

Министерство
образования и науки
Российской Федерации

Вестник МИТХТ

1/2013

февраль

Научно-технический
журнал

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

Учредитель
МИТХТ им. М.В. Ломоносова

Главный редактор:
проф. А.К. Фролова
**Заместитель главного
редактора:**
проф. В.В. Фомичев

Редакционная коллегия:
проф. Д.В. Дробот
проф. К.А. Кордона
(Колумбия)
проф. В.Ф. Корнюшко
акад. РАН Н.Т. Кузнецов
акад. РАН А.И. Мирошников
проф. Ю.П. Мирошников
чл.-корр. РАН А.Н. Озерин
проф. Т. Пакканен
(Финляндия)
проф. Л.А. Серафимов
проф. С.М. Сухорукова
проф. В.А. Тверской
проф. А. Трохимчук
(Польша)
акад. РАН А.Ю. Цивадзе
акад. РАМН В.И. Швец
доц. В.Д. Юловская

**Ответственный
секретарь:**
доц. Есипова О.В.

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

Адрес редакции:
119571, г. Москва,
пр. Вернадского, 86, к. Л-119
тел.: +7(495) 936-82-88
e-mail: vestnik@mitht.ru
www.finechemtech.com

СОДЕРЖАНИЕ

СИНТЕЗ И ПЕРЕРАБОТКА ПОЛИМЕРОВ И КОМПОЗИТОВ НА ИХ ОСНОВЕ

- Покидько Б.В., Ботин Д.А., Плетнев М.Ю. Эмульсии
Пикеринга и их применение при получении полимерных
наноструктурированных материалов 3
- И.М. Агаянц, Ю.А. Наумова, А.С. Кузнецов. Анализ
корреляционных соотношений в области реометрических
исследований резин 15
- Задеренко Т.В., Сатвалов Р.Г., Юловская В.Д., Серенко О.А.
Структура и свойства динамических термоэластопластов на
основе полиэтилена и этиленпропилендиенового каучука 20
- Комова Н.Н., Потапов Е.Э., Грусков А.Д., Заиков Г.Е. Особенности
принципа температурно-временной эквивалентности в полиэтилене
низкой плотности, наполненном шунгитом 24

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

- Назанский С.Л., Солохин А.В., Кийко А.В., Обонг В.Э.
Математическая модель ректификационной колонны бесконечной
разделительной способности и различные варианты ее расчета 36
- Раева В.М. Теплоты испарения бинарных смесей 43
- Таран Ю.А., Пынькова Т.И., Таран А.Л. Исследование условий
образования эмульсий с использованием теории формальной
анalogии процессов 51
- Шкулипа А.Ю., Князев С.П., Гордеев Е.Г., Кирилин А.Д.
Квантовохимическое исследование механизмов перегрупп-
пировок карборанов(12) 56

ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

- Межуев Я.О., Коршаков Ю.В., Страхов И.С., Штильман М.И.,
Ваграмян Т.А. Кинетика и механизм окисления 2,4,6-
триметиланилина 62
- Межуев Я.О., Коршаков Ю.В., Пискарева А.И., Штильман М.И.
Размер и форма частиц полипиррола в водных растворах поли-
(N-винилпирролидона) 66
- Трегер Ю.А., Третьяков В.Ф., Дасаева Г.С., Соколова С.В.,
Иванова И.И., Князева Е.Е., Яськова В.Я. Пиролиз хлористого
метила на катализаторе SAPO-34 в исходной и
модифицированных металлами формах 71

ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ПРЕПАРАТОВ И БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

- Гомзяк В.И., Zubov В.П., Чихачева И.П., Руми Л.Д. Влияние поли-N-
винилкапролактама на ферментативную активность трипсина 77
- Горкина Е.А., Николаев А.Ю., Гервальд А.Ю., Сазонов С.К.,
Булычев Э.Ю. Разработка блочно-модульного способа получения
монометинцианинов 81
- Ширяева М.В., Кириллова Ю.Г., Никольская Е.Д., Прохоров Д.И.,
Смирнов И.П., Позмогова Г.Е. Оптимизация твердофазного
синтеза полиамидных миметиков нуклеиновых кислот
с применением MALDI-TOF-масс-спектрометрии 87

ЭКОЛОГО-ЭКОНОМИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ ХИМИЧЕСКИХ ТЕХНОЛОГИЙ

- Степнова С.И. Совершенствование теоретико-методических
основ управления организационным развитием химических
предприятий 96
- Сухорукова С.М., Погорелый А.М., Капитонова Л.Л. Эколого-
экономическая информация как фактор негэнтропийной
экономики 103
- Шведова Л.В., Чеснокова Т.А., Буймова С.А., Невский А.В.
Влияние биогенных элементов на фитоэкстракцию кадмия
из загрязненной почвы 106

ЮБИЛЕЙ

112

Fine Chemical Technologies (Vestnik MITHT)

1/2013
February

Published from February 2006,
six times per year

Founder:
M.V. Lomonosov Moscow State
University of Fine Chemical
Technology (MITHT)

Editor-in-Chief:

A.K. Frolkova

Deputy Editor:

V.V. Fomichev

Editorial Board:

D.V. Drobot

K.A. Kardona
(Columbia)

V.F. Korniyushko

N.T. Kuznetsov

A.I. Miroshnikov

Ju.P. Miroshnikov

A.N. Ozerin

T. Pakkanen
(Finland)

L.A. Serafimov

S.M. Sukhorukova

V.A. Tverskoy

A. Trohimchuk
(Poland)

A.Ju. Tcivadze

V.I. Shvets

V.D. Julovskaya

Editorial Assistant:

O.V. Esipova

Editorial:

I.M. Agayants

Ju.A. Naumova

L.G. Semernya

G.D. Seredina

Address:

Russia, 119571, Moscow,
Vernadskogo pr., 86,
phone: +7(495) 936-82-88
e-mail: vestnik@mitht.ru
www.finechemtech.com

CONTENTS

SYNTHESIS AND PROCESSING OF POLYMERIC COMPOSITES

Pokidko B.V., Botin D.A., Pletnev M.Yu. Pickering emulsions and their use in production of polymer nanostructured materials 3

Agayants I.M., Naumova Yu.A., Kuznetsov A.S. Analysis of correlative relationships in rheometric rubber research 15

Zaderenko T.V., Satvalov R.G., Yulovskaya V.D., Serenko O.A. The structure and the properties of dynamic thermoplastic elastomers based on polyethylene and ethylene-propylene-diene rubber 20

Komova N.N., Potapov E.E., Gruskov A.D., Zaikov G.E. Specific features of the principle of time-temperature superposition in low density polyethylene filled with shungite 24

THEORETICAL BASES OF CHEMICAL TECHNOLOGY

Nazanskiy S.L., Solokhin A.V., Kiyko A.V., Obong V.E. Mathematic simulation of distillation column with infinite separation ability and various calculation sets 36

Raeva V. M. Vaporization heat of binary mixtures 43

Taran Yu.A., Pynkova T.I., Taran A.L. Studying the conditions of emulsions formation with the use of the theory of formal analogy of processes 51

Shkulipa A.Yu., Knyazev S.P., Gordeev E.G., Kirilin A.D. Quantum-chemical study of carborane(12) rearrangement mechanisms 56

CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF ORGANIC SUBSTANCES

Mezhuev Ya.O., Korshak Yu.V., Strakhov I.S., Shtilman M.I., Vagrameyan T.A. Kinetics and mechanism of 2,4,6-trimethylaniline oxidation 62

Mezhuev Ya.O., Korshak Yu.V., Piskareva A.I., Shtilman M.I. Size and shape of polypyrrole particles in aqueous solutions of poly-(N-vinylpyrrolidone) 66

Treger Yu.A., Tretyakov V.F., Dasaeva G.S., Sokolova S.V., Ivanova I.I., Knyazeva E.E., Yaskova V.Ya. Pyrolysis of methyl chloride into ethylene over catalyst SAPO-34 in the forms initial and modified by metals 71

CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF MEDICINAL COMPOUNDS AND BIOLOGICALLY ACTIVE SUBSTANCES

Gomzyak V.I., Zubov V.P., Chikhacheva I.P., Rumsh L.D. The effect of poly-N-vinylcaprolactam on enzymatic activity of trypsin 77

Gorkina E.A., Nikolayev A.Yu., Gervald A.Yu., Sazonov S.K., Bulychev E.Yu. Development of a block-modular method for the preparation of monomethinecyanines 81

Shirayeva M.V., Kirillova Yu.G., Nikol'skaya E.D., Prokhorov D.I., Smirnov I.P., Pozmogova G.E. Optimization of solid-phase synthesis of polyamide nucleic acid mimetics with application of MALDI-TOF mass-spectrometry 87

ECOLOGICAL AND ECONOMIC PROBLEMS OF CHEMICAL TECHNOLOGIES

Stepnova S.I. Improvement of the theoretical and methodical bases of management of organizational development of chemical enterprises 96

Sukhorukova S.M., Pogorely A.M., Kapitonova L.L. Ecological-economic information as a factor of negentropy economy 103

Shvedova L.V., Chesnokova T.A., Buymova S.A., Nevsky A.V. Influence of biogenic elements on cadmium phytoextraction from polluted soil 106

ANNIVERSARY 112

ЭМУЛЬСИИ ПИКЕРИНГА И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ ПОЛИМЕРНЫХ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Б.В. Покидько, доцент, Д.А. Ботин, студент,

М.Ю. Плетнев, заведующий кафедрой

кафедра Коллоидной химии им. С.С. Воюцкого

МИТХТ им. М.В. Ломоносова, Москва, 119571 Россия

e-mail: pokidko2000@mail.ru

Эмульсии Пикеринга представляют собой дисперсии, стабилизированные твердыми частицами, закрепленными на границе масло–вода, вместо обычных эмульгаторов. Здесь рассматривается их образование, стабильность и морфология в присутствии твердых частиц разной природы. Большой интерес к эмульсиям Пикеринга за последние десятилетия проявляется в связи с перспективами экологически чистого и экономичного производства гибридных полимерных частиц и нанокомпози́тов с супрамолекулярной коллоидной структурой. Эмульсионная или суспензионная полимеризация в эмульсиях Пикеринга позволяет получать *in situ* усиленные наноструктурированные полимерные композиты, необычные латексы и микрокапсулы с уникальными свойствами.

Ключевые слова: адсорбция, вещества поверхностно-активные, краевой угол, латексы, нанокомпози́ты полимерные, смачивание, устойчивость эмульсий, эмульсии Пикеринга, эмульсионная полимеризация.

Более столетия тому назад было обнаружено [1, 2], что некоторые высокодисперсные твердые частицы при их добавлении к смесям воды с неполярными растворителями способны при диспергировании стабилизировать образующиеся эмульсии даже в отсутствие поверхностно-активных веществ (ПАВ). Применение эмульсий, стабилизированных твердыми частицами (эмульсий Пикеринга, см. рис. 1) долгое время ограничивалось областью пищевой и косметической промышленности.

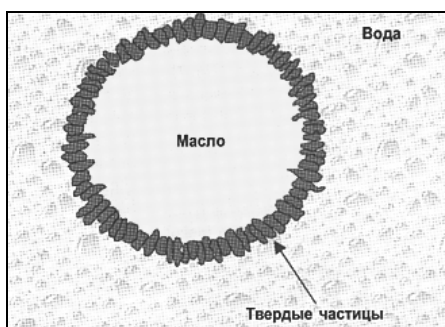


Рис. 1. Строение эмульсии Пикеринга типа масло/вода (М/В).

В последнее время интерес к таким эмульсиям возрос в связи открытием новых областей применения для создания различных самоорганизующихся коллоидных систем (supracolloidal structures), в частности на поверхности капель эмульсий мономеров и латексных частиц [3]. Подобные структуры были названы «коллоидосомами» (colloidosomes). В последнее десятилетие схожим образом получены длинные стержнеобразные структуры (hairly-rod nano-structures, рис. 2) [4], эмульсии Пикеринга, стабилизированные магнитными частицами [5], наночастицами селенида кадмия CdSe [6], наночастицами золота [7] и др. [8].

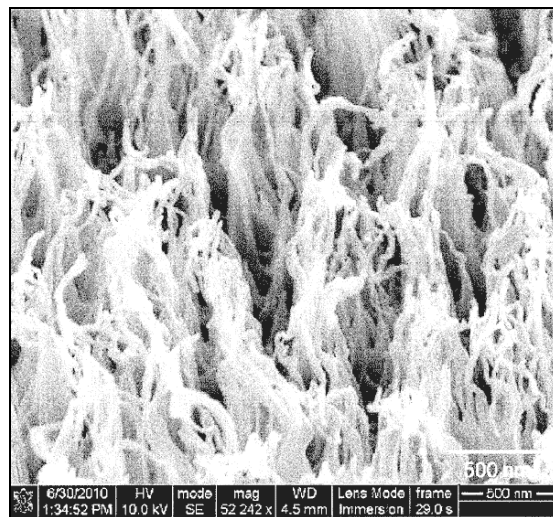


Рис. 2. SEM фото синтезированной волосоподобной полимерной структуры, которая может использоваться для улавливания капель нефтяной эмульсии [4].

Принцип стабилизации эмульсий твердыми частицами использован в процессе создания супрамолекулярных коллоидных дисперсных систем и полимерных нанокомпози́тов путем безотходной эмульсионной или суспензионной полимеризации [9–13].

В последнее десятилетие опубликованы работы, в которых для стабилизации эмульсий применялись самые разные частицы, также как, например, коллоидальный диоксид кремния [14], гидрофобизированный аэросил [12], полистирольные микросферы [13], углеродные нанотрубки [15], оксид цинка [16], слоистые двойные гидроксиды [17], глинистые частицы [18], бётит (гидроксид алюминия) [19], магнетит [20] и др. Помимо стабилизации эмульсий, твердые частицы могут применяться также для стабилизации пен, особенно в сочетании с традиционными ПАВ [21].

К основным преимуществам эмульсий Пикеринга, по сравнению с обыкновенными эмульсиями, стабилизированными традиционными ПАВ, следует отнести более высокую стабильность по отношению к коалесценции и изотермической перегонке, что позволяет стабилизировать высококонцентрированные системы, а также в ряде случаев дает уникальную возможность сохранять и/или полностью восстанавливать структуру эмульсий даже после полного удаления дисперсионной среды [22]. Следует отметить повышенную устойчивость эмульсий Пикеринга к изменению pH среды и состава масляной фазы, введению добавок электролитов [18]. Более того, при флокуляции частиц может возникать дополнительный стабилизирующий эффект, связанный с образованием трехмерной гелевой структуры в объеме эмульсии [19]. К важным преимуществам таких систем относится сравнительно низкая себестоимость, экологичность и низкая токсичность из-за отсутствия традиционных ПАВ и высокомолекулярных соединений либо пониженного их содержания.

1. Влияние различных факторов на образование, природу и стабильность эмульсий Пикеринга

С теоретической (термодинамической) точки зрения твердые частицы, используемые в качестве стабилизаторов эмульсий, должны удовлетворять трем основным требованиям:

- 1) существенно меньшими размерами частицы по сравнению с размерами капель дисперсной фазы;
- 2) частичной лиофобностью по отношению к дисперсионной среде, что приводит к протеканию медленной и обратимой коагуляции с образованием разветвленных агрегатов на границе раздела вода-масло;
- 3) промежуточной избирательной смачиваемостью по отношению и к дисперсионной среде, и к дисперсной фазе [22].

При этом в роли непрерывной фазы (т.е. дисперсионной среды) всегда выступает именно та фаза, в которой стабилизирующие частицы легче диспергируются. Помимо этого, согласно данным многих исследований, прямые эмульсии предпочтительно образуются при добавлении масляной фазы в водную среду, уже содержащую в себе предварительно диспергированные частицы стабилизатора. Однако если такие частицы не обладают достаточно хорошей смачиваемостью дисперсионной средой, в дальнейшем может происходить, либо разрушение, либо обращение этих эмульсий [18, 23].

Твердые частицы, применяемые для стабилизации эмульсий, могут иметь различную смачиваемость и образовывать краевые углы (углы смачивания θ) с водой, превышающие 0° и

меньшие 180° , при этом, если θ оказывается несколько меньше 90° , частицы будут стабилизировать прямые эмульсии, а если $\theta > 90^\circ$, то обратные эмульсии [8, 22]. Учитывая главенствующую роль способности частиц к смачиванию, важно, что смачиваемость таких частиц может быть изменена, например, за счет адсорбционного модифицирования их поверхности ПАВ [24]. Такое сочетание ПАВ с твердыми частицами, например, определяет эффективность процесса пенной флотации [25] и используется при изготовлении битумных эмульсий [26], а комбинация животных жиров с фосфолипидами позволяет регулировать стабильность некоторых видов пищевых эмульсий [27]. Опыты по получению прямых эмульсий Пикеринга в системах с частично гидрофобизированным кремнеземом показали, что концентрация твердых частиц, при которой обеспечивается максимальная стабильность эмульсий (а также наибольшая дисперсность капель, соответствующая, по всей видимости, максимальному содержанию частиц на поверхности масляной фазы при заданном ее содержании) оказывается ниже в случае аэросила со степенью покрытия поверхности силанольными группами $\approx 48\%$ ($\theta \approx 85^\circ$), чем в случае более гидрофильных частиц, имеющих степень заполнения поверхности силанольными группами $\approx 71\%$ и $\theta \approx 68^\circ$ [28].

Непосредственно с краевым углом связано отношение поверхности частиц, смачиваемой водой A_w , к поверхности, смачиваемой маслом A_o . Это соотношение можно рассматривать как некий аналог гидрофильно-липофильного баланса обычного эмульгатора:

$$‘HLB’ = \frac{A_w}{A_o} = \frac{1 + \cos\theta}{1 - \cos\theta}. \quad (1)$$

Поскольку угол смачивания на границе частиц малых размеров и сложной формы экспериментально оценить сложно, то одной из косвенных характеристик смачиваемости может являться их электрокинетический потенциал, увеличение которого по абсолютной величине, очевидно, приводит к росту смачиваемости поверхности частиц водой [28].

В работе [29] было показано, что за счет изменения количества добавленной олеиновой кислоты можно провести обращение эмульсии Пикеринга, стабилизированной частицами барита. А в работе [30] удалось существенно повысить устойчивость прямой эмульсии, стабилизированной гидрофильным диоксидом кремния за счет предварительного использования ПАВ, вызывающих флокуляцию частиц стабилизатора. Напротив, добавление ПАВ к заранее приготовленной эмульсии Пикеринга или к пене, стабилизированной твердыми частицами, может приводить

к обратному эффекту – разрушению коллоидной системы в результате десорбции твердых частиц с межфазной границы раздела либо за счет смещения равновесия при адсорбции ПАВ на поверхности твердых частиц, в объеме дисперсионной среды, а также в результате *in situ* модификации поверхности частиц, находящихся в межфазном слое и, соответственно, изменения смачиваемости частицы [31]. В работе [24] было обнаружено, что добавление анионного лаурилсульфата натрия к 30 % прямой эмульсии Пикеринга, образованной при смешении масляной фазы с 1.5 % водной дисперсией частично гидрофобизированного аэросила, приводит к коалесценции капель при концентрациях ПАВ выше критической концентрации мицеллообразования. При этом было показано, что молекулы ПАВ достаточно слабо адсорбируются на данных частицах и вызывают разрушение развитых структур, что способно снижать устойчивость эмульсии.

С целью изучения влияния адсорбционного модифицирования на образование и стабильность прямых эмульсий Пикеринга авторами работы [32] проведено исследование влияния природы и содержания катионных ПАВ на способность глинистых частиц монтмориллонита с перманентным отрицательным зарядом к стабилизации прямых эмульсий при массовом соотношении фаз равном 3 к 2. При раздельном применении ни катионное ПАВ, ни частицы монтмориллонита, предварительно диспергированные в водной фазе, не проявляют способности к полной стабилизации эмульсий. При одновременном добавлении частиц и ПАВ, устойчивые эмульсии начинают образовываться примерно при 1.5 % содержании частиц в водной фазе в присутствии солей замещенных оксигидрированных аммониевых катионов. В тоже время, по данным [33], возможно получение прямых эмульсий толуола в воде, содержащей 1.5 % лапонита (синтетический глинистый минерал), причем стабилизация подобных систем может происходить, в основном, за счет структурирования водной фазы. Последнюю идею косвенно подтверждают и проведенные исследования по влиянию электролита на стабильность эмульсий. Установлено, что рост концентрации хлорида натрия в водной фазе приводит к явному увеличению стабильности эмульсий, причем стабильные эмульсии образуются уже при 1 % содержании глинистых частиц, а также при меньшем содержании частиц, но в присутствии добавки катионного ПАВ. Авторы напрямую связали эти результаты с усилением флокуляции глинистых частиц в присутствии электролита, в результате уменьшения толщины ДЭС. Вывод этот, впрочем, не столь однозначен, так как при достаточно высоком соотношении ПАВ/монтмориллонит ДЭС частиц должен находиться в полностью сжатом состоянии, и трудно ожидать

столь заметного влияния хлорида натрия на агрегацию. Можно предположить, что и в этом случае определяющую роль в стабилизации эмульсии играет повышение вязкости водной фазы и высаливающее действие электролита.

В первом приближении рост концентрации твердых стабилизаторов может оказывать влияние, аналогичное влиянию концентрации обычных ПАВ. Средний диаметр капель эмульсии связан с удельной поверхностью S/V и объемной долей частиц дисперсной фазы, ϕ , известным соотношением (2):

$$D = \frac{6V_{\text{общ}}}{S} = \frac{6\phi V}{S}. \quad (2)$$

Поскольку величина межфазной поверхности S пропорциональна содержанию частиц стабилизатора, то можно сделать вывод о том, что с ростом содержания твердого стабилизатора диаметр частиц эмульсии должен уменьшаться. Таким образом, размеры частиц образующейся эмульсии, в первую очередь, будут определяться отношением содержания твердых частиц к содержанию масляной фазы в системе в случае образования эмульсий типа М/В [28]. Предположение об обратной пропорциональности между размерами капель эмульсии и концентрацией частиц-стабилизаторов подтверждается, в частности, в работе [32], в которой было обнаружено экспериментально, что размер капель прямой эмульсии, стабилизированной частицами модифицированного монтмориллонита, снижается с ростом концентрации частиц по степенному закону ($D = 39.7C^{-0.76}$). Обратная пропорциональность между размерами капель и концентрацией частиц подтверждена также в случае частиц гидрофобизированного аэросила в работе [34], однако в ряде случаев такая зависимость не выполняется.

Само по себе выражение (2) лишь качественно указывает на обратную пропорциональность между диаметром частиц образующейся эмульсии и содержанием твердых частиц стабилизатора. В действительности, твердые частицы находятся не только на межфазной поверхности, но и в объеме дисперсионной среды, причем между ними устанавливается определенное равновесие [35]. Кроме того, твердые частицы, находящиеся в объеме, влияют на вязкость дисперсионной среды и устойчивость образующихся эмульсий [19], и, следовательно, при этом кардинально меняется распределение размеров капель эмульсии во времени.

В работе [28] для двух типов аэросилов, гидрофобизированных дихлордиметилсиланом, показано, что рост концентрации твердых частиц при получении прямых эмульсий, содержащих 20 % об. масляной фазы, влияет на размеры капель образующейся эмульсии нели-

нейно. В области малых концентраций аэросила диаметр капель обратно пропорционален его содержанию и изменяется сложным образом по степенному закону, а при содержании твердых частиц порядка 5-6 % эта зависимость выходит на плато, и размер капель становится минимальным. Характерно, что в этой области концентраций эмульсии приобретают неограниченную стабильность во времени, в то время как при меньших концентрациях частиц они не стабильны.

Если выразить уравнения (2) через степень покрытия межфазной поверхности твердыми частицами ($S_{тв}$), то для прямых эмульсий получаем:

$$D = \frac{6\phi_{вес}(м.)}{\rho_M \phi_{вес}(мв.) (1 - \phi_{вес}(м.)) \cdot S_{тв}} = \frac{6}{\rho_M S_{тв}} \cdot \frac{M(м.)}{M(мв.)}, \quad (3)$$

где $\phi_{вес}(м.)$ и $\phi_{вес}(мв.)$ – соответственно, массовая доля масляной фазы в эмульсии и массовая доля твердых частиц в дисперсионной среде (воде), ρ_M – плотность масляной фазы.

Справедливость приведенного выражения подтверждается лишь при невысоких содержаниях масляной фазы. С увеличением ее доли степень покрытия межфазной поверхности твердыми частицами снижается, что приводит к нарушению устойчивости эмульсий и, в свою очередь, может вести к их расслоению или обращению фаз.

Угол наклона зависимости размера частиц от массового отношения масло/твердые частицы в области малых содержаний масляной фазы (до 10–15 %об.) позволил получить значения степени покрытия межфазной поверхности твердыми частицами. Для гидрофобизированного кремнезема такие значения составляют порядка 10 м²/г. Однако эти данные имеют не очень хорошую сходимость с теоретическими, что может являться следствием флокуляции частиц.

В работе [32] методом оптической микроскопии в поляризованном свете с использованием дифференциального контраста по интерференции получены данные, свидетельствующие в пользу горизонтального расположения пластинок глинистых частиц на межфазной границе. Расчет по уравнению (2) для монтмориллонита показывает, что в случае 2% водной дисперсии с удельной поверхностью $S_{уд.тв.} = 800$ м²/г (при содержании 40 % мас. масляной фазы и плотностью 0.82 г/см³ и предположении монослойной плоской ориентации частиц) площадь эмульсии S равна:

$$S = C \cdot 0.006 \cdot \frac{S_{уд.мс}}{2}, \quad (4)$$

где коэффициент 1/2 учитывает тот факт, что «рабочей» является только одна из сторон пластинчатой частицы.

Подстановка уравнения (4) в (2) дала размер частиц эмульсии 0.61 мкм. В реальности наблюдаемый средний размер их составлял 23 мкм, что практически на два порядка превышает результаты теоретического расчета. Авторы «справились» с указанным расхождением, используя формальный подход – подставив в уравнение (2) экспериментальные данные о распределении монтмориллонита между поверхностным слоем и водной фазой. Такой пересчет показал, что в поверхностный слой попадает лишь 10 % от общего числа частиц. Высказано логичное предположение об агрегации глины по базальным граням, т.е. вполне реально существование не единичных пластинчатых частиц, а их стопок. С учетом таких поправок и введения экспериментального коэффициента 1/9 привело к расчетному значению размера капли порядка 6.1 мкм. В результате этих расчетов получено значения 4 для степени агрегации глинистых частиц в стопках. Однако данный результат никак не объясняет, почему с дальнейшим увеличением концентрации твердых частиц не происходит снижения размеров капель.

2. Регулирование устойчивости эмульсий Пикеринга

Удачный пример простого регулирования стабилизирующей способности частиц за счет управления их смачиванием, показан в работе [17], в которой для стабилизации прямых эмульсий жидкого парафина в воде использовались водные дисперсии двойного магний-алюминий-содержащего синтетического слоистого гидроксида (ДСГ) с концентрацией 0.5-2.0 %масс. Положительно заряженные частицы гидроксида имеют на поверхности множество рН-зависимых гидроксильных групп, которые диссоциируют при повышении рН, что приводит к снижению величины положительного потенциала поверхности и может вызвать флокуляцию частиц. Было показано, что устойчивость, а также и дисперсность прямых эмульсий существенно возрастают с ростом рН. Эти результаты могут быть объяснены увеличением адсорбции твердых частиц на межфазной границе в результате их частичной флокуляции. Весьма интересны сделанные в цитируемой работе выводы на основе сопоставления результатов статических и динамических испытаний. В первом случае проводилось наблюдение за частицами ДСГ, диспергированными в водной фазе, в условиях, когда сверху над водной фазой помещался неподвижный слой парафина (плоская граница раздела). Было показано, что с ростом рН концентрация частиц в межфазном слое увеличивается, однако при рН > 12 в ре-

зультате сильной флокуляции наблюдается образование осадка, и частиц на межфазной границе практически не остается. В противоположность этому, в динамических условиях (т.е. в процессе эмульгирования) содержание частиц на поверхности, как и устойчивость эмульсий, растут даже при высоких значениях рН. Если предположить, что переход частицы в поверхностный слой из объема дисперсионной среды осуществляется через энергетический барьер, очевидно, что этот процесс облегчается для частиц, находящихся в системе, подвергающейся большому сдвиговому нагружению, которые одновременно разрушают образующиеся флокулы.

В работе [36] был продемонстрирован рост устойчивости капель прямой эмульсии, стабилизированной частично гидрофобизированными частицами аэросила при увеличении степени агрегации первичных частиц в результате добавления электролитов. Аналогичный результат был получен в работе [24]. Рост концентрации частиц с увеличением содержания электролита, в межфазном слое, был подтвержден прямым методом конфокальной флуоресцентной микроскопии (confocal fluorescence microscopy). В качестве флуоресцентной метки применялся краситель родамин 6Ж, избирательно адсорбирующийся на поверхности кремнезема. Кроме того, было получено прямое доказательство отсутствия частиц стабилизатора в масляной фазе. Методом сканирующей электронной микроскопии было обнаружено, что толщина слоя частиц аэросила на межфазной границе (со стороны водной среды) составляет величину порядка 200 нм. Данные размеры достаточно близки к размерам агрегатов аэросила, полученным методом динамического светорассеяния. Эти агрегаты образуются в водной фазе при концентрациях электролита выше порога коагуляции (в отсутствие масляной фазы).

Весьма интересный результат, согласующийся с теоретическими рассуждениями, получен при замене в системах, стабилизированных кремнеземом, дистиллированной воды на раствор соляной кислоты. В этом случае стабильность эмульсии возрастала, что может быть связано с уменьшением величины электрокинетического потенциала на поверхности кремнезема, т.е. снижением его смачиваемости. При этом следует принимать во внимание [37], что межфазная граница вода–масло заряжена отрицательно (при рН водной фазы близких к нейтральным) за счет адсорбции OH^- анионов, и потенциал такой поверхности заметно повышается с ростом рН.

Измерения электрокинетического потенциала и испытания устойчивости эмульсий показали, что глинистые частицы в изoeлектрической

точке (ИТ), находящейся в кислой области рН, не столь эффективно стабилизируют эмульсии Пикеринга, в то время как частицы кремнезема проявили обратное поведение, т.е. максимум стабильности эмульсии приходился именно на ИТ. Умеренная минерализация воды и присутствие солей кальция повышает устойчивость эмульсий [38].

В некоторых работах исследовались эмульсии Пикеринга, образованные при добавлении одновременно твердых частиц различной природы. Так, в работе [39] повышения устойчивости эмульсий удалось добиться, комбинируя отрицательно заряженные частицы лапонита и положительно заряженные частицы двойных слоистых гидроксидов. Авторы показали, что структуры, возникающие в результате гетерокоагуляции, не только создают на поверхности капель эмульсии развитые и эластичные защитные слои, но также модифицируют реологические свойства эмульсионных систем.

Стабильность прямых эмульсий в работе [40] повышали за счет совместного использования парафинового воска и лапонита. Следует отметить, что данное сочетание является важным как в теоретическом, так и в практическом отношении, поскольку системы подобного типа (глина, жидкие и твердые углеводороды) образуются в больших количествах и при добыче нефти и в процессе ее использования и переработки.

В работе [39] рассмотрен механизм стабилизации эмульсий Пикеринга, полученных при совместном использовании глинистых частиц и слоистых двойных гидроксидов (СДГ) (см. рис. 3 и 4).

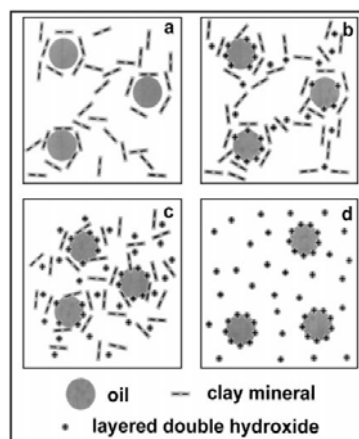


Рис. 3. Предположительный механизм стабилизации эмульсий Пикеринга при 1 % суммарном содержании и различном соотношении глинистых частиц и ДСГ при увеличении доли ДСГ (а – 100 % глинистых частиц, д – 100 % ДСГ) [39].

В отсутствие гетерокоагуляции, стабилизация капель эмульсии может происходить за счет их вовлечения в гелевый каркас, образо-

ванный частицами монтмориллонита (рис. 3, а), либо за счет адсорбции частиц слоистого двойного гидроксида на межфазной границе (рис. 3, d). В присутствии частиц обоих типов происходит рост прочности гелевой сетки в объеме водной фазы, а также образование структурированных адсорбционных слоев непосредственно на поверхности капель эмульсии, что в целом обуславливает значительный синергический эффект.

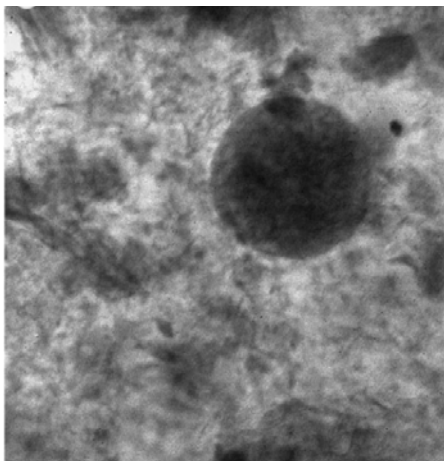


Рис. 4. Микрофотография капли эмульсии, стабилизированной совместно глинистыми частицами и частицами двойного гидроксида, полученная при помощи просвечивающей рентгеновской микроскопии (transmission X-ray microscopy) [39].

Интересным результатом, полученным в работе [41], является установление зависимости устойчивости эмульсий от размеров частиц кремнезема. Как установлено, с ростом среднего радиуса частиц r устойчивость эмульсий возрастает, что согласуется с представлениями о величине энергии адгезии твердой частицы к межфазной поверхности М/В (или, иначе говоря, энергии присоединения частицы к поверхности) [42], которая определяется уравнением [43]:

$$E = \pi r^2 \sigma_{BM} (1 \pm \cos \theta)^2, \quad (5)$$

где σ_{BM} – межфазное натяжение, θ – краевой угол, r – радиус частицы.

В качестве примера [17]: расчетное значение энергии присоединения $E \approx -2800$ кТ для частиц двойного гидроксида магния-алюминия с $r \approx 70$ нм при межфазном натяжении на границе жидкий парафин/вода $\sigma = 32.5$ мН/м² и краевом угле $\theta = 30^\circ$. Эта энергия существенно больше энергии теплового движения коллоидных частиц (величина, равная нескольким кТ).

Теоретическое значение энергии связывания, найденное в работе [37] для пластинчатых частиц гидрофобизированной слюды с размерами 1 – 10 мкм, составляет приблизительно $10^8 - 10^9$ кТ. В то же время величина энергии адсорбции в случае обычных молекул ПАВ

составляет 1 – 10 кТ на одну молекулу. Сравнение этих величин показывает, что в системах содержащих одновременно молекулы ПАВ и твердые частицы с промежуточной полярностью, на поверхность должны преимущественно выходить твердые частицы.

В ряде исследований было показано, что обращение фаз в эмульсиях, стабилизированных как традиционными ПАВ, так и твердыми частицами, может происходить при увеличении содержания в системе компонента, являющегося дисперсной фазой [42]. Было обнаружено, что подобное обращение фаз может происходить в том случае, если твердые частицы обладают промежуточной гидрофобностью (т.е. имеют средние углы смачивания). В противном случае наблюдается коалесценция капель эмульсии, а также сливкообразование (creaming) [43].

Например, для прямых эмульсий, стабилизированных частицами гидрофобизированного аэросила, разрушение эмульсий наблюдается при росте содержания масляной фазы свыше 50% об., тогда как для обратных эмульсий, стабилизированных в этих же системах наблюдалось обращение фаз с ростом содержания воды [44].

Подобное обращение фаз наблюдалось также для обратных эмульсий, стабилизированных частицами слюды, модифицированной метилтриметоксисилоном, при их разбавлении водой [45]. В то же время в системе гидрофобная слюда – дистиллированная вода – силиконовое масло (циклопентансилоксан) было обнаружено фазовое обращение другого типа (рис. 5).

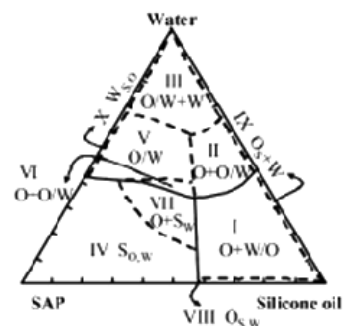


Рис. 5. Фазовая диаграмма системы гидрофобная слюда – вода – силиконовое масло.

Область I – эмульсия В/М и область существования отделенной масляной фазы; область II – эмульсия М/В 1 типа; область III – эмульсия М/В 2 типа; область IV – область существования набухшего порошка слюды; область V – эмульсия М/В 3 типа; область VI – эмульсия М/В 4 типа. [45].

Треугольная диаграмма демонстрирует следующие закономерности системы. В том случае, когда количество масляной фазы превышает некий абсорбционный предел, который способен поглотить порошок гидрофоби-

зованной слюды, увеличение содержания воды приводит к обычному обращению фаз (см. переход между областью I и областью II).

С другой стороны, смещение в сторону образования прямой эмульсии при добавлении воды к насыщенному силиконовым маслом слюде (при содержании масла, меньшем предела поглощения) идет через стадию образования сепарированного масляного слоя, который далее диспергируется в воде с образованием прямой эмульсии. При этом показано, что получаемая прямая эмульсия, образующаяся при объемной доле воды от 0.42 до 0.65, характеризуется наибольшей устойчивостью и наименьшим размером капель 10-60 мкм (область V, рис. 5). Промежуточное выделение масляной фазы, наблюдаемое при фазовом обращении, не может быть напрямую увязано с феноменом конкурентного смачивания поверхности гидрофобизированных глинистых частиц, поскольку последние лучше смачиваются маслом, чем водой. Поэтому предположили, что добавление воды к набухшим в масле частицам глины ведет к разрушению образовавшейся глинистой структуры, которая высвобождает при своем разрушении масляную фазу (см. рис.6).

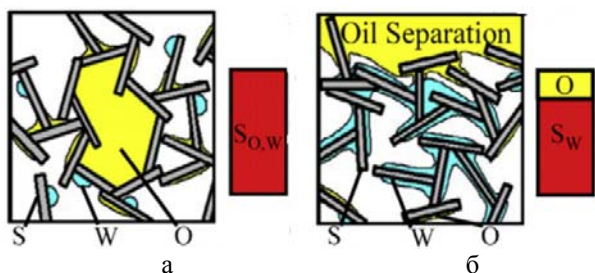


Рис. 6. Предполагаемый механизм расслоения обратной эмульсии Пикеринга в процессе увеличения содержания водной фазы [45]: а – набухшая в масле гидрофобизированная слюда; б – вытеснение масла водой с ростом содержания воды в системе.

Интересно, что в присутствии неионогенного силиконового ПАВ (блоксополимера полиэтиленоксида с полидиметилсилоксаном), сепарации масляной фазы не наблюдается, возможно, как раз по той причине, что добавление ПАВ препятствует формированию в ней трехмерного каркаса при диспергировании глины, за счет улучшения смачиваемости твердых частиц.

Как отмечалось, одним из главных преимуществ эмульсий Пикеринга по сравнению с эмульсиями, стабилизированными классическими ПАВ, является их повышенная устойчивость по отношению к коалесценции. С термодинамической точки зрения отрыв твердой частицы от межфазной поверхности, являющийся предпосылкой для слияния капель, энергетически невыгоден, в то время как

адгезия твердой частицы к поверхности, которая ведет к снижению межфазной энергии, сопровождается большим общим выигрышем энергии. Твердые частицы, оказавшиеся в поверхностном слое, существенно меняют его реологические свойства и замедляют истечение жидкости из прослойки между сближающимися каплями эмульсии [46].

Можно теоретически оценить энергию, которая необходима для преодоления энергетического барьера и слияния двух капелек эмульсии, находящихся в динамическом равновесии, в предположении, что ее величина близка к величине энергетического минимума на кривой взаимодействия двух частиц ($U_{\min}$). Предположим, что скорости слияния капель и их дробления при этом равны между собой.

Частота столкновений капелек эмульсии (ν) зависит от скорости сдвига γ и пропорциональна объемной доле дисперсной фазы ϕ . Если предположить, что все столкновения удачны и приводят к слиянию капель, то скорость диссипации энергии определяется выражением (6):

$$\sigma_B \bar{\gamma} = \nu \cdot U_{\min}. \quad (6)$$

Тогда предельное напряжение сдвига для эмульсии с диаметром агрегатов равным a , в условиях протекания флокуляции окажется равным [47]:

$$\sigma_B = \frac{24U_{\min} \cdot \phi^2}{\pi^2 (2a^3)}. \quad (7)$$

В работе [48] подробно изучалось влияние степени агрегации и стабильности самих твердых частиц на устойчивость прямых эмульсий Пикеринга в условиях действия сдвиговых напряжений. Исследования проводили с использованием 50 % эмульсии бромгексадекана в воде, которая в качестве стабилизатора содержала частицы аэросила, модифицированного гексадецилсилоксаном, с размером первичных частиц 10–25 нм при их содержании в водной фазе 0.9 %. Подобные частицы, как известно, склонны к образованию агрегатов и агломератов в водных растворах, а степень их агрегации легко регулируется, в том числе добавлением электролитов [44].

Реологические исследования водных дисперсий частично гидрофобизированного аэросила в отсутствие масляной фазы показали, что под действием сдвиговых напряжений наблюдается быстрое, в течение 10 с, увеличение напряжения сдвига с ростом времени приложения нагрузки в случае, если концентрация электролита в системе превышала порог коагуляции частиц диоксида кремния. Иными словами, такая система проявляет дилатантное поведение.

В случае эмульсий, стабилизированных частицами аэросила, приложение сдвиговых напряжений приводило к укрупнению капель и, в конце концов, к расслоению системы в области низких концентраций электролита. При увеличении содержания электролита (особенно при его содержании выше порога коагуляции частиц), эмульсия приобретала полную устойчивость по отношению к коалесценции даже при высоких скоростях сдвига (1000 с^{-1}). Таким образом, показано, что введение электролита в эмульсию, стабилизированную твердыми частицами, оказывает влияние обратное тому, которое электролит оказывает на саму дисперсию твердых частиц.

Для эмульсий Пикеринга соблюдается правило Банкрофта, согласно которому «гидрофильные ПАВ стабилизируют прямые эмульсии, в то время как гидрофобные ПАВ стабилизируют обратные эмульсии». Действительно, при эмульгировании масла в водной дисперсии гидрофильных частиц монослой таких частиц на поверхности капелек масла в воде радиуса $r_d \gg r_p$ будет погружен в масло на глубину $\Delta \approx R_p (1 - \cos \theta)$. С ростом размера твердых частиц энергия активации прорыва монослоя, ведущая к коалесценции, возрастает, что аналогично эффекту повышения устойчивости обычных эмульсий при увеличении размера молекул ПАВ. Правило Банкрофта справедливо и для эмульгирования водной фазы в масле. Гидрофобные частицы будут стремиться сделать кривизну межфазного слоя отрицательной, что способствует образованию обратной эмульсии. В этом тоже проявляется аналогия между эмульсиями Пикеринга и классическими эмульсиями [8].

3. Полимеризация в эмульсиях, стабилизированных твердыми частицами. Суспензионная полимеризация

Эмульсионная полимеризация в эмульсиях, стабилизированных твердыми частицами, является весьма популярным направлением исследований и технологий. Это связано не только с ранее перечисленными преимуществами эмульсий Пикеринга перед классическими эмульсиями, но и с возможностями, которые предоставляет внедрение наночастиц в объем полимерного материала. Также вызывают интерес новые способы получения полимерных нанокомпозитов, наполненных наночастицами на ранних стадиях формирования таких материалов [9]. Различие подходов обычной эмульсионной полимеризации с ПАВ и полимеризации в эмульсиях Пикеринга иллюстрирует рис. 7. К подобным инновационным способам относятся:

- известные методы *in situ* золь-гель синтеза керамических наночастиц в полимерных матрицах или в латексах;

- эмульсионный синтез солевых частиц в обратных эмульсиях, в том числе в полимерных матрицах;

- прочие не менее интересные направления материаловедения, физикохимии и технологии композиционных материалов.

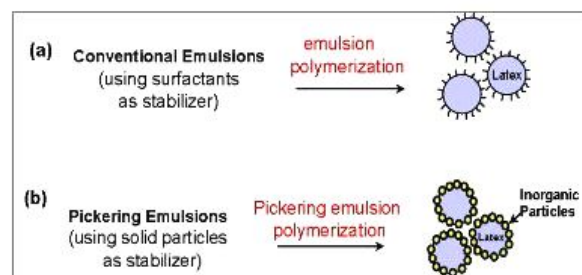


Рис. 7. Различие между эмульсионной полимеризацией в присутствии ПАВ и полимеризацией в присутствии твердых частиц [9].

Работы по проведению полимеризации в каплях эмульсий, стабилизированных твердыми частицами, известны с середины прошлого века [49], но, несмотря на это, массовый интерес к подобным работам возник только в последнее десятилетие. Для того чтобы осуществить процесс эмульсионной полимеризации в эмульсиях, стабилизированных твердыми частицами, необходимо осуществить уже известные нам принципы выбора твердых частиц. Учитывая тот факт, что процесс, как правило, протекает в прямых эмульсионных системах, необходимо выбирать или получать в процессе синтеза такие частицы, величина краевого угла которых со стороны воды была бы чуть меньше 90° . Этот эффект может быть достигнут как за счет использования адсорбционного модифицирования поверхности поверхностно-активными веществами, так и за счет регулирования свойств дисперсионной среды, например, таких как изменение pH или увеличение концентрации неорганических электролитов.

В научной литературе описаны процессы эмульсионной полимеризации с использованием обратных В/М эмульсий Пикеринга [50]. С этой целью часто применяются немодифицированные либо модифицированные глинистые частицы, например в работе [51] показана возможность использования частиц монтмориллонита, обработанного различными алкилалкоксисиланами для эмульсионной полимеризации метилметакрилата, а в работе [52] продемонстрирована возможность замены поливинилхлорида на монтмориллонит при суспензионном синтезе полиметилметакрилата.

С целью повышения устойчивости эмульсий стирола [10], а также производных акриловой, метакриловой кислоты и их эфиров [53], стабилизированных частицами лапонита, в водной среде увеличивали концентрацию хлорида натрия до 0.1 моль/л . Добавление электролита приводит к заметному снижению

толщины ДЭС и тем самым к увеличению угла смачивания до необходимой промежуточной величины. (см. рис. 8 и 9).

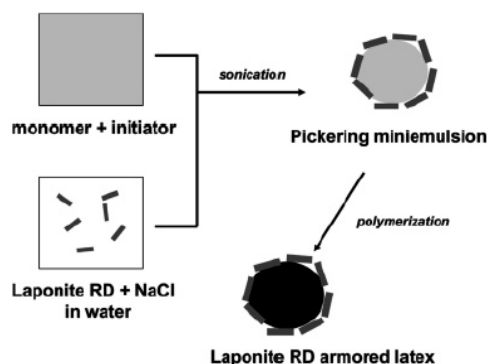
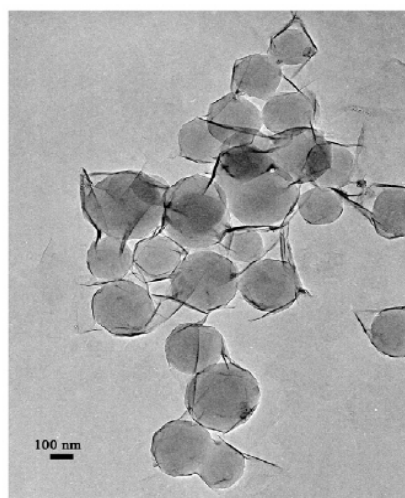
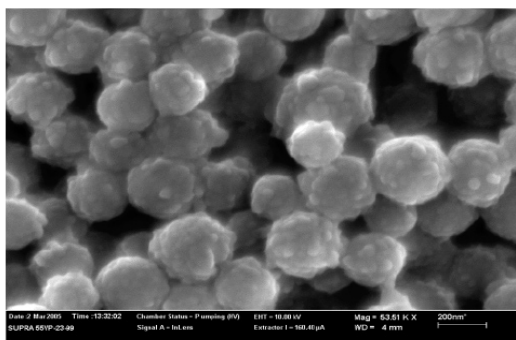


Рис. 8. Схема получения стабилизированного стирольного латекса [53].



а



б

Рис. 9. Электронная микрофотография частиц стирольного латекса, стабилизированного:

а – Na⁺-монтмориллонитом [54],
б – синтетическим лапонитом [10].

Дополнительные возможности для синтеза полимерных композитов методом эмульсионной полимеризации дает использование в качестве модификаторов минеральных наполнителей (в то же время являющихся стабилизаторами эмульсии), содержащих группы, способные к сополимеризации с мономером и функциональные группы, способные к хемосорбции на

поверхности минеральных частиц. Например, при получении нанокомпозитов на основе ПММА методом эмульсионной полимеризации в работе [55] с этой целью была использована соль 2-(акрилоилокси)этилтриметиламмония.

В работе [56] получали органонеорганические гибридные полые сферы с использованием стабилизированной TiO₂ эмульсии Пикеринга методом эмульсионной полимеризации. В результате самоорганизации наночастиц TiO₂ на границе масла с водой (мономер и растворитель), формировались «коллоидосомы», которые далее полимеризовали и использовали для получения гибридных полых сфер, диаметр и механическую стабильность которых можно варьировать, меняя соотношение масляной фазы и сшивки (дивинил-бензола) в мономере, соответственно.

Дополнительный контроль структуры и свойств, полимерных нанокомпозитов возможно осуществлять, меняя условия полимеризации. Например, при получении композитных микросфер, содержащих полистирол и SiO₂ [57]. Эмульсионную полимеризацию проводили с гидрофобным (азо-бис-изобутиронитрил) и гидрофильным (персульфат аммония) инициаторами. Методами просвечивающей и сканирующей микроскопии удалось показать принципиальное различие в составе и строении композитных микросфер, обусловленное различными механизмами полимеризации. При добавлении инициатора в масляную фазу наночастицы модифицированного кремнезема, имеющие контактный угол на границе с водой чуть менее 90°, располагаются исключительно на границе стирольных капель и затем микросфер, имеющих в этом случае микронные размеры. Во втором случае, когда инициатор первоначально растворяется в водной фазе, он вступает в реакцию с мономерным стиролом с образованием олигомеров, теряющих с ростом молекулярной массы растворимость и образующих агрегаты. При этом в конечном композите микросферы обладают субмикронными размерами, имеют более открытую структуру и содержат отдельные сегрегированные частицы кремнезема.

