трудоемким методом. Более простым является [10] расчет параметра жесткости через характеристики молекулярной структуры изолированных макромолекул в θ -растворителях, например, с использованием в уравнении (2) предельного характеристического отношения

$$a = 0,5kTl(C_\infty + 1) \quad (2)$$

$$C_\infty = \left(\frac{\langle r^2 \rangle}{nl^2} \right)_\infty$$

где

Из литературных данных [12-14] по формуле (2) ранее были рассчитаны значения локальных жесткостей ряда синтетических полимеров, а также некоторых полипептидов, полисахаридов и производных целлюлозы. Например, жесткость 1 моля повторяющихся звеньев для натурального каучука была равна 7, полиоксизтилена – 6.1, производных целлюлозы от 50 до 100 кДж [15].

Для макромолекул, для которых неизвестно значение C_∞ , можно, в частности, использовать данные по характеристической вязкости $[\eta]$ в θ -растворителях, которая связана со средним квадратом расстояния между концами цепи известным уравнением [6]:

$$\langle r^2 \rangle_\theta = \left(\frac{[\eta]M}{\Phi} \right)^{2/3} \quad (3)$$

где M – молекулярная масса полимера; постоянная Φ равна $2.86 \cdot 10^{21}$, если $[\eta]$ измерена в дл/г.

Приравняв (1) и (3) и решая полученное уравнение, определяем

значение $\frac{kTL}{a}$, и затем величину a .

Предложенный подход был ранее использован при определении характеристических размеров аминокислот n – алканового ряда для предсказания их биологической активности [16]. Для этих соединений обнаружено, что вычисленное на основе экспериментальных данных по характеристической вязкости наиболее вероятное расстояние между концами цепи совпадало по величине с длиной цепи, обладающей максимальной антиаритмической и анальгетической активностью этого олигомера. Полученные положительные результаты работы позволили предложить изложенный выше подход при рассмотрении в данной работе конформационных свойств ПДМДААХ.

Теоретические предпосылки.

Предварительная апробация возможностей применения пакета HyperChem для оценки конформационного анализа рассматриваемого соединения, для получения априорной информации, которую можно было бы распространить на другие соединения, была проведена на достаточно полно изученном полиоксиэтилене.

Конформационные характеристики полиоксиэтилена определяли для молекул с числом звеньев 1-15 для жесткой цепи (ТТТ- конформация) и наиболее устойчивой конформации (ТГТ- конформация).

При оптимизации геометрической структуры полиоксиэтилена получены характеристики спирали (7_2), совпадающие с литературными данными, и получен период идентичности $18.5 \text{ \AA}^0$ близкий к общепринятому в литературе значению $19.3 \text{ \AA}^0$. Также получены зависимости общей энергии и энергии, приходящейся на одно звено, от длины цепи. Если учесть особенности полимеров, в которых энергия изгиба имеет большое значение, можно с большой долей достоверности предположить, что разность энергий ТТТ- и ТГТ - конформаций близка к энергии изгиба $\Delta G_{\text{изг}}$.

С ростом длины цепи полиоксиэтилена величина $\Delta G_{\text{изг}}/n$ увеличивалась и для числа звеньев n , больших 7. Эта величина асимптотически приближалась к постоянному значению, равному величине 2.1 кДж/моль (метод ММ) и 5 кДж/моль (метод МО). Постоянство этой величины, то есть линейная зависимость $\Delta G_{\text{изг}}$ от n , является общепринятым представлением о переходе макромолекулы из олигомера в полимер. Определенная из экспериментальных результатов в θ - условиях [6] свободная энергия изгиба цепи полиоксиэтилена на повторяющееся звено, рассчитанная на основе модели Ландау и Лифшица, была равна 6.1 кДж/моль [14]. Таким образом, метод АМ1 дал более близкие к полученным из имеющихся в литературе экспериментальных

$$\frac{\Delta G_{\text{изг}}}{n}$$

данных значения n . Поэтому в

дальнейшем именно метод АМ1 был использован при расчете конформационных характеристик ПДМДААХ.