Полимерные нанокомпозиты в известной степени привнесли революцию в исследования и разработки, связанные с технологией композитов, благодаря возможностям, которые открывает применение нанодисперсий неорганических наполнителей, таких как наноглины, кремнезем и слюда, в модифицировании свойств полимерной матрицы. Такой модификации можно подвергнуть большое число полимерных матриц с целью улучшения прочностных и барьерных свойств, придания негорючести, износо- и термостойкости, изме-

нения адгезионных, трибологических, электрических и прочих характеристик. Это открывает путь к новым технологиям и обеспечивает ряд преимуществ перед классическими вариантами эмульсионной и суспензионной полимеризации, а также перед известными способами смешения компонентов в расплаве, так как приводит к более однородной структуре композита и

улучшению его свойств. За последние годы появилось немало инновационных разработок в этой быстро прогрессирующей области. Данный обзор, не претендуя на полноту сведений (за скобками остались, например, многие патентованные решения), призван восполнить этот информационный пробел.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Ramsden W. Separation of solids in the surface-layers of solutions and suspensions // *Proc. Royal Soc. London*. 1903. V. 72. P. 156–164.
2. Pickering S.U. Emulsions // *J. Chem. Soc.* 1907. V. 91. P. 2001–2021.
3. Velev O.D., Furusawa K., Nagayama K. Assembly of latex particles by using emulsion droplets. 1. Microconstructed Hollow spheres // *Langmuir*. 1996. V. 12. P. 2374–2384.
4. Noble P.F., Cayre O.J., Alagova R.G., Velev O.D., Paunov V.N. Fabrication of «hairy» colloidosomes with shells of polymeric microrods // *J. Am. Chem. Soc.* 2004. V. 126. P. 8092–8093.
5. Kaiser A., Liu T., Richtering W., Schmidt A.M. Magnetic capsules and Pickering emulsions stabilized by core-shell particles // *Langmuir*. 2009. V. 25. № 13. P. 7335–7341.
6. Miesch C., Kosif I., Lee E., Kim J.-K., Russell T.P., Hayward R.C., Emrick T. Nanoparticle-stabilized double emulsions and compressed droplets // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2012. V. 51. № 1. P. 145–149.
7. He J., Zhang Q., Gupta S., Emrick T., Russell T.P., Thiyagarajan P. Drying droplets: A window into the behavior of nanorods at interfaces // *Small*. 2007. V. 3. P. 1214–1217.
8. Бабак В.Г. Высококонцентрированные эмульсии. Физико-химические принципы получения и устойчивость // *Успехи химии*. 2008. Т. 77. № 8. С. 729–756.
9. Polymer Nanocomposites by Emulsion and Suspension Polymerization / Ed. V. Mittal. – London: RSC Nanosci. & Nanotechnol., 2011. 317 p. <http://pubs.rsc.org/en/Content/eBook/978-1-84755-225-9>.
10. Cauvine S., Colver P.J., Bon S.A.F. Pickering stabilized miniemulsion polymerization: Preparation of clay armored latexes // *Macromolecules*. 2005. V. 38. P. 7887–7889.
11. Kim Y.J., Liu Y.D., Choi H.J., Park S.J., Facile fabrication of Pickering emulsion polymerized polystyrene/laponite composite nanoparticles and their electrorheology // *J. Colloid Interface Sci.* 2012 doi: 10.1016/j.jcis.2012.12.040.
12. Yang J., Hasell T., Wanget W.X., Li J., Brown PD, Poliakoff M. Preparation of hybrid polymer nanocomposite microparticles by a nanoparticle stabilized dispersion polymerization // *J. Mater. Chem.* 2008. V. 18. P. 998–1002.
13. Gao Q., Wang C., Liu H., Wang C., Liu, X. Tong, Z. Suspension polymerization based on inverse Pickering emulsion droplets for thermo-sensitive hybrid microcapsules with tunable supracolloidal structures // *Polymer*. 2009. V. 50. P. 2587–2594.
14. Dai L.L. Advanced core-shell composite nanoparticles through Pickering emulsion polymerization. In: *The Delivery of Nanoparticles* / Ed. A.A. Hashim. – InTech, 2012. Chap. 12. <http://www.intechopen.com/books/the-delivery-of-nanoparticles>.
15. Giermanska-Kahn J., Shmitt V., Binks B.P., Leal-Calderon F. A new method to prepare monodisperse Pickering emulsions // *Langmuir*. 2003. V. 18. P. 2515–2518.
16. He Y.J. A novel emulsion route to sub-micrometer polyaniline/nano-ZnO composite fibers // *Appl. Surface Sci.* 2005. V. 249. P. 1–6.
17. Yang F., Nui Q., Lan Q., Sun D.J. Effect of dispersion pH on the formation and stability of Pickering emulsions stabilized by layered double hydroxides // *J. Colloid Interface Sci.* 2007. V. 306. P. 285–295.
18. Lagaly G., Reese M., Abend S. Smectites as colloidal stabilizers of emulsions. I. Preparation and properties of emulsions with smectites and nonionic surfactants // *Appl. Clay Sci.* 1999. V. 14. P. 83–103.
19. Chen J., Vogel R., Werner S., Heinrich G. Clausse D. Dutschk V. Influence of the particle type on the rheological behavior of Pickering emulsions // *Colloids & Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*. 2011. P. 238–245.
20. Sacanna S., Kegel W.K., Philipse A.P. Thermodynamically stable Pickering emulsions // *Phys. Rev. Lett.* 2007. V. 98. P. 158–301.
21. Fujii S., Murakami R. Smart particles as foam and liquid marble stabilizers // *KONA Powder & Particle J.* 2008. № 26. P. 153–166.
22. Aveyard R., Binks B.P., Clint J.H. Emulsion stabilized solely by colloidal particles // *Adv. Colloid Interface Sci.* 2003. V. 100-102. P. 503–546.
23. Binks B.P., Whitby C.P. Silica particle-stabilized emulsions of silicone oil and water: Aspects of emulsification // *Langmuir*. 2004. V. 20. P. 1130–1137.

24. Whitby C.P., Fornasiero D., Ralston J. Effect of adding anionic surfactant on the stability of Pickering emulsions // *J. Colloid Interface Sci.* 2009. V. 329. P. 173–181.
25. Rao S.R. *Surface Chemistry of Froth Flotation*. V. 2. – NY: Plenum Publishers, 2004. 758 p.
26. Tsamantakis C., Masliyah J., Yeung A., Gentzis T. The behavior of micro-bitumen drops in aqueous clay environments // *J. Colloid Interface Sci.* 2005. V. 288. P. 129–139.
27. Rousseau D. Fat crystals and emulsion stability // *Food Res. Intl.* 2000. V. 33. P. 3–14.
28. Frelichowska J., Bolzinger M.-A., Chevalier Y. Effect of solid particles content on properties of O/W Pickering emulsions // *J. Colloid Interface Sci.* 2010. V. 351. P. 348–356.
29. Shulman J.H., Leja J. Control of contact angles at the oil-water-solid interfaces. Emulsions stabilized by solid particles (BaSO₄) // *Trans. Faraday Soc.* 1954. V. 50. P. 598–605.
30. Hassander H., Johansson B., Tornell B. The mechanism of emulsion stabilization by small silica (Ludox) particles // *Colloids Surf.* 1989. V. 40. P. 93–105.
31. Subramaniam A.B., Mejean C., Abkarian M., Stone H.A. Microstructure, morphology, and lifetime of armored bubbles exposed to surfactants // *Langmuir*. 2006. V. 22. P. 5986–5990.
32. Cui Y., Therellfall M., van Duijneveldt J.S. Optimizing organoclay stabilized Pickering emulsions // *J. Colloid Interface Sci.* 2011. V. 356. P. 665–671.
33. Ashby N.P., Binks B.P. Pickering emulsions stabilized by laponite clay particles // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2000. V. 2. P. 5640–5646.
34. Arditty S., Schmitt V., Lequeux F. Leal-Calderon. Interfacial properties in solid-stabilized emulsions // *Eur. Phys. J. E.* 2005. V. 44. P. 381–393.
35. Yan Y., Masliyah J.H. Solids-stabilized oil-in-water emulsion: Scavenging of emulsion droplets by fresh oil addition // *Colloids Surf. A.* 1993. V. 75. P. 123–132.
36. Whitby C.P., Fischer F.E., Fornasiero D., Ralston J. Shear-induced coalescence of oil-in-water Pickering emulsions // *J. Colloid Interface Sci.* 2011. V. 361. P. 170–177.
37. Marinova K.G., Alargova R.G., Denkov N.D., Velez O.D., Petsev D.N., Ivanov I.B., Borwankar R.P. Charging of oil-water interfaces due to spontaneous adsorption of hydroxyl ions // *Langmuir*. 1996. V. 12. P. 2045–2051.
38. Wang X., Alvarado V. Effect of salinity and pH on Pickering emulsion stability // *Rep. at SPE Annual Technical Conference and Exhibition*, 21–24 Sept. 2008. Denver, Colorado, USA. P. 17–19.
39. Abend S., Bonnke N., Gutschner U., Lagaly G. Stabilization of emulsions by heterocoagulation of clay minerals and layered double hydroxides // *Colloid Polym. Sci.* 1998. V. 276. P. 730–737.
40. Li C., Liu Q., Mei Z. Pickering emulsions stabilized by paraffin wax and laponite clay // *J. Colloid Interface Sci.* 2009. V. 336. P. 314–321.
41. Wang S., He Y., Zou Y. Study of Pickering emulsion stabilization by mixed particles of silica and calcite // *Particuology*. 2010. V. 8. P. 390–393.
42. Lin Y., Skaff H., Emrick T., Dinsmore A.D., Russell T.P. Nanoparticle assembly and transport at liquid-liquid interfaces // *Science*. 2003. V. 299. P. 226–229.
43. Binks B.P., Rodrigue J.A. Types of phase inversion of silica particle stabilized emulsions containing triglyceride oil // *Langmuir*. 2003. V. 19. P. 4905–4912.
44. Binks B.P., Lumsdon S.O. Effects of oil type and aqueous phase composition on oil-water mixtures containing particles of intermediate hydrophobicity // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2000. V. 2. P. 2959–2967.
45. Nonomura Y., Kobayashi N. Phase inversion of the pickering emulsions stabilized by plate-shaped clay particles // *J. Colloid Interface Sci.* 2009. V. 330. P. 463–466.
46. Torres L.G., Iturbe R., Snowden M.J., Chowdhry B. Z., Leharne S. A. Preparation of o/w emulsions stabilized by solid particles and their characterization by oscillatory rheology // *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*. 2007. V. 302. P. 439–448.
47. Stancik E.J., Kouhkan M., Fuller G.G. Coalescence of particle-laden fluid interfaces // *Langmuir*. 2004. V. 20. P. 90–94.
48. Ross-Murphy S.B. Rheology of biopolymer solutions and gels / In: *New Physico-Chemical Techniques for the Characterization of Complex Food Systems* / Ed. E. Dickinson. – London: Blackie, 1995. P. 139–156.
49. Hohenstein W.P. The method of polymerization in suspension // *Polymer Bull.* 1945. V. 1. P. 13–16.
50. Voorn D.J., Ming W., van Herk A.M. Polymer-clay nanocomposite latex particles by inverse Pickering emulsion polymerization stabilized with hydrophobic montmorillonite plates // *Macromolecules*. 2006. V. 39. P. 2137–2143.
51. Ianchis R., Donescu D., Petcu C. Surfactant-free emulsion polymerization of styrene in the presence of silylated montmorillonite // *Appl. Clay Sci.* 2009. V. 45. P. 164–170.
52. Khatana S., Dhibar A.K., Ray S. Sinha, Khatua B.B. Use of pristine clay platelets as a suspension stabilizer for the synthesis of poly(methyl methacrylate)/clay nanocomposite // *Macromol. Chem. Phys.* 2009. V. 210. P. 1104–1113.

53. Bon S.A.F., Colver P.J. Pickering emulsion polymerization using laponite clay as a stabilizer // *Langmuir*. 2007. V. 23. P. 8316–8322.
54. Guillot S., Bergaya F., de Azevedo C., Warmont F., Tranchant J.F. Internally structured Pickering emulsions stabilized by clay mineral particles // *J. Colloid Interface Sci.* 2009. V. 333. P. 563–569.
55. Sedlakova Z., Pleštil J., Baldrian J., Slouf M., Holub P. Nanostructured hybrid materials prepared via in-situ emulsion polymerization // *Polym. Bull.* 2009. V. 63. P. 365–384.
56. Chen T., Colver P.J., Bon S.A.F. Organic–inorganic hybrid hollow spheres prepared from TiO₂-stabilized Pickering emulsion polymerization // *Advanced Materials*. 2007. V. 19. № 17. P. 2286–2289.
57. Zhang W.H., Fan X.D., Tian W., Fan W.W. Polystyrene/nano-SiO₂ composite microspheres fabricated by Pickering emulsion polymerization: Preparation, mechanisms and thermal properties // *eXPRESS Polymer Lett.* 2012. V. 6. № 7. P. 532–542.

PICKERING EMULSIONS AND THEIR USE IN PRODUCTION OF POLYMER NANOSTRUCTURED MATERIALS

B.V. Pokidko[@], D.A. Botin, M.Yu. Pletnev

M.V. Lomonosov Moscow State University of Fine Chemical Technology, Moscow, 119571 Russia

[@]Corresponding author e-mail: pokidko2000@mail.ru

In this article both types of Pickering emulsions – oil/water and water/oil –and their applications in the synthesis of different polymers have been considered. Pickering emulsions are dispersions stabilized by solid particles adsorbed at oil-water interface instead of conventional emulsifier. The influence of various solid particles, their amount and interaction on emulsions formation, stability and morphology with various suspended solid particles have been considered. Phase inversion phenomena and factors (such as wettability of solid particles) affecting them have been described. The interest to Pickering emulsions for the last decade is highly fueled by eco-friendly and cost-effective manufacture of hybrid polymer particles and nanocomposites with supracolloidal structures. The Pickering emulsion polymerization or suspension polymerization allows preparing in situ reinforced nanostructural polymer composites, unusual latexes and microcapsules with unique properties.

Key words: *adsorption, contact angle, emulsion stability, latexes, Pickering emulsion polymerization, polymer nanocomposites, surfactants, wetting.*

АНАЛИЗ КОРРЕЛЯЦИОННЫХ СООТНОШЕНИЙ В ОБЛАСТИ РЕОМЕТРИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ РЕЗИН

И.М. Агаянц, профессор, Ю.А. Наумова, доцент, А.С. Кузнецов, аспирант

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

МИТХТ им. М.В. Ломоносова, Москва, 119571 Россия

e-mail: andrei1989@yandex.ru

С целью анализа реометрических кривых процесса вулканизации резиновых смесей осуществлены работы по расчету и применению статистических моментов, которые используются для интерпретации функций распределения случайных величин. С применением корреляционного анализа установлен высокий уровень тесноты связи между вулканизационными параметрами и количественными характеристиками кривой – амплитудой, модой, а также статистическими моментами – математическое ожидание, дисперсия, коэффициент асимметрии, коэффициент эксцесса.

С использованием методов множественной корреляции проведена апробация процедуры прогнозирования вулканизационных характеристик эластомерных материалов на основе рассчитанных статистических моментов для широкого массива данных.

Ключевые слова: Корреляционный анализ, статистический момент, вулканизация, реометрическая кривая, вулканизационные характеристики.

Введение

При обработке экспериментальных данных в области технологий, связанных с переработкой эластомерных материалов, достаточно часто приходится иметь дело со сложными задачами, при решении которых нельзя заранее быть уверенным в том, что между изучаемыми переменными существует та или иная эмпирическая зависимость. Часто необходимо установить, существует ли зависимость между некоторыми трудно поддающимися определению экспериментальными методами показателями качества продукции и другими показателями, легко поддающимися оценке. Решение подобных задач проводится обычно с помощью корреляционного анализа, основанного на определении и оценке ряда критериев, и, в первую очередь, коэффициента корреляции [1, 2].

Это в полной мере справедливо при изучении вулканизационных характеристик шинных резин, поскольку определение данных показателей лежит в основе экспресс-контроля технологических процессов смешения и вулканизации.

В работе [3] впервые было предложено наряду с вулканизационными характеристиками для интерпретации реометрических кривых процесса формирования вулканизационной сетки в резинах вычислять статистические моменты, которые применяются для интерпретации функций распределения случайных величин и характеризуют форму кривой в целом, а не фиксируют отдельные точки на этой кривой. В связи с этим в работе с применением корреляционного анализа для широкого массива данных проведена апробация процедуры прогнозирования вулканизационных характеристик эластомерных материалов на основе рассчитанных статистических моментов.

Объекты исследования

В качестве объектов исследования использовали реометрические кривые для резиновых смесей на основе различных каучуков (натуральный, бутадиен-стирольный, этиленпропиленовый, бутадиеновый), содержащие обычные, полуживые и эффективных вулканизующие системы, а также, отличающихся применяемыми марками технического углерода и его содержанием. Общий объем составил 158 кривых [4].

Экспериментальная часть

Реограмма процесса вулканизации представляет собой зависимость энергии, затрачиваемой на создание деформации сдвига в образце, от продолжительности вулканизации. Нисходящая ветвь реометрической кривой на первой стадии процесса обусловлена прогревом образца и существенного значения для анализа кинетики процесса вулканизации не имеет. Поэтому при количественной интерпретации реометрических кривых можно принять, что величина крутящего момента M в момент времени $t=0$ равна минимальному крутящему моменту.

Для описания реограммы первого типа (со стабилизирующимся значением крутящего момента) мы использовали модель следующего вида:

$$M = a + b \cdot \left(1 - \left(1 + \exp \left(\frac{t + d \cdot \ln(2^{1/e} - 1) - c}{d} \right) \right)^{-e} \right) \quad (1)$$

В этом выражении (с учетом ошибки опыта) параметр a равен величине минимального крутящего момента M_{min} , параметр b соответствует приращению крутящего момента $M_{max} - M_{min}$, значение параметра c равно вулканизационной характеристике t_{50} .

Параметры d и e могут быть представлены, например, следующим соотношением, связывающим их с вулканизационными характеристиками t_{90} и t_{50} , отвечающими степени вулканизации 0.9 и 0.5, соответственно

$$d = \frac{t_{90} - t_{50}}{\ln(10^{1/e} - 1) - \ln(2^{1/e} - 1)}. \quad (2)$$

Представленная выше модель (1) относится к разряду моделей для описания кривых распределений и реализуется в прикладной программе Table Curve 2D (SYSTAT).

Для оценки качества модели в программе используется ряд критериев [2].

Сумма квадратов, связанная с ошибкой, и равная сумме квадратов отклонений экспериментальных M_i и рассчитанных в соответствии с выражением (1) значений крутящего момента M_{ip} (n – количество экспериментальных точек):

$$SSM = \sum_{i=1}^n (M_i - M_{ip})^2. \quad (3)$$

Сумма квадратов относительно среднего $\bar{M}$ (общая сумма квадратов):

$$SSE = \sum_{i=1}^n \left(M_i - \bar{M} \right)^2. \quad (4)$$

Коэффициент детерминации:

$$r^2 = 1 - SSE / SSM. \quad (5)$$

Стандартная ошибка:

$$S = \sqrt{SSE / f}, \quad (6)$$

где f – число степеней свободы, равное количеству экспериментальных точек за вычетом числа параметров модели: $f = n - m$.

Критерий Фишера:

$$F = \frac{(SSM - SSE) / (m - 1)}{SSE / f}. \quad (7)$$

Для всех 158 кривых были найдены вулканизационные характеристики t_{10} , $t_{50} = c$ (медиана), t_{90} . Путем дифференцирования исходных реограмм были получены кривые скорости (размерность мощности). Эти кривые аппроксимировались следующей моделью:

$$V = \frac{A}{D} \left(1 + \exp \left(\frac{t + C \cdot \ln(D) - B}{C} \right) \right)^{-(D-1)/D} \times \\ \times (D+1)^{(D+1)/D} \exp \left(\frac{t + C \cdot \ln(D) - B}{C} \right). \quad (8)$$

В этом соотношении A – амплитуда кривой скорости (максимальное значение скорости), B – мода (абсцисса максимума скорости).

Параметры дифференциальной модели следующим образом выражаются через параметры модели интегральной:

$$A = \frac{b}{d} \cdot \left(\frac{e}{e+1} \right)^{e+1}; \\ B = c - d \cdot \ln \left(e \cdot \left(2^{1/e} - 1 \right) \right); \\ C = d; D = 1/e. \quad (9)$$

В качестве количественных характеристик кривой скорости использовались амплитуда, мода ($Mo=B$) и четыре статистических момента (1, 2), которые применяются для интерпретации кривых статистических распределений.

Первый статистический момент – математическое ожидание (среднее арифметическое, абсцисса центра тяжести фигуры, образованной кинетической кривой), определяемое соотношением:

$$M_x = \int_0^{\infty} x \cdot f(x) dx, \quad (10)$$

где $f(x)$ – отвечает, например, модели (8).

Второй статистический момент – дисперсия (характеристика разброса значений около математического ожидания):

$$D_x = \int_0^{\infty} (x - M_x)^2 \cdot f(x) dx. \quad (11)$$

Третьим статистическим моментом служит коэффициент асимметрии S_k , являющийся в случае анализа кинетических кривых количественным критерием величины индукционного периода.

Дифференциальные кривые со значительным индукционным периодом будут характеризоваться отрицательным коэффициентом асимметрии, в случае отсутствия индукционного периода коэффициент асимметрии положителен.

$$S_k = \frac{1}{D^{3/2}} \int_0^{\infty} (x - M_x)^3 \cdot f(x) dx. \quad (12)$$

Четвертым статистическим моментом служит коэффициент эксцесса E_{xx} , являющийся критерием крутовершинности дифференциальной кинетической кривой. Положительным значениям коэффициента эксцесса отвечают кривые с острыми вершинами, отрицательным – кривые с пологими вершинами и многовершинные кривые. Коэффициент эксцесса учитывает то обстоятельство, что эта величина для симметричного нормального распределения равна трем.

$$E_{xx} = \frac{1}{D^2} \int_0^{\infty} (x - M_x)^4 \cdot f(x) dx - 3. \quad (13)$$

В табл. 1 приведены значения коэффициентов парной корреляции для одиннадцати характеристик интегральных (реограммы) и дифференциальных (скорость) кинетических кривых. Кроме рассмотренных показателей в расчет включены параметры интегральных кривых d и e .

Коэффициент парной корреляции r_{xy} двух характеристик x и y определяется следующим соотношением:

$$r_{xy} = \frac{\sum \left(x - \bar{x} \right) \left(y - \bar{y} \right)}{\sqrt{\sum \left(x - \bar{x} \right)^2 \sum \left(y - \bar{y} \right)^2}}, \quad (14)$$

здесь $\bar{x}$ и $\bar{y}$ – средние значения соответствующих массивов данных.

В табл. 1 выше главной диагонали представлены значения коэффициентов парной корреляции для всех резиновых смесей (158 реограмм), ниже главной диагонали даны

значения коэффициентов корреляции только для смесей на основе натурального каучука (74 реограммы).

На рис. 1 в качестве примера показаны подтверждающие это поля рассеяния (158 точек) для характеристики t_{90} .

Таблица 1. Коэффициенты парной корреляции характеристик интегральных и дифференциальных кинетических кривых процесса вулканизации

Вулканизационные характеристики, параметры модели и статистические моменты											
	d	e	t_{10}	t_{90}	t_{50}	A	Mo	M_x	D	S_k	E_{xx}
d	1.000	0.545	0.887	0.833	0.904	-0.553	0.917	0.866	0.604	-0.550	-0.490
e	0.435	1.000	0.480	0.176	0.401	0.062	0.513	0.272	-0.041	-0.481	-0.365
t_{10}	0.827	0.335	1.000	0.881	0.986	-0.518	0.991	0.869	0.528	-0.457	-0.382
t_{90}	0.837	0.028	0.864	1.000	0.947	-0.724	0.869	0.925	0.735	-0.398	-0.335
t_{50}	0.876	0.263	0.984	0.938	1.000	-0.608	0.978	0.912	0.613	-0.452	-0.379
A	-0.617	0.079	0.554	-0.738	-0.638	1.000	-0.516	-0.639	-0.511	0.177	0.130
Mo	0.873	0.372	0.996	0.871	0.987	0.569	1.000	0.872	0.537	-0.484	-0.413
M_x	0.773	-0.003	0.805	0.941	0.876	-0.739	0.810	1.000	0.807	-0.571	-0.549
D	0.566	-0.233	0.536	0.823	0.649	-0.570	0.540	0.825	1.000	-0.404	-0.478
S_k	-0.033	-0.224	0.060	0.078	0.058	-0.028	0.042	0.120	0.257	1.000	0.910
E_{xx}	0.301	0.473	0.418	0.161	0.345	0.023	0.416	0.099	-0.029	0.592	1.000

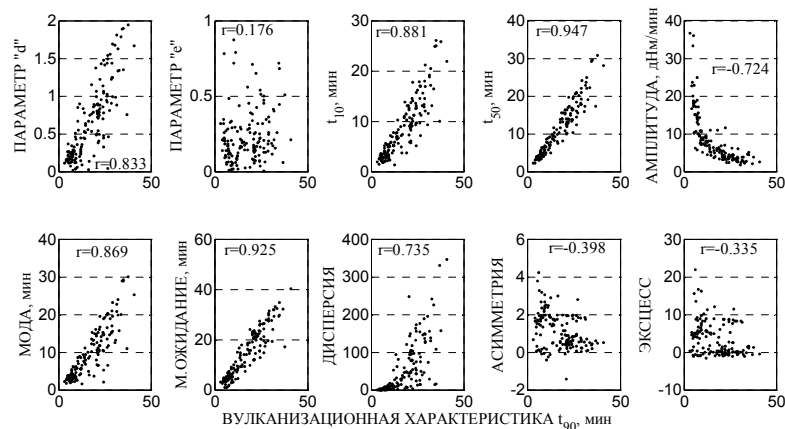


Рис. 1. Поля рассеяния.

Шесть откликов (характеристики t_{10} , t_{50} и t_{90} , параметры Mo и M_x и коэффициент d) связывают $(6!/(2! \cdot (6-2)!))=15$ коэффициентов корреляции. Среднее значение коэффициентов корреляции для всех 158 смесей составляет 0.909, для смесей на основе НК несколько ниже (0.884).

Рис. 2 иллюстрирует количество парных корреляций для различных уровней тесноты связи. Здесь обращает на себя внимание большое количество низких значений (по модулю) коэффициентов корреляции при анализе смесей на основе натурального каучука.

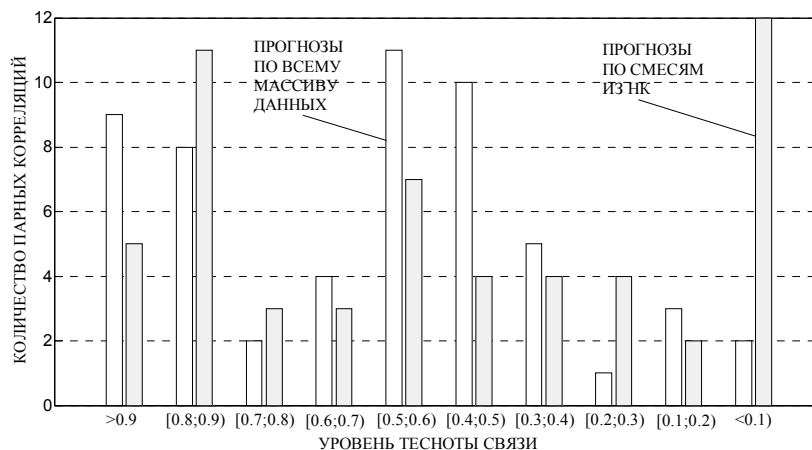


Рис. 2. Коэффициенты корреляции для смесей по всему массиву данных (белые столбцы) и для смесей на основе натурального каучука (серые столбцы).

На рис. 3 показаны значения разности (по модулю) значений коэффициента корреляции r_1 для всех смесей и только для смесей на основе НК (r_2). Эта разница показана в виде ломаной линии в нижней части графика.

Количество парных корреляций составляет $11!/(2! \cdot (11-2)!)=55$. Из этих 55 случаев в 22 коэффициент корреляции для смесей из НК превышает (по модулю) соответствующие коэффициенты по всем смесям, т.е. $|r_1| < |r_2|$. Однако,

на наш взгляд, нельзя сравнивать между собой коэффициенты корреляции, полученные по различным по объему массивам данных. Поэтому целесообразно в рассматриваемом случае перейти к нормированным значениям коэффициентов корреляции, разделив их на табличные значения. Такие данные представлены в виде ломаной линии в верхней части графика на рис 3. Только в одном случае из 55 прогноз по смесям из НК оказывается лучше, чем по всему массиву данных.

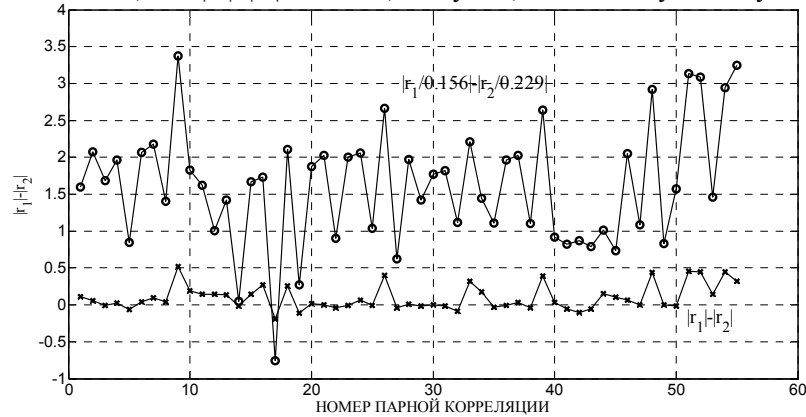


Рис. 3. Нормировка значений коэффициентов корреляции.

Рассмотрим некоторые возможности использования методов множественной корреляции. Сделаем это на примере прогнозирования показателя t_{90} . Для этого строим линейную модель, характеризующую зависимость характеристики t_{90} от t_{50} ($t_{90}=2.548885+1.275099 \cdot t_{50}$) и вычисляем критерии качества полученной модели (формулы 3-7). Далее переходим к анализу влияния двух предикторов (t_{50} и t_{10}) также в форме линейной модели

$$t_{90}=0.288421+3.699572 \cdot t_{50}-2.931273 \cdot t_{10}.$$

Процедура осуществляется последовательным перебором всех полученных показателей.

Линейная модель для десяти предикторов выглядит следующим образом:

$$t_{90}=0.835607+3.492829 \cdot t_{50}-2.465937 \cdot t_{10}-0.108361 \cdot M_o+0.061184 \cdot M_x+0.001932 \cdot A-0.002599 \cdot D-0.309673 \cdot S_k+0.050443 \cdot E-2.329039 \cdot d-2.149445 \cdot e.$$

На рис. 4 показана взаимосвязь экспериментальных и рассчитанных значений t_{90} по одному предиктору и по десяти предикторам. Улучшение прогноза при увеличении количества предикторов не вызывает сомнений.

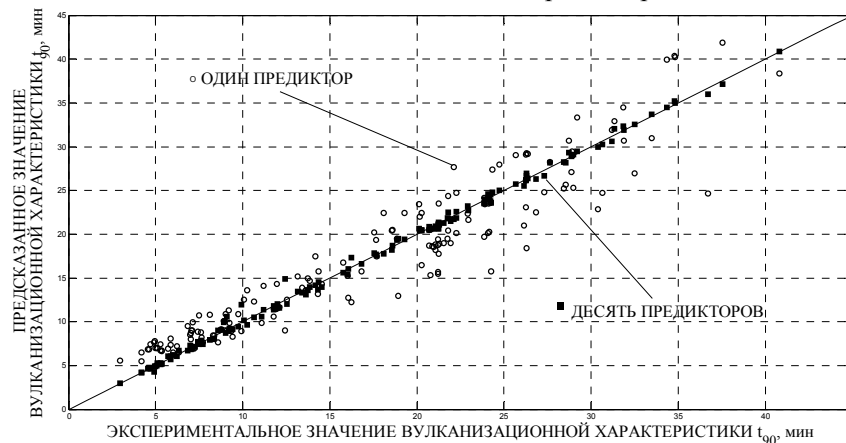


Рис. 4. Соотношение экспериментальных и рассчитанных значений вулканизационной характеристики t_{90} .

Это подтверждается данными о значениях критериев качества модели при изменении количества предикторов (рис. 5).

Коэффициент детерминации и величина критерия Фишера резко возрастают при переходе от одного предиктора к двум. Значения стандартной ошибки и суммы квадратов отклонений экспериментальных значений вулканизационной характеристики t_{90} от расс-

читанных также резко при этом падают. Это, видимо, обусловлено высоким уровнем парной корреляции между показателями t_{90} , t_{50} и t_{10} . Характер линий на рис. 5, безусловно, зависит от порядка ввода предикторов в уравнение взаимосвязи свойств.

Участок падения значений критерия Фишера обусловлен увеличением количества параметров модели: модели с меньшим коли-

чеством параметров при прочих равных условиях будут характеризоваться большим значением критерия Фишера. Рост значений критерия Фишера при большом количестве

предикторов связан с тем, что влияние эффекта изменения количества предикторов снижается, и наличие парной корреляции «поднимает» линию вверх.

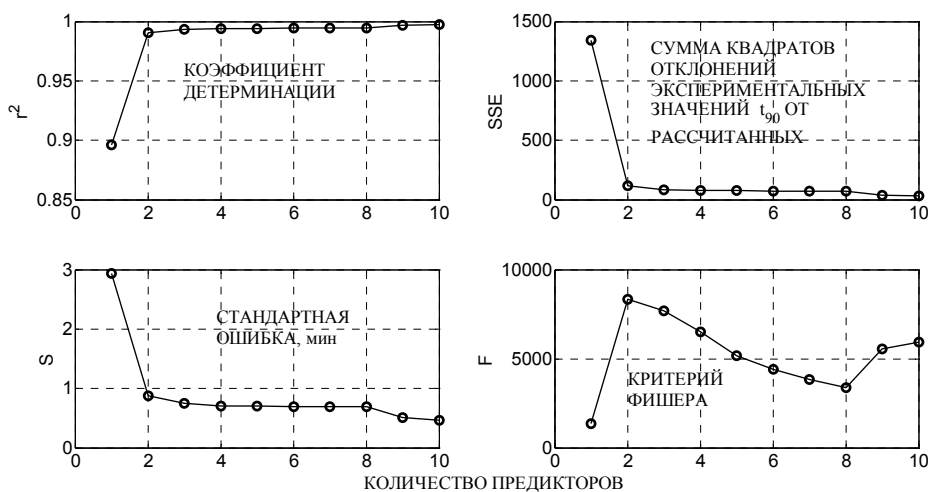


Рис. 5. Критерии качества линейных моделей для прогнозирования вулканизационной характеристики t_{90} .

Выводы

1. На большом массиве данных (158 реограмм) исследована взаимосвязь кинетических параметров процесса вулканизации, характеризующих как степень вулканизации, так и динамику изменения скорости процесса.

2. Показано, что общий уровень корреляции существенно зависит от объема выборки. Ограничение в выборе полимерной основы не всегда сопровождается, как можно было ожидать, увеличением тесноты связи.

3. Показана эффективность использования методов множественной корреляции на примере реализации линейных моделей, однако в случае необходимости получения более точных прогнозов могут применяться и нелинейные модели.

Работа выполнена при финансовой поддержке и в рамках ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры России» на 2009–2013 г. Соглашение от 30.07.2012 г. № 14.В37.21.0291.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Гартман Т.Н., Клушин Д.В. Основы компьютерного моделирования химико-технологических процессов. – М.: ИКЦ «Академкнига», 2006. 416 с.
2. Агаянц И.М. Азы статистики в мире химии. – М.: Изд. МИТХТ, 2012. 440 с.
3. Кашкинова Ю.В. Количественная интерпретация кинетических кривых процесса вулканизации в системе организации рабочего места технолога - резинщика: автореф. дис. ... канд. тех. наук. – Москва, 2005. 24 с.
4. Measuring visco-elastic properties using the MDR 2000 rheometer. – Louvain-la-neuve, 1989. 20 p.

ANALYSIS OF CORRELATIVE RELATIONSHIPS IN RHEOMETRIC RUBBER RESEARCH

I.M. Agayants, Yu.A. Naumova, A.S. Kuznetsov@

M.V. Lomonosov Moscow State University of Fine Chemical Technology, Moscow, 119571 Russia

@Corresponding authore-mail: andrei1989@yandex.ru

Works on calculation and application of statistical moments used to interpret the random distribution functions and to characterize the whole curve shape were performed for analyzing the rheometric curves of rubber blends curing. By applying correlation analysis a high level of relation closeness between vulcanization parameters and quantitative curve characteristics (amplitude and mode) as well as statistical moments (mathematical expectation, dispersion, asymmetry coefficient and excess coefficient) was established.

Methods of multiple correlation were used for the approbation of forecasting of curing characteristics of elastomeric materials based on the calculated statistical moments for a large data array was carried out.

Key words: correlation analysis, statistical moment, vulcanization, rheometric curve, vulcanization characteristics.

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ДИНАМИЧЕСКИХ ТЕРМОЭЛАСТОПЛАСТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭТИЛЕНА И ЭТИЛЕНПРОПИЛЕНДИЕНОВОГО КАУЧУКА

*Т.В. Задеренко, младший научный сотрудник, Р.Г. Сатвалов, студент,

В.Д. Юловская, доцент, *О.А. Серенко, ведущий научный сотрудник

кафедры Химии и физики полимеров и полимерных материалов им. Б.А. Догадкина

МИТХТ им. М.В. Ломоносова, Москва, 119571 Россия

*Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН,

Москва, 117393 Россия

e-mail: vicyul@rambler.ru

Исследованы композиции на основе полиэтилена низкой и высокой плотности (ПЭНП, ПЭВП) и маслonaполненного этиленпропиленового диенового каучука (СКЭПТ). Показано, что матричный полимер предопределяет степень завершенности фазового разделения при динамической вулканизации смеси термопласт – каучук и формирующуюся при реакционном смешении структуру динамического термоэластопласта.

Ключевые слова: смеси полимеров, динамическая вулканизация, фазовая структура.

Динамические термоэластопласты (ДТЭП) получают методом динамической вулканизации, в ходе которой сшивание эластомера осуществляется при его смешении с термопластом. При одновременном прохождении этих двух процессов формируется гетерогенная структура материала, в которой сшитые частицы эластомера размером порядка 1-10 мкм диспергированы в непрерывной матрице термопластичного полимера. Характеристики ДТЭП определяются многими параметрами: соотношением компонентов смеси, природой каучука и термопласта, типом вулканизирующей системы, условиями смешения, температурно-временным режимом формирования сетчатой структуры эластомера и др. [1-4]. Непрерывность фазы термопласта является важным фактором, определяющим свойства ДТЭП не только при переработке при повышенных температурах, но и при эксплуатации. Так, для получения материалов с более высокими прочностными свойствами в качестве матричного полимера используют полипропилен (ПП), а с деформационными – полиэтилен (ПЭ) [5]. Изделия из ДТЭП получают на традиционном оборудовании переработки пластмасс. Для снижения вязкости композиций и улучшения реологических свойств в смесь термопласт – каучук вводят регуляторы вязкости [2] или используют маслonaполненные каучуки [6].

Цель работы – исследование влияния свойств матрицы на структуру и характеристики динамических термоэластопластов на основе ПЭВП, ПЭНП и маслonaполненного этиленпропилендиенового каучука.

Экспериментальная часть

В работе использовали маслonaполненный этиленпропилендиеновый каучук СКЭПТ мар-

ки 697 фирмы Rovalene с соотношением этиленовых и пропиленовых сомономерных звеньев 70:30, каучука и масла 1:1. В качестве матричных полимеров применяли ПЭНП марки 15803-020 и ПЭВП марки 276-73. В состав вулканизирующей системы (ВС) входили (мас.ч на 100 мас.ч каучука): сера – 1.5, оксид цинка – 5.0, стеариновая кислота – 3.0, тиурам Д – 1.05, каптакс – 0.5.

Реакционное смешение термопласта, каучука и вулканизирующей системы проводили в микросмесителе «Брабендер» при одновременной загрузке в камеру смесителя соответствующих ингредиентов. Смешение проводили при 170°C и частоте вращения роторов 90 об/мин, длительность процесса – 15 мин. Содержание каучука варьировали от 20 до 40 мас.%. Полученные смеси перерабатывали методом горячего прессования при температуре 170°C, время выдержки под давлением 10 МПа – 10 мин. Толщина полученных пластин ~ 1 мм. В работе также исследовали невулканизированные смеси, полученные в аналогичных условиях смешения и прессования. Содержание каучука в этом случае составляло 40 мас.%.

Для определения влияния ВС на свойства матричного полимера исследовали смеси ПЭНП – ВС и ПЭВП – ВС. Концентрация ВС в термопласте соответствовала составу ДТЭП, содержащему 30 мас.% каучука.

Деформационно-прочностные характеристики материалов определяли в режиме одноосного растяжения на универсальной испытательной машине AUTOGRAPH AGS-H фирмы «Shimadzu». Скорость растяжения 50 мм/мин. Образцы представляли собой двусторонние лопатки с размером рабочей части 5x35 мм. Динамический механический анализ образцов выполняли на установке DMA 242 C фирмы NETZSCH при частоте 10 Гц. Калори-

метрические исследования материалов проводили на термоанализаторе DTAS-1300 в температурном интервале от 20 до 170°C. Скорость нагрева 16 град/мин. Температурной характеристикой плавления полимера $T_{пл}$ служила температура экстремума пика плавления. Точность измерения температуры $\pm 0.5^\circ\text{C}$.

Результаты и их обсуждение

На рис. 1, 2 приведены температурные зависимости тангенса угла механических потерь $\text{tg}\delta$ для невулканизованных смесей и ДТЭП на их основе. Вид кривой $\text{tg}\delta = f(T)$ для систем на основе ПЭНП как в случае невулканизованной смеси, так и динамически вулканизованной композиции одинаковы, что указывает на схожесть морфологии этих материалов. На анализируемых зависимостях наблюдается максимум при $T = -13.8^\circ\text{C}$. Вероятно, его можно связать с присутствием в системах на основе ПЭНП зон с не полным фазовым разделением или с формированием переходных слоев на границе каучук – матрица [4, 7, 8].

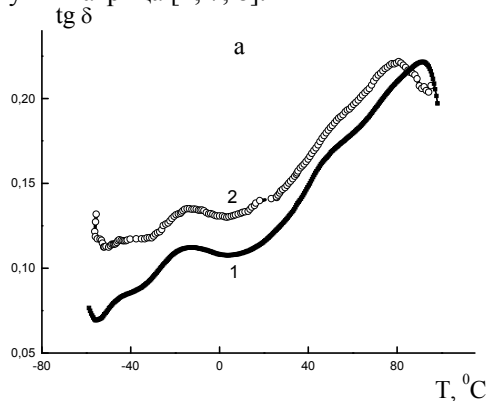


Рис. 1. Температурные зависимости тангенса угла механических потерь систем на основе ПЭНП
1 – невулканизованная смесь; 2 – ДТЭП. Состав композиций: 60 мас.% термопласта и 40 мас.% каучука.

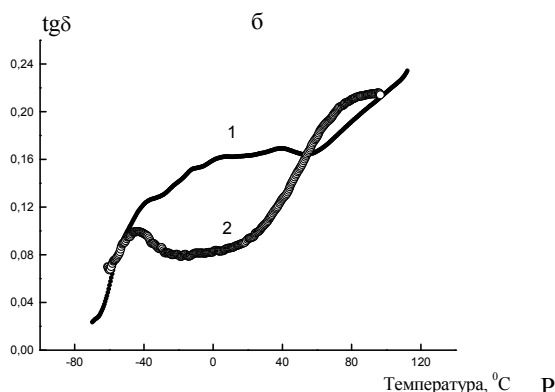


Рис. 2. Температурные зависимости тангенса угла механических потерь систем на основе ПЭВП.
1 – невулканизованная смесь; 2 – ДТЭП. Состав композиций: 60 мас.% термопласта и 40 мас.% каучука.

Форма кривой $\text{tg}\delta = f(T)$ для невулканизованной смеси ПЭВП-СКЭПТ указывает на

непрерывность фаз как каучука, так и термопласта. При испытании ДТЭП на основе ПЭВП вид этой зависимости становится другим, более характерный для гетерофазных композиций, в частности, для динамических термоэластопластов, в которых частицы каучука диспергированы в матричном полимере [9, 10]. Следовательно, при динамической вулканизации изменяется структура смеси ПЭВП-СКЭПТ.

Известно, что ПЭНП и ПЭВП характеризуются разной разветвленностью макромолекулярных цепей [11]. Можно предположить, что структура матричного полимера предопределяет образование областей с неполным фазовым разделением и сохранение их в ходе реакционного смешения. В невулканизованной смеси ПЭНП – СКЭПТ часть каучука диспергирована в матричном полимере, а другая входит в состав областей с неполным фазовым разделением или в межфазный слой. При реакционном смешении этой композиции указанные области сохраняются. Для ДТЭП на основе ПЭВП морфология материала отлична от невулканизованной смеси. Из-за ухудшения совместимости термопласта и каучука в ходе вулканизации последнего он образует отдельную фазу, диспергированную в полиэтиленовой матрице. Формирование зон с неполным фазовым разделением в ДТЭП на основе ПЭВП практически не выражено.

В табл. 1 приведены результаты калориметрических исследований материалов, содержащих 40 мас.% СКЭПТ. Степень кристалличности ПЭНП и ПЭВП как в невулканизованных смесях, так и в ДТЭП на их основе уменьшается на 5–7%; снижаются и температуры плавления. Учитывая, что ВС не оказывает влияние на кристаллическую структуру термопластов, а также и то обстоятельство, что степень фазового разделения в этих композициях различна, изменение кристаллической структуры матричных полимеров, скорее всего, связано с диффузией масла из каучука в матричный полимер и формированием, как следствие, дефектных кристаллитов [12].

В табл. 2 приведены деформационно-прочностные свойства исследуемых материалов. Как прочность, так и деформация при разрыве систем на основе ПЭВП, вне зависимости от содержания каучука, больше, чем композиций на основе ПЭНП.

Обобщая полученные результаты, можно сделать вывод, что матричный полимер предопределяет степень завершенности фазового разделения при динамической вулканизации смеси термопласт – каучук и формируемую при реакционном смешении структуру ДТЭП. При использовании одного и того же каучука при получении ДТЭП его механические свойства определяются термопластичным матричным полимером.

Таблица 1. Теплофизические свойства систем термопласт – каучук

Образец	$T_{пл}, ^\circ\text{C}$	Теплота плавления, Дж/г	Степень кристалличности, %
ПЭНП	106	85	31
ПЭНП-ВС	106	79	31
Невулканизованная смесь ПЭНП : СКЭПТ = 60 : 40	103	61	22
ДТЭП	104	67	24
ПЭНП : СКЭПТ = 60 : 40	133	187	67
ПЭВП	131	181	64
ПЭВП-ВС	128	166	59
Невулканизованная смесь ПЭВП : СКЭПТ = 60 : 40	127	165	59
ДТЭП			
ПЭВП : СКЭПТ = 60 : 40			

Таблица 2. Механические характеристики ДТЭП

Матричный полимер	Концентрация каучука, мас. %	Условная прочность при растяжении, МПа	Относительное удлинение при разрыве, %
ПЭНП	0	14	330
	20	9	360
	30	8	400
	40	6	270
ПЭВП	0	35	1350
	20	18	550
	30	19	680
	40	17	400

ЛИТЕРАТУРА:

1. Прут Э.В., Зеленецкий А.Н. Химическая модификация и смешение полимеров в экструдере – реакторе // Успехи химии. 2001. Т. 70. № 1. С. 72–87.
2. Вольфсон С.И. Динамически вулканизованные термоэластопласты. – М.: Наука, 2004. 160 с.
3. Холден Д., Крихельдорф Х.Р., Куирк Р. П. Термоэластопласты. – С.-Пб.: Профессия, 2011. 720 с.
4. Пол Д., Бакнелл К. Полимерные смеси: Функциональные свойства. Т. 2. – С.-Пб.: Научные основы и технологии, 2009. 606 с.
5. Nakason C., Nuansomsri K., Kaesaman A., Kiatkamjornwong S. Dynamic vulcanization of natural rubber/high-density polyethylene blends: Effect of compatibilization, blen ratio and curin system // Polymer Testing. 2006. V. 25. P. 782–796.
6. Мединцева Т.И., Древаль В.Е., Ерина Н.А., Прут Э.В. Реологические свойства термопластичных эластомеров на основе смесей изотактического полипропилена и тройного этилен-пропилен-диенового сополимера // Высокомолек. соед. А. 2003. Т. 45. № 12. С. 2032–2039.
7. Степанов А.В., Задеренко Т.В., Гончарук Г.П., Карпова С.Г., Юловская В.Д., Серенко О.А. Структура и свойства смесей на основе полиэтилена и этиленпропилендиенового каучука // Каучук и резина. 2010. № 3. С. 8–11.
8. Гайдадин А.Н., Анкудинова Н.В., Навроцкий В.А. Формирование межфазного слоя в смесевых термоэластопластах на основе олефиновых полимеров // Пласт. массы. 2011. № 7. С. 9–12.
9. George S., Neelakantan N.R., Varughese K.T., Thomas S. Dynamic mechanical properties of isotactic Polypropylene/nitrile rubber Blends: effect of Blend ratio, reactive compatibilization and Dynamic vulcanization // J. Polymer Sci. Part B: Polymer Phys. 1997. V. 35. P. 2309–2327.
10. Григорьев О.П., Файнлейб А.М., Шумский В.Ф., Виленский В.А., Козак Н.В., Бабкина Н.В. Влияние многократной переработки на структуру и свойства термоэластопластов на основе вторичных полимеров // Высокомолек. соед. А. 2009. Т. 51. № 2. С. 275–285.
11. Основы технологии переработки пластмасс / Под ред. В.Н. Кулезнева, В.К. Гусевой. – М.: Химия, 1995. 528 с.
12. Мединцева Т.И., Ерина Н.А., Прут Э.В. Особенности структуры и механических свойств смесей изотактического полипропилена и этиленпропилендиенового эластомера // Высокомолек. соед. А. 2008. Т. 50. № 6. С. 998–1008.

THE STRUCTURE AND THE PROPERTIES OF DYNAMIC THERMOPLASTIC ELASTOMERS BASED ON POLYETHYLENE AND ETHYLENE-PROPYLENE-DIENE RUBBER

T.V. Zaderenko, R.G. Satvalov, V.D. Yulovskaya[@], O.A. Serenko^{*}

M.V. Lomonosov Moscow State University of Fine Chemical Technology, Moscow, 119571 Russia

^{}N.S. Enikolopov Institute of Synthetic Polymeric Materials of the Russian Academy of Sciences, Moscow, 117393 Russia*

[@]Corresponding author e-mail: vicyul@rambler.ru

Composites based on LDPE, HDPE and oil-extended EPDM were investigated. It is shown that the matrix polymer predetermines the depth of completion of phase segregation and the structure of dynamic thermoplastics formed by reactionary blending during dynamic vulcanization of the thermoplastic-rubber blend.