Результаты, полученные при оптимизации геометрии ПДМДААХ, показали, что в минимуме стерической энергии макромолекула имеет спиральную конформацию 11_2 , что близко к спиральной конформации полиизобутиленмалеинимида и поли- L-пролина (5_1) [13]. При этом период идентичности был равен $53.91 \text{ \AA}^0$, длина повторяющейся единицы цепи 1 была равна $4.90 \text{ \AA}^0$ и угол внутреннего вращения $\phi = 65^\circ$.

Полученные нами для структуры цепи ПДМДААХ результаты использованы при расчете ее характеристических размеров, а также для определения величины сегмента Куна.

Из данных по характеристической вязкости получено значение среднего квадрата расстояния между концами реальной цепи в θ - условиях - $\langle r^2 \rangle_\theta$, а также величина параметра заторможенности δ , характеризующего термодинамическую гибкость цепи [6]:

$$\delta = \left(\frac{\langle r^2 \rangle_\theta}{\langle r^2 \rangle_{\text{св}}} \right)^{0.5} \quad (4)$$

Здесь $\langle r^2 \rangle_{\text{св}}$ - квадрат расстояния между концами цепи с фиксированными длинами связи и валентными углами, но без заторможенности вращения (цепь со свободным вращением). Для ПДМДААХ получено значение $\delta = 2.58$, что близко к величине $\delta = 2.48$ для сходного по структуре поливинилпирролидона. При расчете $\langle r^2 \rangle_\theta$, использовали данные для характеристической вязкости [17], так как показатель a в уравнении Марка-Хаувинка, $[\eta] = kM^a$, близкий к значению 0.5 (0.51) [17,18], и коэффициент набухания α , рассчитанный из второго вириального коэффициента [19], величина которого близка к 1 , свидетельствуют о том, что молекулы ПДМДААХ находятся в растворе NaCl практически в θ - условиях. Таким

образом, атомы хлора оказывают незначительное влияние на конформационные характеристики ПДМДААХ, поэтому их влияние в дальнейшем не учитывалось.

Тогда предельное характеристическое отношение:

$$C_{\infty} = \frac{\langle r^2 \rangle_{\theta}}{\langle r^2 \rangle_{\text{св}}} \cdot \frac{\langle r^2 \rangle_{\text{св}}}{nl^2} = \delta^2 \cdot \frac{1 + \cos \theta}{1 - \cos \theta} \quad (5)$$

равно 14.7, а локальная жесткость **a** в модели Ландау и Лифшица – 14.9кТ.

При расчетах угол, дополнительный до валентного - θ , принимался равным 68° .

Учитывая, что **a** связана с длиной сегмента Куна **A** уравнением:

$$a = 0,5kTA \quad (6)$$

получим для **A** значение $29.8A^0$.

Величина сегмента Куна для полимеров с близкой к ПДМДААХ структурой была равной $27 A^0$, $36.6 A^0$ и $40 A^0$ для поливинилпирролидона, поли-N-изобутилмалеинимида и поли-L-пролина соответственно. Это свидетельствует о том, что молекулы ПДМДААХ являются достаточно жесткими.

Используя полученные значения **l** и **a** и уравнения (1) и (2) для различного числа повторяющихся звеньев было рассчитано отношение $\langle r^2 \rangle / \langle s^2 \rangle$, которое является количественной характеристикой отличия олигомера и полимера (таблица 1).

Известно, что для жесткой палочкообразной макромолекулы величина $\langle r^2 \rangle / \langle s^2 \rangle$ равна 12, а для длинных и гибких цепей близка к 6 [5]. Видно, что отношение $\langle r^2 \rangle / \langle s^2 \rangle$ отличается от величины 6 на 5% при степени полимеризации **n**, большей 100. Это свидетельствует о том, что при расчете конформационных свойств с использованием моделей, разработанных для бесконечно больших цепей [5-8], полученные результаты будут иметь погрешность порядка 5%.