Key words: *polymer blends, dynamic vulcanization, phase structure.*

ОСОБЕННОСТИ ПРИНЦИПА ТЕМПЕРАТУРНО-ВРЕМЕННОЙ ЭКВИВАЛЕНТНОСТИ В ПОЛИЭТИЛЕНЕ НИЗКОЙ ПЛОТНОСТИ, НАПОЛНЕННОМ ШУНГИТОМ

Н.Н. Комова, доцент, Е.Э. Потапов, профессор,
А.Д. Грусков, профессор, * Г.Е. Зайков, заведующий отделом

МИТХТ им. М.В. Ломоносова, Москва, 119571 Россия

* Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН, Москва, 119334 Россия

e-mail: komova@mail.ru

В работе проведено исследование зависимостей от времени механических потерь наполненного мелкодисперсными частицами шунгита полиэтилена низкой плотности (ПЭНП) в процессе периодического динамического нагружения при изменении частоты нагружения и температуры. Показано, что при увеличении концентрации наполнителя и частоты нагружения эти зависимости имеют либо идентичный характер, либо наблюдается сдвиг по шкале время-температура на соответствующих зависимостях. Предложены параметры, связывающие температурно-временные зависимости, и интерпретация их физического смысла. Подтверждено, что в наполненном полимере при динамическом нагружении происходит развитие релаксационных процессов, аппроксимируемых сложными логарифмическими и показательными функциями. Этот процесс определяется как самой полимерной матрицей, так и образующимся на поверхности наполнителя переходного полимерного слоя.

Ключевые слова: релаксационные процессы, диссипация механической энергии, тангенс угла механических потерь, принцип температурно-временная эквивалентность, углеродсодержащий наполнитель, наполненные полимеры, полиэтилен низкой плотности.

Введение

Свойства полимеров, наполненных твёрдо-фазным дисперсным наполнителем, в значительной степени определяется адсорбционным и адгезионным взаимодействием полимерных молекул с поверхностью наполнителя. При формировании полимерного материала из расплава поверхность наполнителя оказывает существенное влияние на протекание этих процессов и свойства полимеров в граничных слоях. Ограничение молекулярной подвижности в поверхностных слоях при формировании полимера приводит к торможению релаксационных процессов и возникновению неравновесного напряженного состояния по сравнению с состоянием полимера в отсутствие твердой поверхности. В результате в системе происходит изменение молекулярной упаковки (она становится менее или более плотной в зависимости от природы полимера и наполнителя), и наполненный полимер может иметь в среднем меньшую или большую плотность в расчете на полимер, чем ненаполненный [1].

Изменение плотности упаковки приводит к ограничению молекулярной подвижности и изменяет условия протекания релаксационных процессов в сформированном около поверхности наполнителя полимерном материале. Это приводит к изменению процессов, связанных с проявлением подвижности малых элементов цепей вследствие изменившейся плотности упаковки, и к торможению процессов, связанных с проявлением подвижности больших структурных элементов. При этом происходит

расширение релаксационного спектра. Указанные следствия влияния поверхности весьма существенны и сопровождаются изменением многих других характеристик полимерного материала.

Теоретическая часть

Релаксационные свойства полимеров определяются молекулярной подвижностью цепей, их сегментов и боковых групп. При введении в полимер наполнителя структурная система полимера усложняется, и условно её можно разбить на три составные фазы [2, 3]: фаза полимера, фаза наполнителя и фаза поверхности раздела двух различных структур «полимер-наполнитель», так называемый граничный слой. Молекулярная подвижность полимеров в граничных слоях определяется гибкостью полимерной цепи и характером ее взаимодействия с поверхностью. Толщина такого адсорбционного слоя определяется конформацией адсорбированных молекул, но уже при переходе к более сложным системам, в которых имеет место полимолекулярная адсорбция или адсорбция на поверхности не отдельных макромолекул, а их агрегатов, такое определение становится неприменимым, так как в этом случае с поверхностью оказываются связанными не только молекулы полимера, имеющие непосредственные контакты с поверхностью. На такую возможность указано в работах Силберберга, а также в работах Ю.С. Липатова и Л. М. Сергеевой [4–6].

Условия образования подобных систем исключают возможность непосредственного исследования свойств граничных слоев. Прак-

тически нигде (за исключением кристаллизующихся в очень тонких слоях полимеров) нельзя исследовать свойства собственно граничных слоев, и поэтому все выводы делаются на основании изменений, вносимых границей раздела в объемные свойства полимера, т.е. с помощью анализа происходящих изменений в характеристических свойствах материала. Исходя из того, что все экспериментальные характеристики являются суммой свойств граничного слоя и объема, суждение о характере изменения структуры в граничных слоях делается на основе анализа направления изменения тех или иных характеристик. Адсорбционное взаимодействие полимерных молекул с поверхностью, которое имеет место в наполненных системах, можно рассматривать как процесс, приводящий к перераспределению межмолекулярных связей в системе и к образованию дополнительных узлов физической структурной сетки вследствие взаимодействия сегментов с поверхностью. Образование дополнительных узлов должно снижать молекулярную подвижность как результат структурирования системы. Можно ожидать, что в зависимости от условий получения наполненного полимера и типа взаимодействия цепей с поверхностью число дополнительных узлов будет различно, а следовательно, и свойства поверхностного слоя полимера также будут отличаться. В зависимости от характера адсорбции свойства поверхностных слоев будут различными. В этой связи необходимо отметить возможность реализации двух типов изменений:

1) увеличение плотности упаковки молекулярных структур в граничных слоях в результате адгезионно-адсорбционных (и, возможно, химических) взаимодействий макромолекул с поверхностью наполнителя, что приводит к повышению жесткости и кристалличности по отношению к полимерной фазе [7];

2) уменьшение плотности молекулярной упаковки из-за ограничения молекулярной подвижности в поверхностных слоях при формировании структуры полимера, что приводит к торможению релаксационных процессов и возникновению неравновесного напряженного состояния по сравнению с состоянием полимера в отсутствие твердой поверхности [8].

В зависимости от условий протекания процесса структурообразования полимера на поверхности наполнителя, а также природы полимера и особенностей наполнителя, вполне возможна одновременная реализация этих ситуаций с преобладанием одной из них в той или иной степени.

В работах [9, 10] изучено влияние твердой поверхности на процессы структурообразования при формировании полимерного материала из раствора или расплава и показано, что

характеристики поверхности наполнителя оказывают существенное влияние на протекание этих процессов и свойства полимеров в граничных слоях.

Установлено [11], что наличие границы раздела в наполненных системах приводит к существенному изменению релаксационного поведения полимера в граничном слое, изменению температур стеклования и ширины интервала стеклования, изменению средних времен релаксации и пр. Это связано с изменениями плотности молекулярной упаковки, а также с уменьшением подвижности сегментов полимерных цепей и более крупных кинетических элементов вследствие их взаимодействия с твердой поверхностью. Процессы возникновения структур в полимерах являются релаксационными процессами, зависящими от молекулярной подвижности структурных элементов цепей. Влияние поверхности на подвижность непосредственно контактирующих с поверхностью цепей распространяется через другие цепи в объем материала. Дальнейшее влияние поверхностных сил не является прямым результатом действия силового поля поверхности, а представляет собой следствие общего изменения межмолекулярных взаимодействий в системе и изменения таких взаимодействий между цепями, непосредственно примыкающими к контактирующей с поверхностью цепи. Сильные межмолекулярные взаимодействия между полимерными молекулами ведут к распространению эффекта влияния поверхности в объем. Фактически можно рассматривать участие молекулярных агрегатов или других надмолекулярных структур во взаимодействии с поверхностью. Ограничение подвижности хотя бы одной молекулы агрегата ведет к изменению поведения всех молекул данного агрегата.

Вблизи границы раздела, как это следует из соответствующих расчетов, молекула не может иметь то же число конформаций, что и в объеме, поскольку поверхность накладывает ограничения на геометрию молекулы. В результате число состояний молекулы в поверхностном слое уменьшается, уменьшается ее энтропия, что кинетически эквивалентно уменьшению молекулярной подвижности. Ограничения подвижности цепей в граничных слоях связаны прежде всего с энтропийным фактором, т.е. обеднением конформационного набора макромолекул вблизи границы раздела. При этом не имеет значения, вызвано ли изменение конформации только наличием поверхности или некоторой степенью связывания молекул поверхностью. Последний фактор, весьма существенный с точки зрения прочности адгезионной связи, не имеет существенного значения при уменьшении молекулярной подвижности, поскольку

эти процессы не связаны с нарушением связей на границе раздела. При рассмотрении этих закономерностей не учитываются случаи сильных специфических взаимодействий на границе раздела, связанных с возникновением химических связей, при этом, возможно, картина будет несколько отличаться от представленной, что отразится на изменениях в характерных параметрах.

Вклад энергетического и энтропийного факторов в изменение молекулярной подвижности вблизи границы раздела можно оценить на основании данных по энергиям активации релаксационных процессов в поверхностных слоях, полученных из температурной зависимости средних времен релаксации [12]:

$$\tau = \tau_0 \exp(F/RT), \quad (1)$$

где F – свободная энергия активации релаксационного процесса; τ – время релаксации процессов; τ_0 – значение τ при $1/T=0$.

Модель Б. Шаффера и М. Левитского [13, 14] основана на представлении о двухкомпонентной реагирующей смеси, один из компонентов которой – аморфный полимер, а второй – затвердевшая или закристаллизованная фаза за счёт «замораживания» сегментальной подвижности. Свободную энергию системы можно представить в виде суммы удельных свободных энергий компонентов системы, доля которых пропорциональна содержанию компонентов. Поскольку наполненная система состоит из трёх фаз (твёрдого наполнителя, полимерной матрицы и межфазного слоя, обладающего специфическими свойствами), то свободная энергии такой системы может быть представлена в виде:

$$F(\epsilon) = F_1(\epsilon_n) + F_2(\epsilon_n - \epsilon_0 - \epsilon_m) \Delta N \Phi + F_3(\epsilon_0) \Phi, \quad (2)$$

где $F_1(\epsilon_n)$ – удельная свободная энергия полимерной матрицы; $F_2(\epsilon_n - \epsilon_0 - \epsilon_m)$ – удельная свободная энергия межфазного полимерного слоя; $F_3(\epsilon_0)$ – удельная свободная энергия наполнителя; ΔN – характеристическая величина межфазного слоя; Φ – концентрация наполнителя.

Используя такое представление, выражение для времени релаксации (1) можно представить в виде:

$$\tau_n = (\tau_0)_n \exp[(F_1 + F_2 \Delta N \Phi) / RT]. \quad (3)$$

В таком представлении влиянием величины F_3 можно пренебречь, т.к. наполнитель образует жёсткую фазу, обладающую достаточной упругостью. Выражение (3) можно преобразовать к виду:

$$\ln \frac{\tau_n}{(\tau_n)_0} = \frac{F_1}{RT} + \frac{F_2}{RT} N \Phi. \quad (4)$$

Разность между значениями логарифмов относительных времен релаксации для разных концентраций наполнителя Φ_2 и Φ_1 можно получить из соотношения:

$$\ln \frac{\tau_{n2}}{(\tau_n)_0} - \ln \frac{\tau_{n1}}{(\tau_n)_0} = \frac{F_2}{RT} N(\Phi_2 - \Phi_1). \quad (5)$$

После несложных преобразований выражение (5) примет вид:

$$\ln \frac{\tau_{n2}}{\tau_{n1}} = \frac{F_2}{RT} N(\Phi_2 - \Phi_1). \quad (6)$$

Из полученного соотношения можно по экспериментальным данным найти значение удельной свободной энергии межфазного слоя F_2 . С другой стороны, используя принцип температурно-концентрационно-временной суперпозиции, можно выразить $F_{\text{общ}}$ (удельную свободную энергию наполненной системы) через соответствующие параметры [15]. Согласно положению температурно-частотно-концентрационной суперпозиции [2] введение наполнителя оказывает такое же действие на полимер как снижение температуры или повышение частоты деформации. Поэтому заменив фактор влияния на изменения времени релаксации при введении наполнителя уменьшением температуры, из уравнения (1) можно получить выражение для соотношения времен релаксации (τ_{n1} и τ_{n2} , соответственно) при разных степенях наполнения:

$$1/\ln \left(\frac{\tau_{n2}}{\tau_{n1}} \right) = \frac{RT^2}{F_{\text{общ}} \Delta T} - \frac{RT}{F_{\text{общ}}}. \quad (7)$$

Для определения зависимости ΔT от содержания наполнителя можно использовать умозаключения, приведенных в ряде работ [7, 16, 17]. В этих работах утверждается, что поверхностный слой полимера обладает повышенной жесткостью, кристалличностью и плотностью по сравнению с объемной фазой, и его целесообразно рассматривать как «твёрдую фазу», тогда как полимерную матрицу в массиве как «мягкую фазу». Для наполненных полимеров характерны две температуры стеклования, соответствующие стеклованию «мягкой фазы» (T_c) и «твёрдой» (T'_c); как правило, $T'_c > T_c$, разность температур стеклования $\Delta T = T'_c - T_c$ зависит от степени взаимодействия полимер-наполнитель, и по данным [3] составляет в среднем 3–5°C. Часто вместо двух T_c наблюдается расширение интервала стеклования со смещением T_c в сторону более высоких температур [18]. Основываясь на этих исследованиях, свойства адсорбционного слоя можно численно принять равными свойствам полимера, полученным при смещении температурной зависимости на ΔT .

В результате, если полимер находится стеклообразном состоянии ($T < T_c$) коэффициент потерь граничного слоя будет меньше, чем у свободного полимера, но если полимер находится в высокоэластическом состоянии ($T > T_c$), то свойства поглощать энергию колебаний у этого слоя будут выше, чем и объясняется аномальная

зависимость, когда с увеличением количества наполнителя в аморфном полимере увеличивается и коэффициент потерь при температурах выше T_c . В работах [19, 20] предложены модели, описывающие свойства граничного слоя, в том числе представлены теоретические зависимости коэффициента механических потерь при динамическом воздействии от температуры, рассчитанные для полимерной матрицы и для полимера, находящегося в приграничном слое. Зависимости имеют одинаковый характер, но сдвинуты относительно друг друга по шкале температур на величину ΔT , определяемую как разность температур стеклования (рис. 1).

В работе [21, 22] проведен послойный анализ надмолекулярных структур на разных удалениях от поверхности и показано, что по мере удаления от нее характер морфологии изменяется и наблюдается переход от мелкоглобулярной плотноупакованной структуры к крупноглобулярной структуре с агрегацией глобул. Влияние поверхности на надмолекулярные структуры распространяется на большое удаление от поверхности. Лишь на удалении более 160 мкм структура пленок, сформированных на твердой поверхности, становится аналогичной структуре пленки, сформированной на границе раздела «полимер – воздух». Поэтому вклад в свободную энергию системы компонента F_2 и концентрации наполнителя Φ имеет значительную величину.

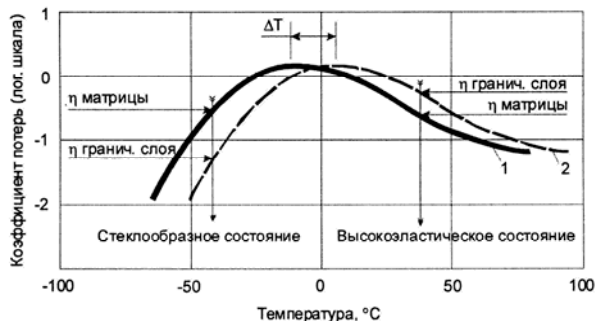


Рис. 1. Зависимость коэффициента потерь от температуры: 1 – полимерная матрица, 2 – граничный слой.

Исходя из приведенного анализа изменения полимерной системы при введении наполнителя, можно предположить, что, в зависимости от особенностей процессов на границе полимер-наполнитель, будут происходить соответствующие изменения в спектрах времен релаксации и изменяться соотношения при исследовании времен релаксации в зависимостях между такими параметрами как время воздействия, температура, интенсивность воздействия. Эти соотношения являются отражением принципа температурно-частотно-концентрационной (Т-Ч-К) суперпозиции в комплексе с принципом температурно-временной суперпозиции.

С ростом концентрации наполнителя максимум механических потерь сдвигается в сторону более низких частот, так как время релаксации $\tau = 1/\omega_m$, где ω_m – частота при максимуме потерь. Полученная зависимость $\lg \tau = f(\Phi)$ (для кварцевого наполнителя в эпоксидной композиции) близка к линейной, т.е. время релаксации экспоненциально зависит от концентрации наполнителя. На этом основании в работе [3] делается вывод о существовании в наполненных полимерах суперпозиции «концентрация наполнителя» – «время», т.е. распространяется результат, полученный для стеклообразного полимерного состояния на все состояния, в том числе и аморфно-кристаллические системы (рис. 2). Аналитическое выражение зависимости, представленной на рис. 2 имеет вид

$$\tau = 98716 \exp(0.115 \Phi), \quad (8)$$

где Φ – процентное содержание наполнителя в системе.

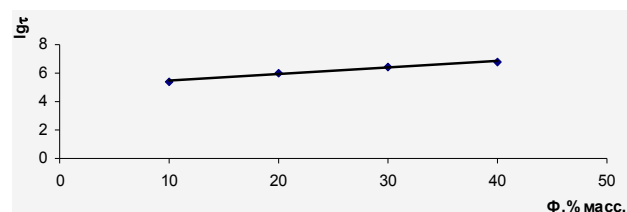


Рис. 2. Зависимость времени релаксации ПЭНП, наполненного шунгитом, от содержания наполнителя. Измерения проведены при частоте воздействия 0.17 Гц.

Динамические механические свойства полимеров, наполненных высокомолекулярными наполнителями, при отсутствии взаимодействия между компонентами описывается рядом моделей [23–25]. В работах [26, 27] предложено уравнение и его модификации, описывающие соотношение модулей упругости наполненной (E_n) и ненаполненной (E_n) систем:

$$\frac{E_n}{E_n} = 1 + \frac{AB\Phi}{1 - B\Phi}, \quad (9)$$

где $A = (7-5\mu)/(8-10\mu)$, μ – коэффициент Пуассона полимерной матрицы,

$$B = \frac{(E_n/E_n) - 1}{(E_n/E_n) + A}. \quad (10)$$

С учетом образующихся граничных полимерных слоёв, принимая B – параметр, характеризующий взаимодействие частиц наполнителя и полимера, и, считая, что $\mu = 0.5$, получено выражение:

$$E_n/E_n = (1 + 1.5\Phi \cdot B)/(1 - \Phi \cdot B), \quad (11)$$

а тангенс угла механических потерь выражается зависимостью

$$\operatorname{tg} \delta = \operatorname{tg} \delta_0 / (1 + 1.5\Phi \cdot B). \quad (12)$$

В преобразованных уравнениях (9) – (11) учитывается реальная структура наполненной системы и существование граничного слоя

между поверхностью наполнителя и полимерной матрицей, но вклад его в изменение матрицы не оценивается. Применение этого уравнения для эластомеров, наполненных двуокисью кремния, позволило определить предложенный параметр взаимодействия B , который уменьшался с ростом концентрации наполнителя [2]. Параметр B носит формальный характер и отражает относительное увеличение размера частиц наполнителя вследствие образования граничного слоя. Стоит отметить, что использование модифицированной формулы (12) и параметра B носит спорный и противоречивый характер, но этот параметр может быть использован в качестве оценки изменения системы при введении наполнителя.

Модель, основанная на перколяционных соотношениях рассматривается в работах Микитаева [24] и Козлова [22], где предложено соотношение модулей упругости для наполненной и ненаполненной полимерной системы в виде соотношения

$$E_n/E_p = 1 + 11\Phi^{1.7}.$$

Структура этого выражения аналогична уравнению (12).

Экспериментальная часть

В настоящей работе в качестве объекта исследования выбран полиэтилен низкой плотности ПЭНП марки 16803-070. Образцы в виде цилиндра с размерами: диаметр d от 8 мм при соотношении $h/d = 1.5$ изготавливали прессованием при температуре 180°C , давлении 15 МПа. Для получения однородного образца производили выдержку под давлением и температуре 180°C не менее 10 мин с подпрессовками для выхода воздуха, находящегося между гранулами исходного полимера.

Периодической одноосной деформации сжатия образцы подвергали на установке, описанной в [29] при комнатной температуре. В результате периодического воздействия напряжения на исследуемый образец получали зависимость напряжения от деформации при нагружении и разгрузке, имеющей вид петли гистерезиса. В процессе исследования использовали три дискретные частоты нагружения: 0.017, 0.17 и 1.7 Гц. При воздействии каждой из этих частот испытывали не менее трёх образцов в течение 30 мин, снимая показания через каждые 5 мин. Результаты обсчитывали, определяя параметр механических потерь как отношение площади петли гистерезиса к площади между кривой нагружения и осью деформации ($\chi = \Delta W/W = S_{\text{петли}}/S_{\text{полн.}}$). Результаты измерения не менее трёх образцов усреднялись и подвергались дальнейшей обработке в соответствии с приведенными в теоретический части выкладками.

В качестве наполнителя в работе использовали природный материал – шунгит. Шунгит – природное фуллереноподобное, неграфитирующееся углеродистое вещество.

Существующие в настоящее время представления о структурном состоянии фуллереноподобных форм углерода являются весьма неопределенными. В работах [30–32] представлены нередко противоречивые результаты об исследованиях структуры шунгита. Такое положение вызвано тем, что природное некристаллическое углеродное вещество является намного более сложным, чем его кристаллические формы – фуллерены. Основной единицей надмолекулярной структуры углеродистого вещества шунгитовых пород является глобула – плавно изогнутые пакеты углеродных слоев, охватывающих наноразмерную пору.

Молекулярная структура шунгита характеризуется графитоподобным структурным порядком. При этом нарушения периодичности в графеновых слоях могут быть вызваны наличием негексагональных углеродных колец.

Экспериментальные исследования [30] показывают, что высокоразрешающие электронномикроскопические (ВРЭМ) изображения всех видов шунгита содержат отчетливо выраженные полосы, объединенные в пакеты из 5–14 слоев (рис. 3).

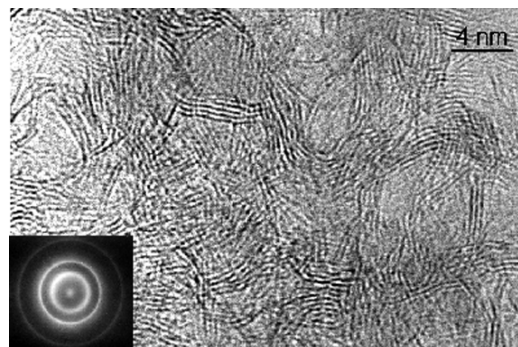


Рис. 3. Надмолекулярная структура углерода шунгитов (ВРЭМ-изображение шунгита Загогино). Изогнутые полосы образуют пакеты из 5–14 слоев [26].

Сканирующие трансмиссионные электронномикроскопические (СТЭМ) изображения характерные для разупорядоченного графитоподобного углерода и включают изогнутые разориентированные пакеты, содержащие от трех до семи слоев. Нанодифракционное исследование [31] показало, что шунгитовый углерод характеризуется, в общем случае, наличием фрагментов 3-мерных замкнутых оболочек или изогнутых пакетов графеновых, охватывающих наноразмерные поры, что является одним из признаков фуллереноподобных структур. В работе [32] приведены результаты рентгенографического исследования и компьютерного моделирования атомной структуры аморфной

углеродной составляющей шунгита месторождений Шуньга и Максово. Показано, что наблюдаемую в эксперименте дифракционную картину удастся рассчитать, предполагая, что для образца месторождения Шуньга в области когерентного рассеяния системы представляют собой в среднем пакеты из шести графитоподобных сеток, преимущественно плоских с числом атомов 300–600. Для образцов других месторождений – пакеты состоят из шести графитоподобных сеток, как плоских, так и изогнутых с числом атомов 400–500.

По сравнению с графитовым монослоем поликонденсированная сетка шунгита дефектна, сильно деформирована и характеризуется увеличенными межатомными расстояниями. Для образцов разных месторождений межсеточное расстояние $d = 3.45 \text{ \AA}$ и дисперсия азимутальной разориентации сеток друг относительно друга составляет 10° . Кроме того, отмечается, что образцы ряда месторождений обладают существенной дефектной структурой углеродных слоев, поскольку в них присутствуют вакансии, чего не наблюдается в других образцах [31].

На примере модельных систем показано [33], что при введении такого наполнителя как шунгит в количестве 5% мас. модуль Юнга увеличивается в 3 раза, коэффициент Пуассона – в 1.25 раз, а модуль объемного сжатия – в 10 раз. В проводимых исследованиях использовали диспергированный минерал шунгит – средний размер частиц составлял 1 мкм (размеры частиц варьировались от 0.5 до 10 мкм). Мелкодисперсный наполнитель готовили из исходного промышленного материала с помощью оригинального технологического процесса. Анализ полученных в процессе размолта частиц шунгита проводили с помощью аналитической дисковой центрифуги (CPR Instruments, Inc., USA), позволяющей определять с высокой точностью размер и распределение по размерам частиц в области от 2 нм до 50 мкм.

Обсуждение результатов исследований

Температурно-временные соотношения

На рис. 4 показаны временные зависимости коэффициента механических потерь композиции ПЭНП – шунгит с разным содержанием наполнителя, который исследовался при частоте нагружения 0.17 Гц. Из рисунка видно, что увеличение концентрации наполнителя приводит к уменьшению времени релаксации. Это характеризует большую сегментальную упорядоченность полимерной матрицы при введении наполнителя. Зависимость усредненного времени релаксации (для первого максимума на временных зависимостях рис. 4) от содержания шунгитового наполнителя при испытаниях в

условиях частоты нагружения 0.17 Гц и начальной температуре 20°C имеет вид (рис.5):

$$T = 0.486 \exp(-0.106\Phi), \quad (13)$$
 где Φ – процентное содержание шунгита.

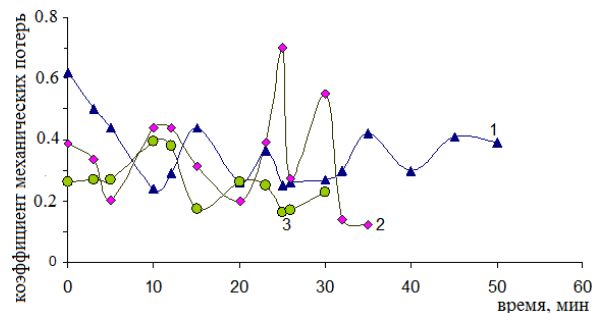


Рис. 4. Зависимость коэффициента механических потерь ПЭНП, наполненного мелкодисперсным шунгитом, от времени динамического воздействия (сжатия) с частотой 0.17 Гц на композиционный материал. Содержание шунгита, % мас.: 1 – 1; 2 – 2; 3 – 10.

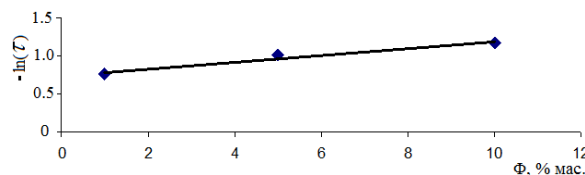


Рис. 5. Зависимость времени релаксации ПЭНП, наполненного шунгитом (τ), от содержания наполнителя (Φ , мас.%) при частоте воздействия 0.17 Гц.

При экстраполяции зависимости на рис. 5 к $\Phi=0$ получим значение времени релаксации 0.486 с. Значение времени релаксации ненаполненного ПЭНП в этом диапазоне условий исследования, проведенное в работе [34] равно 0.3 с. Обнаруженное уменьшение времени релаксации с ростом концентрации наполнителя можно интерпретировать как уменьшение сегментальной подвижности в межфазном слое. Это явление обусловлено, по-видимому, образованием более упорядоченной структуры полимера и возрастанием квазикристаллической («твёрдой») фазы в граничном слое. Разность времен релаксации для ненаполненного полимера, полученная экстраполяцией и экспериментально свидетельствует о том, что при введении наполнителя вначале происходит увеличение сегментальной подвижности в межфазном слое. Это явление обусловлено, по всей вероятности, более рыхлой структурой полимера и возрастанием свободного объема на границе полимер-наполнитель, поскольку увеличение доли свободного объема происходит преимущественно в граничном слое. Использование представления модели, описываемой уравнением (12), позволяет найти зависимость характеристического параметра. В от содержания наполнителя для системы ПЭНП – шунгит (рис. 6).

Поскольку в модели принято, что параметр В характеризует степень взаимодействия частиц наполнителя с полимерной матрицей, то изменение этого параметра с увеличением содержания наполнителя свидетельствует об изменении взаимодействия поверхности наполнителя с макромолекулами матрицы.

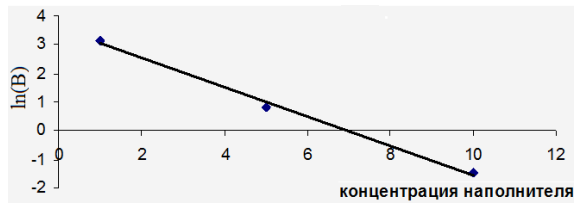


Рис. 6. Зависимость параметра В от концентрации шунгита в ПЭНП при частотном воздействии нагрузки 0.17 Гц.

Для слабовзаимодействующих с наполнителем полимеров по данным работы [2] параметр В меняется в пределах от 1 до 6. В проведенных в данной работе исследованиях диапазон его изменения намного шире (от 0.23 до 24). Это указывает на достаточно сложное взаимодействие полимерных макромолекул с частицами наполнителя, что объясняется сложным по природе и геометрической форме составом наполнителя, которым является мелкодисперсный шунгит. С точки зрения феноменологического описания экспериментальных данных по динамическим механическим свойствам наполненных высокомолекулярными наполнителями композиций представляет интерес распространения на них принципа температурно-временной суперпозиции или метода приведения переменных, развитого Вильямсом, Лэнделом и Ферри [35]. Применение этого метода для описания гетерогенных смесей полимеров расширило частотный диапазон, в котором могут быть найдены характеристики материала. Но коэффициент приведения a_T для такой системы зависит от времени. Поэтому суперпозиция наблюдается только в ограниченном интервале температур. Переход от одной температуры приведения, используемой при расчёте a_T , к другой вызывает изменение характеристик материала. Также при высоких степенях наполнения, когда появляются дополнительные релаксационные механизмы, принцип температурно-временной и температурно-частотной суперпозиции не всегда применим [3]. Используя представление о сдвиге кривой зависимости коэффициента механических потерь полимера при введении наполнителя вдоль оси температур (рис. 1) и принцип температурно-временной суперпозиции [34], с помощью анализа этого сдвига можно судить о количественной и качественной характеристики образующегося межфазного слоя, который и оказывает основное влияние на смещение максимума коэффициента механических потерь.

На рис. 4 видно, что первый максимум коэффициента механических потерь сдвигается в сторону меньших времен и уменьшается по мере увеличения содержания наполнителя. Кроме того, с увеличением содержания шунгита увеличивается число пиков на представленной зависимости. Это можно объяснить тем, что с увеличением доли наполнителя и поверхности раздела фаз наполнитель – полимер увеличивается число возможных релаксационных переходов, реализуются структурные перегруппировки сегментов и конгломератов относительно поверхности наполнителя. Не исключена также возможность образования и изменения в процессе динамического воздействия объёма и величины агрегатов мелкодисперсных частиц шунгита, а также их перегруппировок, что и влечёт за собой изменение коэффициента механических потерь на временной зависимости. Зависимость времени появления первого максимума механических потерь при продолжительном циклическом нагружении с частотой 0.17 Гц от содержания наполнителя (Φ) представлена на рис. 7(а) и 7(б) и описывается аналитической зависимостью:

$$\ln t = 1.6 + 0.3 \ln \Phi \quad (14)$$

$$\text{или } t = \exp(1.6 + 0.3 \ln \Phi) = 4.95 \Phi^{0.3}.$$

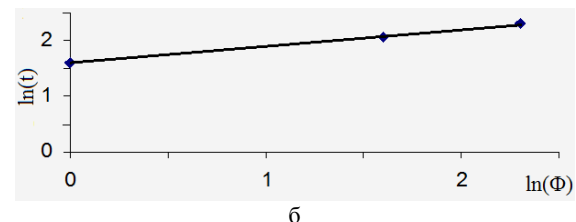
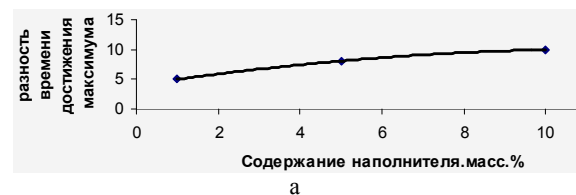


Рис. 7. а) Зависимость разности достижения первого максимума от содержания наполнителя при частоте воздействия 0.17 Гц. б) Линеаризация зависимости разности времен достижения максимума от содержания наполнителя (Φ).

Для определения энергетических характеристик релаксационных процессов в ПЭНП, наполненном шунгитом с разным содержанием, можно использовать термодинамическое соотношение между энергией активации релаксационных процессов наполненной системы ($F_{\text{общ}}$) и временем релаксации при различном содержании наполнителя (уравнение 7). В работе [34] показано, что, используя принцип температурно-временной суперпозиции при продолжительном циклическом воздействии на полимер, изменение температуры ΔT в уравнении (7) можно считать пропорциональным

времени воздействия и может быть представлено как

$$\Delta T = b t v, \quad (15)$$

где b – параметр, учитывающий особенности превращения энергии в зависимости от структуры материала, t – время воздействия, v – частота прилагаемой нагрузки. Заменяв время в уравнении (15) выражением из уравнения (14) и подставив преобразования в уравнение (7), получим зависимость:

$$\ln^{-1} \frac{\tau_t}{\tau_o} = \frac{RT^2}{4.95 F_{\text{общ}} b v} \Phi^{-0.3} - \frac{RT}{F_{\text{общ}}}. \quad (16)$$

Экспериментальные точки в найденных координатах весьма удовлетворительно аппроксимируются линейной зависимостью (рис. 8).

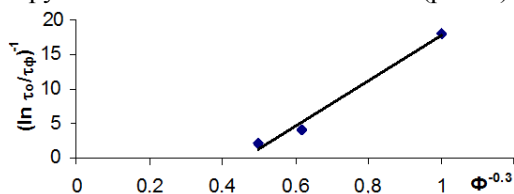


Рис. 8. Зависимость относительного времени релаксации ПЭНП, содержащего мелкодисперсный шунгит, при частоте воздействия 0.17 Гц в координатах уравнения (16).

Анализ экспериментальной зависимости позволяет рассчитать удельную свободную энергию процесса релаксации наполненной системы и параметр b , которые для наполненного шунгитом ПЭНП, исследованного при вышеописанных условиях эксперимента, составляют: $F_{\text{общ}} = 173.93$ Дж/моль, $b = 152.33$ К·с.

Удельная свободная энергия процесса релаксации межфазного слоя (F_2) может быть оценена с помощью уравнения (6): $\ln \frac{\tau_t}{\tau_o} = \frac{F_2 N}{RT} \Delta \Phi$.

Экспериментальные данные для ПЭНП, наполненного мелкодисперсным шунгитом, имеют линейную зависимость в координатах этого уравнения (рис. 9).

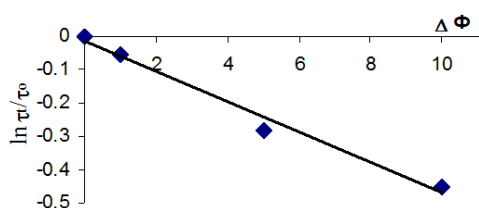


Рис. 9. Зависимость относительного времени релаксации наполненного шунгитом ПЭНП, исследованного при частоте нагружения 0.17 Гц, в координатах уравнения (6).

Рассчитанное по данным значение свободной энергии активации релаксационного процесса в межфазном слое наполненного шунгитом ПЭНП составляет 121.7 Дж/моль.

Разность общей свободной энергии активации релаксационных процессов и соответствующей свободной энергии граничного

слоя составляет 52.2 Дж/моль. Для межфазного слоя энергия меньше, что свидетельствует о более упорядоченной структуре по отношению к матрице. Энергия в межфазном слое уменьшается за счёт снижения энергетического барьера процесса при взаимодействии с поверхностью наполнителя, что отражает энергию адсорбционно-адгезионного взаимодействия.

Влияние изменения температуры на коэффициент механических потерь наполненного ПЭНП можно проследить на зависимостях, представленных на рис. 10.

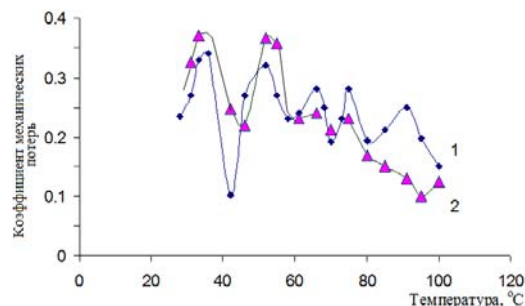


Рис. 10. Спектр механических потерь ПЭНП, наполненного мелкодисперсным порошком шунгита в процессе динамического воздействия с частотой 0.17 Гц. Содержания наполнителя: 1 – 1% мас. 2 – 10% мас.

При анализе рисунка можно заключить, что увеличение содержания наполнителя приводит к сдвигу максимумов спектров по шкале температур к меньшим значениям. Величина коэффициента механических потерь при температурах до 60°C выше у более наполненного образца, что в полной мере согласуется с представлениями о процессах, протекающих в наполненных системах и принципом температурно-концентрационно-временной суперпозиции.

Частотные зависимости

Исследование влияния на изменения в релаксационных процессах такого параметра, как частота воздействия на полимер, позволяет оценить реализацию концентрационно-частотной суперпозиции. Уменьшение частоты воздействия на ПЭНП, наполненного 10 мас.% шунгитом, с 0.17 до 0.017 Гц приводит к сдвигу первого максимума механических потерь в сторону увеличения температуры на 20° (с 50 до 70°C) (рис. 11).

Этот результат вполне согласуется с установленным принципом температурно-частотно-концентрационной суперпозиции для наполненных эластомеров [3]. Согласно теории Вильямса-Лэндела-Ферри, повышение частоты воздействия аналогично уменьшению температуры при релаксационных процессах или увеличению концентрации наполнителя.

При сравнении рис. 10 и рис. 11, можно заметить близкий характер зависимостей коэффициента механических потерь от температуры

для композиций с разным содержанием наполнителя, но при одинаковом значении частот динамического воздействия (рис. 10) и для композиций с одинаковым содержанием наполнителя (10%), но при разных частотах (0.017 и 0.17 Гц) (рис. 11). Этот факт является важным аргументом в подтверждении реализации концентрационно-частотной суперпозиции или, другими словами, эквивалентности влияния концентрации наполнителя и частоты воздействия на температурные зависимости коэффициента механических потерь ПЭНП, наполненного шунгитом.

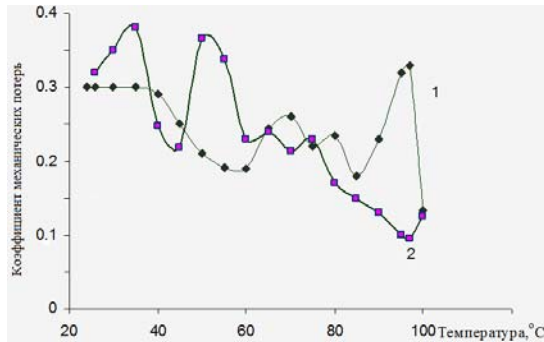


Рис. 11. Температурные спектры механических потерь ПЭНП, наполненного 10% мас. мелкодисперсного шунгита при частотах воздействия: 1 – 0.017 Гц, 2 – 0.17 Гц.

Используя полученные экспериментальные данные по коэффициенту механических потерь ПЭНП, наполненного 10 мас.% шунгита, и, основываясь на приведенных теоретических предпосылках, можно получить, что для соответствующих максимумов релаксационных спектров имеет место соотношение:

$$1.06/t + 1 \cdot 10^{-3} = 1/T, \quad (17)$$

что и является выражением температурно-временной суперпозиции в конкретном случае наполненного полимера. При увеличении частоты с 0.17 до 1.7 Гц для 1% композиции возникновение первого максимума зависимости коэффициента механических потерь от времени сдвигается от 15 мин до 5 мин: на 10 мин, а сама величина коэффициента механических потерь при увеличении частоты снижается (рис. 12).

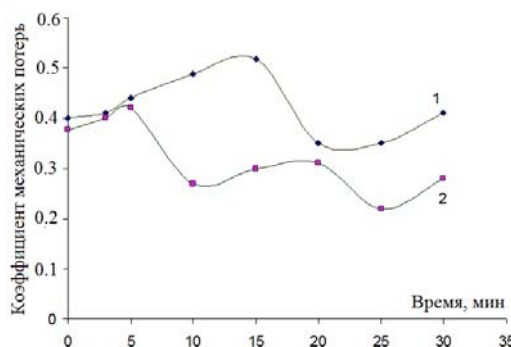


Рис. 12. Временные зависимости коэффициента механических потерь ПЭНП, наполненного 1% масс. шунгита, при частотах: 1 – 0.017 Гц, 2 – 0.17 Гц.

Время воздействия до возникновения максимального значения на кинетических зависимостях определяется величиной частоты и имеет вид:

$$t_{\max} = \frac{1000}{\ln \nu + 2.5}. \quad (18)$$

Для образцов, содержащих 10% мас. шунгита, сдвиг времени возникновения первого максимума кинетических кривых с увеличением частоты воздействия происходит в сторону меньших времен (рис. 13).

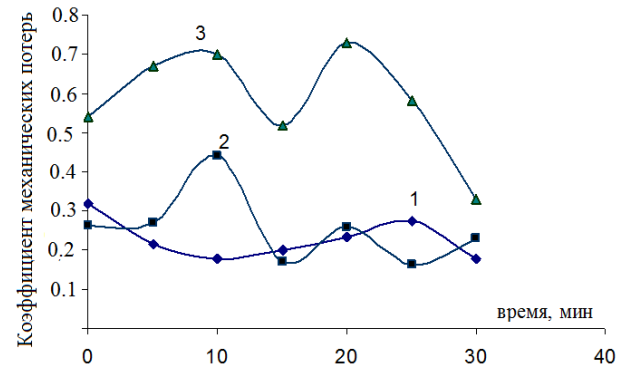


Рис. 13. Кинетика изменения коэффициента механических потерь ПЭНП с 10% мелкодисперсного шунгита при частотах воздействия: 1 – 0.017 Гц; 2 – 0.17 Гц; 3 – 1.7 Гц.

Этот эффект количественно описывается зависимостью:

$$t_{\max} = \frac{1000}{0.3 \ln \nu + 2}. \quad (19)$$

Значение самой величины коэффициентов механических потерь с увеличением частоты возрастает и определяется соотношением:

$$\chi = 0.1(\ln \nu) + 0.7 \quad (20)$$

Обобщая зависимости для двух концентраций, получим:

$$t_{\max} = \frac{1000}{\Phi^{-0.52} \ln \nu + 2.25}. \quad (21)$$

где Φ – концентрация мелкодисперсного шунгита в ПЭНП. Влияние частоты на величину коэффициента механических потерь для полимера с разным содержанием шунгита имеет разные закономерности. При небольших концентрациях (1% масс.) с увеличением частоты χ уменьшается, а при 10% масс. шунгита, наоборот, увеличивается (рис. 14).

В рамках исследованного диапазона частот эта зависимость имеет вид $\chi = A + B \ln \nu$ ($A_{1\%} = 0.35$, $A_{10\%} = 0.65$, $B_{1\%} = -0.086$, $B_{10\%} = 0.126$). По всей видимости, этот факт можно связать с влиянием на кинетику процессов релаксации структуры и межфазного слоя между полимером и наполнителем, что изменяется при увеличении содержания наполнителя. Не исключено влияние природы и особенностей мелкодисперсного шунгитового наполнителя на этот факт.

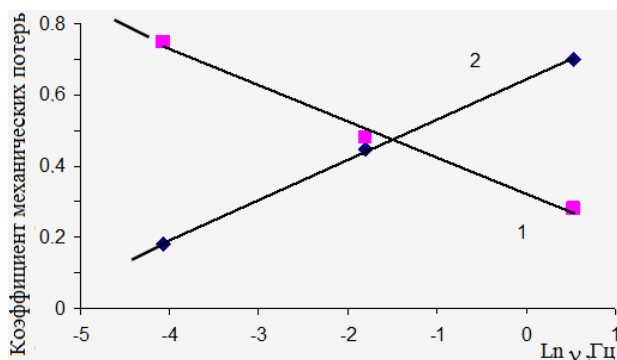


Рис. 14. Зависимость коэффициента механических потерь от частоты механического воздействия в течение 10 мин на ПЭ, наполненный 1% (1) и 10% (2) шунгита.

Заключение

В процессе исследования изменения релаксационных параметров при циклическом воздействии на ПЭНП, наполненный шунгитом, выявлена реализация принципа Т-Ч-К и более того: температурно-частотно-концентрационно-

временной суперпозиции. Установлены аналитические зависимости соответствующих параметров для исследованной системы (ПЭНП-шунгит), что дает возможность определить полный комплекс зависимостей при наличии лишь частных соотношений.

Полученные зависимости и найденные изменения в исследованных параметрах (коэффициент механических потерь, время релаксации) объяснены в рамках образования межфазного слоя при наполнении ПЭНП шунгитом. С помощью выявленных закономерностей удалось определить энергию активации процесса релаксации для наполненного шунгитом ПЭНП и межфазного слоя, образующегося в наполненном полимере. Аппроксимация экспериментальных зависимостей в рамках найденных координат и теоретически обоснованных соотношений подтверждает наличие принципов суперпозиции между параметрами время-концентрация-температура-частота воздействия для системы ПЭНП – мелкодисперсный шунгит.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Нильсен Л. Механические свойства полимеров и полимерных композиций. – М.: Химия, 1978. 301 с.
2. Липатов Ю.С. Физическая химия наполненных полимеров. – М.: Химия, 1977. 304 с.
3. Липатов Ю.С. Физико-химические основы наполнения полимеров. – М.: Химия, 1991. 260 с.
4. Липатов Ю.С., Сергеева Л.М., Максимова В.П. Исследование взаимодействия полимеров с наполнителями. II. Адсорбция полимеров стекловолокном из растворов // Высокомолек. соед. 1960. Т. 2. № 10. С. 1569–1574.
5. Липатов Ю.С., Перышкина Н. Г., Сергеева Л.М., Василенко Я.П. Исследование взаимодействия полимеров с наполнителями. IV. Адсорбция стекловолокном желатины, полиметакриловой кислоты и ее сополимеров из растворов // Высокомолек. соед. 1962. Т. 4. № 4. С. 596–600.
6. Липатов Ю.С., Сергеева Л.М. / В кн.: Ионнообмен и сорбция из растворов. – Минск: Изд-во АН БССР, 1963. 163 с.
7. Лифшиц И.М., Гросберг А.Ю., Хохлов А.Р. Объемные взаимодействия в статистической физике полимерной макромолекулы // Успехи физ. наук. 1979. № 3. С. 353–389.
8. Липатова Т.Э., Скорынина Я.С., Липатов Ю.С. Адгезия полимеров. – М.: АН СССР, 1963. 117 с.
9. Козлов Г.В., Афашагова З.Х., Яновский Ю.Г., Карнет Ю.Н. Особенности поведения нанонаполненных термопластичных композитов в рамках фрактального анализа // Механика композиционных материалов и конструкций. 2009. Т. 15. № 1. С. 137–148.
10. Завьялова Н.Б., Строганов В.Ф., Строганов И.В., Ахметшин А.С. Исследование влияния природы наполнителей на прочностные свойства гетерофазных полимерных составов // Известия Казанского Гос. Архитектурно-Строительного Университета. 2007. № 1(7). С. 63–66.
11. Липатов Ю.С., Геллер Т.Э. Изотермическое уменьшение объема в поверхностных слоях полиметилметакрилата // Высокомолек. соед. 1966. Т. 8. № 4. С. 592–598.
12. Фабуляк Ф.Г., Липатов Ю.С. Исследование молекулярной подвижности в поверхностных слоях полиуретанов // Высокомол. соед. А. 1970. Т. 12. № 4. С. 738–745.
13. Lewitsky M., Shaffer B.W. Residual Thermal Stress in Solid Shere Cast From a Thermosetting Material // J. Appl. Mech. 1975. V. 42. № 9. P. 651–655.
14. Shaffer B.W., Lewitsky M. Thermoelastic Constitutive Equation for Chemically Hardening Materials // J. Appl. Mechanics. 1974. Sept. P. 652–657.
15. Komova N.N., Zaikov G.E. Relaxation Parameters of Polyethylene Low Density / In: Polymer Yearbook. Polymer, Composites and Nanocomposites. – NY: Nova Science Publishers, 2011. P. 207–221.
16. Яновский Ю.Г., Згаевский В.Э. Иерархическое моделирование механического поведения и свойств гетерогенных сред // Физ. мезомеханика. 2001. Т. 4. № 3. С. 63–71.

17. Бабич В.Ф., Липатов Ю.С., Коржак Н.И. Основные методы и результаты исследования свойств граничных слоёв полимеров / В кн.: Композиционные полимерные материалы / Под ред. Ю.С.Липатова. – Киев: Наукова думка, 1975. С. 175–188.
18. Кулезнев В.Н., Шершнева В.А. Физика и химия полимеров. – М.: Высшая школа, 1988. 313 с.
19. Козлов Г.В., Афашагова З.Х., Заиков Г.Е. Термодинамическая модель эффекта наноадгезии для полимерных нанокомпозитов // Химическая физика и мезоскопия. 2010. Т. 10. № 2. С. 181–186
20. Черкасов В.Д., Юркин Ю.В., Авдонин В.В. Методика прогнозирования динамических свойств полимерных композитов при различных температурах // Электронная техника. Серия I. 2008. Вып. 5-6. С. 24–28.
21. Куксин А.П., Сергеева Л.М., Липатов Ю.С., Безрук Л.И. Влияние твердой поверхности на надмолекулярную структуру сшитых полиуретанов // Высокомолекулярное соединение. А. 1970. Т. 12. № 10. С. 2332–2339.
22. Симонов-Емельянов И.Д., Кулезнев В.Н., Трофимечева Л.З. Обобщенные параметры дисперсной структуры наполненных полимеров // Пластмассы. 1989. № 1. С. 19–22.
23. Kozlov G.V., Yanovskii Yu.G, Zaikov G.E. The Experimental and Theoretical Estimation of Interfacial Layer Thickness in Elastomeric Nanocomposites / In: Polymer Yearbook. – NY: Nova Science Publishers, 2011. P. 167–174.
24. Mikitaev A.K., Kozlov G.V., Zaikov G.E. Polymer Nanocomposites: Variety of Structural Forms and Applications. – NY: Nova Science Publishers, 2008. 319 p.
25. Козлов Г.В., Маламатов А.Х., Антипов Е.М., Карнет Ю.Н., Яновский Ю.Г. Структура и механические свойства полимерных нанокомпозитов в рамках фрактальной концепции // Механика композиционных материалов и конструкций. 2006. Т. 12, №1. С. 99–141.
26. Tsai S. Formulas for the Elastic Properties of Fiber Reinforced Composites, AD 834851. June. 1958.
27. Ahmed S., Jones F.R. A review of particulate reinforcement theories of polymer composites // J. Mater. Sci. 1990. V. 25. № 2. P. 487–506.
28. Kozlov G.V., Dzhangurazov B.Zh., Zaikov G.E., Mikitaev A.K. The theoretical structural model of nanocomposites polymer / Organoclay reinforcement / In: Polymer Yearbook. – NY: Nova Science Publishers, 2011. P. 137–145.
29. Ломовской В.А., Фомкина З.И., Бульба В.Л., Комова Н.Н. Методика исследования релаксационных явлений полимеров в высокоэластичном состоянии (динамические методы): учебное пособие. – М.: Изд-во МИТХТ, 2010. 35 с.
30. Ковалевский В.В. Углеродистое вещество шунгит: структура, генезис, классификация: автореф. дис. ... д-ра геолог.-мин. наук.– Сыктывкар: Ин-т геологии УрО РАН, 2007. 37 с.
31. Кучер Е.В., Фофанов А.Д., Никитина Е.А. Компьютерное моделирование атомной структуры углеродной составляющей шунгита различных месторождений // Исследовано в России. 2002. № 102. С. 1113–1121.
32. Яновский Ю.Г., Мягков Н.Н., Никитина Е.А., Карнет Ю.Н., Валиев Х.Х., Жогин В.А., Гамлицкий Ю.А. Компьютерное моделирование и наноскопические исследования структуры и свойств шунгита // Механика композиционных материалов и конструкций. 2006. Т. 12. № 4. С. 513–529.
33. Яновский Ю.Г., Никитина Е.А., Никитин С.М., Карнет Ю.Н. Композиты на основе полимерных матриц и углеродно-силикатных нанонаполнителей. Квантово-механическое исследование механических свойств, прогнозирование эффекта усиления // Механика композиционных материалов и конструкций. 2009. Т. 15. № 4. С. 539–553.
34. Комова Н.Н., Гусков А.Д., Заиков Г.Е. Анализ изменения релаксационных параметров в процессе их измерения // Вестник МИТХТ. 2011. Т. 6. № 1. С. 26–33.
35. Ferry J.D. Viscoelastic Properties of Polymers. – NY: John Wiley & Sons, 1980. 641 p.

SPECIFIC FEATURES OF THE PRINCIPLE OF THE TIME-TEMPERATURE SUPERPOSITION IN LOW DENSITY POLYETHYLENE FILLED WITH SHUNGITE

N.N. Komova[@], E.E. Potapov, A.D. Gruskov, G.E. Zaikov^{*}

M.V. Lomonosov Moscow State University of Fine Chemical Technology, Moscow, 119571 Russia

^{}N.M. Emanuel Institute of Biochemical Physics of the Russian Academy of Sciences, Moscow, 119977 Russia*

[@]Corresponding author e-mail: komova@mail.ru

The time dependence of the mechanical losses of low density polyethylene (LDPE) filled with fine particles of shungite in the process of periodic dynamic loading at changing frequency of loading and temperature was studied. It was shown that upon increasing the filler concentration and loading frequency these dependences are either similar in nature or shifted in the time-temperature scale on the graphs. The temperature and time dependent parameters and the interpretation of their physical meaning were proposed. It was confirmed that development of relaxation processes occurs in filled polymers under dynamic loading. A relationship between the parameters of these processes is described by logarithmic and exponential functions. These dependencies are determined by both the polymer matrix and the transition polymeric layer formed on the filler surface.

Key words: *relaxation processes, dissipation of mechanical energy, tangent of the angle of mechanical loss, the principle of temperature-time superposition, carbonaceous filler-filled polymers, low density polyethylene.*

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ РЕКТИФИКАЦИОННОЙ КОЛОННЫ БЕСКОНЕЧНОЙ РАЗДЕЛИТЕЛЬНОЙ СПОСОБНОСТИ И РАЗЛИЧНЫЕ ВАРИАНТЫ ЕЕ РАСЧЕТА

С.Л. Назанский, доцент, А.В. Солохин, профессор, А.В. Кийко, студент,
В.Э. Обонг, студент

кафедра Химии и технологии основного органического синтеза
МИТХТ им. М.В. Ломоносова, Москва, 119571 Россия
e-mail: nazanski@yandex.ru

В работе представлены различные варианты расчета математической модели ректификационной колонны бесконечной разделительной способности. На примере тройнойazeotropic смеси определено число вариантов расчета. Приведен пример поверочного и проектного расчета.

Ключевые слова: ректификационные колонны, математическое моделирование, проектный и поверочный вариант расчета.

Во многих случаях на предварительном этапе проектирования химико-технологических систем (ХТС) целесообразно использование достаточно простых математических моделей, позволяющих решать задачи, связанные с определением предельных стационарных состояний и принципиальной работоспособности ХТС. Очевидно, что при решении задач подобного типа теплофизические характеристики потоков не являются существенными, поэтому уравнения тепловых балансов в таких моделях обычно не рассматриваются. В частности, при анализе предельных стационарных состояний процесса ректификации может быть использована простейшая математическая модель ректификационной колонны (рис. 1), базирующаяся на следующих допущениях: колонна имеет бесконечную высоту и работает в режиме бесконечного орошения [1]. Эти допущения, которые обычно обозначаются как ∞/∞ , позволяют говорить, что колонна обладает бесконечной разделительной способностью, т.е. в ней могут реализовываться только четкие, получеткие или промежуточные четкие разделения [1].

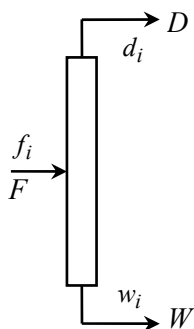


Рис. 1. Простая ректификационная колонна.

Рассмотрим математическое описание такой ректификационной колонны и различные варианты постановки задачи ее расчета. В общем случае,

если число уравнений математической модели m меньше числа неизвестных l , то все переменные, входящие в математическое описание, могут быть разделены на две группы: свободные (независимые) переменные и зависимые переменные. Количество свободных переменных (число степеней свободы системы) определяется как разность между общим числом переменных и числом уравнений их связывающих, т.е. число свободных переменных s и зависимых переменных p соответственно будет равно

$$s = l - m \quad (1)$$

и

$$p = l - s = m. \quad (2)$$

В общем случае при проведении расчета ХТС свободным переменным присваиваются некоторые численные значения. Величины остальных зависимых переменных определяются из решения уравнений математической модели, число которых в данном случае уже равно числу неизвестных.

С точки зрения математики вопрос о том, какие переменные могут быть приняты за свободные, а какие – за зависимые не имеет принципиального значения. Здесь строго определено только их количество. Однако при расчете конкретных аппаратов или систем выбор свободных переменных является существенным, так как он определяет тип постановки задачи расчета.

При математическом моделировании ХТС обычно выделяют два основных варианта расчета: поверочный и проектный. Указанные типы расчета, в общем случае, отличаются друг от друга задаваемой последовательностью причинно-следственных связей. В поверочном расчете в качестве свободных переменных задаются условия, обеспечивающие функционирование системы (это причина), и находятся, вызванные данной причиной, значения результирующих зависимых переменных (это следствие), т.е.

причина (задана) $\rightarrow$ ищется $\rightarrow$
 $\rightarrow$ следствие (результат расчета)

При проектном расчете, наоборот, задаются желаемые значения результирующих переменных (это следствие) и ищутся условия (это причина), обеспечивающие получение желаемого результата, т.е.

следствие (задано) $\rightarrow$ ищется $\rightarrow$
 $\rightarrow$ причина (условия, обеспечивающие результат)

Поверочный расчет представляет собой, так называемую, прямую задачу. Предполагается, что вид математической модели и численные значения ее параметров известны. Необходимо, по заданным значениям свободных переменных, рассчитать значения зависимых переменных. В общем случае, поверочный расчет является аналогом проведения эксперимента. То есть, в нем в качестве свободных переменных задаются условия функционирования системы (конструктивные и режимные параметры) и рассчитываются значения некоторых результирующих переменных, соответствующие этим условиям. В силу этого, задача расчета в поверочном варианте всегда имеет решение (при проведении эксперимента мы всегда получаем какой-то результат). Поверочный расчет, в частности, используется на начальных этапах моделирования при выборе и проверке адекватности математической модели.

Задача проектного расчета относится к более сложной, так называемой, обратной задаче и используется для целей проектирования и оптимизации. При таком расчете в качестве свободных (задаваемых) переменных выступают как некоторые переменные, определяющие условия функционирования системы, так и часть переменных, характеризующих результат ее работы. Задачей расчета является определение значений всех остальных незаданных (зависимых) переменных. Очевидно, что задача проектного расчета не всегда имеет решение, так как мы можем задать такие требования к результату процесса, которые не могут быть физически реализованы на моделируемом объекте ни при каких условиях. Следует отметить, что существующие коммерческие программные продукты, предназначенные для моделирования химико-технологических систем, не всегда позволяют за один проход решать задачу проектного расчета. В этом случае проектный расчет может быть заменен серией поверочных расчетов.

Рассмотрим поверочный и проектный расчет ректификационной колонны при использовании допущений ∞/∞ .

В соответствии с обозначениями на рис. 1, запишем систему уравнений покомпонентного материального баланса в стационарных условиях:

$$f_i - d_i - w_i = 0, \quad i = \overline{1, n}, \quad (3)$$

где f_i , d_i , w_i – мольный поток i -го компонента на входе в колонну, в дистилляте и в кубовом продукте соответственно, кмоль/ч; n – число компонентов.

Уравнения баланса (3) могут быть дополнены условием нормировки по суммарному потоку дистиллята:

$$\sum_{j=1}^n d_j = D, \quad (4)$$

где D – суммарный поток дистиллята, кмоль/ч.

Кроме того, исходя из физического смысла переменных и закона сохранения массы, должны выполняться следующие ограничения:

$$f_i \geq 0, \quad d_i \geq 0, \quad w_i \geq 0, \quad i = \overline{1, n} \quad (5)$$

и

$$d_i \leq f_i, \quad w_i \leq f_i, \quad i = \overline{1, n}. \quad (6)$$

Из (3) и (4) следует, что колонна описывается $n+1$ уравнениями, содержащими $3n+1$ переменных. При этом в соответствии с (1) и (2) число свободных переменных s (число степеней свободы) и зависимых переменных p соответственно равно

$$s = (3n+1) - (n+1) = 2n \quad (7)$$

и

$$p = 3n+1 - 2n = n+1. \quad (8)$$

Следовательно, для того, чтобы система уравнений (3) и (4) была полностью определена (число уравнений равно числу неизвестных) необходимо задать численные значения для $2n$ свободных переменных или добавить $2n$ уравнений связывающих их. Для получения дополнительных балансовых уравнений воспользуемся тем фактом, что при использовании допущений ∞/∞ в колонне могут реализовываться только четкие, полчеткие или промежуточные четкие разделения.

Рассмотрим частный случай разделения трех компонентной зеотропной смеси со следующим распределением температур кипения компонентов: $t_A^0 < t_B^0 < t_C^0$. В этом случае система (3) и (4) состоит из 4-х уравнений, содержащих 10 неизвестных. Число степеней свободы системы равно 6.

Для получения дополнительных балансовых уравнений, уменьшающих число степеней свободы, рассмотрим все возможные типы предельных разделений (рис. 2), соответствующих различным значениям суммарного потока дистиллята D .

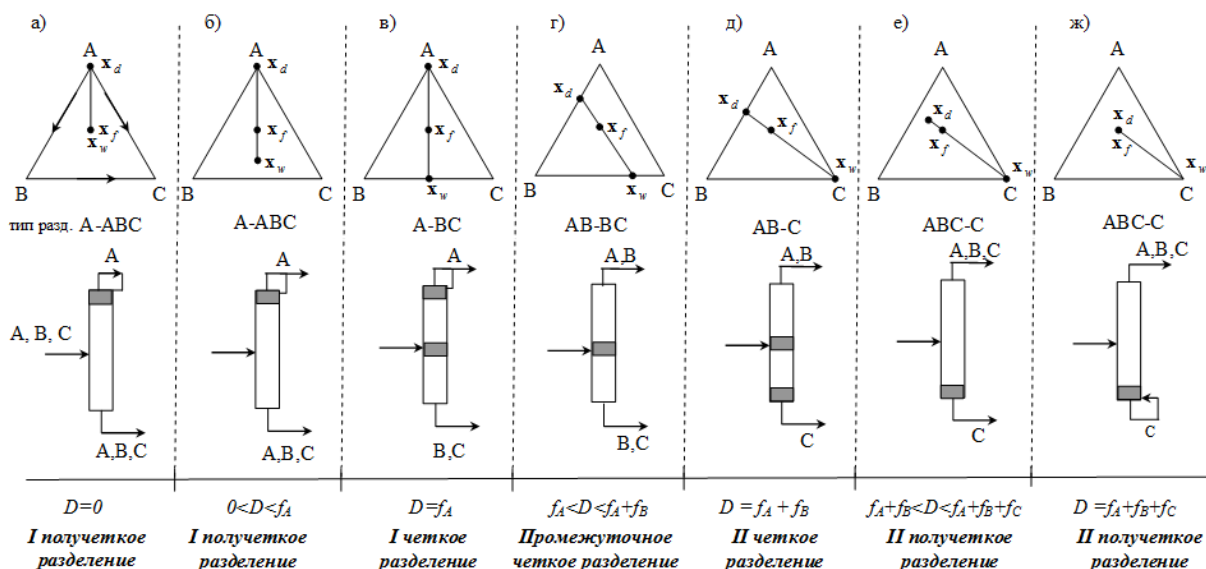


Рис. 2. Эволюция предельных разделений ректификационной колонны в зависимости от величины потока дистиллята.

(x_f, x_d, x_w – векторы составов питания, дистиллята и кубового продукта соответственно; прямые линии

$x_d - x_w$ – линии материального баланса, затонированная область – область постоянных концентраций).

При отсутствии отбора дистиллята колонна работает в одноотборном режиме, при котором в соответствии с материальным балансом состав кубового потока должен совпадать с составом потока питания (рис. 2а). При низких значениях потока дистиллята (рис. 2б), реализуется разделение типа A-ABC (здесь буквы перед дефисом обозначают качественный состав дистиллята, после дефиса – состав кубового продукта). При $D = f_A$ реализуется первое четкое заданное разделение (рис. 2в).

Очевидно, что при $D > f_A$, в составе дистиллята должен появиться среднекипящий компонент B и будет реализовываться разделение типа AB-BC (рис. 2г). При $D = f_A + f_B$ реализуется второе четкое заданное разделение (рис. 2д). Тип разделения ABC-C имеет место, когда величина D становится больше, чем количество компонентов A и B в потоке питания ($D > f_A + f_B$) (рис. 2е). При отсутствии отбора кубового продукта (рис. 2ж) колонна работает в одноотборном режиме по дистилляту, и состав дистиллята совпадает с составом питания. Графический вид качественных зависимостей мольных потоков компонентов в дистилляте от суммарного отбора дистиллята представлен на рис. 3.

Из рассмотренной эволюции стационарных состояний ректификационной колонны (рис. 2) и зависимости мольных потоков компонентов в дистилляте от величины D (рис. 3) следует, что при увеличении суммарного потока дистиллята компоненты разделяемой смеси в продуктовых потоках появляются и исчезают последовательно в порядке возрастания или убывания их температур кипения. Следовательно, для трех

компонентной смеси возможна реализация только трех типов разделения, характеризующихся следующим качественным распределением компонентов в потоках дистиллята и кубового продукта: A-ABC, AB-BC и ABC-C.

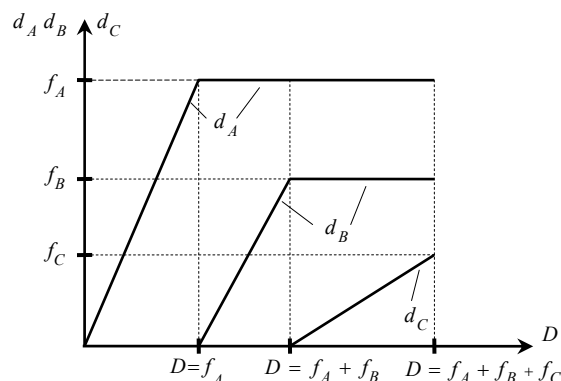


Рис. 3. Зависимость мольных потоков компонентов в дистилляте от суммарного потока дистиллята.

Каждое из этих разделений может быть описано следующими дополнительными балансовыми уравнениями:

- тип разделения A-ABC (при $0 \leq D \leq f_A$):

$$d_B = 0, d_C = 0, \quad (9)$$

- тип разделения AB-BC (при $f_A < D \leq f_A + f_B$):

$$d_C = 0, w_A = 0, \quad (10)$$

- тип разделения ABC-C (при $f_A + f_B < D \leq f_A + f_B + f_C$):

$$w_A = 0, w_B = 0. \quad (11)$$

Добавление данных балансовых уравнений к (3) и (4) дает математическое описание колонны для различных типов разделения. На первый взгляд может показаться, что соотношения (9), (10) и (11) относятся к проектной постановке задачи, поскольку в них задаются некоторые выходные характеристики процесса. Однако это не так, поскольку данные уравнения являются

автоматическим следствием используемых допущений ∞/∞ , при которых в колонне могут реализовываться только четкие, получеткие или промежуточные четкие разделения.

Таким образом, модель ректификационной колонны состоит из трех различных подмоделей, описывающих конкретный тип предельного разделения (таблица).

Величина потока дистиллята	Уравнения математической модели		
	$0 \leq D \leq f_A$	$f_A < D \leq f_A + f_B$	$f_A + f_B < D \leq f_A + f_B + f_C$
Тип разделения	A-ABC	AB-BC	ABC-C
Номер модели	1	2	3
Уравнения модели	$f_A - d_A - w_A = 0$	$f_A - d_A - w_A = 0$	$f_A - d_A - w_A = 0$
	$f_B - d_B - w_B = 0$	$f_B - d_B - w_B = 0$	$f_B - d_B - w_B = 0$
	$f_C - d_C - w_C = 0$	$f_C - d_C - w_C = 0$	$f_C - d_C - w_C = 0$
	$d_A + d_B + d_C = D$	$d_A + d_B + d_C = D$	$d_A + d_B + d_C = D$
	$d_B = 0$	$d_C = 0$	$w_A = 0$
	$d_C = 0$	$w_A = 0$	$w_B = 0$

Нетрудно видеть, что каждая подмодель представляет собой систему из 6-ти линейных уравнений с 10-ю неизвестными. Следовательно, число степеней свободы системы равно 4, и для ее однозначного решения необходимо задать численные значения для четырех переменных. При этом необходимо учитывать наличие ограничений (5) и (6). С использованием полученных моделей рассмотрим более подробно возможные варианты расчета колонны.

Поверочный вариант расчета

При поверочном варианте расчета в качестве свободных переменных следует выбирать те параметры ректификационной колонны, которые можно свободно менять в процессе постановки натурного эксперимента [2]. Такими четырьмя параметрами являются значения потоков питания f_A , f_B , f_C и величина суммарного отбора дистиллята D . При заданных численных значениях указанных параметров каждая из математических моделей (таблица) представляет собой систему из 6-ти уравнений с шестью неизвестными, откуда и могут быть определены оставшиеся шесть зависимых переменных.

Рассмотрим в качестве примера первый тип разделения A-ABC ($0 \leq D \leq f_A$). В этом случае использование математической модели № 1 позволяет найти шесть неизвестных зависимых переменных w_i и d_i ($i = \overline{A, B, C}$)

$$\begin{aligned} w_A &= f_A - d_A = f_A - D, \\ w_B &= f_B - d_B = f_B, \\ w_C &= f_C - d_C = f_C, \\ d_A &= D, \\ d_B &= 0, \\ d_C &= 0. \end{aligned} \quad (12)$$

Таким образом, в поверочном варианте расчета при заданных мольных потоках компонентов в питании колонны единственным управляющим параметром, от которого зависят значения мольных потоков компонентов в кубе и дистилляте, является суммарный поток дистиллята D .

Проектный вариант расчета

При проектном варианте расчета ректификационной колонны в качестве задаваемых (свободных) переменных обычно выбираются количества компонентов во входном потоке и количества некоторых компонентов в потоках куба и дистиллята, значения которых определяют требуемую степень разделения. При этом в качестве зависимых (рассчитываемых) переменных выступают конструктивные и режимные параметры (например, количество тарелок, точка подачи питания, флегмовое число и т.д.), обеспечивающие заданное качество разделения, а также количества компонентов в выходных потоках, которые не были заданы. Еще раз отметим, что проектный расчет представляет собой решение обратной задачи и, следовательно, некорректное задание свободных переменных может привести к отсутствию физически осмысленного решения.

В рассматриваемом нами примере число степеней свободы системы (количество свободных переменных) равно 4. Тогда, например, могут быть заданы три входных потока f_A , f_B , f_C и значение одного из выходных мольных потоков d_A , d_B , d_C , w_A , w_B , w_C . В этом случае, результатом расчета будет являться суммарный поток дистиллята D , обеспечивающий заданную величину выходного потока,

а также значения всех остальных мольных потоков. При выполнении проектного расчета, в зависимости от рассматриваемого типа разделения, используется одна из моделей, представленных в таблице, с учетом системы ограничений (5) и (6).

Допустим, что мольные потоки компонентов в питании колонны f_A , f_B , f_C заданы, а также задана желаемая величина мольного потока, например, компонента В в дистилляте d_B . Тогда задачей проектного расчета является определение величины суммарного потока дистиллята, обеспечивающей заданное значение d_B . Очевидно, что присутствие в дистилляте компонента В соответствует разделению типа АВ-ВС, если $d_B < f_B$ или типа АВС-С, если $d_B = f_B$. Если, например, $d_B < f_B$, то следует использовать вторую модель из таблицы, которая позволяет рассчитать суммарный поток дистиллята, а также значения всех остальных мольных потоков

$$\begin{aligned} D &= f_A + d_B, \\ d_A &= f_A, \\ d_C &= 0, \\ w_A &= 0, \\ w_B &= f_B - d_B. \end{aligned} \quad (13)$$

Очевидно, что рассмотренный пример проектного расчета не является единственным, поскольку возможно задание различных наборов значений мольных потоков компонентов в дистилляте и кубовом продукте. Для рассмотрения всех возможных вариантов проектного расчета представим линейную систему балансовых уравнений из таблицы в матричном виде:

$$\mathbf{Ax} = \mathbf{0}, \quad (14)$$

где $\mathbf{A}$ – матрица коэффициентов при переменных размера $(m \times l)$; $\mathbf{x}$ – вектор переменных размера (l) ; $\mathbf{0}$ – нулевой вектор размера (m) ; m – число уравнений; l – число переменных.

С учетом разделения элементов вектора $\mathbf{x}$ на свободные и зависимые переменные, матрица $\mathbf{A}$ может быть разделена на две подматрицы и система (14) приводится к виду

$$[\mathbf{A}_3 | \mathbf{A}_c] \begin{bmatrix} \mathbf{x}_3 \\ \mathbf{x}_c \end{bmatrix} = [\mathbf{0}], \quad (15)$$

откуда следует, что

$$\mathbf{A}_3 \mathbf{x}_3 = -\mathbf{A}_c \mathbf{x}_c, \quad (16)$$

где $\mathbf{A}_3$ $(m \times m)$ и $\mathbf{A}_c$ $(m \times l - m)$ – подматрицы коэффициентов, относящихся к зависимым и свободным переменным соответственно; $\mathbf{x}_3$ и $\mathbf{x}_c$ – векторы, состоящие из зависимых и свободных переменных, имеющих размер (m) и $(l - m)$ соответственно.

Тогда из (16) может быть получено решение системы (14) в виде связи между зависимыми и свободными переменными

$$\mathbf{x}_3 = \mathbf{A}_3^{-1} (-\mathbf{A}_c \mathbf{x}_c). \quad (17)$$

Из (17) видно, что для получения решения должна существовать обратная матрица $\mathbf{A}_3^{-1}$, т.е. детерминант $\mathbf{A}_3$ должен быть отличен от нуля ($\det \mathbf{A}_3 \neq 0$), и, следовательно, ее столбцы или строки должны быть линейно независимыми. Следовательно, на выбор свободных переменных наложены определенные ограничения: свободные переменные следует выбирать таким образом, чтобы оставшиеся (зависимые) переменные соответствовали линейно независимым столбцам матрицы $\mathbf{A}$ (образовывали подматрицу коэффициентов $\mathbf{A}_3$ с ненулевым детерминантом).

Например, для разделения типа АВ-ВС в соответствии со второй моделью из таблицы и (15), матрицы коэффициентов и векторы переменных имеют вид

$$\mathbf{A} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 1 & 1 & 0 & 0 & 0 & -1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}, \quad (18)$$

$$\mathbf{x}^T = (f_A, f_B, f_C, d_A, d_B, d_C, w_A, w_B, w_C, D),$$

$$\mathbf{A}_3 = \begin{bmatrix} -1 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 & -1 & 0 \\ 1 & 1 & 0 & 0 & 0 & -1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}, \mathbf{x}_3 = \begin{bmatrix} d_A \\ d_C \\ w_A \\ w_B \\ w_C \\ D \end{bmatrix}, \quad (19)$$

$$\mathbf{A}_c = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & -1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}, \mathbf{x}_c = \begin{bmatrix} f_A \\ f_B \\ f_C \\ d_B \end{bmatrix}.$$

Так как $\det \mathbf{A}_3 \neq 0$, то из (17) и (19) может быть получено ранее найденное решение (13).

Очевидно, что возможны и другие комбинации наборов свободных и зависимых переменных, каждому из которых будут соответствовать свои матрицы $\mathbf{A}_c$ и $\mathbf{A}_3$. Число этих комбинаций N_K для данного случая будет равно числу сочетаний из 10 по 6, т.е. $N_K = C_{10}^6 = 210$. Из данного количества комбинаций необходимо вычесть те наборы, которые дают матрицы $\mathbf{A}_3$ с нулевым определителем, т.е. матрицы, содержащие линейно зависимые строки или столбцы. Таким образом, для заданного типа разделения число возмож-

ных вариантов постановки задачи расчета, имеющей решение, будет равно

$$N_p = C_{10}^6 - N(\det \mathbf{A}_3 = 0), \quad (20)$$

где $N(\det \mathbf{A}_3 = 0)$ – количество матриц $\mathbf{A}_3$ с нулевым определителем.

Матрицы $\mathbf{A}_3$ с нулевым определителем возникают, в частности, при попытке выбрать в качестве свободных все переменные, входящие в какое-либо уравнение модели. Например, если выбрать в качестве свободных переменных d_A , d_B , d_C , D , то в этом случае элементы матричного уравнения (15) имеют вид:

$$\mathbf{A}_3 = \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & -1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \end{bmatrix}, \quad \mathbf{x}_3 = \begin{bmatrix} f_A \\ f_B \\ f_C \\ w_A \\ w_B \\ w_C \end{bmatrix}, \quad (21)$$

$$\mathbf{A}_c = \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 1 & 1 & 1 & -1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}, \quad \mathbf{x}_c = \begin{bmatrix} d_A \\ d_B \\ d_C \\ D \end{bmatrix}.$$

Из (21) видно, что матрица $\mathbf{A}_3$ содержит нулевые строки и, следовательно, ее детерминант равен нулю ($\det \mathbf{A}_3 = 0$).

Для рассматриваемого типа разделения АВ-ВС число матриц $\mathbf{A}_3$ с нулевым определителем равно 184 (значения определителей рассчитывались с использованием электронных таблиц Excel). Таким образом, число возможных вариантов расчета для рассматриваемого типа разделения равно:

$$N_p = C_{10}^6 - 184 = 210 - 184 = 26. \quad (22)$$

Среди полученных вариантов расчета один является поверочным, а все остальные – проектными.

В общем случае, для n -компонентной смеси количество предельных типов разделения (четких, получетких и промежуточных четких) равно n , и, следовательно, модель ректификационной колонны при допущениях ∞/∞ распадается на n подмоделей, каждая из которых соответствует своему типу разделения. В каждой подмодели содержится $2n$ уравнений относительно $3n+1$ переменных. При этом, $n+1$ переменных являются свободными, а $2n$ зависимыми. Тогда число возможных вариантов расчета равно:

$$N_p = C_{3n+1}^{2n} - N(\det \mathbf{A}_3 = 0). \quad (23)$$

Отметим, что изначально материальный баланс ректификационной колонны был записан относительно мольных потоков компонентов, что позволило получить систему линейных уравнений относительно всех переменных. Очевидно, зная все мольные потоки компонентов, нетрудно определить и мольные концентрации каждого из компонентов в соответствующем потоке:

$$x_{fi} = \frac{f_i}{\sum_{i=1}^n f_i}, \quad x_{di} = \frac{d_i}{\sum_{i=1}^n d_i}, \quad x_{wi} = \frac{w_i}{\sum_{i=1}^n w_i} \quad (24)$$

($i = 1, 2, \dots, n$),

где x_{fi} , x_{di} , и x_{wi} – мольная доля i -го компонента в питании, дистилляте и кубовом продукте соответственно.

В случае азеотропных смесей рассматриваемая математическая модель также будет состоять из уравнений покомпонентного баланса (3) и нормировки (4). В зависимости от типа разделения модель будет распадаться на подмодели, в которых к основным уравнениям добавляются условия соответствующего типа разделения. В случае четких и получетких разделений составы дистиллята и/или кубового продукта располагаются на границах областей дистилляции, которыми являются либо границы концентрационного пространства, либо разделяющие многообразия. В связи с этим, условия четких и получетких разделений представляют собой выражения вида [3]:

$$g(d_i) = 0, \quad h(w_i) = 0, \quad i = \overline{1, n}, \quad (25)$$

где $g(d_i)$, $h(w_i)$ – функции, описывающие положение разделяющего многообразия в концентрационном пространстве. В случае расположения точки состава продуктового потока на границе концентрационного пространства, условия четких и получетких разделений будут аналогичны (9), (10) и (11). Следует отметить, что для автоматизации процедуры анализа возможных составов продуктовых потоков, функции $g(d_i)$ и $h(w_i)$ могут быть приведены к линейному виду с использованием кусочно-линейной аппроксимации [2, 4].

Таким образом, все возможные составы дистиллята и кубового потока будут полностью определяться структурой диаграммы парожидкостного равновесия разделяемой смеси: температурой кипения чистых компонентов, составом и температурой кипения азеотропов, а так же расположением разделяющих многообразий областей дистилляции.

В заключение отметим, что допущение о бесконечной высоте ректификационной колонны, работающей в режиме полного орошения, позволяет получить достаточно простую

математическую модель, базирующуюся на понятиях четких, полужетких и промежуточных четких разделений. При этом единственным режимным параметром, влияющим на составы дистиллята и кубового продукта, является величина суммарного отбора дистиллята D . В случае поверочного расчета суммарный отбор

дистиллята является свободной переменной, а в случае проектного расчета – зависимой. Такой подход к рассмотрению ректификационной колонны является особенно полезным при анализе работы не отдельно взятой колонны, а колонны как элемента некоторой ХТС [5, 6].

ЛИТЕРАТУРА:

1. Петлюк Ф.Б., Серафимов Л.А. Многокомпонентная ректификация. Теория и расчет. – М.: Химия, 1983. 304 с.
2. Благоев С.А. Разработка метода анализа стационарных состояний рециркуляционных реакционно-ректификационных процессов: дис. ... канд. техн. наук. – М., 1999. 190 с.
3. Солохин А.В., Назанский С.Л., Истомина О.Ю. Обобщенная математическая модель рециркуляционной системы химический реактор-блок разделения // Химическая технология. 2011. Т. 12. № 7. С. 437–443.
4. Солохин А.В. Системный анализ рециркуляционных и совмещенных реакционно-ректификационных процессов: дис. ... д-ра техн. наук. – М.: МИТХТ, 1996. 262 с.
5. Благоев С.А., Солохин А.В., Клемешова С.А., Тимофеев В.С. Сравнительный анализ системы реактор-колонна и совмещенного реакционно-ректификационного процесса на основе энергетических затрат // Теор. основы химической технологии. 1995. Т. 29. № 1. С. 15–21.
6. Солохин А.В., Назанский С.Л. Использование рециркуляции для увеличения селективности параллельных обратимых химических реакций // Теор. основы химической технологии. 2012. Т. 46. № 3. С. 333–341.

MATHEMATIC SIMULATION OF DISTILLATION COLUMN WITH INFINITE SEPARATION ABILITY AND VARIOUS CALCULATION SETS

S.L. Nazanskiy[@], A.V. Solokhin, A.V. Kiyko, V.E. Obong

M.V. Lomonosov Moscow State University of Fine Chemical Technology, Moscow, 119571 Russia

[@]*Corresponding author e-mail: nazanski@yandex.ru*

Different variants of calculation sets of the distillation column with infinite separation ability are investigated. With a ternary zeotropic mixture as an example the number of calculation sets is determined. Examples of rating and design calculation are given.

Key words: *distillation columns, mathematical simulation, rating and design calculation.*

ТЕПЛОТЫ ИСПАРЕНИЯ БИНАРНЫХ СМЕСЕЙ

В.М. Раева, доцент

кафедра Химии и технологии основного органического синтеза

МИТХТ им. М.В. Ломоносова, Москва, 119571 Россия

e-mail: raevalentina1@gmail.com

Для атмосферного давления с использованием экспериментальных данных рассчитаны концентрационные зависимости интегральных теплот испарения бинарных смесей; проанализирован характер изменения этих зависимостей под воздействием температуры.

Ключевые слова: бинарные смеси, азеотроп, теплоты смешения, теплота испарения вещества, интегральная молярная теплота испарения, энергозатраты на разделение.

Данные о теплотах испарения (парообразования) бинарных растворов $L(x)$ необходимы при проектировании химико-технологического оборудования, в том числе для расчетов тепловых балансов ректификационных колонн и оценки энергозатрат на разделение [1]. Для расчета теплот испарения используются методы, большинство из которых позволяет оценивать теплоты испарения при атмосферном давлении для отдельных бинарных смесей [2–4]. Ограниченность экспериментальных данных по теплотам парообразования в условиях ректификации, когда давление и температура меняются по высоте колонны, не позволяет детально проанализировать закономерности преобразования обсуждаемых зависимостей, однако опубликованные в литературе данные дают представление об их разнообразии (рис. 1).

Анализ величин $L(x, T)$ необходим также при исследовании эволюции бинарных азеотропов [8, 9]. Согласно закону Вревского, характер изменения их составов под воздействием температуры (давления) определяется соотношением парциальных молярных теплот испарения компонентов [8, 10]. Теплота испарения бинарного раствора определяется через парциальные величины:

$$L = \bar{L}_1 x_1 + \bar{L}_2 x_2, \quad (1)$$

где $\bar{L}_i = L_i^0 + \bar{L}_i^E = L_i^0 - \bar{h}_i^E$.

Концентрационные зависимости интегральных теплот испарения бинарных растворов при постоянном давлении могут быть рассчитаны по экспериментальным данным о теплотах испарения индивидуальных веществ L_i^0 и теплотах смешения бинарных растворов $\Delta h^E(x)$:

$$L = (L_1^0 x_1 + L_2^0 x_2) - \Delta h^E = L^{ad} - \Delta h^E, \quad (2)$$

где $\Delta h^E = \bar{h}_1^E x_1 + \bar{h}_2^E x_2$ при конкретной температуре.

При наличии политермических данных $\Delta h^E(x, T)$ возможно рассчитывать зависимости $L(x, T)$ при постоянном давлении.

Для того чтобы получить полное представление о характере изменения интегральных теплот испарения, необходимо совместно рассматривать различные сочетания зависимостей $\Delta h^E(x, T)$ и $L_i^0(T)$. Закономерности преобразования концентрационных зависимостей избыточных молярных энтальпий бинарных растворов под воздействием температуры $\Delta h^E(x, T)$ хорошо изучены и описаны в литературе [11–14]. Возможны следующие варианты:

- 1) $\left(\frac{\partial \Delta h^E(x)}{\partial T} \right)_P > 0$;
- 2) $\left(\frac{\partial \Delta h^E(x)}{\partial T} \right)_P < 0$;
- 3) $\left(\frac{\partial \Delta h^E(x)}{\partial T} \right)_P = 0$.

Последнее условие означает, что избыточные молярные теплоемкости бинарного раствора имеют нулевые значения, т.к. $\left(\partial \Delta h^E / \partial T \right)_{P, x} = \Delta c_P^E$. Системы, в которых при изменении концентраций компонентов от 0 до 1 имеем $\Delta c_P^E(x) > = < 0$ или $\Delta c_P^E(x) < = > 0$, характеризуются знакопеременными зависимостями $\Delta c_P^E(x)$ [14, 15]. Наиболее часто встречаются случаи 1) и 2).

Согласно термодинамической классификации [14], для бинарных жидких растворов характерны определенные соотношения избыточных термодинамических величин, в том числе $\Delta h^E(x)$ и $\Delta c_P^E(x)$ (рис. 2)

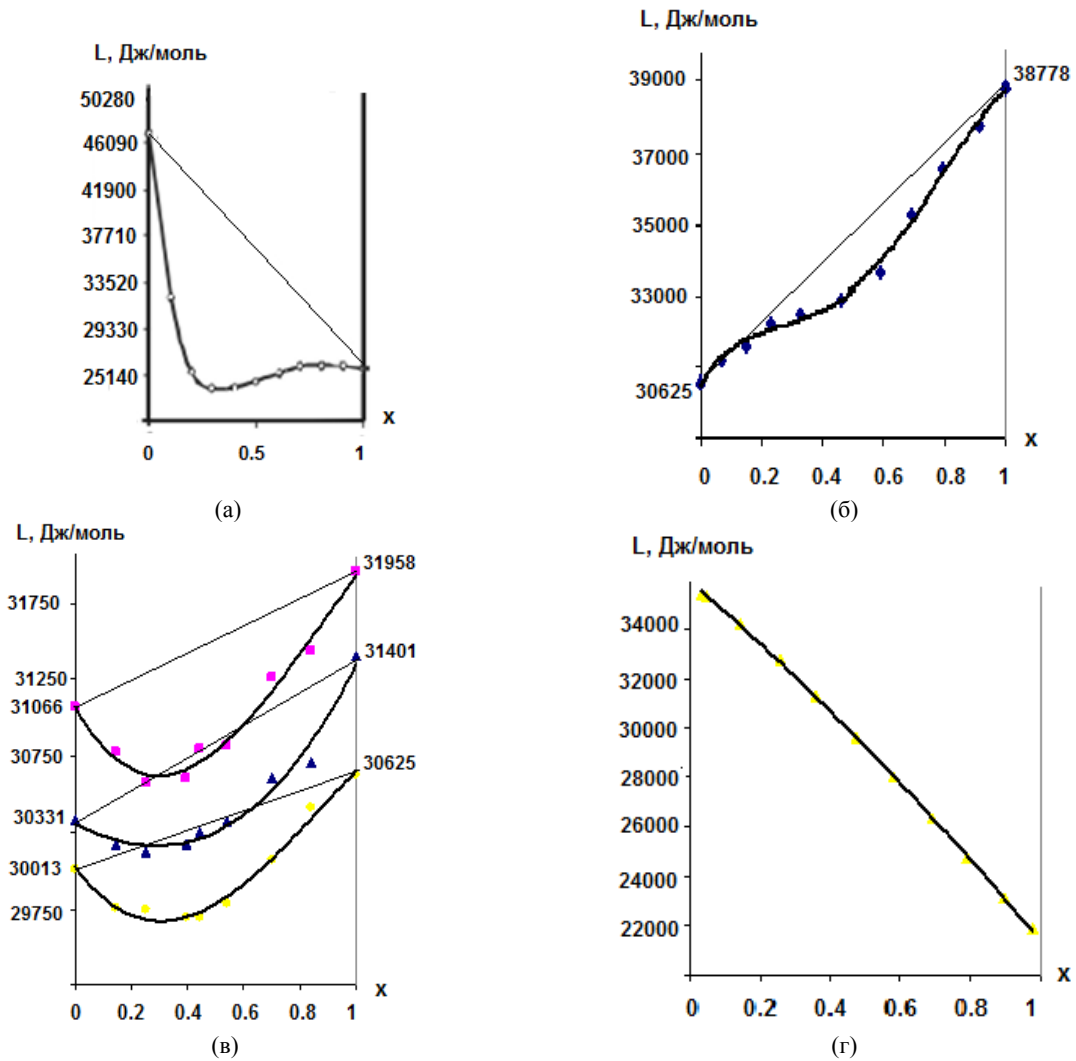


Рис. 1. Экспериментальные зависимости теплот испарения бинарных смесей:
 а) HF (x) – BrF₃ (1-x) [5]; б) этанол (x) – бензол (1-x), 760 мм рт.ст [6];
 в) бензол (x) – циклогексан (1-x) при ■■■ 380, ▲▲▲ 570 и ◆◆◆ 760 мм рт.ст. [6];
 г) ацетонитрил (x) – бензол (1-x) при 298.15 K [7].

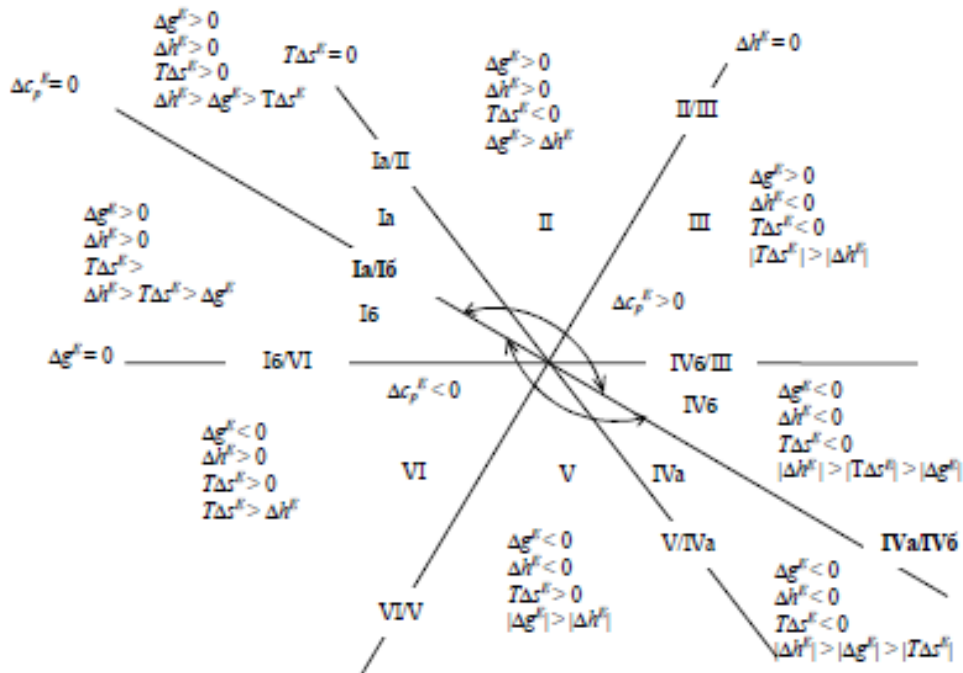


Рис. 2. Соотношения знаков и величин избыточных термодинамических функций бинарных растворов при постоянной температуре [14–16].

Если влияние температуры значительно, то возможно преобразование зависимостей $\Delta h^E(x)$, которое может осуществляться по двум вариантам: через состояние, при котором для всех составов раствора реализуется нулевое значение избыточной функции (рис. 3а,б), и через «гибридный» раствор, в котором ее нуле-

вое значение наблюдается при единственном составе (рис. 3 в,г). Отметим, что преобразование концентрационных зависимостей через состояние атермического раствора $\Delta h^E(x)=0$ (T_H) среди реальных объектов встречается крайне редко.

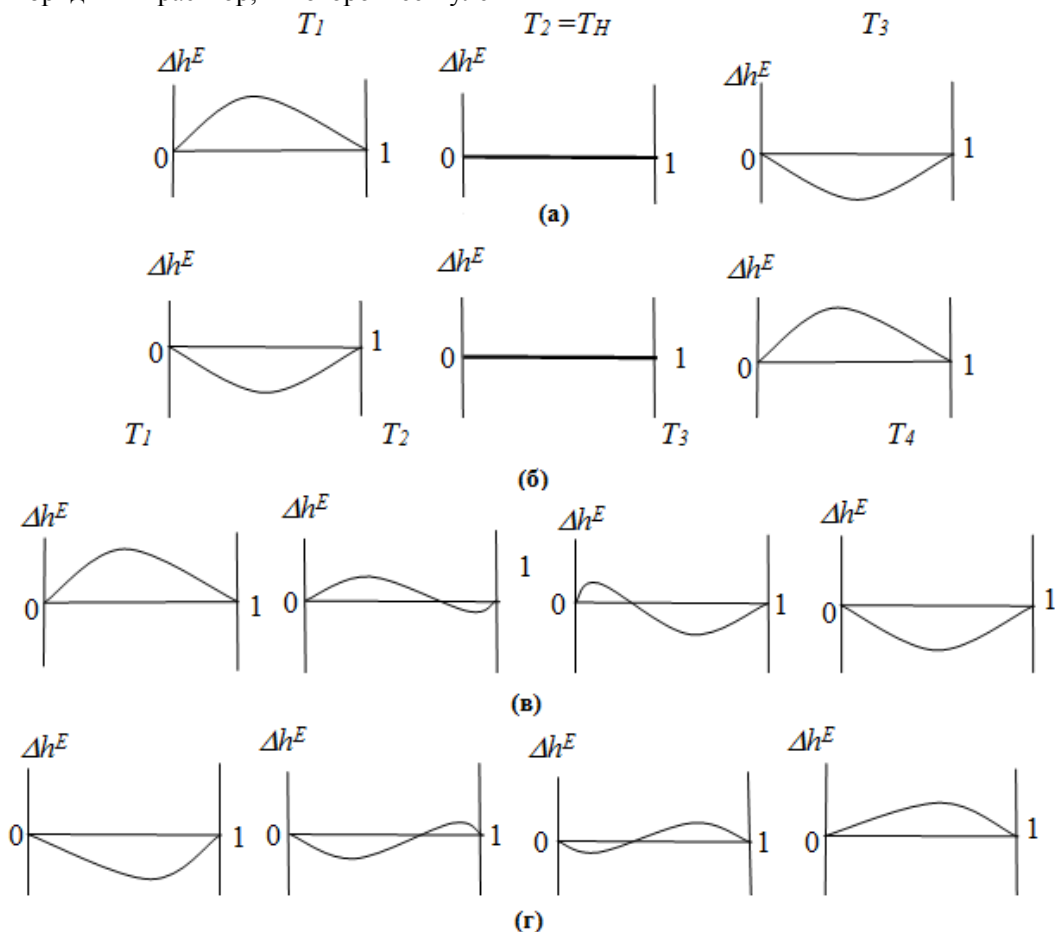


Рис. 3. Преобразования концентрационных зависимостей теплот смешения гомогенных бинарных растворов при изменении температуры:
а), б) через состояние атермического раствора; в), г) через знакопеременные зависимости.
 $T_1 < T_2 < T_3 < T_4$

Теплоты испарения чистых жидкостей в изобарических условиях при повышении температуры обычно уменьшаются [3]. При этом соотношение теплот испарения компонентов бинарной системы $\Delta L_i^0(T) = L_1^0(T) - L_2^0(T)$ может сохраняться в некотором температурном диапазоне:

- 1) $\left(\frac{\partial \Delta L_i^0}{\partial T}\right)_P > 0$;
- 2) $\left(\frac{\partial \Delta L_i^0}{\partial T}\right)_P < 0$; или меняться (инверсия

теплот испарения компонентов):

- 3) $\left(\frac{\partial \Delta L_i^0}{\partial T}\right)_P < 0; = 0; > 0$;

$$4) \left(\frac{\partial \Delta L_i^0}{\partial T}\right)_P > 0; = 0; < 0. \text{ Случай } \left(\frac{\partial \Delta L_i^0}{\partial T}\right)_P = 0$$

реализуется в узких температурных диапазонах, например, растворов ближайших гомологов, а также для веществ, температурные зависимости теплот испарения которых описываются уравнением Клаузиуса–Клапейрона, т. е. $L_i^0 = \text{const}$ [2]. Условие $L_1^0(T) = L_2^0(T)$ не рассматриваем, как не имеющее отношение к реальным объектам.

В таблице для бинарных растворов приведены знаки величин ΔL_i^0 и $\Delta h^E(x)$. Возможны реализация состояния атермического раствора при T_H (№ 3, 7, 15, 27, 31) или инверсия теплот испарения при T_L (№ 37–48). Наличие обоих условий в одной системе встречается достаточно редко (№ 39, 43).

Возможные сочетания величин ΔL_i^0 и $\Delta h^E(x)$ бинарных систем
при постоянном давлении

№	$\Delta L_i^0(T)$	$\Delta h^E(x)$	$\Delta C_p^E(x)$	Класс раствора	№	$\Delta L_i^0(T)$	$\Delta h^E(x)$	$\Delta C_p^E(x)$	Класс раствора
1	const	>0	>0	Ia, II	25	<0	>0	>0	Ia, II
2		<0		III, IVб	26		<0		III, IVб
3		=0		II/III	27		=0		II/III
4		<=>0		II – III	28		<=>0		II – III
5	const	>0	<0	Iб, VI	29	<0	>0	<0	Iб, VI
6		<0		V, IVa	30		<0		V, IVa
7		=0		V/VI	31		=0		V/VI
8		>=<0		V – VI	32		>=<0		V – VI
9	const	>0	0	Ia /Iб	33	<0	>0	0	Ia /Iб
10		<0	0	IVa –IVб	34		<0	0	IVa /IVб
11		>0	<=>0	Ia – Iб	35		>0	<=>0	Ia – Iб
12		<0	<=>0	IVa – IVб	36		<0	<=>0	IVa – IVб
13	>0	>0	>0	Ia, II	37	<=>0	>0	>0	Ia, II
14		<0		III, IVб	38		<0		III, IVб
15		=0		II/III	39		=0		II/III
16		<=>0		II – III	40		<=>0		II – III
17	>0	>0	<0	Iб, VI	41	<=>0	>0	<0	Iб, VI
18		<0		V, IVa	42		<0		V, IVa
19		=0		V/VI	43		=0		V/VI
20		>=<0		V – VI	44		>=<0		V – VI
21	>0	>0	0	Ia /Iб	45	<=>0	>0	0	Ia /Iб
22		<0	0	IVa –IVб	46		<0	0	IVa /IVб
23		>0	<=>0	Ia – Iб	47		>0	<=>0	Ia – Iб
24		<0	<=>0	IVa – IVб	48		<0	<=>0	IVa – IVб

В случае «гибридных» зависимостей $\Delta h^E(x)$ (№ 4, 8, 16, 20, 28, 32, 40, 44) условие атермического раствора $\Delta h^E = 0$ реализуется при единственном составе, для которого, согласно (2), $L = L^{ad}$ (рис. 4в-д).