Таблица 1. Зависимость $\langle r^2 \rangle$, $\langle s^2 \rangle$ и $\langle r^2 \rangle / \langle s^2 \rangle$ от степени полимеризации ПДМДААХ **n**

n	$\langle r^2 \rangle$	$\langle s^2 \rangle$	$\langle r^2 \rangle / \langle s^2 \rangle$
10	1030	117	8.80
20	2480	322	7.70
30	3940	549	7.18
40	5400	783	6.90
50	6860	1020	6.73
60	8320	1260	6.60
70	9780	1500	6.52
80	11200	1740	6.44
90	12700	1980	6.41
100	14200	2230	6.37
200	28800	4650	6.19
300	43400	7080	6.13
400	58000	9520	6.09
500	72600	12000	6.07
600	87200	14400	6.06
700	102000	16800	6.05
800	116000	19200	6.05
900	131000	21700	6.04
1000	146000	24100	6.04

Таким образом, используя экспериментальные результаты о размерах макромолекул в θ -растворителях, полученные методами вискозиметрии или рассеяния света, можно оценить конформационные свойства макромолекул на основе математических моделей с привлечением методов компьютерной химии.

Выводы.

В работе рассчитаны тип спирали, период идентичности и длина повторяющегося элемента ПДМДААХ.

Полученные результаты о стереохимической структуре использованы для расчета предельного характеристического отношения и параметра жесткости модели Ландау и Лифшица, а также сегмента Куна для изученного полимера.

Рассчитаны средний квадрат расстояния между концами и средний квадрат радиуса инерции, а также их отношение, характеризующее гибкость полимерной цепи, для различной степени полимеризации.

Установлена степень полимеризации, при которой происходит переход ПДМДААХ из олигомера в полимер, начиная с которой можно использовать для расчетов его свойств хорошо разработанные модели, предложенные для бесконечно больших систем.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Топчиев Д.А., Малкандуев Ю.А.// Катионные полиэлектролиты ряда N,N-диалкил-N,N-диаллиламмоний галогенидов. Особенности процессов образования, свойства и применение. Нальчик. Кабардино-Балкарский гос.университет.1997. С.181.
2. Вережников В.Н., Никулин С.С., Пояркова Т.Н. и др.// Журнал прикладной химии. 10. Т 74. Вып. 7. С. 1191.
3. Saidkhanov S.S., Kokorin A.I., Savinov E.N., Volkov A.I., Parmon V.N.// J. Molec. Catal. 1983. V.21. P.365.
4. Федорова Л.С., Цвирова И.М., Мисин В.М. и др.// Дезинфекционное дело. 2000. № 4. С. 40.
5. Волькенштейн М. В. Конфигурационная статистика полимерных цепей. // М–Л.: изд-во АН СССР, 1969. С 466.
6. Бирштейн Т. М., Птицын О.Б. Конформации макромолекул. // М.: Мир. 1969. С.391.
7. Флори П. Статистическая механика цепных молекул. //М.: Мир. 1971. С.440.
8. Де Жен П. Идеи “скейлинга” в физике полимеров. // М.: Мир. 1982. С.368.
9. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Статистическая физика.// М.: Наука. 1976. ч. 1. С.516.
10. Комаров В.М. Дис. ... канд. физ.-мат. наук.: 28.06.82. М.: 1982. С.132.
11. Копытин В.С. Дис. ... канд. физ.-мат. наук.: 28.10.87. М.: 1987. С.200.
12. Справочник по химии полимеров. // Киев.: Наукова думка.1971. С/536.
13. Цветков В. Н. Жесткоцепные полимерные молекулы. // Л.: Наука.1986. С.380.
14. Дашевский В. Г. Органическая химия. Теоретические аспекты конформаций макромолекул. //М.: ВИНТИ. 1975. С.192.
15. Комаров В.М., Копытин В.С., Корнюшко В.Ф., Зубов О.В.Статистическая механика олигомеров. Влияние конформации на свойства олигомеров в растворителе и на границе раздела двух фаз. Деп. в ВИНТИ. 26.02.99, № 622-В99.
16. Борисова Е. Я., Комаров В. М., Лукашова Л. А.и др.// Доклады АН СССР 1990. Т. 314. №2. С. 375-378.
17. Verezhnikov V.N., Nikulin S.S., Misin V.M., Pojarkova T.N. // Russian Pol. News, 1999. V4. N4. P.36.
18. Wyroba A.//Polym.tworz. 1978. V23. N3. P.86
19. Гладкова Г.А., Дубровина Л.В., Брагина Т.П. и др.// Высокомол.соед. Серия А. 1996.Т. 38. №7. С.1216.