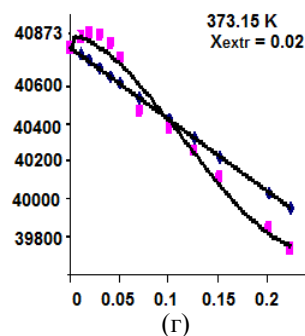
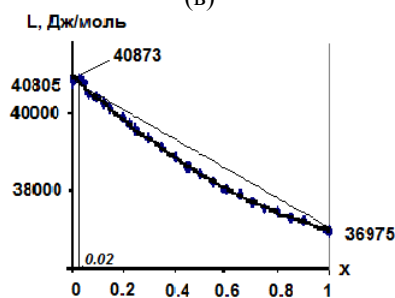
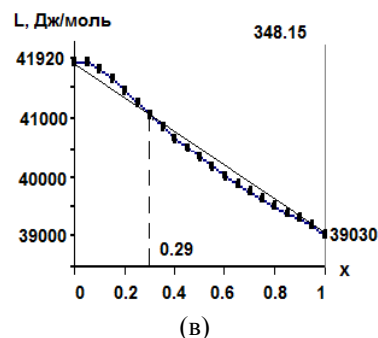
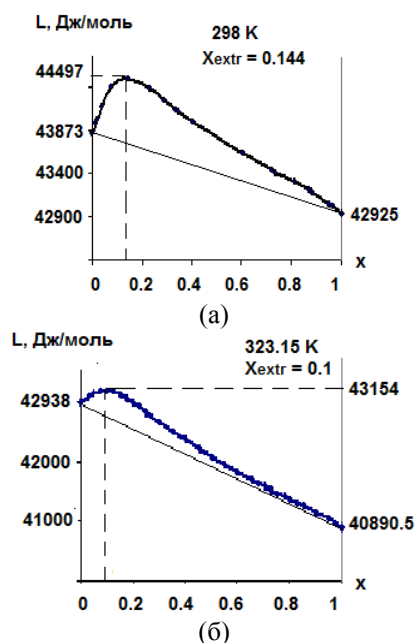


Рис. 4. Интегральные теплоты испарения смеси этанол (x) – вода ($1-x$):
а) 298 К; б) 323.15 К; в) 348.15 К; г) 373.15 К.
Данные $\Delta h^E(x)$ из базы данных Aspen Tech.

Все зависимости $L(x)$ и $L(x, T)$ для реальных растворов рассчитаны по экспериментальным данным $\Delta h^E(x)$ при атмосферном давлении по уравнению (2). Расчеты проведены с использованием Microsoft Excel, коэффициенты зависимостей $L_i^0(T)$ при $P = \text{const}$ для чистых веществ взяты из базы данных ChemCad.

Наличие или отсутствие экстремумов на зависимостях $L(x, T)$ определяется количественным соотношением величин ΔL_i^0 и $\Delta h^E(x)$. Экстремумы могут присутствовать на зависимостях $L(x, T)$ в широких температурных диапазонах (рис. 5). Качественные преобразования зависимостей $L(x, T)$ при постоянном давлении связаны с появлением (исчезновением) экстремальных точек (рис. 4).

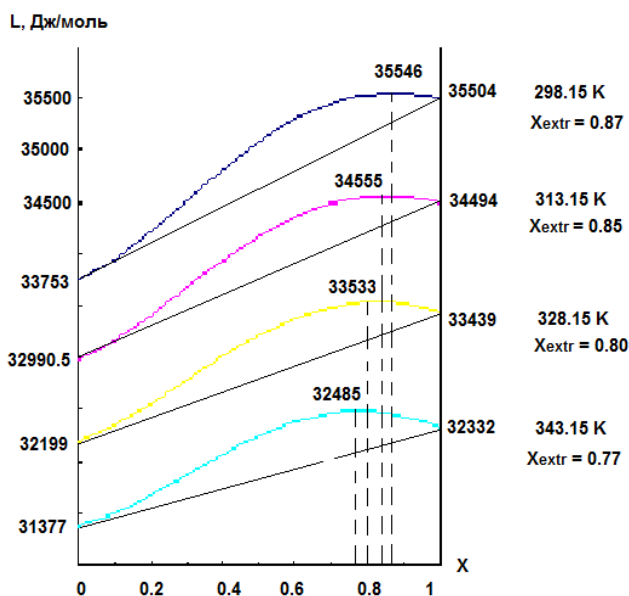


Рис. 5. Интегральные теплоты испарения смеси перфторбензол (x) – бензол (1-x).

Данные $\Delta h^E(x)$ взяты в [12].

Характер изменения составов бинарных азеотропов под воздействием температуры определяется вторым законом Вревского, математическим представлением которого является известное уравнение Сторонкина – Морачевского [8]:

$$\frac{dx_1^{Az}}{dT} = \frac{x_1 x_2}{1 - \frac{\partial y_1}{\partial x_1}} \left[\frac{\bar{L}_1 - \bar{L}_2}{RT^2} \right]. \quad (3)$$

Оно применимо к системам с идеальным поведением паровой фазы в условиях, удаленных от критических. Ограниченность экспериментальных данных избыточных энтальпий при различных значениях давления для расчета парциальных молярных теплот испарения компонентов (1) приводит к использованию извест-

ного допущения: парциальные величины в уравнении (3) заменяют теплотами испарения чистых веществ.

Замена разности $\bar{L}_1 - \bar{L}_2$ теплотами испарения чистых компонентов ΔL_i^0 строго правомерна только для атермических растворов ($L = L^{ad}$) или для бинарных смесей с полной взаимной несмешиваемостью компонентов [16]. В последнем случае направление движения бинарного гетероазеотропа при изменении температуры определяется только соотношением молярных теплот испарения чистых веществ при температуре кипения раствора:

$$\frac{dx_1^{Az}}{dT} = x_1 x_2 \frac{L_1^0 - L_2^0}{RT^2}. \quad (4)$$

Для бинарных азеотропных смесей с экстремальными зависимостями $L(x)$ обсуждаемое допущение может быть несправедливо. Соответствующий пример приведен на рис. 6: для составов $0 < x_I < x$ (рис. 6а) и $x < x_I < 1$ (рис. 6б), знаки величин $\Delta \bar{L}_i$ и ΔL_i^0 противоположны, что приводит к диаметрально противоположным выводам о характере эволюции бинарного азеотропа конкретного типа. Для составов x_{II} замена парциальных величин свойствами чистых веществ в уравнении (3) вполне допустима.

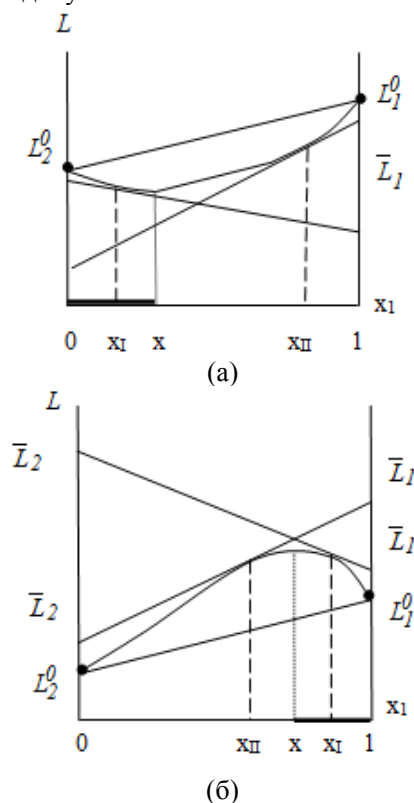


Рис. 6. Примеры определения парциальных молярных теплот испарения компонентов бинарных смесей: а) гетерогенных с $\Delta h^E(x) > 0$; б) гомогенных с $\Delta h^E(x) < 0$.

Введение допущения $L = L^{ad}$ исключает существование экспериментально зафиксированных экстремальных зависимостей $x^{Az}(T)$ в бинарных системах с $\Delta h^E(x) \neq 0$. Одним из условий существования таких кривых является наличие экстремальной точки на концентрационной зависимости интегральной теплоты испарения бинарной смеси [9, 16]. Возврат бинарного азеотропа при допущения $L = L^{ad}$ может реализоваться только при температуре инверсии молярных теплот испарения компонентов.

Как уже отмечалось, значения теплот испарения смесей необходимы для оценки энергозатрат на разделение (3), в частности, при сравнении различных режимов ректификации на этапе предварительной разработки процесса разделения смесей. Значения L_D на верхней тарелке колонны могут быть оценены по данным $L(x)$ при $P = \text{const}$ (давление сверху колонны) и $T_D = \text{const}$.

$$Q = D(R+1)L_D, \quad (5)$$

здесь D – поток дистиллата, R – флегмовое число, L_D – теплота испарения дистиллатного потока при его температуре кипения T_D .

Если дистиллатный поток – практически чистый компонент, то $L_D \approx L_i^0$. Для дистиллатных потоков, являющихся бинарными смесями с небольшими значениями теплот смешения, при оценке энергозатрат на разделение Q в ректификационной колонне можно не учитывать величину Δh^E , тогда согласно (2), $L \approx L^{ad}$. Примеры даны на рис. 7.

Аналогичное допущение работает, если теплоты испарения чистых веществ сильно отличаются и, вклад Δh^E в величину L незначителен. Примеры таких смесей приведены на рис. 8.

Точно оценить вклад избыточных энтальпий в величины теплот испарения бинарных смесей сегодня практически невозможно. В работе [4] отмечено, что описанные в литературе методики расчета интегральных теплот испарения смесей разработаны для узких температурных диапазонов или атмосферного давления, относятся к конкретным смесям и требуют дальнейшего уточнения и развития. В коммерческих пакетах программ используются уравнения состояния, однако их параметры, по очевидным причинам, не доступны. А отсутствие экспериментальных данных $\Delta h^E(x, T)$ и $L(x, T)$ при разных давлениях исключает возможность оценки адекватности расчетных результатов.

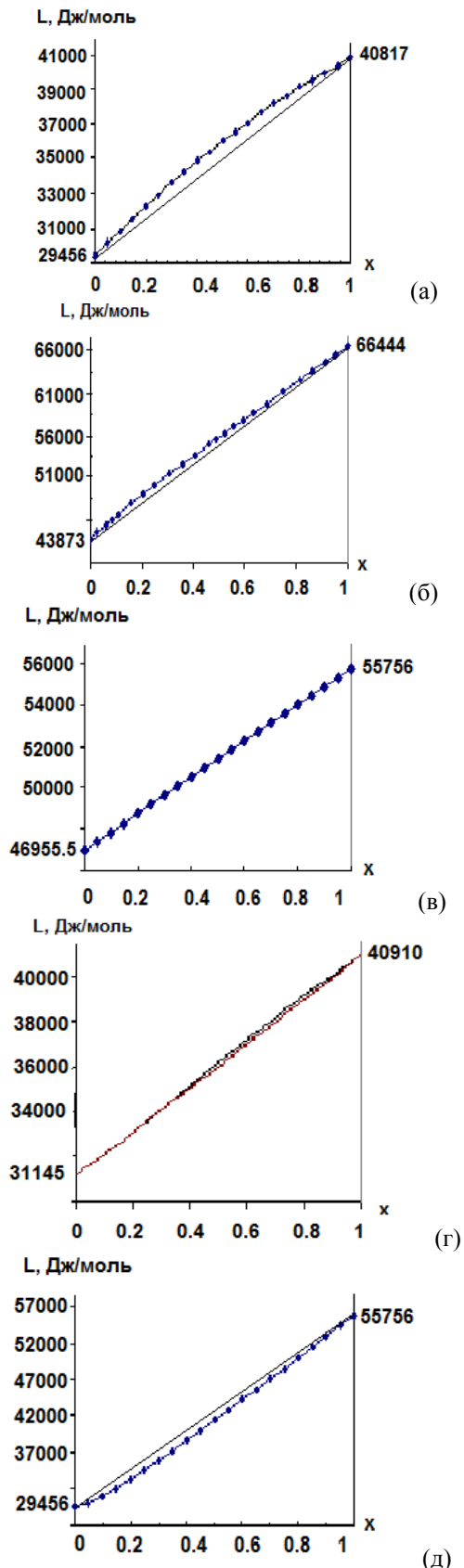
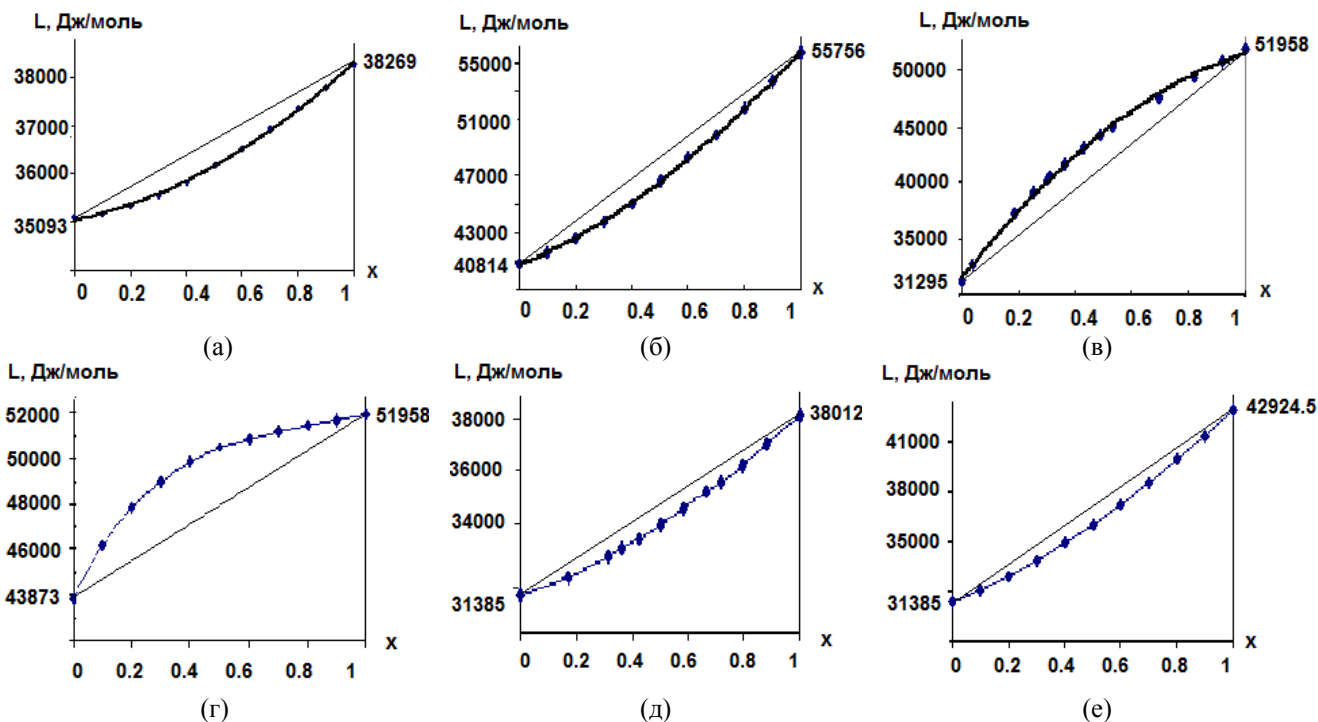


Рис. 7. Бинарные смеси, для которых допустим расчет интегральных теплот испарения по аддитивности, 298.15 К:

- а) метилацетат (x) – дихлорметан (1-x) [17];
 б) этиленгликоль (x) – вода (1-x) [12]; в) метанол (1) – 2-пропанол (1-x) [18]; г) пиридин (x) – тетрахлорметан (1-x) [12]; д) 2-пропанол (x) – дихлорметан (1-x) [17].

Рис. 8. Концентрационные зависимости $L(x)$ бинарных систем, 298.15 К:

- а) толуол (x) – ацетонитрил (1-x) [19]; б) 2-пропанол (x) – метилацетат (1-x) [17];
 в) ДМСО (x) – хлороформ (1-x) [12]; г) ДМСО (x) – вода (1-x) [12];
 д) метанол (x) – ацетон (1-x) [12]; е) этанол (x) – ацетон (1-x) [12].

Оценка правомерности замены свойств неидеальных растворов аддитивными величинами как при исследовании эволюции азеотропии, так и в условиях ректификационного разделения, когда давление и температура не постоянны, сегодня является сложной задачей. Это обусловлено, в первую очередь, отсутствием необходимых экспериментальных данных и надежных методов их расчета при разных P .

Анализ концентрационных зависимостей интегральных теплот испарения бинарных смесей при атмосферном давлении показывает, что кривые $L(x)$ весьма разнообразны, а их пре-

образования под воздействием температуры не являются редким явлением. Выявлены случаи, когда замена свойств систем аддитивными значениями очевидно неправомерна. В строгих теоретических исследованиях замена парциальных теплот испарения компонентов свойствами чистых веществ не допустима, т.к. перестают учитываться отклонения от идеального поведения некоторых свойств системы.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект №11-03-00295).

Обозначения

L – теплота испарения; Дж/моль, P – давление, мм рт.ст.; T – температура, К; T_H – температура атермического раствора, К; T_L – температура инверсии теплот испарения компонентов, К; x – концентрация компонента в жидкой фазе, м.д.; x_{extr} – координата экстремальной точки, м.д.; Δh^E – избыточная молярная энтальпия, Дж/моль; $\bar{h}_i^E$ – парциальная избыточная энтальпия компонента, Дж/моль; $\bar{L}_i^E$ – парциальная избыточная теплота испарения компонента, Дж/моль.

Индексы

ad – аддитивная величина; Az – азеотроп; D – дистиллат; $i, 1, 2$ – компоненты; 0 – свойство чистого компонента.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Серафимов Л.А., Хахин Л.А., Мавлеткулова П.О. Сравнительный анализ универсальных критериев оптимизации процесса ректификации // Теор. основы хим. технологии. 2011. Т. 45. № 6. С. 634–640.
2. Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей: пер. с англ. / Под ред. Б.И. Соколова. – Л.: Химия, 1982. 592 с.
3. Карапетянц М.Х. Химическая термодинамика. – М.: Химия, 1975. 583 с.
4. Юсуф Ахмед Эльсаидиг Мохамед. Разработка методов расчета теплоты парообразования бинарных смесей углеводородов: автореф. дис. ... канд. техн. наук. – М., 2011. 28 с.

5. Жерин И.И. Фториды галогенов в технологии ядерного топлива. Термодинамика фазовых равновесий в системах, содержащих UF₆, BrF₃, IF₅ и HF // Изв. Томского политехн. ун-та. 2003. Т. 306. № 6. С. 8–11.
6. Jin-Quan Dong, Rui-Sen Lin, Wen-Hsing Yen. Heats of vaporization and gaseous molar heat capacities of ethanol and the binary mixture of ethanol and benzene // Can. J. Chem. 1988. V. 66. № 4. P. 783–790.
7. Pandey J.D., Srivastava Tanu, Chandra Prakash, Prashant Rajpu, Dwivedi D.K. Estimation of cohesive force, energy of vaporization, heat of vaporization, cohesive energy density, solubility parameter and van der Waals constant of binary liquid mixtures using generalized hole theory // Indian J. Chemistry. 2007. V. 46A. № 1. P. 1605–1610.
8. Морачевский А.Г., Куранов Г.Л., Балашова И.М., Пиотровская Е.М., Пукинский И.Б., Алексеева М.В., Викторов А.И., Смирнова Н.А. Термодинамика равновесия жидкость – пар / Под ред. А.Г. Морачевского. – Л.: Химия, 1989. 344 с.
9. Раева В.М., Фролова А.К., Серафимов Л.А. Изменение состава бинарных азеотропов при варьировании внешних условий // Теор. основы хим. технологии. 1996. Т. 30. № 1. С. 27–33.
10. Вревский М.С. Работы по теории растворов. – М.-Л.: АН СССР, 1953. 336 с.
11. Белоусов В.П., Морачевский А.Г. Теплоты смешения жидкостей. Справочник. – Л.: Химия, 1970. 320 с.
12. Белоусов В.П., Морачевский А.Г., Панов М.Ю. Тепловые свойства растворов неэлектролитов. Справочник. – Л.: Химия, 1981. 264 с.
13. Белоусов В.П., Панов М.Ю. Термодинамика водных растворов неэлектролитов. – Л.: Химия, 1983. 266 с.
14. Серафимов Л.А., Фролова А.К., Раева В.М. Термодинамический анализ полного пространства избыточных функций смешения бинарных растворов // Теор. основы хим. технологии. 1996. Т.30. № 6. С. 611–617.
15. Раева В.М., Фролова А.К. Концентрационные зависимости избыточных молярных теплоемкостей бинарных растворов // Вестник МИТХТ. 2009. Т. 4. № 4. С. 31–39.
16. Раева В.М. Особенности поведения бинарных азеотропов при изменении внешних условий: дис. ... канд. техн. наук. – М.: МИТХТ, 1998. 168 с.
17. Acevedo In. L., Pedrosa G. C., Katz M. Excess molar enthalpies for the propan-2-ol + methylacetate + dichloromethane system at 298.15 K // Physics & Chemistry of Liquids. 1996. V. 32. № 1. P. 29–36.
18. Bhuiyan M.M.H., Tamura K. Excess molar enthalpies of ternary mixtures of (methanol, ethanol + 2-propanol + 1,4-dioxane) at T = 298.15 K // J. Chem. Thermodynamics. 2004. V. 36. № 7. P. 549–554.
19. Cardelli C., Conti G., Gianni P. Excess molar enthalpies of the ternary systems (acetonitrile + methyl isobutyrate + toluene) and (propionitrile + methyl isobutyrate + ethylbenzene) at 298.15 K // J. Thermal Analysis & Calorimetry. 2000. V. 61. № 2. P. 377–388.

VAPORIZATION HEAT OF BINARY MIXTURES

V.M. Raeva

M.V. Lomonosov Moscow State University of Fine Chemical Technology, Moscow, 119571 Russia

@Corresponding author e-mail: raevalentina1@gmail.com

The concentration dependences of integral vaporization heats of binary mixtures were calculated for atmospheric pressure with the use of experimental data. The character of changes of these dependences under the influence of varying temperature was analyzed.

Key words: *binary mixture, azeotrope, heat of mixing, heat of vaporization of a substance, integral molar latent heat of vaporization, energy consumption for separation.*

ИССЛЕДОВАНИЕ УСЛОВИЙ ОБРАЗОВАНИЯ ЭМУЛЬСИЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ТЕОРИИ ФОРМАЛЬНОЙ АНАЛОГИИ ПРОЦЕССОВ

Ю.А. Таран, ассистент, Т.И. Пынкова, аспирант, А.Л. Таран, профессор

кафедра Процессов и аппаратов химических технологий им. Н.И. Гельперина

МИТХТ им. М.В. Ломоносова, Москва, 119571 Россия

e-mail: pynkova@mail.ru

Рассмотрена возможность применения формальной аналогии процессов со структурной перестройкой исходной системы для расчета основных параметров самодиспергирования – межфазного натяжения на границе раздела фаз и радиуса капель образующейся эмульсии.

Ключевые слова: эмульсия, диспергирование, поверхностное натяжение, критический радиус, формальная аналогия, энергия Гиббса.

Исследование процесса образования эмульсий и получение зависимостей для расчета таких параметров, как межфазное натяжение и размер образующихся при диспергировании частиц, определяющих существование и устойчивость систем, имеет практическое и теоретическое значения. Теоретические аспекты эмульгирования важны при организации большинства технологических процессов, таких, как экстракция [1, 2], эмульсионная полимеризация [3, 4], получение эмульсий различного назначения (средства защиты растений, экологически безопасные и эффективные растворители, лакокрасочные материалы и др.), а также для придания выпускаемой продукции новых потребительских свойств (капсулирование фарм-, ветпрепаратов, гранулированных минеральных удобрений, средств защиты растений и др.) [5–9, 11]. Ряд научных работ посвящены теории диспергирования [12, 13], оценке межфазного натяжения, исследованию процессов на межфазной границе [14–16]. В данной статье изложен подход к изучению условий диспергирования и определению параметров диспергируемой системы с позиций теории формальной аналогии процессов со структурной перестройкой исходной системы.

С формальной точки зрения образование эмульсии из исходной двухфазной системы можно рассматривать как процесс, аналогичный классическим фазовым превращениям: образование и рост центров «новой» фазы происходит за счет последовательного присоединения и отрыва структурных элементов «старой» фазы к центру «новой» фазы с определенной вероятностью. При этом, также с формальной точки зрения, метастабильную («старую») фазу можно рассматривать, как систему, способную под действием «термодинамического стимула» перейти в гетерофазное состояние с «проигрышем» соответствующей энергии за счет образования поверхности стабильной («новой») фазы [11, 17]. В соответствии с этим, общее изменение свободной энергии при образовании

зародыша «новой» фазы (в случае образования эмульсии – капли дисперсной фазы), можно описать известным соотношением [10]:

$$\Delta G = \frac{V\rho}{M}(\mu_{ct} - \mu_m) + S\sigma, \quad (1)$$

или, для сферического зародыша радиусом r :

$$\Delta G = \frac{4}{3}\pi r^3 \frac{\rho}{M}(\mu_{ct} - \mu_m) + 4\pi r^2 \sigma. \quad (2)$$

Первый член уравнения (1) описывает выигрыш энергии Гиббса за счет образования новой фазы с соответствующим термодинамическим стимулом «фазового» перехода ($\mu_{ct} - \mu_m$); второй член отражает проигрыш энергии Гиббса за счет образования новой межфазной поверхности.

Анализ уравнения (2) показывает, что при некотором критическом значении радиуса зародыша $r_{кр}$ величина изменения энергии Гиббса проходит через максимум (рис. 1).

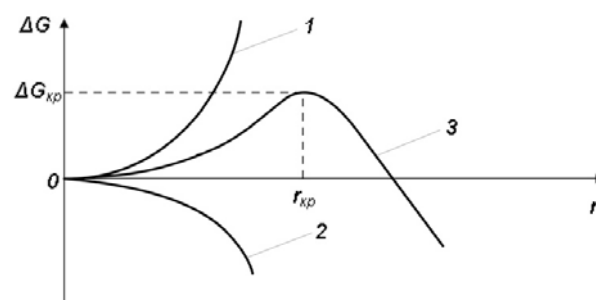


Рис. 1. Зависимость свободной энергии ΔG от радиуса зародыша капли r .

1 – проигрыш энергии Гиббса за счет образования новой межфазной поверхности; 2 – выигрыш энергии Гиббса за счет образования новой фазы; 3 – результирующая величина энергии Гиббса.

Зародыш с $r < r_{кр}$ неустойчив, т.к. при его росте увеличивается суммарная энергия Гиббса. При $r > r_{кр}$ зародыш является центром образования капли и способен к росту, т.к. при этом уменьшается свободная энергия системы.

При дифференцировании уравнения (2) и приравнивании производной к нулю получаем значение критического радиуса капли (зародыша). Но до этого определимся с выра-

жением ($\mu_{cm} - \mu_m$) в параметрах термодинамики образования эмульсий. Для этого выразим изменение свободной энергии системы при диспергировании через энтропию смешения без учета поверхностной энергии исходного состояния [13]:

$$\Delta F_{\Sigma} = 4\pi r^2 v \sigma - T \Delta S_{cm}, \quad (3)$$

где ΔF_{Σ} – изменение свободной поверхностной энергии при диспергировании; r – радиус сферической капли; ΔS_{cm} – изменение энтропии при смешении; v – число образовавшихся сферических капель (кратность дробления), при этом, выражая кратность дробления через радиус частиц дисперсной (например, масляной, для системы «масло в воде») фазы, получим:

$$v = \frac{3 V_0^M \varphi}{4 \pi r^3}, \quad (4)$$

где V_0^M – исходный объем масляной фазы; φ – объемная доля масляной фазы.

Сопоставим выражение (3) и выражение (1) с учетом (4):

$$\begin{aligned} \Delta F_{\Sigma} &= v \cdot \Delta G = 4\pi r^2 v \sigma - T \Delta S_{cm} = \\ &= v 4\pi r^2 \sigma - v \frac{4}{3} \pi r^3 \frac{\rho}{M} (\mu_m - \mu_{cm}) = \\ &= 4\pi r^2 \sigma v - \frac{V_0^M \varphi \rho}{M} (\mu_m - \mu_{cm}), \end{aligned}$$

таким образом,

$$T \Delta S_{cm} = \frac{V_0^M \varphi \rho}{M} (\mu_m - \mu_{cm}),$$

и, следовательно,

$$\mu_m - \mu_{cm} = \Delta \mu = \frac{M}{V_0^M \varphi \rho} T \Delta S_{cm}. \quad (5)$$

В свою очередь, изменение энтропии смешения ΔS_{cm} в теории совершенных растворов определяется числом независимых перестановок v – числа частиц дисперсной фазы и N – числа молекул среды и выражается, приблизительно [12], как

$$\Delta S_{cm} = \frac{R v}{N} \ln \left(\frac{N}{v} \right). \quad (6)$$

Подставляя в выражение (5) значение ΔS_{cm} (6) с учетом (4), получаем:

$$\begin{aligned} \mu_m - \mu_{cm} &= \Delta \mu = \\ &= \frac{3}{4} \frac{M}{\rho \pi r^3} \frac{TR}{N} \ln \left(N / \frac{3 V_0^M \varphi}{4 \pi r^3} \right). \end{aligned} \quad (7)$$

Таким образом, в данном случае необходимо рассматривать изменение химического потенциала системы при диспергировании как функцию радиуса образующихся частиц дисперсной фазы. Выражение (2) с учетом приведенных преобразований принимает вид:

$$\Delta G = -\frac{4}{3} \pi r^3 \frac{\rho}{M} \Delta \mu + 4\pi r^2 \sigma = -\frac{TR}{N} \ln \left(\frac{N}{v} \right) + 4\pi r^2 \sigma,$$

или, с учетом того, что универсальная газовая постоянная $R = k \cdot N_a$, получим

$$\Delta G = -\frac{T k N_a}{N} \ln \left(\frac{N}{v} \right) + 4\pi r^2 \sigma. \quad (8)$$

Зависимости свободной поверхностной энергии ΔG от диаметра и числа частиц дисперсной фазы представлены на рис. 2 и 3.

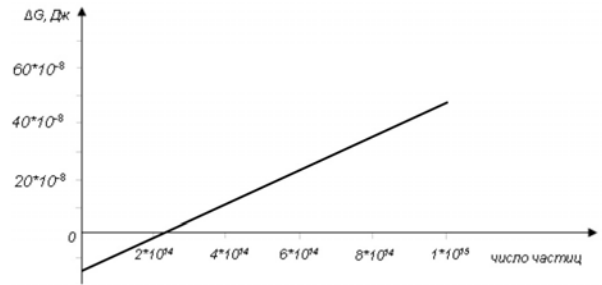


Рис. 2. Зависимость свободной поверхностной энергии от числа частиц дисперсной фазы. Исходные данные: $\sigma=0.01$ Дж/м²; $M=200 \cdot 10^{-3}$ кг/моль; $\rho=900$ кг/м³; $\varphi=0.01$.

На всем положительном интервале изменения свободной поверхностной энергии ΔG , вплоть до пересечения прямой с осью «х», система находится в стабильном состоянии. При достижении ΔG нулевого значения в системе происходит самодиспергирование. Критическим барьером диспергирования при этом является межфазное натяжение на границе масло–вода. Отметим также, что, в случае крупных частиц, может значительно увеличиваться вклад второго слагаемого уравнения (8) в общую поверхностную энергию. При этом не выполняется условие компенсации $\Delta G=0$ и, для достижения условий диспергирования, необходимо введение в систему дополнительной механической энергии или сопряженного процесса на границе раздела фаз [14, 16].

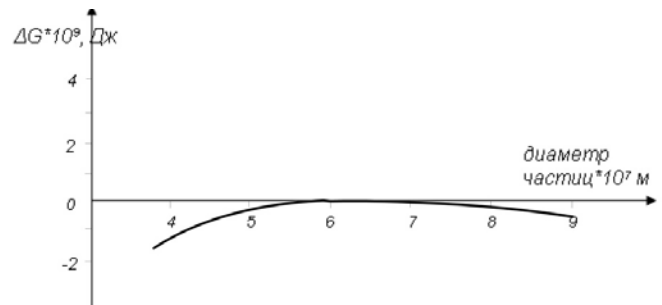


Рис. 3. Зависимость свободной поверхностной энергии от диаметра частиц дисперсной фазы. Исходные данные: $\sigma=0.01$ Дж/м²; $M=200 \cdot 10^{-3}$ кг/моль; $\rho=900$ кг/м³; $\varphi=0.01$.

Теперь продифференцируем уравнение (8) по r :

$$\frac{d\Delta G}{dr} = -\frac{3TkNa}{Nr} + 8\pi r\sigma \quad (9)$$

и приравняем (9) к нулю:

$$\frac{d\Delta G}{dr} = -\frac{3TkNa}{Nr} + 8\pi r\sigma = 0. \quad (10)$$

Применяя условие самодиспергирования $\Delta G=0$ и, выражая из (8) σ , получаем значение критического поверхностного натяжения $\sigma_{кр}$ для эмульсии с радиусом капель r :

$$\sigma_{кр} = \frac{TkNa \ln(N/\nu)}{N4\pi r^2}, \quad (11)$$

а по выражению (10) определяем значение критического радиуса капель эмульсии:

$$r_{кр} = \sqrt{\frac{3TkNa}{N8\pi\sigma}}. \quad (12)$$

Следует отметить, что условие $\Delta G=0$ выполняется только при очень малых значениях $\sigma_{кр} \approx 10^{-8}-10^{-10}$ Дж/м², а также малых размерах капель $r \approx 10^{-6}-10^{-9}$ м. Возможно достижение условий самодиспергирования только за счет увеличения свободной энергии смешения при увеличении дисперсности фазы до молекулярных значений. Однако это не имеет прямого отношения к самодиспергированию на межфазной границе.

Рассмотрим подробнее выражение (11). Входящий в него параметр N – число молекул дисперсной среды (воды), можно представить в виде

$$N = \frac{V_0^6(1-\varphi)\rho_e N_a}{M_e}. \quad (13)$$

Учитывая (4) и (13) и переходя к параметрам масляной фазы (индексы «М»), запишем выражение (11) в форме, принятой в работе [12]:

$$\sigma_{кр} = \frac{Tk}{4r^2} \left[\frac{1}{\pi(1-\varphi)} \ln \frac{4(1-\varphi)\rho_M N_a \pi^3}{M_M \varphi} \right]. \quad (14)$$

Сравним (14) с уравнением, полученным авторами [12] для выражения критического межфазного натяжения:

$$\sigma_{кр} = \gamma \frac{Tk}{d^2}, \quad (15)$$

где γ – эмпирический коэффициент, пропорциональный $\ln(N/\nu)$, который авторы [12] принимают равным $\gamma \approx 15-30$, d – диаметр частиц дисперсной фазы. В результате сопоставления получим, что

$$\gamma = \frac{1}{\pi(1-\varphi)} \ln \frac{4(1-\varphi)\rho_M N_a \pi^3}{M_M \varphi}, \quad (16)$$

то есть, значение γ можно рассчитать по экспериментально измеренным величинам,

кроме того, « γ » зависит от состава исходной системы. При обычно реализуемых в случае эмульсий величинах $r=10^{-6}$ м; $\varphi=0.1$; $M_M=200 \cdot 10^{-3}$ кг/моль; $\rho_M=900$ кг/м³ получаем $\gamma=9.44$ и $\sigma_{кр}=3.88 \cdot 10^{-8}$ Дж/м².

Процесс эмульгирования возможен при дополнительном введении механической энергии в систему, когда увеличение свободной энергии при диспергировании компенсируется за счет изменения свободной энергии при смешении образующейся дисперсной фазы и частиц среды. Общее изменение свободной поверхностной энергии в системе в этом случае равно:

$$\Delta F_{\Sigma} = -\Delta F_0 + \Delta F_s - \Delta F_{см} = \Delta F_{вн}, \quad (17)$$

где ΔF_0 – свободная поверхностная энергия в исходном состоянии; ΔF_s – изменение свободной энергии при диспергировании; $\Delta F_{см}$ – изменение свободной энергии при образовании смеси частиц дисперсной фазы и дисперсионной среды; $\Delta F_{вн}$ – энергия, необходимая для достижения порога диспергирования.

Для учета введенной механической энергии выразим $\Delta F_{вн}$ через работу, пропорциональную удельной поверхности образующихся частиц и межфазному натяжению в системе [18]:

$$\Delta F_{вн} = 4k_{мех} \nu \pi r^2 \sigma, \quad (18)$$

$k_{мех}$ – эмпирический коэффициент пропорциональности. Следовательно, изменение энергии Гиббса (уравнение (2)) при введении дополнительной механической энергии будет равно:

$$\Delta G = -\frac{4}{3} \pi r^3 \frac{\rho}{M} \Delta \mu + 4\pi r^2 \sigma = 4k_{мех} \pi r^2 \sigma,$$

или, после преобразований:

$$\Delta G = -\frac{4}{3} \pi r^3 \frac{\rho}{M} \Delta \mu + 4\pi r^2 \sigma (1 - k_{мех}). \quad (19)$$

Из уравнения (19) можем получить $\sigma_{кр}$, выразив также $\Delta \mu$ по формуле (7):

$$\sigma_{кр} = \frac{TR \ln(N/\nu)}{N(1 - k_{мех}) \pi r^2}. \quad (20)$$

Дифференцируем (19) по r для определения критического радиуса:

$$\frac{d\Delta G}{dr} = -\frac{3TkNa}{Nr} + 8\pi r\sigma(1 - k_{мех}) \quad (21)$$

и выражаем отсюда $r_{кр}$ при условии $(d\Delta G/dr)=0$:

$$r_{кр} = \sqrt{\frac{3TkNa}{8N\pi\sigma(1 - k_{мех})}}. \quad (22)$$

Создать условия компенсирования $\Delta F_{\Sigma} = -\Delta F_0 + \Delta F_s - \Delta F_{см} = 0$ можно также за счет введения энергии химического процесса на границе раздела фаз. Например, при образовании поверхностно-активных веществ (ПАВ) на межфазной границе в результате реакции нейтрализации в условиях, когда органическая кислота и щелочь находятся в разных фазах, прои-

сходит интенсивное дробление и микроэмульгирование. Капли микроэмульсии покрыты адсорбционным слоем молекул эмульгатора [19]. Отдельным является вопрос стабилизации получаемых эмульсий [6].

Таким образом, нами показана возможность применения теории формальной аналогии процессов со структурной перестройкой исходной системы для определения параметров само-

диспергирования: критического межфазного натяжения в системе и критического радиуса частиц дисперсной фазы. Приведен расчет коэффициента γ , используемого для определения критического межфазного натяжения, по экспериментально определяемым величинам. Также учтен вклад механической энергии перемешивания для достижения порога диспергирования в системе.

Условные обозначения

ΔG – изменение энергии Гиббса, [Дж]; r – радиус сферического зародыша, [м]; $r_{кр}$ – критический радиус сферического зародыша, [м]; $\mu_{ст}$ и μ_m – химический потенциал (работа образования одного моля фазы) в стабильном и метастабильном состояниях системы, [Дж/(кг·моль)]; V – объем образующейся дисперсной фазы, [м³]; ρ – плотность образующейся дисперсной фазы, [кг/м³]; M – молекулярная масса образующейся дисперсной фазы, [кг/моль]; S – площадь межфазной поверхности, [м²]; σ – поверхностное натяжение, [Дж/м²]; ΔF_Σ – изменение свободной поверхностной энергии при диспергировании, [Дж]; $\Delta S_{см}$ – изменение энтропии при смешении, [Дж/(моль·К)]; ν – число образовавшихся сферических капель (кратность дробления); N – число молекул среды; k – константа Больцмана, $1.38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К; R – универсальная газовая постоянная, 8.31 Дж/(моль·К); V_o^M – исходный объем масляной фазы, [м³]; V_o^B – исходный объем водной фазы, [м³]; ρ_M – плотность масляной фазы, [кг/м³]; ρ_w – плотность водной фазы, [кг/м³]; M_m – средняя молярная масса масляной фазы, [кг/моль]; M_w – молярная масса воды, [кг/моль]; φ – объемная доля масляной фазы.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Айнштейн В.Г., Захаров М.К., Носов Г.А., Захаренко В.В., Зиновкина Т.В., Таран А.Л., Костянян А.Е. Общий курс процессов и аппаратов химической технологии: в 2-х кн. / Под общ. ред. В.Г. Айнштейна. – М.: Университетская книга, Логос, Физматкнига, 2006. Кн. 1. 872 с. Кн. 2. 912 с.
2. Трейбал Р. Жидкостная экстракция. – М.: Химия, 1966. 724 с.
3. Лебедев А.В. Эмульсионная полимеризация и её применение в промышленности. – М.: Химия, 1976. 240 с.
4. Симакова Г.А., Каминский В.А., Грицкова И.А. Эмульгирование в процессе эмульсионной полимеризации // Доклады АН СССР. 1984. Т. 276. № 5. С. 151–153.
5. Нанонаука и нанотехнологии: энциклопедия систем жизнеобеспечения: пер. с англ. / Гл. соред. О. О. Аваделькарим, Бай Чунли, С.П. Капица. – М.: ИД Магистр-пресс, 2009. 991 с.
6. Неппер Д. Стабилизация коллоидных дисперсий полимерами. – М.: Мир, 1986. 487 с.
7. Крестов Г.А., Афанасьев В.Н., Ефремова Л.С. Физико-химические свойства бинарных растворителей: справочник. – Л.: Химия, 1988. 688 с.
8. Чуешов В.И., Чернов М.Ю., Хохлова Л.М. и др. Промышленная технология лекарств: учебник в двух томах / Под ред. В.И. Чуешова. – Харьков: МТК- Книга, издательство НФАУ, 2002. Т. 2. 716 с.
9. Солодовник В.Д. Микрокапсулирование. – М.: Химия, 1980. 216 с.
10. Любов Б.Я. Теория кристаллизации в больших объемах. – М.: Наука, 1975. 256 с.
11. Таран А.Л. Теория и практика процессов гранулирования расплавов и порошков: дис. ... докт. техн. наук. – М.: МИТХТ, 2001. 524 с.
12. Щукин Е.Д., Ребиндер П.А. Образование новых поверхностей при деформировании и разрушении твердого тела в поверхностно-активной среде // Коллоидный журнал. 1958. Т. XX. № 5. С. 645–654.
13. Русанов А.И., Щукин Е.Д., Ребиндер П.А. К теории диспергирования // Коллоидный журнал. 1968. Т. XXX. № 4. С. 573–580.
14. Григорьев Г.А., Еськова Е.В., Андреянцева А.А. Анализ термодинамических условий образования эмульсий при самодиспергировании // Вестник МИТХТ. 2009. Т. 4. № 5. С. 42–47.
15. Григорьев Г.А., Аллахвердов Р.Г., Столяров Ю.Ю. Оценка межфазного натяжения в структурированных дисперсных системах по реологическим данным // Вестник МИТХТ. 2006. Т. 1. № 2. С. 36–38.
16. Григорьев Г.А., Ингерова Т.В. О влиянии массопереноса и химической реакции на межфазной границе на процесс самодиспергирования фаз // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. № 6. С. 1103–1105.
17. Таран А.Л., Носов Г.А. Формальная аналогия кинетики гранулирования мелкодисперсных материалов и фазового превращения // Теор. основы хим. технологии. 2001. Т. 35. № 5. С. 523–526.
18. Гельперин Н.И. Основные процессы и аппараты химической технологии: в двух книгах. – М.: Химия, 1981. Т. 1. 812 с.
19. Праведников А.Н., Симакова Г.А., Грицкова И.А., Прокопов Н.И. Образование поверхностно-активных веществ на границе раздела в процессе эмульсионной полимеризации // Коллоидный журнал. 1985. Т. 41. № 1. С. 192–194.

STUDYING THE CONDITIONS OF EMULSIONS FORMATION WITH THE USE OF THE THEORY OF FORMAL ANALOGY OF PROCESSES

Yu.A. Taran, T.I. Pynkova[@], A.L. Taran

M.V. Lomonosov Moscow State University of Fine Chemical Technology, Moscow, 119571 Russia

[@]Corresponding author e-mail: pynkova_@mail.ru

The article shows the possibility of using formal analogy of processes with restructuring of the original system to calculate the main parameters of self-dispersion: interfacial tension at the interface and the drops radius of the formed emulsion.

Key words: *emulsion, dispersion, surface tension, critical radius, formal analogy, Gibbs energy.*

КВАНТОВОХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМОВ ПЕРЕГРУППИРОВОК КАРБОРАНОВ(12)

А.Ю. Шкулипа, аспирант, С.П. Князев, доцент,

Е.Г. Гордеев, доцент, А.Д. Кирилин, заведующий кафедрой

кафедра Химии и технологии элементоорганических соединений им. К.А. Андрианова

МИТХТ им. М.В. Ломоносова, Москва, 119571 Россия

e-mail: antoninashkulipa@gmail.com

Методами квантовой химии в приближениях $B3LYP/6-311+G(d,p)$ и $M062X/6-311+G(d,p)$ проведен поиск и анализ основных, промежуточных и переходных состояний реакции термической изомеризации карборанов(12). Исследованы механизмы перегруппировок каркаса, включающие поворот треугольной грани, вращение пентагональных пирамид, а также механизмы, включающие кубооктаэдрическое и антикубооктаэдрическое переходные состояния.

Ключевые слова: карбораны(12), дельтаэдр, термическая изомеризация, перегруппировки, квантовохимические расчеты.

Введение

Термические перегруппировки каркаса являются характерным свойством кластерных соединений бора и, в частности, карборанов(12). Исследование механизмов протекания перегруппировок имеет большое значение для понимания закономерностей строения и реакционной способности полиэдрических соединений бора.

Впервые об изомеризации *o*-карборана в *m*-карборан стало известно в 1963 году [1], а спустя год был получен еще один изомер – *n*-карборан [2]. В настоящее время этот процесс является основным промышленным способом получения производных незамещенного *o*-карборана [3].

В качестве механизма для перегруппировки *o*-карборана в *m*-карборан У. Липскомб [4–6] предложил схему «ромб-квадрат-ромб» (РКР) с кубооктаэдрическим переходным состоянием (ПС) (рис. 1). Однако этот механизм не позволяет атомам углерода занять *пара*-положение в икосаэдре. В связи с этим были предложены другие варианты протекания процесса: вращение треугольной [7] и четырехугольной [8] грани в кубооктаэдре, поворот треугольной грани в основном состоянии [9] (ПТГ), вращение одной пентагональной пирамиды относительно другой [1] (ВПП) через ПС с симметрией C_{2v} (рис. 1), раскрытие и последующее замыкание полиэдра (РЗП) [8].

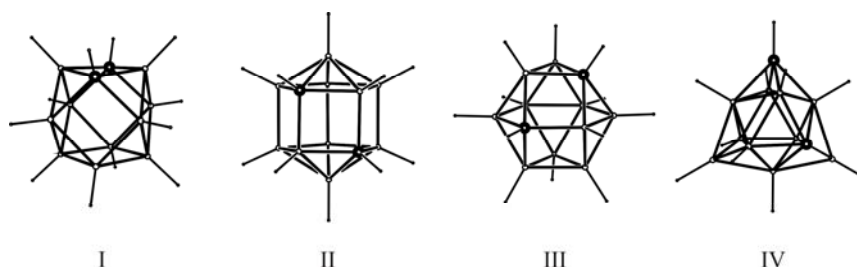


Рис. 1. Гипотетические структуры ПС: I – кубооктаэдр, II – предполагаемое ПС механизма ВПП в виде пентагональной призмы, III – антикубооктаэдр, IV – ПС на основе структуры с симметрией D_{3h} [10]. Атомы углерода выделены утолщенным контуром.

Согласно экспериментальным данным, с помощью некоторых из этих механизмов можно объяснить состав смеси продуктов изомеризации различных производных карборанов(12). Сообщалось, что перегруппировки галогенкарборанов протекают через кубооктаэдрическое ПС [11] и через вращение треугольных фрагментов кубооктаэдра [7, 11, 12], перегруппировки фосфокарборанов – по механизму вращении четырехугольных граней в кубооктаэдре [8], перегруппировки галогенфосфокарборанов – по механизму вращения пентагональной пирамиды [8], некоторых хлоркарборанов [8] и $3-^{10}B$ -замещенного *o*-карборана(12) [13] – через различные варианты раскрытия полиэдра.

Термическая изомеризация *o*-карборана(12), в котором смежные атомы углерода(1) и бора(4) связаны мостиком из диметилкетона протекает через расширенный механизм ПТГ [14], в процессе которого происходит вращение различных треугольных фрагментов икосаэдра. Последующий более тщательный анализ продуктов изомеризации этих соединений [15] привел к выводу, что для перегруппировки производных *m*-карборана более вероятен механизм с антикубооктаэдрическим ПС (рис. 1). Для изомеризации *o*-карборана данный механизм и ПТГ дали похожие результаты. В ряде работ о платинакарборанах более вероятным механизмом перегруппировок считается ПТГ [16–19],

тогда как механизм изомеризации через кубоктаэдрическое ПС [20] обоснован в меньшей степени. Изомеризация циклопентадиенилферратрикарболлидов [21] предположительно протекает через механизм кубоктаэдрического ПС.

Было проведено большое количество теоретических исследований для объяснения закономерностей протекания перегруппировок карборанов и полиэдрических боранов.

Р. Кинг [22] ввел понятие «вырожденных» ребер для кластеров: если в результате РКР-процесса такое ребро разрушается, то образование нового, перпендикулярного ему, не изменяет геометрию полиэдра и перегруппировка в этом направлении не требует больших затрат энергии. Таким свойством каркаса обладают $B_8H_8^{2-}$ [23] и $B_{11}H_{11}^{2-}$, что проявляется в их ЯМР-спектрах [24]. Тем не менее, в боранах $B_5H_5^{2-}$ и $B_9H_9^{2-}$, в которых есть «вырожденные» ребра, однократный РКР-процесс запрещен правилами орбитальной симметрии [25, 26]. Примерами «жестких» боргидридных кластеров являются $B_6H_6^{2-}$, $B_7H_7^{2-}$, $B_{10}H_{10}^{2-}$, для которых, как установлено методом ЯМР-спектроскопии, отсутствуют признаки изомеризации при низких температурах [27–29]. По аналогии с полиэдрическими боранами в качестве возможных механизмов перегруппировок «малых» карборанов были предложены один или несколько (согласованных или последовательных) РКР-процессов [25].