ABSTRACT

I. Gritskova, N. Prokopov, Ya. Stanishevsky. The biotest-system on the basis of 5
polymeric microspheres

In work the modern condition of a problem on synthesis of polymeric microspheres and reception on their basis the test-systems for various kinds of diseases is considered.

S. Vorobyev, Y. Potokin, V. Cidorenko, N. Gorda. Kolloid-chemical and biological 21
characteristics perfluorocarbon emulsion

The article is devoted to physical-chemical and medico-biological characteristics of perfluorocarbon blood substitute perfluoran (PF). The emulsion PF, based upon perfluorocarbon, by no means possesses all the properties of normal blood and does not perform all its functions. However, perfluorocarbon drugs, like PF, can be considered a temporal blood substitute that maintain gas transportation, circulating blood volume, oncotic and osmotic pressure, pH and some other physiological parameters in case of blood loss, surgical operations and organ perfusions. In such cases there is no need to test the blood for compatibility or contamination, what makes it possible to use PF emulsion in extreme and urgent conditions and saves a considerable amount of blood in many areas of medicine, particularly in cases of massive hemorrhage

V. Gorchakova, V. Batalenkova, B. Izmailov. The influence of chemical fibers' 29
surface treatment to the nonwoven materials' properties

The silicon-organic compounds have been immobilized to the surface of fibers, canvases and nonwoven materials with the help of different surface treatments, for example by oligoalkoxy(C₃-C₆)(alkoxy)siloxanes. The influence is exerted by not only the number of modifier and the method of its application to the fibers surface, canvases and nonwoven materials but by the type of modifiers. It was found that the most hand and the mechanical properties of the material are affected by the manner in which the oligoalkoxy(C₃-C₆)(alkoxy)siloxanes are deposited on the fiber surface, which is largely depends on the concentration of the compound. In all cases, tear strength and increases with the application of silicone polymer till the point of 15 times and intensifying after a washing and preserving after 20 washings.

G.Grigoriev, R.Allahverdov, U.Stoliarov. Estimation of interface tension in the 36
structured disperse systems using rheological data

On the base of full flow curves of structured oil-in-water emulsions with 0,12 to 0,32 part by volume of oil phase the main oil particle diameters and yield strength were determined. A novel equation was obtained with the use of Deriagin equation and equation for estimation of the yield strength of structured emulsion. This equation permits us to estimate the surface tension in the water medium-oil particle interface (σ_{P-M}) with the aid of experimental data.

The σ_{P-M} value in such systems was shown to be equal 0,3 mN/m and found to be almost constant in the investigated region of concentrations. For the comparison an estimation of the same value with the use of the Gamaker constant is also given in the present paper.

V. Kiselev. Studies on adhesive behavior of incompatible rubbers 39

By the example of incompatible rubbers compositions were investigated adhesive characteristic blend substance to adhesive from one of the components. Were shown, that nonpolar rubber mainly presents at the blanket; result in non-additivity of plybond strength and adhesion moistening functioning. As a result of non-polar rubber molecules orientation at the blend, adhesive properties decrease compare with the autogesion characteristics.

- T. Solovieva, N. Ivanova. To the question of aggregative stability of latex stabilized by the mixture of non-ionic and anionic surfactants 45
The colloid properties of styrene-butadiene latex stabilised by the mixture of anionic alkylsulphonat (AS) and non-ionic oxiethylated fat alcohole (OC-20) were investigated. Addition of little amounts (less than 0,2 mol. Part) of AS into the mixture was found to lead to the non-additive changes in particle sizes, influence the thickness of adsorption layers, Z-potencial and latex viscosity. It was shown that an aggregative stability of the latex in the presents of different destabilizing factors (addition of electrolites, increasing of temperature, freezing, mechanical stirring) can be controlled, depending of their practical use, by changing the emulsifier mixture composition. For example, by changing the AS content in the composition one can reach the different thermosensibility of latex.
- I. Tutorsky, E. Bukanova, I. Semionova, V. Phylippenkov. The mechanism of action of water solvable complexing agents in the soiling process. 50
Physico-chemical properties and detergent action of surfactant solutions, complexing agents and their mixtures are investigated. Complexing agents increase the detergent adsorption on the pigment soiling, are adsorbed on carbon black particles, disperse it and form with carbon black the amphiphilic complexes having high surface activity. The activity of detergent compositions increases in the presence of complexing agents.
- I. Tutorsky, B. Pokidko, O. Dulina, M. Surikova. Synthesis of polymer-layered silicate composite from natural latex 57
The structure and mechanical properties of polymer films obtained from natural latex and filled by clay suspensions were investigated. It was shown that surface modification of the clay particles by alkylbenzyltrimethylammonium chloride decrease film properties. Mixing of latex with untreated bentonite lead to the inorganic layers reaggregation and dehydration at the drying stage but supports high mechanical properties due to parallel orientation of the clay particles.
- M. Zakharov, N. Riadninskaya. Heat consumption in the processes of separation of liquid binary blends 62
New method of calculation of heat consumption in the processes of distillatory separation of liquid binary blends is suggested. Quantitative estimation of separation quality is in the basis of the method.
- V. Miasoedenkov, G. Nosov. Evaporation crystallization with usage of vapour injector. 67
Feasibility study of evaporation crystallization usage with vapor injector is provided in this article. it is shown that such process allows decreasing significantly power inputs for realization of studied process.
- S. Gorodsky, O. Kasatkina, L. Bruk, O. Temkin. New oscillating reaction – phenylacetylene oxidative carbonylation to anhydride of phenylmaleic acid 72
In area of the catalytic reactions with metal complexes new oscillatory process - reaction of phenylacetylene oxidative carbonylation to anhydride of phenylmaleic acid in the system $\text{LiBr-PdBr}_2\text{-CO-O}_2\text{-(CH}_3\text{)}_2\text{CO}$ is found. Independence of a oscillations mode of a gases mixture composition is shown at the percentage of CO no more than 50 %. The preliminary mechanism of process was proposed.
- S. Knyazev, E. Gordeev, E. Chernyshov. Thermodynamic factors of dicarba-closododecaboranes(12) configuration stability. 76
Reactions of isomerisation $1,2\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{12} \leftrightarrow 1,7\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{12}$ and $1,7\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{12} \leftrightarrow 1,12\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{12}$ were analyzed at B3LYP/6-311G(2d,2p) level of theory. Thermodynamic parameters of these reactions were calculated at 298 – 1000 K. These parameters conform experimental data.

A.Lega, A.Maksimov, A.Kirilin. Using the siliconnitrogenorganic monomers at the 78
synthesis of heterocyclic compounds

The results of studies reaction transamination of trimethylsilil diethylcarbamate by carbaminosilanes. Shown that siliconnitrogenorganic monomers allows the easy manufacture of heterocyclic compounds. Use of dihydrazines in this reactions leads to organic heterocyclic compounds formation.