Икосаэдрические кластеры в рамках теории Кинга также являются «жесткими», в связи с чем перегруппировки карборанов(12) имеют высокие потенциальные барьеры и, по всей видимости, включают в себя несколько актов РКР-перегруппировки. Это подтверждают предложенные в работах [30–32] критерии протекания высокоэнергетических процессов для кластеров, и экспериментально найденная энергия активации перегруппировки из *o*-карборана в *m*-карборан, равная 260 кДж/моль [33]. Авторы [34] при выборе энергетически выгодного механизма изомеризации основываются на теоретических представлениях о связях атома углерода в полиэдре и о распределении зарядов в кластерах, отдавая предпочтение механизму ПТГ.

В работе [14] для перегруппировки карборанов(12) предложен механизм раскрытия-замыкания полиэдра, причем из *нидо*-интермедиата можно получить различные структуры полиэдра, соответствующие конечным продуктам изомеризации по механизмам ПТГ, ВПП и некоторым другим. Относительно недавно расчет в приближении

$B3LYP/6-311+G(2d,p)//B3LYP/6-31G(d)$

показал, что из двух рассмотренных механизмов [35] для изомеризации *o*-карборана наиболее вероятен ПТГ. Квантовохимические исследования других механизмов перегруппи-

ровок карборанов(12) проводились лишь в минимальном базисе STO-3G, который, как правило, не в полной мере пригоден для расчета энергии переходных состояний реакции изомеризации карборанов(12).

В данной работе методами квантовой химии на современном теоретическом уровне проведено исследование предполагаемых механизмов перегруппировок *o*- и *m*-карборанов(12) с кубоктаэдрическим и антикубоктаэдрическим переходными состояниями, механизмов ВПП и РЗП.

Методика расчетов

Расчеты основных и переходных состояний были проведены в программном комплексе Gaussian 09 [36]. Оптимизация геометрии и расчет термодинамических параметров всех структур проводились методами B3LYP [37] и M062X [38] в базисном наборе 6-311+G(d,p). Среди методов теории функционала плотности наибольшее распространение получил функционал B3LYP [39]. Он обеспечивает приемлемую точность расчетов по результатам методических исследований [40]. Однако в некоторых случаях гибридные функционалы, такие как B3LYP приводят к значительным погрешностям в оценке энергии переходных состояний реакций. В последнее время был разработан ряд гибридных мета-функционалов, таких как M062X [41–43], которые приводят к значительно более точной оценке потенциальных барьеров реакций. В связи с этим проведено сравнение результатов расчетов в приближениях B3LYP и M062X на примере потенциальных барьеров реакции изомеризации карборанов(12).

Обсуждение результатов

Механизм поворота треугольных граней является одним из механизмов, объясняющих образование всех трех изомеров карборанов(12), так как он обеспечивает возможность расположения атомов углерода в любых положениях каркаса. В данном механизме предполагается возможность поворота треугольных фрагментов каркаса как единого целого (рис. 2). Таким образом, в процессе перегруппировки из *o*-карборана(12) в *m*-карборан(12) происходит вращение грани с атомами 3-2-7, в результате атом углерода 2 становится на место атома бора 7 (рис. 2(1)). Аналогично, при изомеризации 1,7-карборана(12) в 1,12-карборан(12) вращается грань с атомами 8-7-12 (рис. 2(2)). Данный механизм полностью соответствует описанному ранее в литературе [35]. Величины потенциальных барьеров перегруппировки по механизму ПТГ хорошо согласуются с расчетными данными в литературе (таблица). Адекватность найденных ПС подтверждена расчетом собственной координаты реакции (IRC-вычисления).

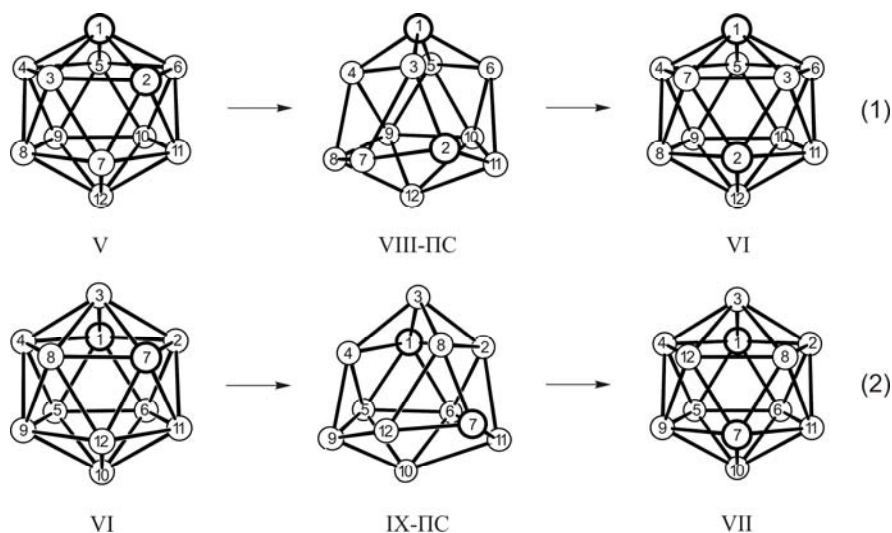


Рис. 2. Перегруппировка карборанов(12) по механизму ПТГ: (1) – изомеризация *o*-карборана(12) в *м*-карборан(12); (2) – изомеризация *м*-карборана(12) в *п*-карборан(12). Атомы водорода не показаны. Атомы углерода выделены утолщенным контуром.

Полная энергия (ΔE , кДж/моль), энтальпия (ΔH , кДж/моль) и энергия Гиббса (ΔG , кДж/моль) реагентов, продуктов и переходных состояний реакции термической изомеризации карборанов(12) (за ноль приняты параметры структуры V).

Расчеты значений энтальпии и энергии Гиббса проведены для температуры 298K.

Структура	B3LYP/6-311+G(d,p)				M062X/6-311+G(d,p)			
	ΔE	ΔG	ΔH	ν , cm^{-1}	ΔE	ΔG	ΔH	ν , cm^{-1}
V	0	0	0	-	0	0	0	-
VI	-68.2	-66.5	-67.7	-	-70.5	-68.3	-69.6	-
VII	-80.3	-78.0	-77.5	-	-82.3	-80.4	-79.9	-
VIII-PC	241.1	227.6	218.2	-201.7	308.4	294.9	284.6	-289.0
IX-PC	316.2	301.6	290.5	-234.3	364.7	349.8	340.5	-243.0
X-PC	247.1	235.5	228.6	-308.5	310.9	298.7	291.2	-296.6
PC для механизма раскрытия	241.1	227.6	218.2	-201.7	320.4	306.5	296.9	-198.4
VIII-PC*	-	220.9	228.8	-	-	-	-	-
IX-PC*	-	293.8	303.3	-	-	-	-	-

*Расчет проводился в приближении B3LYP/6-31G(2d,p)/ B3LYP/6-31G(d) [35].

Исследование механизма РЗП, предположительно протекающего с разрушением связи C–C, образованием ПС *нидо*-структуры с шестью атомами в открытой грани и перемещением одного из атомов бора на место недостающей вершины, показало, что удлинение связи между атомами углерода происходит за счет поворота треугольного фрагмента 2-7-3 (рис. 2), что аналогично протеканию перегруппировки по механизму ПТГ. В результате образуется VIII-PC. Расстояния между атомами в переходных состояниях этих механизмов отличаются на десятые доли ангстремов, потенциальные барьеры равны друг другу. Расчет координаты реакции показал несущественные отклонения от пути перегруппировки по механизму ПТГ.

Перегруппировка *o*-карборана через кубооктаэдр протекает по схеме РКР с образованием искаженного кубооктаэдрического ПС (рис. 3). В процессе изомеризации разрушаются связи C1–C2, B3–B8, B4–B5, B6–B10, B7–B11, B9–B12, а затем образуется 6 новых граней, перпендикулярных им. Переходное состояние

имеет симметрию C_{2v} . Как было отмечено в литературе [14], данный механизм перегруппировки соответствует вращению двух противоположных треугольных граней икосаэдра в одну и ту же сторону на 60° , в то время как ПТГ отвечает вращению одной треугольной грани на 120° . Оптимизация правильного кубооктаэдра (рис. 1 (I)) также привела к искаженному ПС. Потенциальный барьер изомеризации составил 241.12 кДж/моль, что соответствует экспериментальным данным. Адекватность ПС подтверждена вычислениями координаты реакции.

Гипотетические симметричные структуры (рис. 1 (II, III, IV)), предлагаемые в литературе в качестве переходных состояний, не были обнаружены в рамках используемых приближений на поверхности потенциальной энергии реакции термической изомеризации карборанов(12). Соответственно, в данных приближениях не найдено путей перегруппировки по механизму ВПП и через антикубооктаэдр.

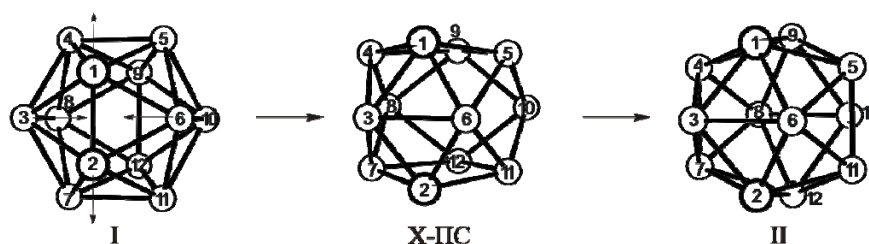


Рис. 3. Схема протекания реакции изомеризации *o*-карборана(12) в *m*-карборан(12) через кубооктаэдрическое ПС. Атомы водорода не показаны. Атомы углерода выделены утолщенным контуром, стрелками показаны смещения атомов в процессе одного акта РКР-перегруппировки.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Grafstein D., Dvorak J. Neocarboranes, a new family of stable organoboranes isomeric with the carboranes // *Inorg. Chem.* 1963. V. 2. P. 1128–1133.
2. Papetti S., Heying T.L. *p*-Carborane [1,12-dicarboclovododecaborane(12)] // *J. Am. Chem. Soc.* 1964. V. 86. P. 2295.
3. Grimes R.N. Carboranes. 2nd ed. – Academic Press, Elsevier Inc., 2011. 1139 p.
4. Kaczmarczyk A., Dobrott R.D., Lipscomb W.N. Reactions of $B_{10}H_{10}^{2-}$ ion // *Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.* 1962. V. 48. P. 729–733.
5. Hoffmann R., Lipscomb W.N. Intramolecular isomerization and transformations in carboranes and substituted polyhedral molecules // *Inorg. Chem.* 1963. V. 2. P. 231–232.
6. Lipscomb W.N. Framework rearrangement in boranes and carboranes // *Science*. 1966. V. 153. P. 373–378.
7. Kaesz H.D., Bau R., Beall H.A., Lipscomb W.N. Rearrangements in the icosahedral carboranes // *J. Am. Chem. Soc.* 1967. V. 89. P. 4218–4220.
8. Wong H.S., Lipscomb W.N. Studies on the thermal rearrangements of chlorophosphacarboranes. Molecular and crystal structure of 9,10-dichlorophosphacarborane // *Inorg. Chem.* 1975. V. 14. P. 1350–1357.
9. Muetterties E.L. Topological representation of stereoisomerism I. Polytopal rearrangements // *J. Am. Chem. Soc.* 1969. V. 91. P. 1636–1643.
10. Roberts Y.V., Johnson B.F.G. Dicarbadodecaborane rearrangements: An appraisal of rotational mechanisms // *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1994. V. 5. P. 759–766.
11. Hart H.V., Lipscomb W.N. Thermal rearrangements of icosahedral carboranes. Molecular and crystal structure of 5,12-dichloro-1,7-dimethyl-1,7-dicarba-*closo*-dodecaborane(12) // *Inorg. Chem.* 1973. V. 12. P. 2644–2649.
12. Hart H.V., Lipscomb W.N. Rearrangements of icosahedral monohalo-*m*-carboranes // *J. Am. Chem. Soc.* 1969. V. 91. P. 771–772.
13. Edverson G.M., Gaines D.F. Thermal isomerization of regiospecifically ^{10}B -labeled icosahedral carboranes // *Inorg. Chem.* 1990. V. 29. P. 1210–1216.
14. Wu H., Jones, Jr. M. The mechanism of rearrangement of the icosahedral carboranes // *J. Am. Chem. Soc.* 1989. V. 111. P. 5373–5384.
15. Roberts Y.V., Johnson B.F.G. Dicarbadodecaborane rearrangements: An appraisal of rotational mechanisms // *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1994. V. 5. P. 759–766.
16. Garrioch R.M., Kuballa P., Low K.S., Rosair G.M., Welch A.J. The '1,2 to 1,2' cage carbon isomerisation in bisphosphine carbanickelaboranes: Synthesis and spectroscopic and crystallographic characterization of 1,2- Ph_2 -4,4-(PM_ePh) $_2$ -4,1,2-*closo*- $NiC_2B_9H_9$, 1,2- Ph_2 -4,4-(PEt_3) $_2$ -4,1,2-*closo*- $NiC_2B_9H_9$ and 1,2- Ph_2 -4-($dppe$)-4,1,2-*closo*- $NiC_2B_9H_9$ // *J. Organometallic Chem.* 1999. V. 575. P. 57–62.
17. Robertson S., Ellis D., Rosair G.M., Welch A.J. Platination of $[3-X-7,8-Ph_2-7,8-nido-C_2B_9H_8]^{2-}$ (X = Et, F). Synthesis and characterization of slipped and 1,2 → 1,7 isomerised products // *J. Organometallic Chem.* 2003. V. 680. P. 286–293.
18. Robertson S., Garrioch R.M., Ellis D., McGrath Th.D., Hodson B.E., Rosair G.M., Welch A.J. Towards the mechanism of heteroborane isomerisation: 1,2 → 1,2 and 1,2 → 1,7 low-temperature isomerizations from metallations of $[5-I-7,8-Ph_2-7,8-nido-C_2B_9H_8]^{2-}$ // *Inorganica Chim. Acta*. 2005. V. 358. P. 1485–1493.
19. Ellis D., Garrioch R.M., Rosair G.M., Welch A.J. Isomerization following the platination of $[7,8-Ph_2-9,11-I_2-7,8-nido-C_2B_9H_7]^{2-}$ // *Polyhedron*. 2006. V. 25. P. 915–922.
20. Welch A.J., Weller A.S. Synthesis and reactivity of 79-diphenyl-*nido*-carbaundecaboranes: Rearrangement processes in carbaplatinaboranes revisited // *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1997. P. 1205–1212.
21. Perekalin D.S., Holub J., Golovanov D.G., Lyssenko K.A., Petrovskii P.V., Štíbr B., Kudinov A.R. Ferra- and ruthenatricarbollides $CpFeC_3B_8H_{11}$ and $CpRuC_3B_8H_{11}$ // *Organometallics*. 2005. V. 24. P. 4387–4392.
22. King R.B. Chemical applications of topology and group theory. 11. Degenerate edges as a source of inherent fluxionality in deltahedra // *Inorganica Chim. Acta*. 1981. V. 49. P. 231–240.

23. Wales D.J., Bone R.G.A. *Ab initio* studies of fundamental cluster rearrangement mechanisms // J. Am. Chem. Soc. 1992. V. 114. P. 5399–5406.
24. Wales D.J., Stone A.J. theoretical study of rearrangement in boranes // Inorg. Chem. 1987. V. 26. P. 3845–3850.
25. Gimarc B.M., Ott J.J. Isomers of $C_2B_3H_5$ and the diamond-square-diamond rearrangement mechanism // Inorg. Chem. 1986. V. 25. P. 83–85.
26. Gimarc B.M., Ott J.J. Possible mechanisms for the isomerization of $B_9H_9^{2-}$ and $C_2B_7H_9$ // Inorg. Chem. 1986. V. 25. P. 2708–2711.
27. Ott J.J., Brown C.A., Gimarc B.M. Diamond-square-diamond isomerization of $C_2B_5H_7$ // Inorg. Chem. 1989. V. 28. P. 4269–4273.
28. Gimarc B.M., Ott J.J. Isomerization of carboranes $C_2B_6H_8$, $C_2B_8H_{10}$ and $C_2B_9H_{11}$ by the diamond-square-diamond rearrangement // J. Am. Chem. Soc. 1987. V. 109. P. 1388–1392.
29. Gimarc B.M., Dai B., Warren D.S., Ott J.J. Isomers and isomerizations of $C_2B_9H_{11}$ and a comparison of relative isomer stabilities // J. Am. Chem. Soc. 1990. V. 112. P. 2591–2601.
30. Wales D.J., Mingos D.M.P., Zhenyang L. Skeletal rearrangements in clusters. 2. // Inorg. Chem. 1989. V. 28. P. 2154–2164.
31. Wales D.J., Mingos D.M.P. Skeletal rearrangements in clusters. III. Application of vibrational symmetry analyses // Polyhedron. 1989. V. 8. P. 1933–1938.
32. Wales D.J. Rearrangement mechanisms of $B_{12}H_{12}^{2-}$ and $C_2B_{10}H_{12}$ // J. Am. Chem. Soc. 1993. V. 115. P. 1557–1567.
33. Salinger R.M., Frye C.L. Facile polyhedral rearrangement of icosahedral silylcarboranes // Inorg. Chem. 1965. V. 4. P. 1815–1816.
34. Gimarc B.M., Warren D.S., Ott J.J., Brown C. Calculations for various structural forms of $B_{12}H_{12}^{2-}$ as clues to the possible mechanisms for the isomerizations of $C_2B_{10}H_{12}$ // Inorg. Chem. 1991. V. 30. P. 1598–1605.
35. Brown C.A., McKee M.L. Rearrangements in icosahedral boranes and carboranes revisited // J. Mol. Model. 2006. V. 12. P. 653–664.
36. Gaussian 09, Revision A.02, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, D. J. Fox. – Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.
37. Becke A.D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange // J. Chem. Phys. 1993. V. 98. P. 5648–5652.
38. Zhao Y., Truhlar D. G. Comparative DFT study of van der Waals complexes: Rare-gas dimers, alkaline-earth dimers, zinc dimer, and zinc-rare-gas dimers // J. Phys. Chem. 2006. V. 110. P. 5121–5129.
39. Sousa S.F., Fernandes P.A., Ramos M.J. General performance of density functionals // J. Phys. Chem. A. 2007. V. 111. P. 10439–10452.
40. Csonka G.I., Perdew J.P., Ruzsinszky A. Global hybrid functionals: A look at the engine under the hood // J. Chem. Theory Comput. 2010. V. 6. P. 3688–3703.
41. Zhao Y., Truhlar D.G. Density functionals with broad applicability in chemistry // Accounts Chem. Res. 2008. V. 41. № 2. P. 157–167.
42. Jacquemin D., Perpète E.A., Ciofini I., Adamo C., Valero R., Zhao Y., Truhlar D.G. On the Performances of the M06 Family of Density Functionals for Electronic Excitation Energies // J. Chem. Theory Comput. 2010. V. 6. P. 2071–2085.
43. Zhao Y., Truhlar D.G. Density Functional Theory for Reaction Energies: Test of Meta and Hybrid Meta Functionals, Range-Separated Functionals, and Other High-Performance Functionals // J. Chem. Theory Comput. 2011. V. 7. P. 669–676.

QUANTUM-CHEMICAL STUDY OF CARBORANE(12) REARRANGEMENT MECHANISMS

A.Yu. Shkulipa[@], S.P. Knyazev, E.G. Gordeev, A.D. Kirilin

M.V. Lomonosov Moscow State University of Fine Chemical Technology, Moscow, 119571 Russia

[@]Corresponding author e-mail: antoninashkulipa@gmail.com

The search and analysis of the ground state, intermediate and transition states of carborane(12) thermal isomerization was performed by means of quantum-chemistry methods using B3LYP/6-311+G(d,p) and M062X/6-311+G(d,p) functionals. The framework rearrangement mechanisms such as the triangular face rotation, the pentagonal pyramid rotation, as well as mechanisms via cubeoctahedral and anticubeoctahedral transition states were studied.

Key words: *carboranes(12), deltahedron, thermal isomerization, rearrangements, quantum-chemistry calculations.*

КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ ОКИСЛЕНИЯ 2,4,6-ТРИМЕТИЛАНИЛИНА

**Я.О. Межуев, докторант, Ю.В. Коршак, профессор,
И.С. Страхов, аспирант, М.И. Штильман, профессор,
Т.А. Ваграмян, профессор**

*Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,
Москва, 125047 Россия
e-mail: valsorja@mail.ru*

Потенциометрическим методом исследована кинетика окисления 2,4,6-триметиланилина под действием пероксидисульфата аммония в водном растворе. Показано, что скорость реакции подчиняется уравнению второго порядка. Определены константы скорости и энергия активации окисления 2,4,6-триметиланилина, а также предложен механизм реакции.

Ключевые слова: 2,4,6-триметиланилин, окисление, кинетика, механизм реакции, пероксидисульфат аммония, константа скорости.

Введение

Известно, что анилин и его производные подвергаются окислительной полимеризации под действием пероксидисульфата аммония в солянокислом водном растворе [1]. Окислительная полимеризация ароматических аминов протекает автокаталитически и начинается со стадии одноэлектронного переноса с молекулы ароматического амина на пероксидисульфат-ион с образованием катион-радикалов, что неоднократно обсуждалось в литературе [1–3]. Согласно данным ряда других авторов, в процессе окислительной полимеризации ароматических аминов катион-радикалы не образуются, а роль активного центра исполняют катионы нитрения [4]. Исходя из этого, тризамещенные анилины могут являться подходящей моделью для решения вопроса о природе активных центров в окислительной полимеризации ароматических аминов. В случае, если окислительная полимеризация ароматических аминов протекает с участием катион-радикалов, то производные анилина с тремя заместителями в *орто*- и *пара*-положениях будут неактивны. Кроме того, установлено, что окислительная полимеризация ароматических аминов носит автокаталитический характер [1–4]. Поэтому следует ожидать отсутствия автокатализа в условиях окисления аминов, не способных к полимеризации. Вместе с тем, механизм и кинетика окисления ароматических аминов, не способных к полимеризации, изучена недостаточно, тогда как ее исследование представляет не только самостоятельный интерес,

но может способствовать развитию представлений о механизме окислительной полимеризации ароматических аминов в целом.

В настоящей работе исследована кинетика окисления 2,4,6-триметиланилина под действием пероксидисульфата аммония в водном растворе.

Экспериментальная часть

Кинетику окисления 2,4,6-триметиланилина исследовали потенциометрически с помощью рН-метра «Экотест 2000». Навески соляно-кислого 2,4,6-триметиланилина фирмы «Aldrich» массой 0.17, 0.2 и 0.21 г ($1 \cdot 10^{-3}$, $1.17 \cdot 10^{-3}$, $1.22 \cdot 10^{-3}$ моль) растворяли в 50 мл дважды дистиллированной воды. Также готовили три раствора 2.28 г (0.1 моль) пероксидисульфата аммония «Реахим» в 50 мл дважды дистиллированной воды. Полученные водные растворы солянокислого 2,4,6-триметиланилина и пероксидисульфата аммония смешивали при температурах 30, 35 и 40°C, соответственно, и реакционную систему продували аргоном. Реакцию контролировали, регистрируя рН через каждые 30 с, вплоть до достижения его постоянного значения во времени.

Результаты и их обсуждение

При окислении солянокислого 2,4,6-триметиланилина пероксидисульфатом аммония в водном растворе наблюдается появление отчетливо выраженной оранжево-красной окраски, обусловленной образованием 1,2-димезитилдiazена (рис. 1) [5].

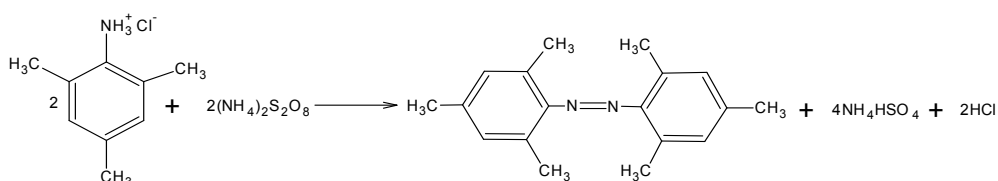


Рис. 1. Окислительная димеризация 2,4,6-триметиланилина.

Кинетика окислительной димеризации 2,4,6-триметиланилина была изучена потенциометрическим методом в присутствии десятикратного мольного избытка пероксидисульфата аммония (рис. 2).

Предполагаемый механизм окислительной димеризации 2,4,6-триметиланилина приведен на рис. 3 и включает стадии медленного одноэлектронного переноса с молекулы ароматического амина на пероксидисульфат-ион с образованием катион-радикала. Далее катион-радикалы 2,4,6-триметиланилина быстро рекомбинируют с образованием N,N'-димезитилгидразина, который затем окисляется до соответствующего азосоединения.

Известно, что гидразины окисляются существенно быстрее, чем амины, что связано с наличием большого +M-эффекта аминогруппы [6]. Таким образом, если приведенный механизм справедлив, то реакция должна быть бимолекулярной, ее скорость должна определяться только скоростью одноэлектронного переноса с молекулы 2,4,6-триметиланилина на пероксидисульфат-ион, а в значительном избытке окислителя протекать по псевдопервому порядку.

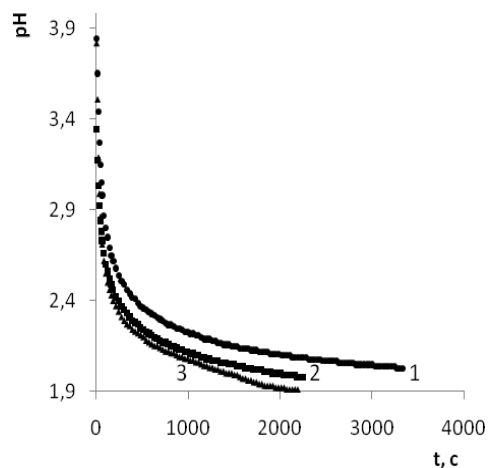


Рис. 2. Экспериментальные зависимости pH реакционной среды от времени в условиях окисления солянокислого 2,4,6-триметиланилина в водном растворе в присутствии 10-ти-кратного мольного избытка пероксидисульфата аммония при различных температурах и начальных концентрациях мономера:
1 – 30°C (10^{-2} M); 2 – 35°C ($1.17 \cdot 10^{-2}$ M);
3 – 40°C ($1.22 \cdot 10^{-3}$ M).

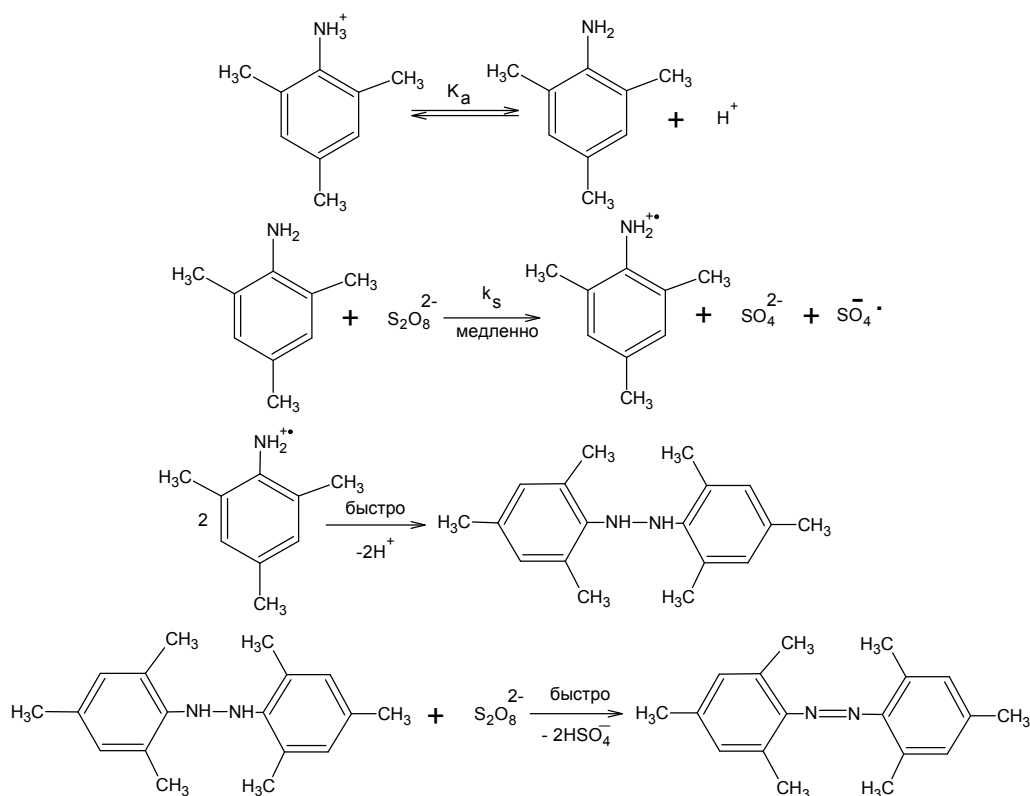


Рис. 3. Механизм окислительной димеризации 2,4,6-триметиланилина.

Так как реакция проводилась в десятикратном избытке окислителя, то можно принять равенство текущей и начальной концентраций окислителя в любой момент времени ($[Ox] \approx [Ox]_0$), что позволяет с учетом участия в одноэлектронном переносе только непротонированной формы 2,4,6-триметиланилина [7] записать кинетическое уравнение (1):

$$W_s = -d[TMA]/t = k_s[TMA][Ox]_0 = K_a k_s [TMAH^+][Ox]_0 / [H^+], \quad (1)$$

где: W_s – скорость одноэлектронного переноса с молекулы 2,4,6-триметиланилина на пероксидисульфат-ион; k_s – константа скорости одноэлектронного переноса; $[TMA]$ – текущая концентрация непротонированной формы 2,4,6-

триметиланилина; $[TMAH^+]$ – концентрация протонированной формы 2,4,6-триметиланилина; $[Ox]_0$ – начальная концентрация пероксидисульфата аммония; K_a – константа диссоциации сопряженной 2,4,6-триметиланилину кислоты; $[H^+]$ – текущая концентрация протонов.

Начальные и текущие концентрации 2,4,6-триметиланилина и протонов связаны между собой уравнением материального баланса (2):

$$[H^+] = [H^+]_0 + \kappa([TMAH^+]_0 - [TMAH^+]), \quad (2)$$

где $\kappa = ([H^+]_k - [H^+]_0)/[TMAH^+]_0$ – количество протонов, выделяющихся на один моль прореагировавшего 2,4,6-триметиланилина; $[H^+]_0$ – начальная концентрация протонов; $[H^+]_k$ – конечная концентрация протонов; $[TMAH^+]_0$ – начальная концентрация протонированной формы 2,4,6-триметиланилина.

Подставляя уравнение (2) в уравнение (1) и интегрируя в пределах от $[TMAH^+]_0$ до $[TMAH^+]$ и от 0 до t получим итоговое уравнение кинетической кривой (3):

$$([H^+]_0 + \kappa[TMAH^+]_0) \ln([TMAH^+]/[TMAH^+]_0) + \kappa([TMAH^+]_0 - [TMAH^+]) = -K_{aks}[Ox]_0 t \quad (3)$$

Уравнение линейно в координатах « $([H^+]_0 + \kappa[TMAH^+]_0) \ln([TMAH^+]/[TMAH^+]_0) + \kappa([TMAH^+]_0 - [TMAH^+]) - t$ », что позволяет определить константу одноэлектронного переноса с молекулы 2,4,6-триметиланилина, приняв pK_a ему сопряженной кислоты равным 4.74 [8].

Экспериментальные данные по текущей концентрации 2,4,6-триметиланилина в процессе его окисления в водном растворе обнаруживают линейность в координатах « $([H^+]_0 + \kappa[TMAH^+]_0) \ln([TMAH^+]/[TMAH^+]_0) + \kappa([TMAH^+]_0 - [TMAH^+]) - t$ » в соответствии с уравнением (3), как показано на рис. 4.

Константы скорости одноэлектронного переноса с молекулы 2,4,6-триметиланилина на пероксидисульфат-ион составляют 1.46, 2.3 и 3.17 л/(моль·с) при 30, 35 и 40°C соответственно; энергия активации 61 ± 7 кДж/моль. Температурная зависимость константы скорости одноэлектронного переноса с молекулы 2,4,6-триметиланилина на пероксидисульфат-ион задается уравнением (4):

$$\ln k = 24.68 - 7359/T \quad (4)$$

В соответствии с теорией активированного комплекса Эйринга ($\kappa = 1$) возможен расчет энтальпии активации и энтропии активации по уравнениям (5) и (6):

$$\delta H^\ddagger = E_a - RT \quad (5)$$

$$\delta S^\ddagger = R \ln(Ah/ek_B T) \quad (6)$$

Значение энтальпии активации одноэлектронного переноса составляет 58.5 кДж/моль, а значение энтропии активации –63 Дж/(моль·К).

Таким образом, переходное состояние более компактно, чем исходные реагенты, однако для

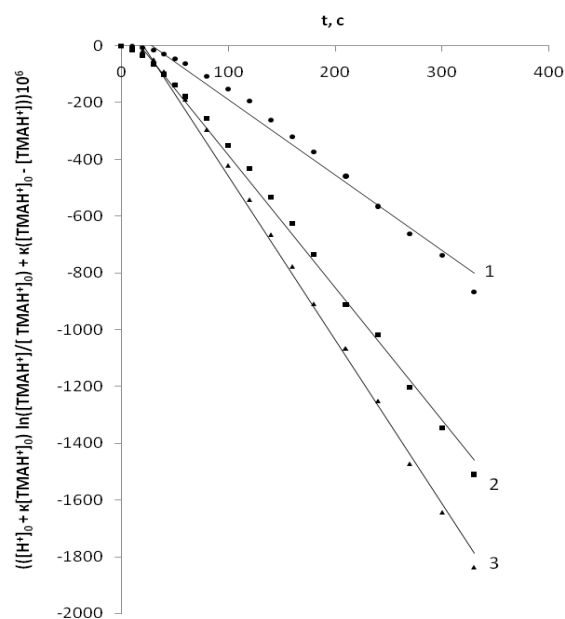


Рис. 4. Экспериментальные и теоретические кинетические кривые в условиях окислительной полимеризации солянокислого 2,4,6-триметиланилина в водном растворе в присутствии 10-ти-кратного мольного избытка пероксидисульфата аммония: 1 – 30°C; 2 – 35°C; 3 – 40°C.

его достижения требуется преодоление значительного потенциального барьера. Высокое положительное значение энтальпии активации вероятно связано с наличием явного электростатического отталкивания между электроноизбыточным 2,4,6-триметиланилином и отрицательно заряженным пероксидисульфат-ионом в переходном состоянии. Вместе с тем, уже частичный перенос электрона приводит к инверсии заряда на 2,4,6-триметиланилине, что является причиной увеличения компактности переходного состояния. Отсутствие автокатализа при окислительной димеризации 2,4,6-триметиланилина, в отличие от ярко выраженного автокаталитического характера окислительной полимеризации анилина, ясно свидетельствует об участии полианилина в каталитическом цикле при окислительной полимеризации анилина. Отсутствие автокатализа при окислении 2,4,6-триметиланилина, равно как и образование димера без дальнейшей полимеризации, свидетельствует в пользу образования катион-радикалов, а не нитрениевых катионов в качестве активных центров, как это ранее предполагалось рядом авторов [4].

Выводы

Установлено, что окисление 2,4,6-триметиланилина под действием избытка пероксидисульфата аммония в солянокислом водном растворе протекает в соответствии с уравнением псевдопервого порядка. Определены константы скорости, энергия активации, энтропия активации и энтальпия активации одно-

электронного переноса с молекулы 2,4,6-триметиланилина на пероксидисульфат-ион.

Показано, что 2,4,6-триметиланилин не способен к окислительной полимеризации, что

является весомым аргументом в пользу образования катион-радикалов ароматических аминов в качестве активных центров.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Gospodinova N., Terlemezyan L. / Conducting polymers prepared by oxidative polymerization: Polyaniline / Prog. Polymers Sci. 1998. V. 23. P.1443–1483.
2. Mav I., Zigon M. ¹H NMR study of the kinetics of substituted aniline polymerization // J. Polymer. Sci. 2001. V. 39. P. 2471–2481.
3. Межуев Я.О., Коршак Ю.В., Штильман М.И., Коледенков А.А., Устинова М.С. Новые аспекты механизма окислительной полимеризации анилина // Пластические массы. 2011. № 3. С. 26–31.
4. Wei Y., Tang X., Sun Y. A study of the mechanism of aniline polymerization // J. Polymer Sci. 1989. V. 27. P. 2385–2396.
5. Карпер П. Курс органической химии. – Л.: Гос. научно-техн. изд-во хим. лит-ры, 1960. 1216 с.
6. Реутов О.А., Курц А.Л., Бутин К.П. Органическая химия. В 4-х т. – М.: Бином. Лаборатория знаний, 2004. Т. 3. 543 с.
7. Minami H., Okubo M., Murakami K., Hirano S. The oxidative dispersion polymerization of 3,5-xylydine // J. Polymer Sci. Part A. 2000. V. 38. P. 4238–4246.
8. Bolton P.D., Hall F.M. Substituent effects on the thermodynamic functions of ionization of metasubstituted anilinium ions // Austral. Chem. 1967. V. 20. P. 1797– 1781.

KINETICS AND MECHANISM OF 2,4,6-TRIMETHYLANILINE OXIDATION

Ya.O. Mezhuev[@], Yu.V. Korshak, I.S. Strakhov, M.I. Shtilman,
T.A. Vagramyan

D.I. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, 125047 Russia

[@]Corresponding author e-mail: valsorja@mail.ru

The kinetics of oxidation of 2,4,6-trimethylaniline hydrochloride with ammonia peroxydisulfate in an aqueous solution was studied by the potentiometric method. It was shown that the reaction proceeds as the second order process. The rate constants of one-electron transfer from 2,4,6-trimethylaniline molecule to peroxydisulfate ion were determined and are 1.46, 2.3, and 3.17 l/(mol·sec) at 30, 35 and 40°C, respectively. The activation energy of one-electron transfer from 2,4,6-trimethylaniline molecule to peroxydisulfate ion is 61 kJ/mol, the entropy of activation is –63 J/(mol·K), and the enthalpy of activation is 58.5 kJ/mol. It was determined that 2,4,6-trimethylaniline is not prone to oxidative polymerization. This indicates that cation-radicals of aromatic amines which act as active centers of aniline oxidative polymerization are formed. The fact that there is no autoacceleration during oxidation of 2,4,6-trimethylaniline hydrochloride indicates that the oxidative polymerization of aniline is an autocatalytical process.

Key words: 2,4,6-trimethylaniline, oxidation, kinetics, reaction mechanism, ammonia peroxydisulfate, rate constant.

РАЗМЕР И ФОРМА ЧАСТИЦ ПОЛИПИРРОЛА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ПОЛИ-(N-ВИНИЛПИРРОЛИДОНА)

Я.О. Межуев, докторант, Ю.В. Коршак, профессор,

А.И. Пискарева, аспирант, М.И. Штильман, профессор

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,

Москва, 125047 Россия

e-mail: valsorja@mail.ru

На основании данных ИК-спектроскопии и анализа реологических характеристик водной суспензии полипиррола, стабилизированной поли-(N-винилпирролидоном), выдвинуто предположение об образовании физической сетки, формируемой цепями поли-(N-винилпирролидона), узлами которой являются агрегаты цепей полипиррола, переплетенные с цепями поли-(N-винилпирролидона). Установлено уменьшение размера частиц дисперсной фазы при увеличении молекулярной массы поли-(N-винилпирролидона).

Ключевые слова: полипиррол, пиррол, поли-(N-винилпирролидон), окисление, полимеризация.

Введение

Ранее было показано, что при окислительной полимеризации пиррола в водном растворе поли-(N-винилпирролидона) (ПВП), выполняющего функцию стабилизатора, образуются устойчивые дисперсии полипиррола [1]. Коллоидно-химические свойства дисперсной системы полипиррол–ПВП–вода исследованы недостаточно, и данная работа направлена на восполнение этого пробела.

Экспериментальная часть

Полимеризацию пиррола в присутствии ПВП различных среднечисловых молекулярных масс 8 000, 24 000, 40 000, 160 000 и 360 000 проводили по следующей методике: в пяти реакторах в 50 мл дважды дистиллированной воды растворяли по 1.11 г ПВП определенной молекулярной массы. В каждом приготовленном растворе последовательно растворяли по 0.067 г пиррола. К приготовленным растворам поочередно добавляли раствор 0.456 г пероксидисульфата аммония в 50 мл дважды дистиллированной воды. Реакционные смеси выдерживали 24 ч при 25⁰С, затем исследовали методом динамического светорассеяния.

Полимеризацию пиррола при различном массовом соотношении мономера и ПВП в водном растворе проводили по следующей методике: готовили пять растворов 1.11 г ПВП в 50 мл дважды дистиллированной воды. Затем в каждом растворе последовательно растворяли по 0.0335, 0.067, 0.134, 0.201 и 0.268 г пиррола соответственно. К приготовленным растворам добавляли растворы, содержащие соответственно 0.228, 0.456, 0.912, 1.368 и 1.824 г пероксидисульфата аммония в 50 мл дважды дистиллированной воды. Реакционные смеси выдерживали 24 ч при 25⁰С, затем исследовали методом динамического светорассеяния.

Реологические характеристики полимерной суспензии, а также форму частиц дисперсной фазы (полипиррола) определяли методом

капиллярной вискозиметрии. Сначала были синтезированы водные суспензии полипиррола в присутствии ПВП трех различных молекулярных масс (12 500, 24 000 и 40 000), затем их разбавляли водными растворами ПВП. Полимерные суспензии получали следующим образом: в 50 мл дважды дистиллированной воды растворяли 5.55 г ПВП, а затем 0.335 г пиррола. Также в 50 мл дважды дистиллированной воды растворяли по 5.55 г ПВП указанных выше молекулярных масс и по 1.71 г пероксидисульфата аммония. Приготовленные растворы смешивали и термостатировали в течение 24 ч. Для разбавления полученных полимерных суспензий готовили растворы 5.55 г ПВП соответствующих молекулярных масс в 100 мл дважды дистиллированной воды. Вязкость была определена с использованием капиллярного вискозиметра Убеллоде.

Стабилизированную ПВП (40 000) суспензию полипиррола получали по следующей методике: в 50 мл дважды дистиллированной воды последовательно растворяли 0.444 г ПВП (40 000) и 0.067 г пиррола. Также в 50 мл дважды дистиллированной воды растворяли 0.456 г пероксидисульфата аммония. Растворы термостатировали в течение 30 мин при 25⁰С, после чего смешивали в реакторе объемом 250 мл и продували аргоном. По истечении 24 ч реакционную смесь подвергали диализу с использованием целлофановой мембраны с отсечкой веществ молекулярной массой более 5 000, затем замораживали и лиофильно высушивали (CHRIST RLPHA 1-4LD). Для удаления остаточной воды полученный после лиофильной сушки образец помещали в вакуумный сушильный шкаф и сушили при 40⁰С с ловушкой, наполненной жидким азотом. Полученный в результате сушки порошок исследовали методом ИК-спектроскопии (спектрофотометр NICOLET–380). ИК-спектры регистрировали для образцов в виде таблеток, полученных прессованием 10⁻³ г исходного

ПВП и 10^{-3} г синтезированного порошка с 0.1 г бромиды калия для каждого образца.

Результаты и их обсуждение

Известно, что окислительная полимеризация пиррола в водных растворах ПВП приводит к образованию стабилизированных водных суспензий полипиррола. Нами было обнаружено, что после высушивания полимерных суспензий образующийся порошок растворяется в воде с образованием устойчивой суспензии. Образец высушенной полимерной суспензии был проанализирован методом ИК-спектроскопии (рис. 1).



Рис. 1. ИК-спектры чистого ПВП (1) и порошка полипиррол–ПВП, полученного сушкой стабилизированной ПВП суспензии полипиррола в воде (2).

Видно, что максимум поглощения в области 1658 см^{-1} соответствует валентным колебаниям амидного карбонила чистого ПВП, а максимум поглощения в области 1624 см^{-1} валентным колебаниям амидного карбонила системы полипиррол–ПВП. Значительное уменьшение волнового числа и уширение максимума поглощения амидного карбонила, свидетельствуют об образовании прочной водородной связи [2] между составными повторяющимися звеньями полипиррола и ПВП. Если бы стабилизация полипиррола в суспензии происходила за счет образования адсорбционной пленки ПВП на поверхности частиц полипиррола, то концентрация карбонильных групп ПВП, участвующих в образовании водородной связи, была бы ничтожна, а максимум поглощения амидного карбонила не обнаруживал бы смещения в область меньших волновых чисел. Полученные результаты свидетельствуют об образовании водородных связей $\text{N-H}\cdots\text{O}=\text{C}$ между составными повторяющимися звеньями полипиррола и ПВП. Было высказано предположение, что образование исследуемой стабилизированной дисперсии осуществляется за счет захвата сегментов цепи ПВП растущими

цепями полипиррола благодаря образованию водородных связей, причем последующая сшивка цепей полипиррола приводит к формированию частиц, представляющих переплетенные цепи полипиррола и ПВП. Таким образом, частицы, образующиеся при окислительной полимеризации пиррола в водном растворе ПВП, представляют собой переплетенные цепи полипиррола и ПВП.

Для определения формы частиц полипиррола, стабилизированных ПВП в водном растворе, были изучены реологические свойства полимерной суспензии. Зависимости вязкости суспензии полипиррола от ее разбавления водным раствором ПВП были получены с использованием ПВП трех различных молекулярных масс 12 500, 24 000 и 40 000 методом капиллярной вискозиметрии. В соответствии с законом Эйнштейна, вязкость разбавленных суспензий линейно увеличивается с увеличением объемной доли дисперсной фазы в соответствии с уравнением (1):

$$\eta/\eta_0 = 1 + k\phi, \quad (1)$$

где η_0 – вязкость дисперсионной среды; η – вязкость дисперсной системы; k – коэффициент формы; ϕ – объемная доля дисперсной фазы.

Экспериментальные данные по зависимости вязкости системы полипиррол–ПВП от разбавления в линейных координатах « η/η_0 – ϕ » приведены на рис. 2.

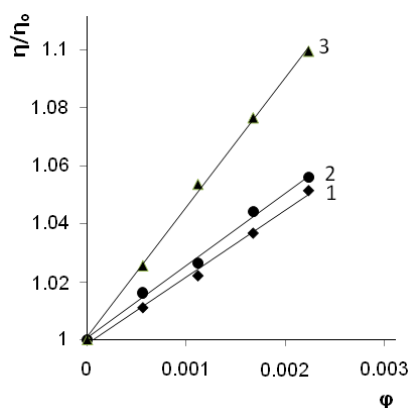


Рис. 2. Зависимости в координатах « η/η_0 – ϕ » для системы полипиррол–ПВП, содержащей ПВП различных молекулярных масс: 1 – 12 500; 2 – 24 000; 3 – 40 000.

По тангенсу угла наклона полученных линейных зависимостей были определены коэффициенты формы частиц полипиррола в водных растворах ПВП различных молекулярных масс (табл. 1). Согласно Куну и Симха, геометрическая форма частиц дисперсной фазы может быть описана эллипсоидом вращения (в пределе цилиндрическим стержнем) с соотношением длин большой и малой полуосей (p), причем параметр p однозначно связан с коэффициентом формы уравнением (2) [3]:

$$k = 14/15 + (p^2/5)[1/(3(\ln 2p - \lambda)) + 1/(\ln 2p - \lambda + 1)], \quad (2)$$

где p – соотношение длин большой и малой полуосей эллипсоида вращения (отношение высоты к диаметру основания цилиндра); λ – параметр, зависящий от предполагаемой формы

частиц, равный 1.5 для эллипсоида вращения и 1.8 для цилиндрического стержня.

Коэффициенты формы частиц полипиррола, а также отношения длин больших и малых полуосей эллипсоида вращения, рассчитанные по уравнениям (1) и (2) соответственно, сведены в табл. 1.

Таблица 1. Коэффициенты формы частиц полипиррола и соотношения длин больших и малых полуосей эллипса (высоты и диаметра основания для модели цилиндрического стержня) в водных растворах ПВП различных молекулярных масс

М.м. ПВП	k	p (модель эллипсоида вращения; $\lambda = 1.5$)	p (модель цилиндрического стержня; $\lambda = 1.8$)
12 500	23.1	14.3	13.3
24 000	25.1	15.1	14.1
40 000	44.9	21.7	20.5

Анализ показал, что для всех исследованных молекулярных масс ПВП в водном растворе образуются частицы полипиррола палочкообразной формы, причем моделирование частиц как эллипсоидом вращения, так и цилиндрическим стержнем приводят к схожим результатам. Вместе с тем, увеличение молекулярной массы ПВП приводит к увеличению отношения длины частицы к ее диаметру (табл. 1). Согласно мнению авторов, образование частиц полипиррола палочкообразной формы в стабилизированной ПВП водной суспензии связано с высокой термодинамической жесткостью полипиррольной цепи, что приводит к параллельной укладке цепей полипиррола и ПВП, связанных водородными связями.

Известно, что с ростом молекулярной массы

полимера распределение его сегментов в растворе становится более равномерным. Принимая во внимание понижение энергии системы за счет образования водородных связей N-H...O=C между полипирролом и ПВП, следует ожидать, что образование агрегатов полипиррола будет происходить в области высокой локальной концентрации сегментов ПВП (внутри клубков ПВП). Таким образом, чем выше молекулярная масса ПВП, тем более равномерно распределение сегментов ПВП в объеме раствора, тем большее число частиц полипиррола меньшего размера образуется. Среднечисловые и среднеобъемные диаметры агрегатов полипиррола, определенные методом динамического светорассеяния в растворах ПВП различных молекулярных масс (табл. 2), полностью подтверждают это предположение.

Таблица 2. Среднечисловые ($d_{сч}$) и среднеобъемные ($d_{св}$) диаметры, а также параметры полидисперсности ($d_{св}/d_{сч}$) частиц полипиррола, полученных в водных растворах ПВП различных молекулярных масс

М.м. ПВП	$d_{сч}$, нм	$d_{св}$, нм	$d_{св}/d_{сч}$
8 000	1816	1851	1.019
24 000	268	879	3.23
40 000	211	372	1.763
160 000	170	234	1.376
360 000	139	191	1.374

Наблюдаемое уменьшение размеров частиц полипиррола (табл. 2) в стабилизированных суспензиях, по-видимому, связано с увеличением поверхностной активности ПВП с ростом его молекулярной массы. С ростом поверхностной активности ПВП также согласуется увеличение отношения длины частиц полипиррола к их диаметру (см. табл. 1). Частицы полимерной суспензии, видимо, образованы переплетающимися термодинамически жесткими цепями полипиррола и термодинамически гибкими цепями ПВП, связанными посредством образования водородных связей, уложенными преимущественно параллельно, так что уменьшение размеров частиц может происходить лишь вследствие уменьшения их диаметра при

практически неизменной длине. Если высказанное предположение справедливо, то стабилизированная ПВП суспензия полипиррола в воде должна быть сильно структурирована, что согласуется со значительным вкладом в вязкость водных растворов ПВП уже малых концентраций полипиррола.