E. M. Kartashov. The new functional accuracies for Maxell and Kelvin–Fought 81
linear rheological models.

The new functional accuracies for the description of mechanical models of polymer solids are proposed. The examples of rheological Maxwell model and Kelvin–Fought model are considered.

E.M. Kartashov, T.V. Anisimova. The local stress in the neighborhood of a circular 85
crack under thermal and mechanical loading.

The long circular cylindrical sample (polymer fiber) with internal insulated circular crack under the action of constant pressure and thermal heating with the heat flow directed along the axis of the cylinder and normally to the plane of the crack is considered. A number of generalizing ratios for the stress intensity factors under thermal and mechanical loading is derived.

V.M.Komarov, V.S.Kopytin, V.M.Misin, S.S.Nikulin. A priori estimated values for 89
conformation characteristics of cation polyelectrolytes

Conformation characteristics for poly(N,N-dimethyl-N,N-diallylammonia) chloride (PDMDAAC) were calculated basing on isolated Landau&Livshits macromolecule model (using HyperChem program pack) and theoretical model suggested by authors. Obtained results are compared with experimental data for similar to PDMDAAC compounds (polyvinylpyrrolidone, poly-L-proline, polyisobutylmaleinimide).

ТРЕБОВАНИЯ

к оформлению печатных материалов, представляемых для опубликования в научно-техническом журнале «Вестник МИТХТ»

1. Материалы принимаются в формате:

документ должен быть подготовлен в редакторе Microsoft Word и сохранен в формате doc, наличие распечатанного варианта статьи обязательно (2 экземпляра).

2. Файл должен содержать:

- УДК;
- название статьи (шрифт - 14, Arial, начертание - полужирный, заглавными буквами);
- инициалы, фамилию автора (авторов) – шрифт 14, Arial, начертание – полужирный;
- полное наименование должности и кафедры (организации), на которой работает(ют) автор (авторы) статьи (шрифт 12, Arial, полужирный), авторов из различных организаций обозначить звездочками;
- аннотацию (не более 250 символов) под заголовком «Аннотация» (шрифт 11, Arial, курсив) на русском языке;
- текст статьи (шрифт 12, Times New Roman);
- список использованной литературы (шрифт 12, Times New Roman);

3. При оформлении просим соблюдать следующие требования:

- формат страницы А4, поля по 2 см;
- в тексте не должно быть двух пробелов подряд;
- перед знаком препинания пробел не ставится, после знака препинания пробел ставиться обязательно;
- автоматической расстановкой переносов не пользоваться;
- рисунки и чертежи должны быть сохранены в отдельных файлах в черно- белом режиме, номер в имени файла должен совпадать с номером рисунка по тексту (например, Ris_1.bmp). В текстовом документе следует оставить пустые рамки для рисунков (или ссылки). Если в тексте используются формулы, тогда необходимо придерживаться следующих требований по их оформлению: редактор Microsoft Equation 3.0; размер: обычный символ 12 пт., крупный индекс 7 пт., мелкий индекс 5 пт., крупный символ 18 пт., мелкий символ 12 пт. Если в тексте используется несколько формул, то они должны быть последовательно пронумерованы.
- если в тексте используются таблицы, тогда необходимо придерживаться следующих требований по их оформлению: ширина таблицы не должна превышать ширины текстового поля при существующей ориентации листа; нумерация таблиц в тексте сквозная; каждая таблица должна быть озаглавлена.
- допускается архивировать текстовые документы и рисунки (rar, zip)
- объем не более 6 стр.

4. В конце статьи, после основного текста и списка литературы необходимо поместить на английском языке:

- название статьи (шрифт 14, Arial, полужирный, прописными буквами);
- инициалы, фамилию автора (авторов) – шрифт 14, Arial, полужирный;
- аннотацию (не более 250 символов) под заголовком «Abstract» (шрифт 11, Arial, курсив).