Увеличение объемной доли полипиррола в дисперсии неизбежно ведет к связыванию большего числа сегментов гидрофильного ПВП и их изоляции внутри частиц, образованных переплетающимися цепями полипиррола и ПВП. Поэтому следует ожидать потерю устойчивости стабилизированной ПВП водной суспензии полипиррола при увеличении объемной доли полипиррола в дисперсии сверх определенного

значения. Среднечисловые и среднеобъемные диаметры частиц полипиррола, полученные в растворах ПВП 40 000 при пяти различных

молярных соотношениях составных повторяющихся звеньев ПВП и полипиррола, приведены в табл. 3.

Таблица 3. Среднечисловые ($d_{сч}$) и среднеобъемные ($d_{сo}$) диаметры частиц полипиррола, усредненные по всем фракциям, в растворах ПВП 40 000 в зависимости от молярного соотношения ПВП и полипиррола (ПП) в расчете на составное повторяющееся звено*

ПВП/ПП	$d_{сч1}$, нм	$d_{сч2}$, нм	$d_{сч}$, нм	$d_{сo1}$, нм	$d_{сo2}$, нм	$d_{сo}$, нм	$d_{сo}/d_{сч}$
20	161	—	161	228	—	228	1.42
10	211	—	211	372	—	372	1.76
5	122	273	241	363	1104	545	2.26
3.33	161	714	277	188	905	899	3.46
2.5	221	1553	600	—	1751	1751	2.93

* Обозначения: $d_{сч1}$, $d_{сч2}$ – среднечисловые диаметры частиц соответствующих фракций малого и большого размеров соответственно; $d_{сo1}$, $d_{сo2}$ – среднеобъемные диаметры частиц соответствующих фракций малого и большого размеров; $d_{сo}/d_{сч}$ – параметр полидисперсности, рассчитанный из среднечислового и среднеобъемного диаметров частиц, усредненных по всем фракциям.

С уменьшением молярного отношения составных повторяющихся звеньев ПВП/ПП средний диаметр частиц полипиррола увеличивается, причем уменьшение молярного отношения звеньев ПВП/ПП до значений менее 5 приводит к возникновению бимодального распределения частиц по размеру. Расширение распределения частиц полипиррола по размерам при увеличении концентрации полипиррола в системе и особенно переход к бимодальному распределению при значениях отношения ПВП/ПП < 5 свидетельствует о потере устойчивости стабилизированной суспензии при увеличении концентрации полипиррола сверх определенного значения. Более того, синтез дисперсий полипиррола в водном растворе, содержащим эквимольное количество ПВП в расчете на составное повторяющееся звено, оказался безрезультатным, причем осадок полипиррола, по данным ИК-спектроскопии, содержал значительное количество связанного ПВП. Можно думать, что стабилизация полипиррола, полученного окислительной полимеризацией пиррола в водном растворе ПВП, достигается в результате образования физической сетки, узла-

ми которой являются агрегаты полипиррольных цепей, переплетенных с цепями ПВП, между которыми распределены гидрофильные сегменты ПВП. Образование такой физической сетки, как механизм стабилизации полипиррола ПВП в водной суспензии, согласуется с исключительно высокой устойчивостью системы к действию хлорида лития, мочевины, растворов кислот и щелочей, а также к многочасовому кипячению [1].

Выводы

На основании данных твердофазной ИК-спектроскопии и анализа реологических характеристик дисперсной системы полипиррол–поли-(*N*-винилпирролидон)–вода выдвинуто предположение об образовании физической сетки, формируемой, цепями поли-(*N*-винилпирролидона), узлами которой являются агрегаты цепей полипиррола, переплетенные с цепями поли-(*N*-винилпирролидона).

Показано уменьшение размеров частиц полипиррола с одновременным увеличением их анизодиаметричности при увеличении молекулярной массы поли-(*N*-винилпирролидона) в водном растворе.

ЛИТЕРАТУРА:

1. DeArmist C.L., Phil D. Novel colloidal and soluble forms of polyaniline and polypyrrole. – University of Sussex, 1995. 160 p.
2. Сильверстейн Р., Басслер Г., Моррил Т. Спектрометрическая идентификация органических соединений. – М.: Мир, 1977. 590 с.
3. Аллен П.В. Методы исследования полимеров / Под ред. А.Н. Праведникова. – М.: Изд-во иностр. лит-ры, 1961. 335 с.

SIZE AND SHAPE OF POLYPYRROLE PARTICLES IN AQUEOUS SOLUTIONS OF POLY-(N-VINYLPYRROLIDONE)

Ya.O. Mezhuev[@], Korshak Yu.V., Piskareva A.I., Shtilman M.I.

D.I. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, 125047 Russia

[@]Corresponding author e-mail: valsorja@mail.ru

Based on the IR spectroscopy data and on the analysis of rheological characteristics of polypyrrole aqueous suspension stabilized with poly-(N-vinylpyrrolidone) we conjecture that a physical lattice composed with poly-(N-vinylpyrrolidone) is formed, where the lattice points are the polypyrrole chain aggregates interlaced with poly-(N-vinylpyrrolidone) chains. It was shown that there is a hydrogen bond between the constitutional repeating units of poly-(N-vinylpyrrolidone) and polypyrrole. It was determined that the size of the particles of the disperse phase decreases with the increase of poly-(N-vinylpyrrolidone) molecular weight. It was also determined that the size of particles increases with the increase of the mass fraction of polypyrrole aqueous suspension. It was shown that the disperse phase particles are rod-like, and the increase of molecular weight of poly-(N-vinylpyrrolidone) in an aqueous solution results in additional lengthwise stretching of particles. It was also shown that the viscosity of the stabilized poly-(N-vinylpyrrolidone) aqueous suspension follows the Einstein law.

Key words: polypyrrole, pyrrole, poly-(N-vinylpyrrolidone), oxidation, polymerization.

ПИРОЛИЗ ХЛОРИСТОГО МЕТИЛА НА КАТАЛИЗАТОРЕ SAPO-34 В ИСХОДНОЙ И МОДИФИЦИРОВАННЫХ МЕТАЛЛАМИ ФОРМАХ

*Ю.А. Трегер, генеральный директор, В.Ф. Третьяков, заведующий кафедрой,

*Г.С. Дасаева, старший научный сотрудник, С.В. Соколова, аспирант,

**И.И. Иванова, профессор, **Е.Е. Князева, заведующий лабораторией,

*В.Я. Яськова, зам. генерального директора

кафедра Технологии нефтехимического синтеза и искусственного жидкого топлива

им. А.Н. Баширова МИТХТ им. М.В. Ломоносова, Москва, 119571 Россия

*ООО «Научно-исследовательский инженерный центр «Синтез», Москва, 119571 Россия

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

Москва, 119991 Россия

e-mail: yurytreger@gmail.com

Процесс каталитического пиролиза хлористого метила исследован при 425 и 450°C, массовой подаче хлористого метила 3.6–4 ч⁻¹ на различных силикоалюмофосфатах: SAPO-34 – чистая фаза; модифицированный Fe₂O₃ (SAPO-34^{Fe}); модифицированный SiO₂ (SAPO-34^{Si}); модифицированный магнием (SAPO-34^{Mg}). Пиролиз хлористого метила на этих катализаторах осуществляется с селективным получением этилена. Установлено, что первоначальная активность катализаторов снижается по мере увеличения продолжительности опыта. Степень дезактивации катализаторов уменьшается в следующем ряду: SAPO-34^{Mg} > SAPO-34^{Fe} > SAPO-34^{Si} > SAPO-34. Результаты исследований показывают, что селективность образования этилена находится в зависимости от степени дезактивации катализатора. Определены закономерности влияния массовой скорости подачи исходного реагента (2.52–8.52 ч⁻¹) на конверсию хлористого метила и селективность образования этилена. Каталитическая система SAPO-34 обладает высокой первоначальной активностью (конверсия – 80%), она более стабильна во времени по сравнению с другими образцами испытанных катализаторов. Селективность образования этилена на этом катализаторе достигает 50–54% мол.

Ключевые слова: низшие олефины, этилен, катализатор SAPO, селективность образования, метил хлористый, конверсия.

Введение

В настоящее время основными промышленными способами производства этилена являются:

- процесс парового крекинга углеводородов, для которого в качестве основного исходного сырья используется этан, пропан-бутановая фракция, а также нефть и газойль;
- каталитический крекинг в кипящем слое, сырьевой базой для установок которого являются вакуумный газойль, остаточные нефтепродукты (мазут, асфальт и т.д.).

Для России, обладающей значительными запасами природного газа, актуальными являются способы получения низших олефинов на основе химической переработки природного газа, т.е. метана. Более глубокая и комплексная переработка природного газа может значительно упрочить положение России на мировом рынке дорогостоящих химических продуктов, в том числе полимеров.

В последние годы разработан ряд инновационных направлений квалифицированной переработки природного газа в такие базовые мономеры, как этилен и пропилен, потребность в которых увеличивается с каждым годом [1, 2].

Наиболее привлекательными методами получения низших олефинов из природного газа представляются следующие направления [3]:

- прямое каталитическое превращение метана в этилен – окислительная конденсация метана;

- получение низших олефинов переработкой метана через синтез-газ, метанол/диметиловый эфир;

- получение этилена из хлористого метила, генерируемого из природного газа методом окислительного хлорирования метана.

Перспективным способом является переработка природного газа в этилен через промежуточный синтез хлористого метила. Процесс является двухстадийным: на первой стадии из природного газа синтезируется хлористый метил, на второй – хлористый метил подвергается каталитическому пиролизу в олефины C₂–C₄. При этом хлористый водород, образующийся на второй стадии, подается на окислительное хлорирование метана, таким образом, получается замкнутый процесс по хлору.

За последнее время в ходе исследования процесса пиролиза хлористого метила был протестирован ряд каталитических систем, обеспечивающих селективное получение низших олефинов C₂–C₄ [4, 5], среди которых особое внимание привлекают цеолит ZSM-5 и силикоалюмофосфат SAPO-34 [6, 7].

Катализатор SAPO-34, имеющий структуру шабазита и содержащий микропоры 3.8–4.0 Å, обеспечивает высокую селективность образования этилена [8]. Анализ литературы, посвященной процессу каталитического пиролиза хлористого метила, показывает, что модификация

SAPO металлами (Co, Fe, Mg, Mn) приводит к увеличению продолжительности работы катализатора и оказывает умеренное влияние на конверсию хлористого метила и селективность образования низших олефинов C_2-C_4 [9].

В настоящей работе приведены результаты изучения синтезированных в ИНХС им. А.В. Топчиева РАН образцов силикоалюмофосфатов SAPO-34 в исходной и модифицированных формах, с целью выбора катализатора, обеспечивающего высокие селективность образования этилена и конверсию хлористого метила.

Экспериментальная часть

Для исследования пиролиза хлористого метила были синтезированы следующие образцы силикоалюмофосфатов: SAPO-34 – чистая фаза; модифицированный Fe_2O_3 (SAPO-34^{Fe}); модифицированный SiO_2 (SAPO-34^{Si}); модифицированный магнием (SAPO-34^{Mg}). Синтез кристаллического силикоалюмофосфата SAPO-34 осуществляли гидротермальным способом из реакционных смесей, содержащих источники кремния, алюминия, фосфора и органический темплат, в соответствии с [10]. Постсинтетические обработки включали прокаливание образца SAPO-34 для удаления темплата и его модифицирование SiO_2 и Fe_2O_3 . Модифицирование Mg осуществлялось на стадии гидротермальной кристаллизации.

Эксперименты по пиролизу хлористого метила проводились с использованием реактора со

стационарным слоем катализатора (фракция 2-3 мм). Процесс осуществляли при температурах 425 и 450°C, при атмосферном давлении и массовой скорости подачи хлористого метила 2.52–8.52 ч⁻¹. Реактор выводился на температурный режим в токе азота. Хлористый метил подавался в реактор без инертного разбавителя. Основными продуктами процесса являются олефины C_2-C_4 , наблюдается также образование алканов C_1-C_5 . Состав реакционной смеси определялся хроматографическим методом. Анализ проводился на хроматографе «Кристалл-5000.2» с использованием пламенно-ионизационного детектора на капиллярной колонне с фазой «Политриметилсилилпропин». Количество выделившегося хлористого водорода определялось методом алкаиметрического титрования.

Результаты и их обсуждение

Критериями выбора каталитической системы являются активность катализатора и ее стабильность, а также селективность образования этилена. В качестве оценки активности катализатора выбрана конверсия хлористого метила. Степень дезактивации катализатора (D) рассчитывается по следующей формуле:

$$D = \frac{(X_{30} - X_{120})}{X_{30}} \cdot 100\%$$

где X_{120} и X_{30} – конверсия хлористого метила, наблюдаемая по прошествии 120 и 30 мин соответственно.

Результаты испытания каталитических систем представлены на рис. 1, 2.

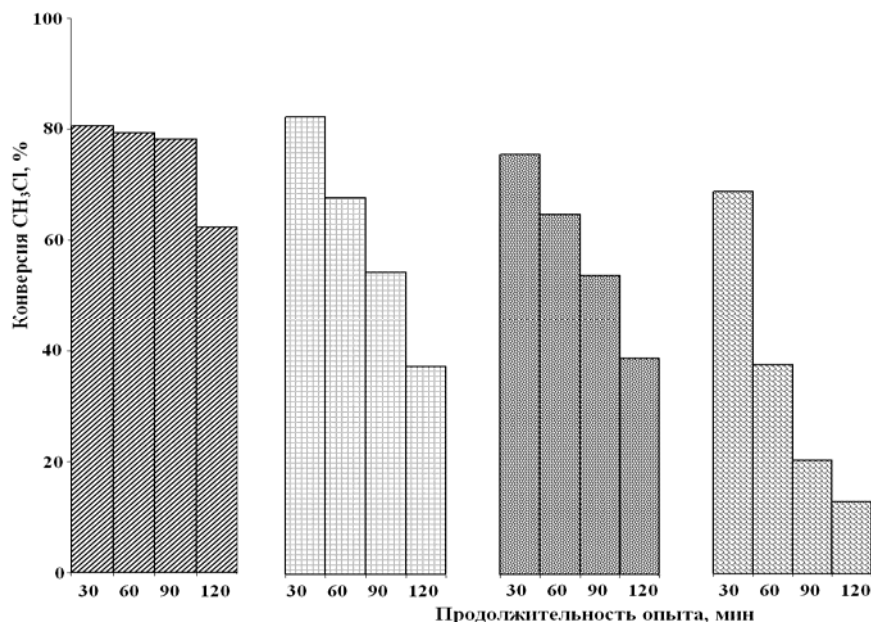


Рис. 1. Динамика изменения конверсии CH_3Cl на силикоалюмофосфатах (температура 425°C; массовая скорость подачи хлористого метила 3.6–4 ч⁻¹):

■ – SAPO-34; ■ – SAPO-34^{Fe}; ■ – SAPO-34^{Si}; ■ – SAPO-34^{Mg}.

Полученные данные показывают, что все исследованные катализаторы обладают достаточно высокой первоначальной активностью; конверсия хлористого метила составляет 70–80%. С увеличением продолжительности опыта отмечается снижение активности катализаторов. Наблюдаемая дезактивация объясняется образованием углеродсодержащих отложений. Степень дезактивации образцов катализаторов

снижается в следующем ряду: $\text{SAPO-34}^{\text{Mg}} > \text{SAPO-34}^{\text{Fe}} > \text{SAPO-34}^{\text{Si}} > \text{SAPO-34}$. По прошествии 120 мин работы катализаторов степень дезактивации составила ~81, ~55, ~49, ~23%, соответственно. Наблюдаемая закономерность коррелирует с уменьшением поверхности и объема пор силикоалюмофосфатов, произошедших в результате модифицирования (таблица).

Образец	Характеристики пористой структуры катализаторов			
	SAPO-34	SAPO-34 ^{Si}	SAPO-34 ^{Fe}	SAPO-34 ^{Mg}
Площадь поверхности S, м ² /г	600	530	530	440
Объем пор V, см ³ /г	0.30	0.26	0.26	0.26

По завершении каждого опыта катализаторы подвергались регенерации методом выжигания углеродсодержащих отложений в токе воздуха при температуре 550°C. Данные, полученные на образцах катализаторов, подвергшихся регенерации, показывали воспроизводимость начальной активности.

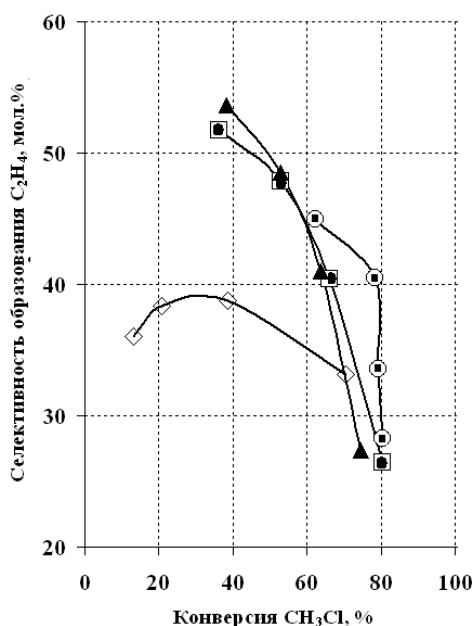


Рис. 2. Зависимость селективности образования C_2H_4 от конверсии хлористого метила на силикоалюмофосфатах (температура 425°C; массовая скорость подачи хлористого метила 3.6–4 ч⁻¹):
 —□— SAPO-34; —■— SAPO-34^{Fe};
 —▲— SAPO-34^{Si}; —◇— SAPO-34^{Mg}.

Результаты исследований пиролиза хлористого метила на силикоалюмофосфатах показывают, что селективность образования этилена на образцах SAPO-34, SAPO-34^{Fe} и SAPO-34^{Si} повышается с падением конверсии хлористого метила, зависимость имеет ярко выраженный характер (рис. 2). Из представленных данных видно, что при конверсии хлористого метила 60–80% более высокая селективность образования этилена наблюдается на катализаторе SAPO-34.

Динамика изменения селективности образования этилена, полученная на катализаторе SAPO-34^{Mg}, незначительна, и максимальное значение показателя составляет ~39% мол. в интервале конверсии хлористого метила от 20 до 40%.

Закономерности изменения селективности образования этилена от конверсии хлористого метила, полученные на катализаторах SAPO-34, SAPO-34^{Fe}, SAPO-34^{Si}, SAPO-34^{Mg}, дают основание предположить, что селективность образования этилена зависит от степени дезактивации катализатора, которая, в свою очередь, связана с количеством образующихся на катализаторе углеродсодержащих отложений.

Анализ литературных данных по каталитическому пиролизу хлористого метила показывает тенденцию роста селективности образования этилена с повышением температуры. Наблюдаемая закономерность объясняется разложением первичных продуктов олигомеризации с образованием этилена [4].

Проведены исследования на образцах катализаторов SAPO-34, SAPO-34^{Si} при температуре 450°C и той же нагрузке хлористого метила на катализатор (рис. 3). Повышение температуры реакции на 25°C приводит к незначительному росту первоначальной активности указанных катализаторов; конверсия хлористого метила составила: для SAPO-34 – 84%; SAPO-34^{Si} – 77%. При повышенной температуре снижение активности катализаторов в зависимости от продолжительности опыта имеет ярко выраженный характер. Например, при 450°C на SAPO-34^{Si} наблюдается более резкое падение конверсии хлористого метила с 77 до 26% при длительности эксперимента 120 мин. Полученная закономерность, по-видимому, объясняется ускорением реакций вторичных преобразований промежуточных соединений в продукты уплотнения, которые являются предшественниками углеродсодержащих отложений.

Сравнение результатов, полученных при температурах 425 и 450°C, подтверждает тенденцию роста селективности образования этилена при повышении температуры [4]. При этом

увеличение селективности образования этилена с ростом температуры более ощутимо для SAPO-34^{Si}. Для SAPO-34 этот показатель остался практически без изменений (рис. 4).

При повышении температуры сохраняется динамика изменения селективности образования этилена в зависимости от конверсии хлористого метила. Высокая селективность образования эти-

лена (59% мол.), показанная на 120-ой мин опыта катализатором SAPO-34^{Si}, соответствует наблюдаемому низкому значению конверсии хлористого метила (26%). Рост селективности связан с уменьшением конверсии, которая, в свою очередь, зависит от количества углеродсодержащих отложений. Полученные результаты хорошо согласуются с литературными данными [11].

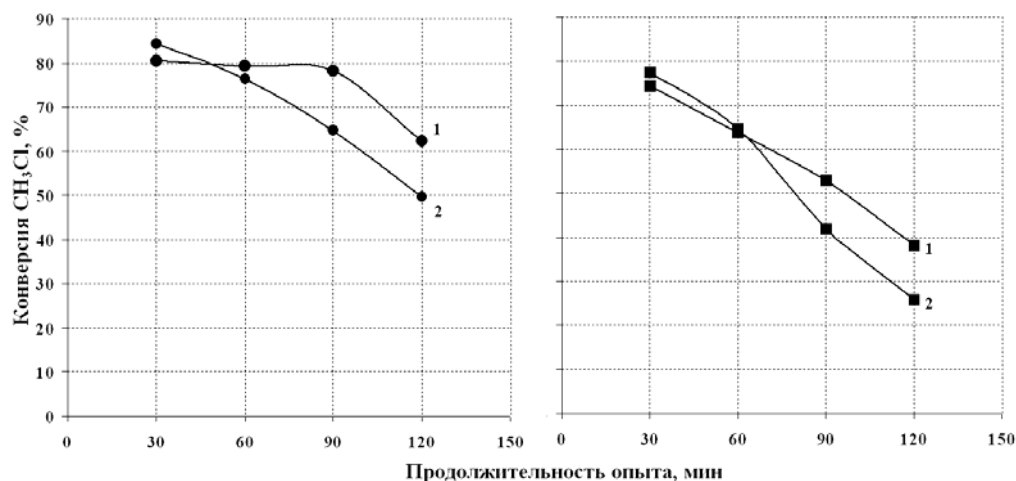


Рис. 3. Динамика изменения конверсии CH_3Cl на силикоалюмофосфатах (массовая скорость подачи хлористого метила $3.6\text{--}4\text{ ч}^{-1}$) при 425°C (1) и 450°C (2):
 ● – SAPO-34; ■ – SAPO-34^{Si}.

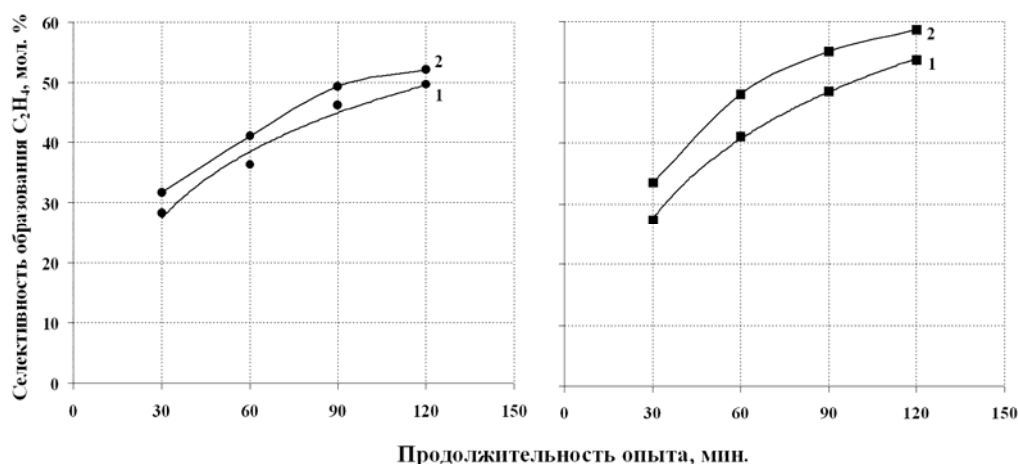


Рис. 4. Динамика изменения селективности образования C_2H_4 на силикоалюмофосфатах (массовая скорость подачи хлористого метила $3.6\text{--}4\text{ ч}^{-1}$) при 425°C (1) и 450°C (2):
 ● – SAPO-34; ■ – SAPO-34^{Si}.

Значительное влияние на активность катализатора, его стабильность, а также селективность образования этилена, помимо температуры, оказывает варьирование массовой скорости подачи исходного сырья. С целью определения этих закономерностей на катализаторе SAPO-34 изучено влияния массовой скорости подачи хлористого метила на показатели процесса.

Найдено, что конверсия хлористого метила существенно зависит от массовой скорости подачи исходного реагента. Увеличение массовой скорости подачи хлористого метила более чем в 3 раза приводит к падению первоначальной активности катализатора на 25%.

Следует отметить, что повышение массовой скорости подачи хлористого метила приводит к более резкому падению активности катализатора в зависимости от продолжительности опыта. Наблюдаемая зависимость свидетельствует о быстрой дезактивации катализатора при больших нагрузках.

Значительное снижение степени конверсии хлористого метила при повышении нагрузки на катализатор приводит к существенному росту селективности образования этилена. При максимальной нагрузке на катализатор (8.52 ч^{-1}) селективность образования этилена на 120-ой мин опыта достигает 54% мол.

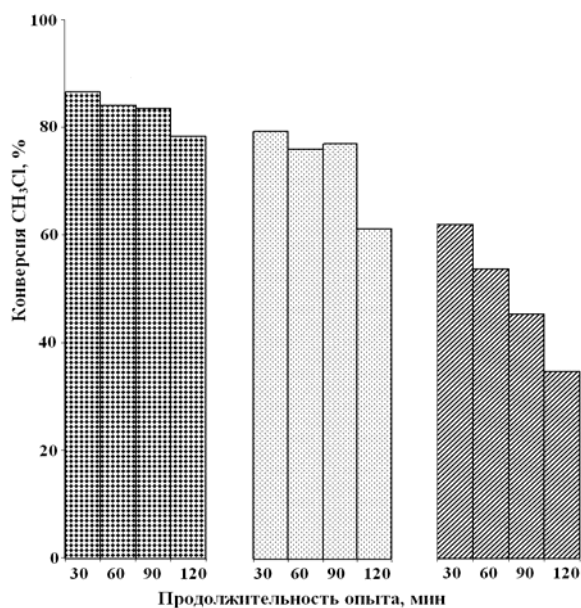


Рис. 5. Динамика изменения конверсии CH_3Cl на катализаторе SAPO-34 при 425°C в зависимости от массовой скорости подачи хлористого метила:

■ – 2.52 ч^{-1} ; ■ – 5.20 ч^{-1} ; ■ – 8.52 ч^{-1} .

В то же время селективность образования этилена сохраняет тенденцию к увеличению в зависимости от продолжительности опыта.

Выводы

В присутствии катализаторов SAPO-34, SAPO-34^{Si}, SAPO-34^{Fe}, SAPO-34^{Mg} пиролиз хлористого метила осуществляется с селективным получением этилена.

Каталитическая система SAPO-34 обладает высокой первоначальной активностью (конверсия хлористого метила – 80%), более стабильна во времени по сравнению с другими образцами испытанных катализаторов. Степень дезактивации образцов катализаторов в зависимости от продолжительности опыта понижается в следующем ряду: SAPO-34^{Mg} > SAPO-34^{Fe} > SAPO-34^{Si} > SAPO-34.

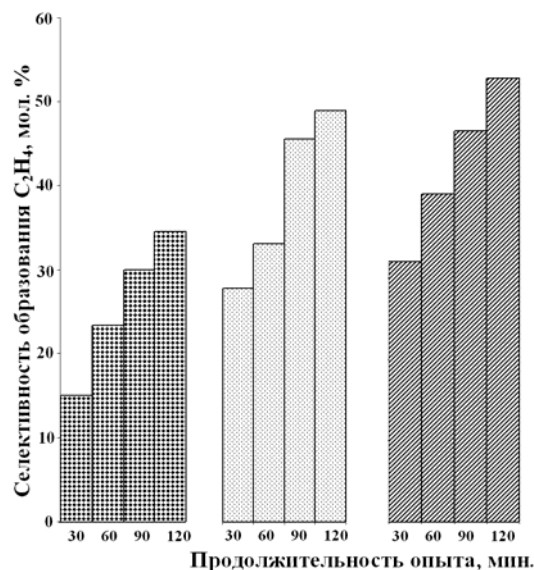


Рис. 6. Динамика изменения селективности образования C_2H_4 на катализаторе SAPO-34 при 425°C в зависимости от массовой скорости подачи хлористого метила:

■ – 2.52 ч^{-1} ; ■ – 5.20 ч^{-1} ; ■ – 8.52 ч^{-1} .

Ключевым фактором, влияющим на увеличение селективности образования этилена в процессе пиролиза хлористого метила, является степень дезактивации катализатора, которая напрямую зависит от условий проведения процесса: температуры, продолжительности работы катализатора и массовой скорости подачи хлористого метила.

Показано, что на катализаторе SAPO-34 при температуре 425°C и массовой скорости подачи хлористого метила $3.6\text{--}4 \text{ ч}^{-1}$ конверсия хлористого метила составляет $\sim 70\text{--}80\%$, селективность образования этилена $\sim 50\text{--}54\%$.

Работа выполнена в рамках федеральной целевой программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007–2013 годы». Госконтракт 16.523.11.3018 от 25 мая 2012 г.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Арутюнов В.С. Газохимия как катализатор инновационного развития России // Промышл. ведомости. 2004. № 9-10. С. 19–25.
2. Трегер Ю.А. Дефицит этилена – тормоз развития производства ПВХ / Междунар. конф. «Сырьевой вектор развития полимерного бизнеса». – 12 апреля 2011 г., Москва.
3. Моисеев И.И. Газ и этилен. Альтернатива нефти – есть // Chem. J. (Химический журнал). 2008. № 4. С. 28–31.
4. Wei Y., Zhang D. Highly efficient catalytic conversion of chloromethane to light olefins over HSAPO-34 as studied by catalytic testing and *in situ* FTIR // J. Catal. 2006. V. 238. № 1. P. 46–57.
5. Шевчук В.У., Абаджев С.С., Пзих И.П., Крупей Т.И. Получение непредельных углеводородов из метана через метилхлорид // Химия твердого топлива. 1993. № 2. С. 89–91.
6. Taylor C.E. Conversion of substituted methanes over ZSM-catalysts // Studies in Surface Sci. & Catal. 2000. V. 130D. P. 3633–3638.
7. Svelle S., Aravinthan S., Bjørger M., Lillerud K.-P., Kolboe S., Dahl I.M., Olsbye U. The methyl

halide to hydrocarbon reaction over H-SAPO-34 // J. Catalysis. 2006. V. 241. № 2. P. 243–254.

8. Wei Y., Zhang D. Methyl halide to olefins and gasoline over zeolites and SAPO catalysts: A new route of MTO and MTG // Chin. J. Catal. 2012. V. 33. № 1. P. 11–21.

9. Wei Y., Zhang D., Xu L., Chang F. Synthesis, characterization and catalytic performance of metal-incorporated SAPO-34 for chloromethane transformation to light olefins // Catalysis Today. 2008. V. 131. P. 262–269.

10. Izadbakhsh A., Farhadi F., Khorasheh F., Sahebdehfar S., Asadi M., Feng Y.Z. // Effect of SAPO-34's composition on its physico-chemical properties and deactivation in MTO process // Appl. Catal. A: General. 2009. V. 364. P. 48–56.

11. Soundararajan S., Dalai A.K., Berruti F. Modeling of methanol to olefins (MTO) process in a circulating fluidized bed reactor // Fuel. 2001. V. 80. № 8. P. 1187–1197.

PYROLYSIS OF METHYL CHLORIDE INTO ETHYLENE OVER CATALYST SAPO-34 IN THE FORMS INITIAL AND MODIFIED BY METALS

Y.A. Treger*[@], V.F. Tretyakov, G.S. Dasaeva*, S.V. Sokolova, I.I. Ivanova, E.E. Knyazeva**, V.Ya. Yaskova***

M.V. Lomonosov Moscow State University of Fine Chemical Technology, Moscow, 119571 Russia

**R&D Engineering Centre «Sintez», Moscow, 119571 Russia*

***A.V. Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis of the Russian Academy of Sciences, Moscow, 119991 Russia*

[@]Corresponding author e-mail: yurytreger@gmail.com

The process of pyrolysis of methyl chloride is investigated over various silicoaluminophosphates: pure SAPO-34 phase; modified Fe₂O₃ (SAPO-34^{Fe}); modified SiO₂ (SAPO-34^{Si}); modified by magnesium (SAPO-34^{Mg}). Methyl chloride to ethylene reaction was carried out using a fixed bed reactor with the following conditions. The feed rate (WHSV, equivalent to the mass of methyl chloride) was in the range of 2.52–8.52 h⁻¹, time on stream (TOS) = 2 h, and temperature 425 and 450°C. It is shown that in the presence of these catalysts the process of pyrolysis of methyl chloride is carried out with selective formation of ethylene. It was observed that the initial activity of the catalysts decreases with TOS. The same order of deactivation of catalysts is practically observed: SAPO-34^{Mg} > SAPO-34^{Fe} > SAPO-34^{Si} > SAPO-34. The positive effect of coke buildup on the selectivity of ethylene formation was observed for all samples of the catalyst. The observation was made for an increase in selectivity to ethylene when the feed rate was increased. Catalyst SAPO-34 gives high initial activity (degree of methyl chloride conversion: 80%), it has longer lifetime as compared to the other samples of the tested catalysts. Selectivity of ethylene formation over this catalyst is up to 50–54% mol.

Key words: light olefins, ethylene, catalyst SAPO, selectivity, methyl chloride, conversion.

ВЛИЯНИЕ ПОЛИ-*N*-ВИНИЛКАПРОЛАКТАМА НА ФЕРМЕНТАТИВНУЮ АКТИВНОСТЬ ТРИПСИНА

В.И. Гомзяк, аспирант, В.П. Зубов, профессор, И.П. Чихачева, старший научный сотрудник, *Л.Д. Румш, профессор, заведующий лабораторией

кафедра Химии и технологии высокомолекулярных соединений им. С.С. Медведева

МИТХТ им. М.В. Ломоносова, Москва, 119571 Россия

* Институт биоорганической химии им. академиков М.М. Шемякина

и Ю.А. Овчинникова РАН, Москва, 117997 Россия

e-mail: churchev@mail.ru

Показано, что поли-*N*-винилкапролактамы увеличивают скорость гидролиза субстрата бензоил-аргинин пара-нитроанилида трипсином при 25⁰С. Предполагается, что найденный эффект является следствием комплексообразования белка с полимером, влияющего на конформацию фермента и вызывающего снижение константы Михаэлиса и увеличение V_{max} .

Ключевые слова: трипсин, ферментативная активность, нижняя критическая температура растворения, поли-*N*-винилкапролактамы, константа Михаэлиса.

Введение

Биокатализаторы, обладая высокой специфичностью и активностью, как правило, имеют существенный недостаток – низкую термическую стабильность [1]. Из литературы известно о стабилизирующем влиянии некоторых полимеров на конформационную устойчивость белков в условиях денатурации [2, 3]. Из исследуемых полимеров особый интерес, на наш взгляд, представляют поли-*N*-виниламиды и, в частности, поливинилкапролактамы (ПВК). Этот полимер обладает высокой комплексообразующей способностью, биоинертностью, наличием нижней критической температуры растворения (НКТР) в диапазоне физиологических температур (32–35⁰С), что позволяет использовать его для иммобилизации биокатализаторов, разделения и концентрирования белков, изготовления лекарств пролонгированного действия.

По мнению авторов [4–7], основной причиной стабилизации ферментативной активности белка поливинилкапролактамом при термическом нагреве является способность ПВК менять свое фазовое состояние в узком интервале температур вблизи НКТР. С использованием методов спиновых меток, люминесцентной поляризации, ЯМР и др. [8–10] показано, что при этом полимерный клубок сжимается в результате гидрофобного взаимодействия, уменьшается сегментальная подвижность макромолекулы, и захваченный фермент теряет способность изменять свою структуру и денатурировать. С другой стороны, процесс термостабилизации можно рассматривать и в более широком аспекте, а именно, учитывать кооперативное взаимодействие белка и полимера, сопровождающееся образованием множества связей различной природы. Как макромолекула синтетического полимера, так и молекула фермента содержат функциональные группы, которые могут образовывать комплексы, например, за счет водородных связей,

донорно-акцепторного и гидрофобного взаимодействия и т.д. Такое взаимодействие может влиять на ферментативную активность белка как при температуре ниже НКТР, так и после осаждения полимера. В литературе [2, 11, 12] нет однозначного мнения о роли полимера и его комплексообразования с ферментами в процессах биокатализа.

В этой связи в настоящей работе исследовано влияние поли-*N*-винилкапролактама на стабилизацию трипсина при температуре ниже НКТР.

Экспериментальная часть

В работе использовали поливинилкапролактамы (ПВК) с молекулярной массой $1 \cdot 10^6$ Да и трипсин (ООО «САМСОН-МЕД», Санкт-Петербург). Активность трипсина определяли по реакции его с субстратом – бензоил-аргинин пара-нитроанилидом (BAPNA). Образующийся при гидролизе амидной связи *n*-нитроанилин фиксировали спектрофотометрически ($\lambda = 400$ нм, $\epsilon = 10000$ моль⁻¹л см⁻¹). Реакцию проводили в среде Трис-НСl буфера, pH 8.0. В работе использовали как водный буфер, так и буфер с добавкой ПВК. Начальную скорость ферментативной реакции определяли по наклону линейной части кривой накопления *n*-нитроанилина в течение первых 20–40 с (глубина гидролиза субстрата 10–20%) после начала реакции (опт. ед./мин). УФ-спектры регистрировали на спектрофотометре Helios Alpha Local Control System фирмы «Termo Spectronic» (США). Для обработки экспериментальных данных в работе использован метод интерполяции.

Результаты и их обсуждение

При определении ферментативной активности трипсина при комнатной температуре в водном буфере и в буфере с добавкой ПВК показано (рис. 1), что введение полимера способствует повышению активности фермента при прочих равных условиях. Кроме того, из

табл. 1 видно, что разность в активности трипсина, определенная в водном буфере и в буфере с добавкой ПВК, зависит от соотношения фермента и субстрата и максимальна при его наименьшем значении, с увеличением концентрации трипсина эта разница нивелируется.

Для вычисления константы Михаэлиса в настоящей работе проведен ряд экспериментов по определению каталитической активности трипсина при постоянной его концентрации и переменной концентрации субстрата. Все измерения проводились при комнатной температуре в водном буфере и в буфере с добавкой 2% ПВК. По тангенсу угла наклона касательной определена скорость взаимодействия трипсина с субстратом. По этим данным построена зависимость $V = f([S])$. Для расчета эти графики были линеаризованы методом двойных обратных величин (метод Лайнуивера–Берка) в зависимость $1/V$ от $1/[S_0]$. Константу K_M определяли по отрезку, отсекаемому прямой на оси абсцисс. Кинетические данные ферментатив-

ного гидролиза в водном буфере и в буфере с добавкой ПВК в координатах Лайнуивера–Берка представлены на рис. 2 и 3.

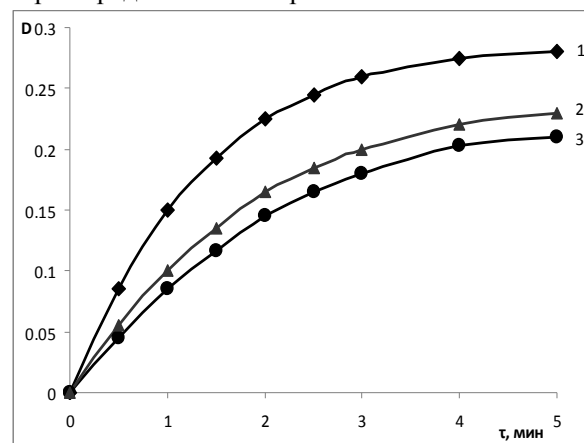


Рис. 1. Каталитическая активность трипсина в различных средах: 1 – в буфере, содержащем 2% мас. ПВК; 2 – в буфере, содержащем 2% мас. поливинилпирролидона (ПВП); 3 – в водном буфере. $[Tr] = 5$ мкМ.

Таблица 1. Взаимодействие трипсина (Tr) с субстратом (S) в различных условиях ($[S] = 115$ мкМ)

[Tr], мкМ	$[Tr]/[S] \cdot 10^2$	Скорость реакции Tr с S, опт. ед./мин		V_2/V_1
		в водном буфере, V_1	в буфере с добавкой 2% мас. ПВК, V_2	
8.0	6.96	0.14	0.13	0.93
4.0	3.48	0.08	0.10	1.25
2.0	2.74	0.04	0.075	1.87
0.8	0.70	0.005	0.01	2.00

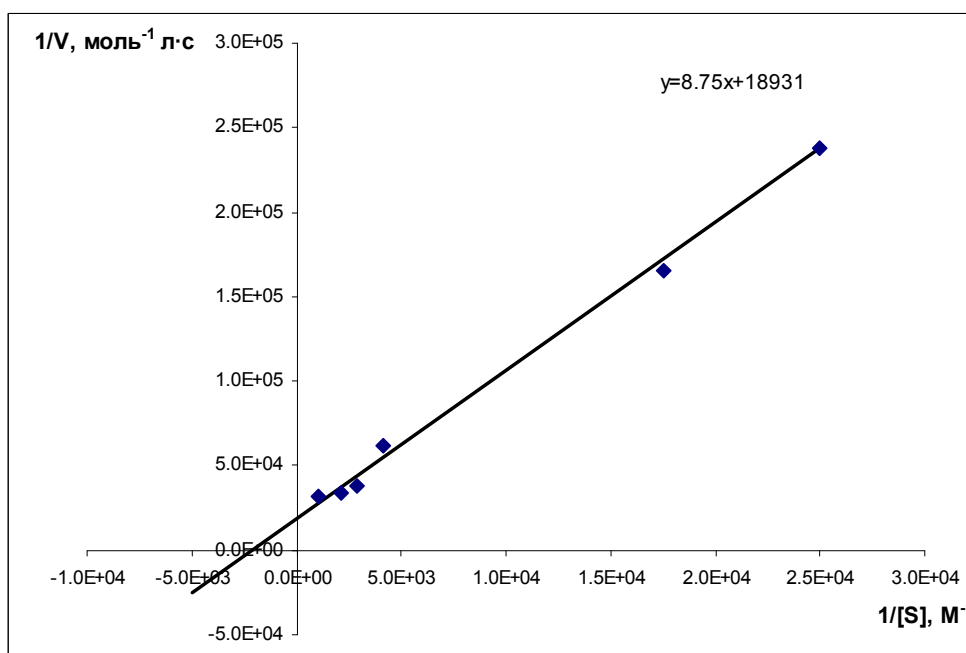


Рис. 2. Кинетические данные гидролиза BAPNA трипсином в водном буфере в координатах Лайнуивера–Берка. $[Tr] = 5$ мкМ; $[S] = 4.3 \cdot 10^{-5} - 9.4 \cdot 10^{-4}$ М.

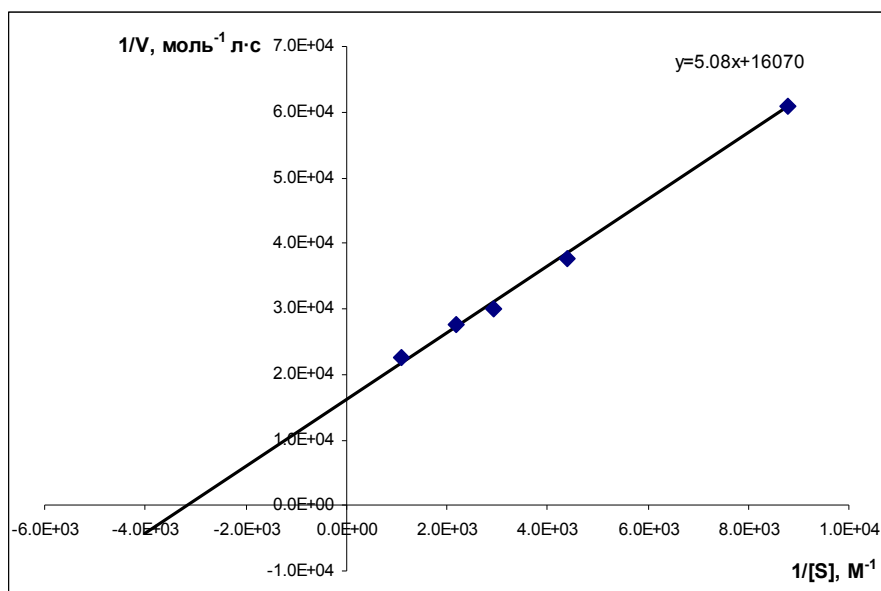


Рис. 3. Кинетические данные гидролиза BAPNA трипсином в буфере, содержащем ПВК, в координатах Лайнуивера–Берка. $[\text{Tr}] = 5 \text{ мкМ}$; $[\text{S}] = 1.1 \cdot 10^{-4} - 9.1 \cdot 10^{-4} \text{ М}$.

Полученные кинетические параметры уравнения Михаэлиса–Ментен представлены в табл. 2, из которой видно, что для реакций в водном буфере и в буфере с добавкой ПВК отличаются как константа Михаэлиса, так и V_{max} . K_M реакции в буфере с добавкой ПВК

почти в 1.5 раза ниже, чем в водном, что говорит о более эффективном связывании субстрата с ферментом. Скорость гидролиза субстрата в буфере с добавкой ПВК возрастает в 1.4 раза, по сравнению со скоростью гидролиза в водном буфере.

Таблица 2. Кинетические параметры гидролиза субстрата BAPNA трипсином при 25°C ($[\text{Tr}] = 5 \text{ мкМ}$)

Буфер	$K_M, \text{мМ}$	$V_{\text{max}} \cdot 10^{-6}, \text{моль/л} \cdot \text{с}$	Коэффициент корреляции R
водный	0.462 ± 0.002	0.75 ± 0.002	0.9981
с добавкой ПВК	0.316 ± 0.002	1.07 ± 0.002	0.9986

На основании полученных данных можно предположить, что увеличение активности трипсина в присутствии ПВК происходит за счет взаимодействия трипсина с ПВК, который, как известно [2], обладает высокой комплексообразующей способностью. Это приводит к изменению конформационного состояния фермента и определяет, в конечном счете, активность биокатализатора.

Таким образом, способность к комплексообразованию реагирующих веществ может определять и ферментативную активность трипсина. И для сравнения в работе исследован другой поли-N-виниламид – поливинилпирролидон (ПВП), который по литературным данным [2] имеет более низкую величину константы комплексообразования с некоторыми белками, чем ПВК. И, как показано в настоящей работе, в этом случае наличие полимера слабо влияет на ферментативную активность трипсина при 25°C (см. рис. 1), т.е. действительно, прослеживается взаимосвязь между способностью фермента и полимера к комплексообразованию и скоростью ферментативного гидролиза субстрата под действием биокатализатора.

С другой стороны, как отмечалось, активность трипсина определяли по скорости образующегося при гидролизе амидной связи субст-

рата *n*-нитроанилина, который фиксировали спектрофотометрически. Можно предположить, что полярный *n*-нитроанилин образует комплекс с ПВК, что приводит к увеличению его коэффициента экстинкции и, соответственно, «кажущейся» активности трипсина. Действительно, сравнение УФ-спектров *n*-нитроанилина в водном буфере и буфере с добавкой ПВК показало, что наличие ПВК (2%) приводит к bathochromному сдвигу максимума поглощения (+4 нм) и незначительному росту интенсивности поглощения (в 1.15–1.20 раза при 400 нм). В то же время, кинетическая активность трипсина (рис. 1), измеренная при той же длине волны (400 нм), возрастала в 1.8–2.0 раза при тех же условиях. Кроме того, в работе показано, что при увеличении концентрации ПВК в буфере от 1 до 4% мас. оптическая плотность (400 нм) *n*-нитроанилина в этих растворах возросла лишь в 1.1 раза, что не может изменить вывода об увеличении активности трипсина в присутствии ПВК.

Таким образом, комплексообразование ПВК с трипсином при комнатной температуре приводит к неденатурирующему изменению конформации белка, что способствует росту сродства к субстрату, т.е. снижению константы

Михаэлиса и, в конечном счете, увеличению каталитической активности фермента. Такое взаимодействие может влиять на ферментативную активность белка и при температуре выше НКТР, т.е. после осаждения полимера. При этом возможность комплексообразования ПВК и с другими компонентами реакционной

системы, в частности, *n*-нитроанилином, может привести к изменению величины коэффициента экстинкции *n*-нитроанилина, что необходимо учитывать при спектральном методе определения кинетической активности не только трипсина, но и других подобных систем.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Варфоломеев С.Д. Химическая энзимология. – М.: Академия, 2005. 472 с.
2. Кирш Ю.Э. Поли-*N*-винилпирролидон и другие поли-*N*-виниламиды. – М.: Наука, 1998. 252 с.
3. Кузнецов В.А., Корнеева О.С., Семенов А.М., Божко О.Ю., Болгов А.А. Поли-*N*-виниламиды как носители бактериальных клеток // Вестник Воронежского гос. ун-та. Сер. хим. 2009. № 2. С. 40–43.
4. Валуева Т.А., Валуев И.Л., Обыденнова И.В., Валуев Л.И. Химическая модификация белков «умными» полимерами // Биоорганическая химия. 2010. Т. 36. № 6. С. 769–773.
5. Марквичева Е.А., Кудрявцева Н.Е., Кузькина И.Ф., Пашкин И.И., Zubov В.П., Кирш Ю.Э., Румш Л.Д., Бронин А.С. Новый метод иммобилизации протеолитических ферментов в полимерных гидрогелях // Биоорганическая химия. 1994. Т. 20. № 3. С. 257–261.
6. Кирш Ю.Э., Януль Н.А., Бакеева И.В., Пашкин И.И., Zubov В.П., Готхальс У.Дж., Тимашев С.Ф. Природа водных наноассоциатов в гидрогелях на основе сшитого поли-*N*-винилкапролактама // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. № 11. С. 1990–1995.
7. Сиголаева Л.В., Еремеев Н.Л., Казанская Н.Ф. Аномальная температурная зависимость активности препаратов иммобилизованного химотрипсина // Биоорганическая химия. 1994. Т. 20. № 3. С. 268–272.
8. Ануфриева Е.В., Краковяк М.Г. Динамика полимерных цепей в процессах структурных и химических превращений макромолекул // Высокомолекул. соединения. 1987. Т. А29. № 2. С. 211–222.
9. Ануфриева Е.В., Рамазанова М.Р., Краковяк М.Г., Луцки В.Б., Некрасова Т.Н., Шевелева Т.В. Интерполимерные комплексы поли-*N*-виниламидов с поликарбоновыми кислотами в растворителях различной природы // Высокомолекул. соединения. 1991. Т. А33. № 6. С. 1186–1191.
10. Александрова Т.А., Карапутадзе Т.М., Шапиро А.Б., Кирш Ю.Э., Вассерман А.М. Исследование сегментальной подвижности поли-*N*-винилпирролидона и поли-*N*-винилкапролактама в растворах методом спиновых меток // Высокомолекул. соединения. 1982. Т. А24. № 11. С. 2373–2378.
11. Кирш Ю.Э., Сусь Т.А., Карапутадзе Т.М., Кобяков В.В., Синицина Л.А., Островский С.А. Особенности комплексообразования и конформационных превращений макромолекул поли-*N*-виниллактамов в водных растворах // Высокомолекул. соединения. 1979. Т. А21. № 12. С. 2734–2740.
12. Шерстюк С.Ф., Галаев И.Ю., Савицкий А.П., Кирш Ю.Э., Березин И.В. Поливинилкапролактан – обратимо осаждаемый термополимер. Соосаждение белков // Биотехнология. 1997. Т. 3. № 2. С. 179–189.

THE EFFECT OF POLY-*N*-VINYLCAPROLACTAM ON ENZYMATIC ACTIVITY OF TRYPSIN

V.I. Gomzyak, V.P. Zubov, I.P. Chikhacheva[@], L.D. Rumsh*

M.V. Lomonosov Moscow State University of Fine Chemical Technology, Moscow, 119571 Russia

**M.M. Shemyakin and Yu.A. Ovchinnikov Institute of Bioorganic Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Moscow, 117997 Russia*

[@] Corresponding author e-mail: churchev@mail.ru

*It is known that some synthetic polymers can enhance the stability of some proteins including enzymes against thermal denaturation. An important example of such behaviour is poly-*N*-vinylcaprolactam (PVC), although the mechanism of this phenomenon is not fully understood. This paper deals with this problem with the system PVC-trypsin as an example. PVC is a polymer, which has lower critical solution temperature (LCST) in aqueous solution. It is shown that the rate of enzymatic hydrolysis of a substrate – benzoyl arginine – *n*-nitroanilide (BAPNA) – with trypsin in aqueous solutions of PVC at 25°C is higher than that in the buffer solution. It is supposed that this effect is a consequence of the complex formation of trypsin with PVC affecting the conformation of the protein and binding of the substrate. The complexation brings about a decrease of the Michaelis constant and an increase of the rate of the biocatalyst interaction with the substrate. It is found that the activity of trypsin depends on the ratio of the enzyme to the substrate. The complexation of trypsin to poly-*N*-vinylcaprolactam can have influence on the enzymatic activity of the protein at temperatures above LCST, as well as on trypsin trapping in the precipitating polymer. It is noted that, when one determines the enzyme activity by spectral methods, it is necessary to take into account the possibility of complex formation of the polymer with another substance in the reaction system, which can cause errors.*

Key words: trypsin, enzymatic activity, LCST, poly-*N*-vinylcaprolactam, Michaelis constant.

РАЗРАБОТКА БЛОЧНО-МОДУЛЬНОГО СПОСОБА ПОЛУЧЕНИЯ МОНОМЕТИНЦИАНИНОВ

Е.А. Горкина, студент, А.Ю. Николаев, аспирант, *А.Ю. Гервальд,
старший преподаватель, **С.К. Сазонов, научный сотрудник,
Э.Ю. Булычев, доцент

кафедра Химии и технологии биологически активных соединений
им. Н.А. Преображенского,

*кафедра Химии и технологии высокомолекулярных соединений им. С.С. Медведева

МИТХТ им. М.В. Ломоносова, Москва, 119571 Россия

**Центр фотохимии РАН, Москва, 119421 Россия

e-mail: bulychyev44@rambler.ru

Предложен блочно-модульный синтез тиамометинцианинов – эффективных фотосенсибилизаторов. Впервые для этих соединений применен метод дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК) для определения теплофизических характеристик моно-метинцианиновых красителей.

Ключевые слова: блоки, модули, тиамометинцианины, дифференциально-сканирующая калориметрия, температура плавления и разложения.

Монометинцианины относятся к обширному классу полиметиновых (цианиновых) красителей – эффективных фотосенсибилизаторов, представляющих собой катионные хромофоры,

в которых два гетероциклических ядра (например, на основе бензотиазола) связаны полиметиновой цепью, содержащей нечетное число метиновых групп (рис. 1).

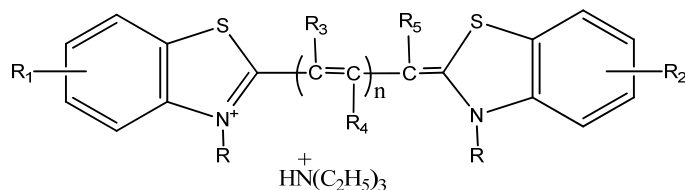


Рис. 1. Общая структура полиметиновых красителей:

$n = 0 \div 7$; $R = (\text{CH}_2)_3\text{SO}_3^-$; $R_1 = R_2 = \text{H, Cl}$; $R_3 = R_4 = R_5 = \text{H, CH}_3$

($n = 0$: монометинцианин; $n = 1$: карбоцианин; $n = 2$: дикарбоцианин и т. д.).

Впервые использование цианинов для спектральной сенсibilизации галогенсеребряных фотоматериалов было предложено 140 лет назад Г. Фогелем [1], затем последовали многочисленные работы по синтезу и применению цианиновых красителей, пик которых пришелся на середину прошлого столетия. Однако в связи с появлением и широким распространением цифровой фотографии мотивация к исследованию цианинов постепенно угасла. Количество публикаций по цианинам резко сократилось, многие оригинальные методики синтеза были утрачены, а отдельные работы некоторых ученых объективно не могли изменить сложившуюся негативную ситуацию.

Однако в последнее время была выявлена уникальная способность цианиновых красителей к J-агрегации, что позволяет в перспективе перейти к управляемому формированию молекулярных ансамблей с заданными оптическими и электронными свойствами, позволяющими использовать эти структуры в оптоэлектронике, для обработки и хранения больших массивов информации [2]. В связи с этим, а также учитывая то обстоятельство, что в литературе име-

ются лишь разрозненные сведения по синтезу отдельных представителей класса монометинцианинов, нам представлялось актуальным разработать концептуально новый подход к синтезу подобных соединений, отличающихся характером, количеством и расположением заместителей в гетероциклических ядрах. В качестве такого подхода был выбран блочно-модульный способ синтеза красителей класса тиамометинцианинов.

Блочно-модульная концепция широко используется в технологии основного и тонкого органического синтеза [3] и позволяет резко сократить количество стадий в многостадийном процессе, а также затраты на проведение исследований. Применительно к синтезу тонких органических соединений эта концепция заключается в следующем:

1. Многостадийный процесс разбивается на 1-2 ключевых блока, определяющих выход всего процесса;

2. Блоки состоят из модулей, которые представляют собой простейшие элементы (операции) химической стадии (реакция, кристаллизация, фильтрация, сушка, перегонка и т. п.);

3. Выход процесса на блоке является производением выходов модулей, составляющих этот блок;

4. Если выход на модуле небольшой, то он должен быть повышен с помощью оптимизации (или же продукт этого модуля закупается, предпочтительно у отечественного производителя);

5. Поскольку общий выход процесса

является производением выходов отдельных блоков и всегда ниже меньшего выхода этих блоков, оптимизации в первую очередь подвергается именно тот блок, где выход меньше.

Проиллюстрируем эту концепцию на примере синтеза красителя триэтиламмониевой соли 5,5'-дихлор-3,3'-ди-(γ-сульфопропил)тиа-монометинцианина (рис. 2).

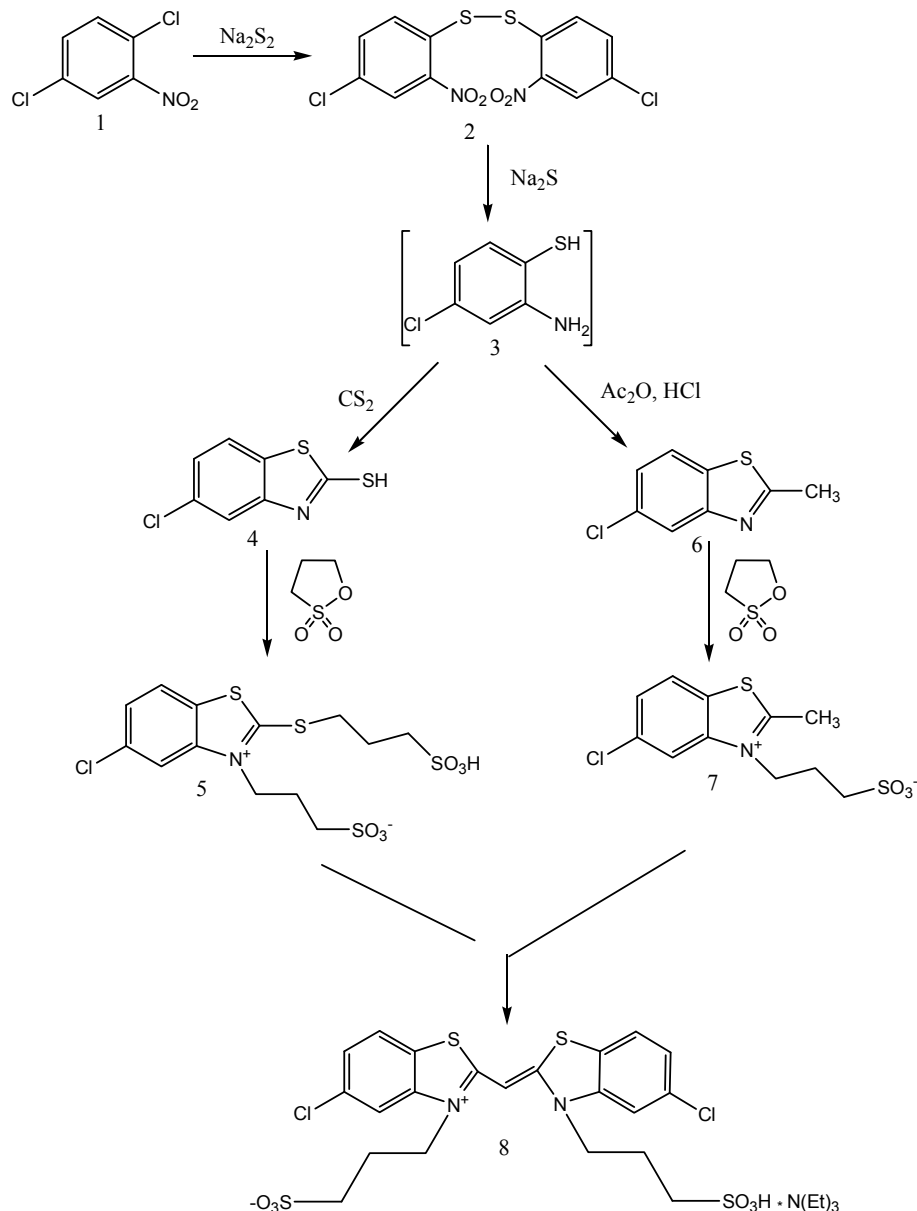


Рис. 2. Общая схема синтеза монометинового красителя [4].

Эта классическая схема синтеза была разработана в ГосНИИХимфотопроекте [4]. Исходным сырьем служит 2,5-дихлорнитробензол, из которого в 5 стадий получают монометинцианиновый краситель **8** с общим выходом 10–15%, общая продолжительность синтеза составляет 28 дней.

Предлагаемая нами блочно-модульная схема этого синтеза представлена на рис. 3.

Как видно из этой схемы, процесс состоит из двух основных блоков: синтез монометинцианина (блок ТП-1) и очистка монометинцианина (блок ТП-2). На синтез, который про-

текает в присутствии триэтиламина (ТЭА), поступает «2-меркаптосоль» – модуль 1 (соединение **5**, рис. 2) и «2-метилсоль» – модуль 2 (соединение **7**, рис. 2). Очистка полученного соединения – триэтиламмониевой соли монометинцианина осуществляется на блоке ТП-2 кристаллизацией и перекристаллизацией из растворителей (этанол, метанол, диметилсульфоксид или их смеси).

В данной работе мы не ставили перед собой цель оптимизировать общий выход – главной задачей было разработать, проверить и использовать концептуальную модель блочно-

модульного синтеза монометинцианинов, но, тем не менее, уже первые результаты показали, что данный процесс технологичен, универсален и позволяет сократить общую продолжительность процесса до 3 дней. Предлагаемая нами схема синтеза была проверена на большой серии опытов с использованием как готовых, так и синтезированных нами «2-меркапто-» и «2-метилсоль», содержащих и не содержащих атом хлора в положении 5 гетероциклического кольца бензотиазола. В результате по данной концептуальной схеме были получены три монометинцианиновых красителя: **I**, **II** и **III** (рис. 4).

Эти соединения были испытаны в лаборатории проф. Б.И. Шапиро в Центре фотохимии РАН и показали вполне прогнозируемую способность образовывать J-агрегаты, связанную с наличием атомов хлора в положениях 5 и 5' ядер бензотиазола. У красителя **I**, не содержащего заместителей, она практически отсутствует; J-агрегирующая способность появляется у красителя **II** (моноклорзамещение в положении 5), и, наконец, у красителя **III** (дихлорзамещение в положениях 5 и 5') она максимальна.

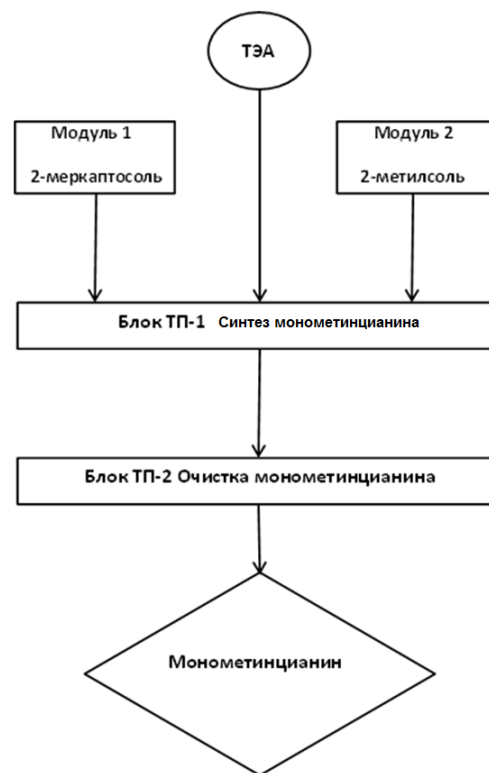
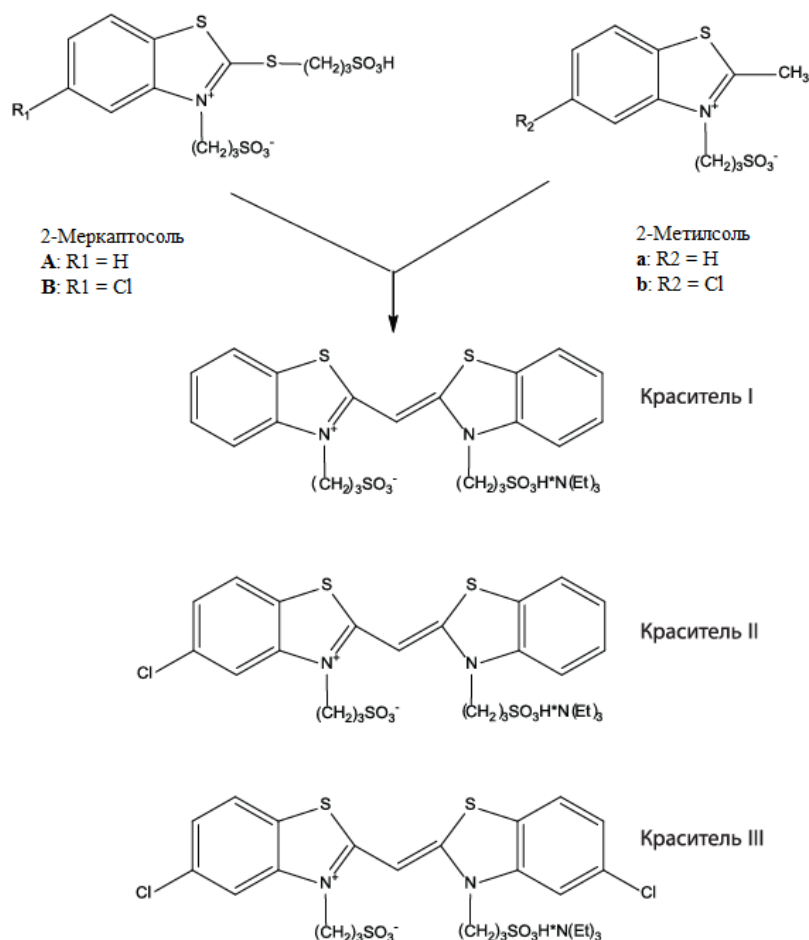


Рис. 3. Блок-схема синтеза монометинцианинов.

Рис. 4. Получение монометинцианиновых красителей **I**, **II** и **III**.

Для полученных в виде солей соединений, которые обладают высокой температурой плавления, с целью определения температуры плавления и других теплофизических характеристик (тепло-

емкости, теплоты фазовых переходов и др.) впервые был применен метод дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) [5]. Характерный вид этих зависимостей приведен на рис. 5.

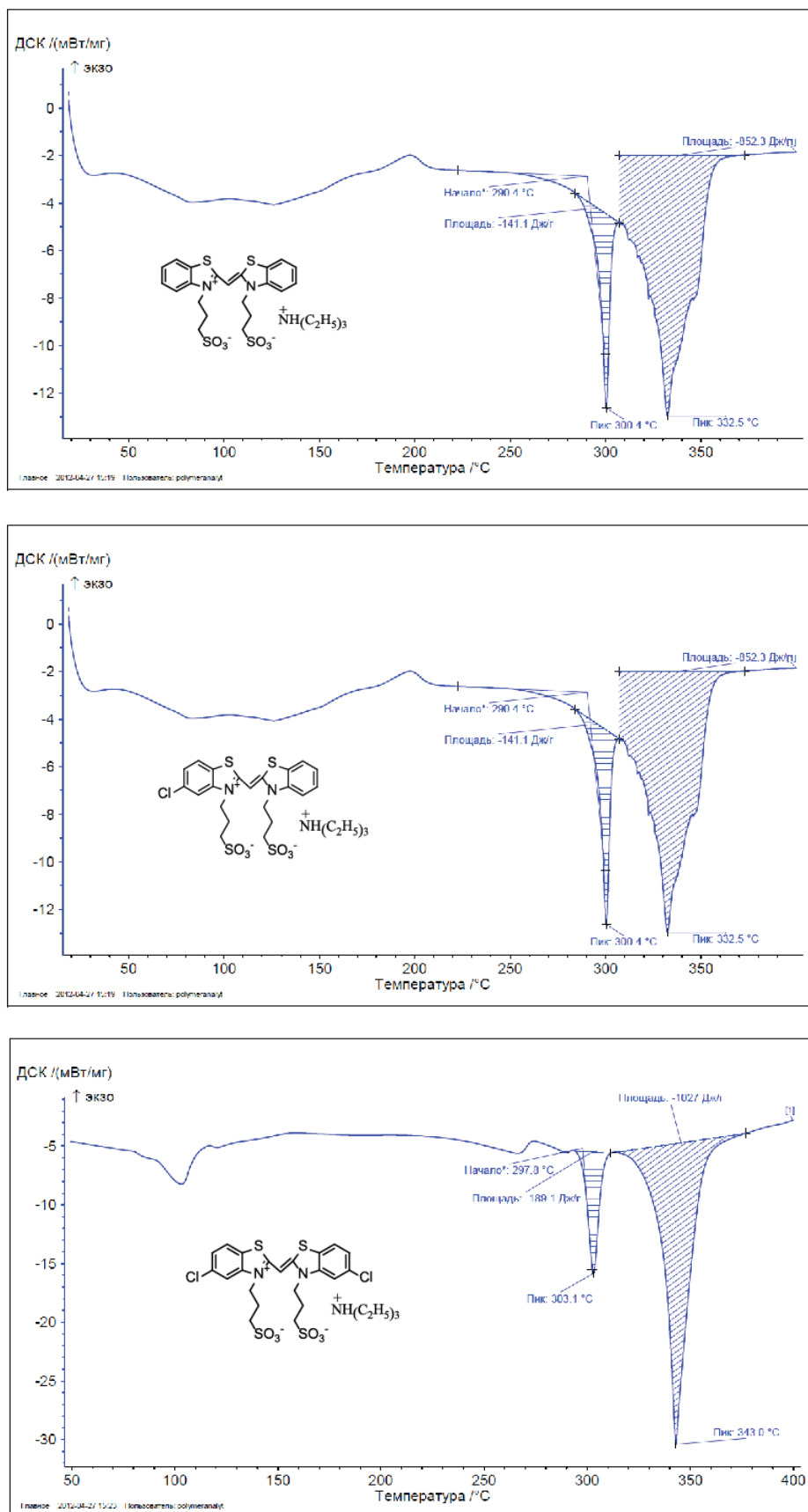


Рис. 5. Вид кривых ДСК красителей I–III.

На представленных термограммах очень четко видны температуры начала и конца плавления красителей. Так, для красителя **I** они составляют 290.4 и 300.4°C, для красителя **II** – 312.1 и 321.7°C и для красителя **III** – 297.8 и 303.1°C, соответственно. Следующий за плавлением пик соответствует температурам разложения вещества, для исследуемых красителей они находятся в пределах 330–340°C. Изгибы и неровности кривых до зон плавления и разложения соответствуют примесям; чем меньше этих изгибов и неровностей, тем чище вещество. С этой точки зрения можно заключить, что краситель **II** содержит больше низко- и высокомолекулярных примесей, чем красители **I** и **II**, об этом свидетельствует большее количество изгибов и неровностей диаграммы, а также наложение пиков плавления и разложения (т. е. основное вещество еще не успело полностью расплавиться, как началось разложение примесей).

Последнее обстоятельство очень важно и сулит большие технологические преимущества, поскольку контролируя количество примесей, можно управлять процессом очистки. Кроме того, большим достоинством этого метода является использование для анализа очень малых количеств веществ (3–5 мг) при очень высокой точности измерения.

Таким образом, был разработан и проверен новый концептуальный подход к синтезу монометинцианинов с использованием блочно-модульного принципа.

Экспериментальная часть

В работе использовали коммерческие препараты, реактивы и растворители квалификации «ч.д.а.» или «х.ч.» («Химмед», Москва).

Дифференциально-сканирующую калориметрию осуществляли на приборе NETZSCH DSC 204F1 Phoenix 240-12-0070-L, в атмосфере аргона при скорости потока 100 мл/мин, в диапазоне температур от 20 до 400°C со скоростью нагрева 20.0 град/мин (в алюминиевом тигле).

Получение исходных веществ

2-Сульфопропилмеркапто-3-сульфопропил-бензотиазолбетаин («2-меркаптосо́ль» А). 2-Меркаптобензотиазол (0.855 г, 0.0051 моль) и пропансультон (1.36 г, 0.0112 моль) поместили в круглодонную колбу и сплавляли в течение 50 мин при 195–200°C. Плав оставили остывать, раствор застыл через 5–10 мин. К плаву прилили 10 мл метанола и кипятили при 195–200°C до тех пор, пока плав не превратился в рыхлый осадок, при этом раствор стал мутным. Горячую смесь фильтровали, осадок с фильтра перенесли в колбу и кипятили с 35 мл метанола. Полученный осадок промыли эфиром и высушили. Выход 0.555 г (26.4%).

2-Сульфопропилмеркапто-3-сульфопропил-5-хлорбензотиазолбетаин («2-меркаптосо́ль» В) получали *in situ* (см. синтез красителя **II**).

2-Метил-3-сульфопропил-5-хлорбензотиазол («2-метилсо́ль» б). 2-Метил-5-хлорбензотиазол (0.55 г, 0.003 моль) и пропансультон (0.4 г, 0.0033 моль) поместили в круглодонную колбу, прилили 10 мл *o*-ксилола и выдерживали раствор в течение 6 ч при 100°C и 35 ч при 140°C. Затем промывали эфиром и декантировали маточник, процедуру проводили дважды. При этом смесь темно-коричневого цвета растирали шпателем до состояния небольших комочков. Затем ее кипятили с 28 мл ацетона, отфильтровали и промыли на фильтре ацетоном и эфиром. Выход 0.375 г (40.8%). Вычислено, %: С 43.21; Н 3.96; N 4.58. $C_{11}H_{12}NS_2O_3Cl$. Найдено, %: С 43.58; Н 4.22; N 4.79.

Синтез красителей

Получение красителя I

ТП-1. 2-Сульфопропилмеркапто-3-сульфопропилбензотиазолбетаин («2-меркаптосо́ль» А) (0.41 г, 0.001 моль) и 2-метил-3-сульфопропилбензотиазолбетаин («2-метилсо́ль» а) (0.27 г, 0.001 моль) поместили в круглодонную колбу, добавили 5 мл абс. C_2H_5OH . Перемешивая и нагревая раствор, добились полного растворения веществ. После этого добавили 0.5 мл (0.035 моль) ТЭА, при этом цвет раствора изменился на бурый. Продолжали перемешивание при температуре 70–80°C в течение 2–3 ч, затем оставили на ночь на кристаллизацию.

ТП-2. Вещество отфильтровали на стеклянном фильтре, промыли этиловым спиртом (4.5 мл) и эфиром (4.5 мл). Выход 0.385 г (61%). Вычислено, %: С 51.64; Н 5.95; N 5.7. $C_{27}H_{37}N_3S_4O_6$. Найдено, %: С 47.23; Н 6.1; N 5.93.

Получение красителя II

ТП-1. 2-Меркапто-5-хлорбензотиазол (0.28 г, 0.0014 моль) и пропансультон (0.343 г, 0.0028 моль) в круглодонной колбе сплавляли в течение часа при 170–180°C. Затем плав растерли с 3 мл эфира, после чего раствор декантировали. К осадку «2-меркаптосо́ли» В добавили 2-метил-3-сульфопропилбензотиазолбетаин («2-метилсо́ль» а) (0.342 г, 0.00126 моль) и 2.5 мл абс. этанола и выдерживали при 70–80°C в течение часа. Затем добавили ~0.5 мл ТЭА, после чего в течение 10–15 мин выпал осадок.

ТП-2. Осадок отфильтровали и промыли спиртом и эфиром. Выход 0.26 г (28%). Вычислено, %: С 48.98; Н 5.44; N 6.34. $C_{27}H_{36}N_3S_4O_6Cl$. Найдено, %: С 45.65; Н 5.55; N 6.07. $\lambda_{max} = 428.7$ нм (C_2H_5OH). 1H -ЯМР-спектр (ДМСО- d_6 , δ , м. д.): 2.05–2.15 (4H, м, $2CH_2CH_2N$); 2.63–2.70 (4H, м, $2CH_2S$); 3.07–3.19 (2H, м, $2CH_2N$); 4.76–4.84 (2H, м, CH_2N^+).

Получение красителя III осуществляли по вышеприведенной методике с использованием 2-метил-3-сульфопропил-5-хлорбензотиазолбетаина («2-метилсоли» **b**). Выход 30%.

Авторы благодарят профессора Б.И. Шапиро за помощь при регистрации спектров синтезированных красителей и обсуждение результатов.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Vogel H.W. Berichte. 1873. В. 6. S. 1302.
2. Шапиро Б.И. «Блочное строительство» агрегатов полиметиновых красителей // Рос. нанотехнологии. 2008. Т. 3. № 3-4. С. 72–83.
3. Тимофеев В.С., Серафимов Л.А., Тимошенко А.В. Принципы технологии основного органического и нефтехимического синтеза. М.: Высшая школа, 2010. 408 с.
4. Успенская А.Ю., Любич М.С., Пинхасова А.З., Фомина Л.В., Сазонов С.К., Сломинский Ю.Л., Романов Н.Н., Шапиро Б.И. Синтез тиамонметинцианинов и их свойства в AgCl-эмульсии / Тезисы докл. VI симпозиума «Физика и химия полиметиновых красителей». Москва, 1996. С. 60–62.
5. Емелина А.Л. Дифференциальная сканирующая калориметрия: учебное пособие. М.: Хим. фак-т МГУ, 2009. 42 с.

DEVELOPMENT OF A BLOCK-MODULAR METHOD FOR THE PREPARATION OF MONOMETHINECYANINES

**E.A. Gorkina, A.Yu. Nikolayev, A.Yu. Gervald,
S.K. Sazonov*, E.Yu. Bulychev[@]**

M.V. Lomonosov Moscow State University of Fine Chemical Technology, Moscow, 119571 Russia

**Photochemistry Center of Russian Academy of Sciences, Moscow, 119421 Russia*

[@]Corresponding author e-mail: bulychev44@rambler.ru

A block-modular synthesis of thiamonomethine dyes – effective photosensitizers – was explored. For the first time the method of differential scanning calorimetry was applied to determine the thermophysical characteristics of monomethinecyanine dyes.

Key words: *blocks, modules, thiamonomethinecyanine dyes, differential scanning calorimetry, melting point, decomposition point.*

ОПТИМИЗАЦИЯ ТВЕРДОФАЗНОГО СИНТЕЗА ПОЛИАМИДНЫХ МИМЕТИКОВ НУКЛЕИНОВЫХ КИСЛОТ С ПРИМЕНЕНИЕМ MALDI-TOF-МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ

М.В. Ширяева, аспирант, Ю.Г. Кириллова, доцент, Е.Д. Никольская, магистр, Д.И. Прохоров, старший научный сотрудник, И.П. Смирнов*, старший научный сотрудник, Г.Е. Позмогова*, заведующий лабораторией

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

Москва, 119571 Россия

*НИИ физико-химической медицины, Москва, 119435 Россия

e-mail: panam.mitht@gmail.com

Осуществлен твердофазный синтез тетрамерной модельной последовательности полиамидных миметиков нуклеиновых кислот (ПАНКМ) с включением концевой хиральной заряженной звена. Выявлена склонность ПАНКМ, содержащих N-концевой отрицательно заряженный мономер на основе L-глутаминовой кислоты, к циклизации с одновременным N-ацильным переносом карбоксиэтильного производного нуклеинового основания в ходе синтеза и отщепления со смолы. Использование MALDI-TOF-масс-спектрометрии в ходе эксперимента позволило найти подходящие условия отщепления олигомеров ПАНКМ, приводящие к существенному снижению количества побочных продуктов.

Ключевые слова: полиамидные миметики нуклеиновых кислот, пептидно-нуклеиновые кислоты (ПНК), твердофазный синтез, MALDI-TOF-масс-спектрометрия.

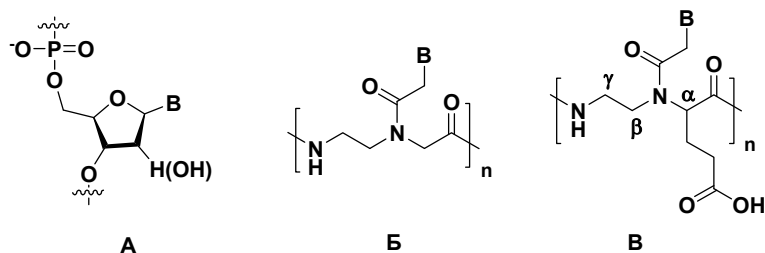
Введение

Природные олигонуклеотиды играют важную роль в процессах хранения и передачи наследственной информации. Существующие аналоги олигонуклеотидов открывают огромные возможности в биологических исследованиях, особенно в стратегиях активации и репрессии генов [1]. Функциональные аналоги нуклеиновых кислот (НК) сохраняют способность к комплементарному связыванию, но при этом могут проявлять большую селективность и сродство к комплементарным мишеням, а также распознавать НК-связывающие белки, такие как генные репрессоры или факторы транскрипции [2].

В этой связи интерес представляют полиамидные миметики нуклеиновых кислот (ПАНКМ), более известные как пептидно-нуклеиновые кислоты (ПНК) [3]. В этих соединениях сахарофосфатный остов заменен N-(2-аминоэтил)-глициновым (aeg-) мономерным звеном, связанным с нуклеиновым основанием карбоксиметильным линкером (рис. 1Б). ПАНКМ применяют в молекулярной диагностике [4] в ка-

честве биосенсоров [5], микрочипов и зондов [6], в молекулярной биологии для распознавания ДНК [7], селективного расщепления НК [8], специфического ДНК-распознавания лигандов [9]. ПАНКМ образуют дуплексы, триплексы и квадруплексы с комплементарными последовательностями НК, причем комплементарное связывание цепи возможно как в параллельной, так и в антипараллельной ориентации [10]. К уникальным свойствам ПАНКМ можно отнести образование ПАНКМ₂/ДНК-триплексов с вытеснением одной цепи ДНК [11].

Введение хиральных центров в остов молекулы способствует пространственной преорганизации ПАНКМ [12]. Ранее были представлены исследования такого рода преорганизации структуры ПАНКМ при помощи КД- (кругового дихроизма) [13], УФ- [14], а также ЯМР-спектроскопии [15]. Весьма интересной и перспективной модификацией ПАНКМ является регулярная полианионная хиральная структура, в состав которой входят мономерные звенья на основе отрицательно заряженных аминокислот, в частности, L-глутаминовой кислоты (рис. 1В).



B = Thy (Ura), Cyt, Ade, Gua

Рис. 1. Химические структуры ДНК (ПНК) (А), олигомеров «классических» (aeg-) (Б) и α -замещенных отрицательно заряженных ПАНКМ на основе L-глутаминовой кислоты (В) (В – гетероциклическое основание).

В данном случае ПАНКМ заряжены одноименно с НК, а расположение хиральных центров в α - или γ -положениях остова определяют параметры и направление закручивания образующейся спирали. Такая модификация будет сочетать как свойства ПАНКМ, а именно высокую аффинность и термодинамическую устойчивость образуемых комплексов, так и некоторые свойства природных НК, такие как хорошая растворимость, отсутствие самоагрегации, также имеется возможность управления процессом гибридизации путем изменения ионной силы раствора. Кроме того, такая модификация повысит специфичность связывания заряженных ПАНКМ с протяженными НК.

Ранее нами был проведен синтез и исследованы физико-химические свойства тиминсодержащей декамерной последовательности ПАНКМ, содержащей отрицательный заряд в каждом мономерном звене в α -положении остова [16]. При этом был выявлен ряд синтетических проблем, влияющих на общий выход целевого продукта, в частности, заметное сокращение количества свободных концевых аминогрупп в ходе наращивания олигомерной цепи. Следует отметить также, что в имеющихся к настоящему времени литературных источниках, посвященных синтезу и выделению различных модифицированных аналогов ПАНКМ, как правило, отсутствует подробное описание условий синтеза и отщепления целевых олигомеров, а только приводится ссылка на общую методику получения «классических» ахиральных ПАНКМ [17]. Поэтому цель настоящего исследования заключалась в разработке оптимальных подходов к синтезу хиральных олигомеров ПАНКМ, содержащих карбоксиэтильный заместитель в α -положении остова. Задачи исследования состояли в оптимизации Вос/Cbz-протокола ручного твердофазного синтеза (ТФС) отрицательно заряженных хиральных ПАНКМ, а также в поиске наиболее эффективных условий отщепления целевой последовательности ПАНКМ с полимерного носителя на завершающей стадии твердофазного синтеза.

Результаты и их обсуждение

В ходе работы была проведена оптимизация методов синтеза и выделения олигомеров ПАНКМ на примере укороченной модельной последовательности $\text{H}_2\text{N}-^{\alpha}\text{GCAT}-\text{CONH}_2$ (**1**) (рис. 2), состоящей из мономерных звеньев на основе «классического» аминокислотного фрагмента (аег-ПНК), а также содержащей *N*-концевой хиральный мономер, имеющий в качестве бокового радикала карбоксиэтильный заместитель. Синтез такого рода олигомеров востребован, поскольку необходимы олигомеры «сравнения» для оценки изменения тех или иных свойств «классических» ПНК при их

модификации и получении хиральных отрицательно заряженных ПАНКМ.

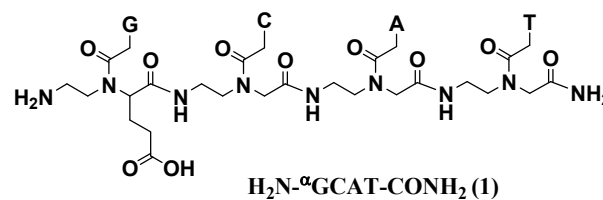


Рис. 2. Структура тетрамерной целевой последовательности ПАНКМ $\text{H}_2\text{N}-^{\alpha}\text{GCAT}-\text{CONH}_2$ (**1**) (А – аденин, С – цитозин, G – гуанин, Т – тимин).

Синтез «классических» мономеров ПАНКМ был осуществлен известным методом [18]. Синтез отрицательно заряженного мономера ПАНКМ проводили согласно разработанному нами ранее методу [19].

Твердофазный синтез целевого олигомера проводили в соответствии с ранее описанным протоколом на МВНА-смоле (полистирол с (4-метилбензгидрил)аминогруппами, сшитый 1-2% дивинилбензола) [20]. Отщепление олигомера ПАНКМ **1** с полимерного носителя осуществляли в нескольких системах на основе трифторуксусной (TFA) и трифторметансульфокислоты (TFMSA), используя различные «скэвенджеры» («ловушки радикалов»): триизопропилсилан (TIS) – система № 1 [21], триэтилсилан (TES) – система № 2 [22] и *m*-крезол – система № 3 (см. подпись к рис. 3). Последняя является стандартной для Вос-протокола ТФС пептидов [23] и «классических» ПАНКМ [17] и была нами использована ранее для синтеза олигомеров ПАНКМ [16, 20].

Поскольку предыдущие исследования показали, что в системе № 3 синтезированные последовательности подвергаются деградации, целесообразным представлялось использование матричной десорбционно-ионизационной времяпролетной масс-спектрометрии (MALDI-TOF-МС) для анализа получаемых реакционных смесей без выделения целевых последовательностей, чтобы оценить количество и состав побочных продуктов. Данные масс-спектрометрического анализа приведены на рис. 3.

При сравнении соотношения пиков основного ($[M + \text{H}^+] = 1173.5$) и побочного ($[M + \text{H}^+] = 1155.5$) продуктов для трех реакционных смесей можно сделать вывод, что наиболее эффективной для отщепления является система № 1, хотя набор сигналов с искомыми массами во многом совпадает для всех трех анализов. После того, как были получены данные MALDI-TOF-масс-спектрометрии с изотопным разрешением (данные не приведены), стало ясно, что такой характер сигнала возможен при наложении пиков, соответствующих двум различным продуктам, с разницей в массах в 1 Да.

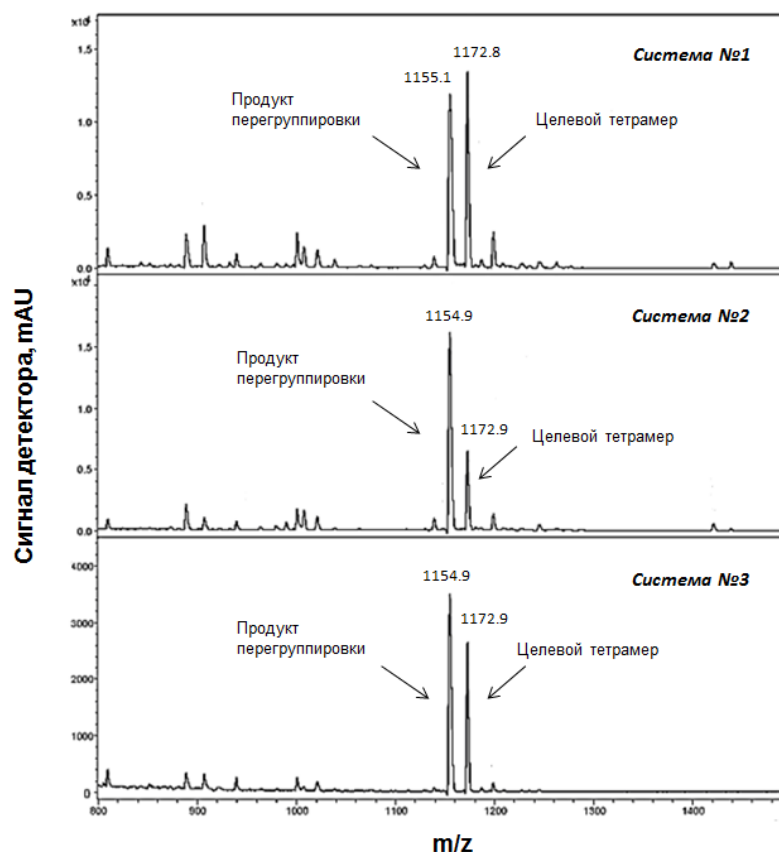


Рис. 3. MALDI-TOF-масс-спектры реакционных смесей, полученных после отщепления с носителя. Системы для отщепления: № 1 – TFA/TFMSA/TIS (3:1:0.1; v/v/v); № 2 – TFA/TFMSA/TES (3:1:0.1; v/v/v); № 3 – последовательная обработка растворами TFA/DMS/*м*-крезол/TFMSA (11:6:2:1; v/v/v/v) и TFMSA/TFA/*м*-крезол (1:8:1; v/v/v).

Выводы о структурах образующихся продуктов были сделаны в результате следующих соображений. Продукты перегруппировки отличаются молекулярной массой на 18 Да, что соответствует отщеплению молекулы воды. Существование данных соединений обусловлено вероятным протеканием побочного процесса *N*-ацильного переноса концевой мономера в ходе ТФС «классических» ПАНКМ [24]. Возможный механизм перегруппировки представлен на рис. 4А. Ранее нами была описана высокая склонность псевдопептидов, содержащих карбоксиэтильный заместитель в α -по-

ложении, к побочному процессу циклизации [25, 26], вследствие чего мы допускаем, что подобный процесс, совмещенный с *N*-ацильным переносом, возможен и в случае тетрамера **1**. Предполагаемый механизм этого двухстадийного побочного процесса представлен на рис. 4Б.

Увеличение же молекулярной массы на 1 Да, по нашему мнению, возможно в двух случаях: либо происходит дезаминирование цитозина в кислых условиях с образованием урацила, либо происходит деструкция целевого олигомера по С-концевой амидной связи с образованием соответствующей кислоты.

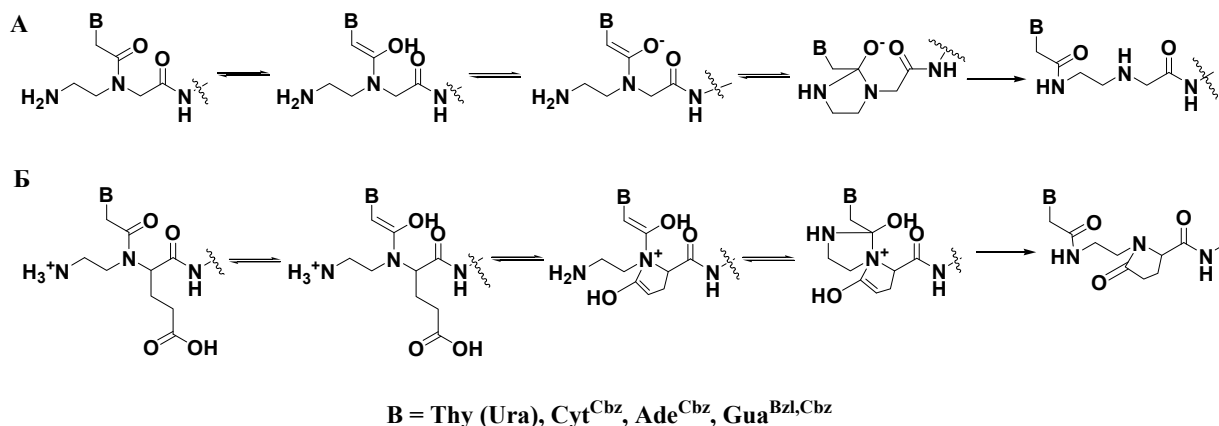


Рис. 4. Предполагаемый механизм *N*-ацильного переноса: в основных условиях (А), в кислых условиях, с одновременным замыканием цикла (Б).

Далее было проведено хроматографическое разделение реакционной смеси, полученной после использования системы отщепления № 1 (данные не приведены). Все выделенные фракции, соответствующие индивидуальным пикам на ВЭЖХ-хроматограмме (см. экспериментальную часть), были проанализированы с помощью MALDI-TOF-масс-спектрометрии, и были предложены наиболее вероятные структуры, соответствующие полученным масс-спектрам. Наибольший интерес представляли хроматографические пики, соответствующие временам удерживания 12.35, 15.36, 18.14, 21.77 мин, поскольку именно этим пикам соответствовали молекулярные ионы с массами 1173.5, 1174.5,

1155.5, 1156.5 Да соответственно. Поскольку продукты с различиями в массе на 1 Да имеют заметную разницу во временах удерживания, можно сделать вывод, что они не могут соответствовать продуктам дезаминирования цитозина в урацил, так как в этом случае пики было бы трудно разделить хроматографически. В случае же замены С-концевой амидной группы на карбоксильную полученная кислота будет дольше удерживаться на колонке, а соответствующий ей пик будет находиться на значительном расстоянии от пика амида как для целевого тетрамера, так и для его циклического побочного продукта (рис. 5).

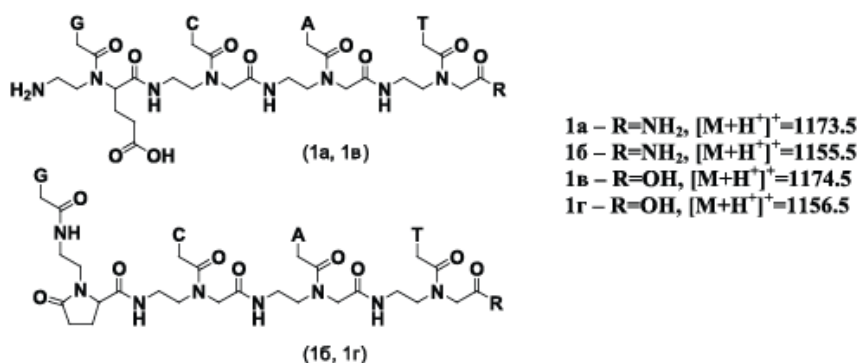


Рис. 5. Предполагаемые структуры продуктов после отщепления тетрамера 1 от полимерного носителя.

В тех же условиях было проведено хроматографическое разделение реакционных смесей, полученных после обработки системами отщепления № 2 и № 3. Во всех случаях суммарная масса четырех продуктов **1a–г** составила не менее 50%. Однако наибольшее количество целевого тетрамера **1a** (время удерживания 12.1 мин) и соответствующего дезаминированного продукта **1в** (время удерживания 14.7 мин) было получено при использовании системы отщепления № 1, тогда как в случаях использования систем № 2 и № 3 основную часть составляли побочные продукты (рис. 6).

живания 12.1 мин) и соответствующего дезаминированного продукта **1в** (время удерживания 14.7 мин) было получено при использовании системы отщепления № 1, тогда как в случаях использования систем № 2 и № 3 основную часть составляли побочные продукты (рис. 6).

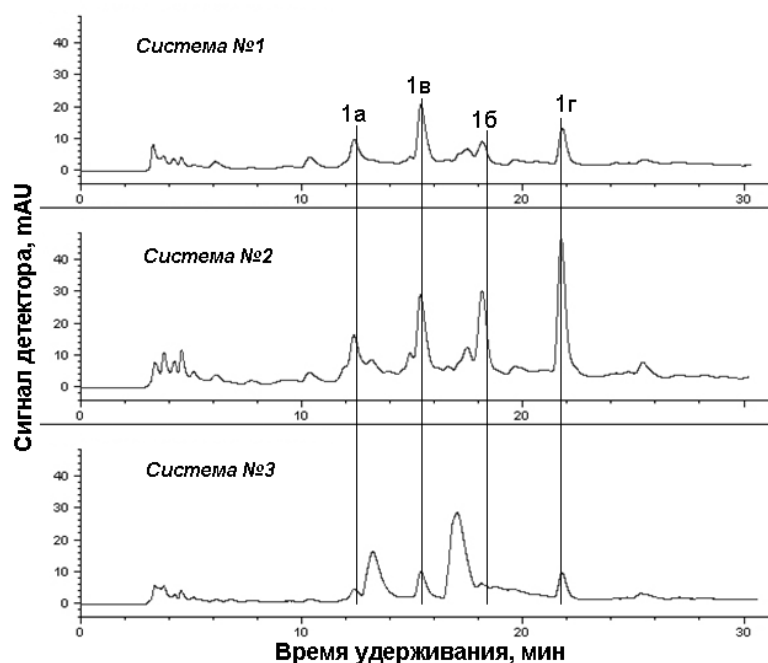


Рис. 6. Сравнение данных ВЭЖХ-разделения реакционных смесей, полученных в результате отщепления тетрамера 1 от полимерного носителя системами № 1–3.

Таким образом, наиболее эффективной системой отщепления тетрамера $\text{H}_2\text{N}-^a\text{GCAT-CONH}_2$ от полимерного носителя является система № 1. Следует отметить, что контроль с помощью MALDI-TOF-масс-спектрометрии в сочетании с ОФ ВЭЖХ (см. рис. 3 и 6) позволил идентифицировать основной и побочные продукты синтеза олигомера **1** и разработать систему оценки эффективности дальнейших исследований по оптимизации протокола синтеза. Для того чтобы выяснить, насколько условия процесса отщепления олигомера влияют на соотношение основного и побочных продуктов синтеза в реакционной смеси, был проведен эксперимент с варьированием продолжительности реакции отщепления при строгом температурном контроле реакционной смеси при использовании системы № 1.

В одном случае реакцию проводили в течение 60 мин при $-5-0^\circ\text{C}$, хроматограмма представлена на рис. 7а. Для данного образца был также проведен повторный ВЭЖХ-анализ через

7 дней хранения (рис. 7б). В другом случае обработку системой № 1 проводили при предварительном охлаждении смолы (3-5 мг) до -30°C , после чего образцы выдерживали при $-5-0^\circ\text{C}$ в течение 30, 45, 60 и 75 мин (рис. 7в-е). По данным ВЭЖХ-анализа видно образование продукта перегруппировки с временем удерживания 18.0 мин (рис. 7а), количество которого увеличивается при хранении (рис. 7б) и заметно снижается при предварительном охлаждении смолы (рис. 7в-е).

По результатам ВЭЖХ можно сделать вывод, что оптимальное время проведения реакции отщепления исследуемого тетрамера от полимерного носителя составляет 45 мин. При этом отщепляется максимальное количество целевого тетрамера **1а**, а продукт перегруппировки **1б** практически не образуется (рис. 7г). В полном протекании реакции убедились с помощью повторного отщепления продукта от тех же образцов смолы с контролем температуры (данные не представлены).

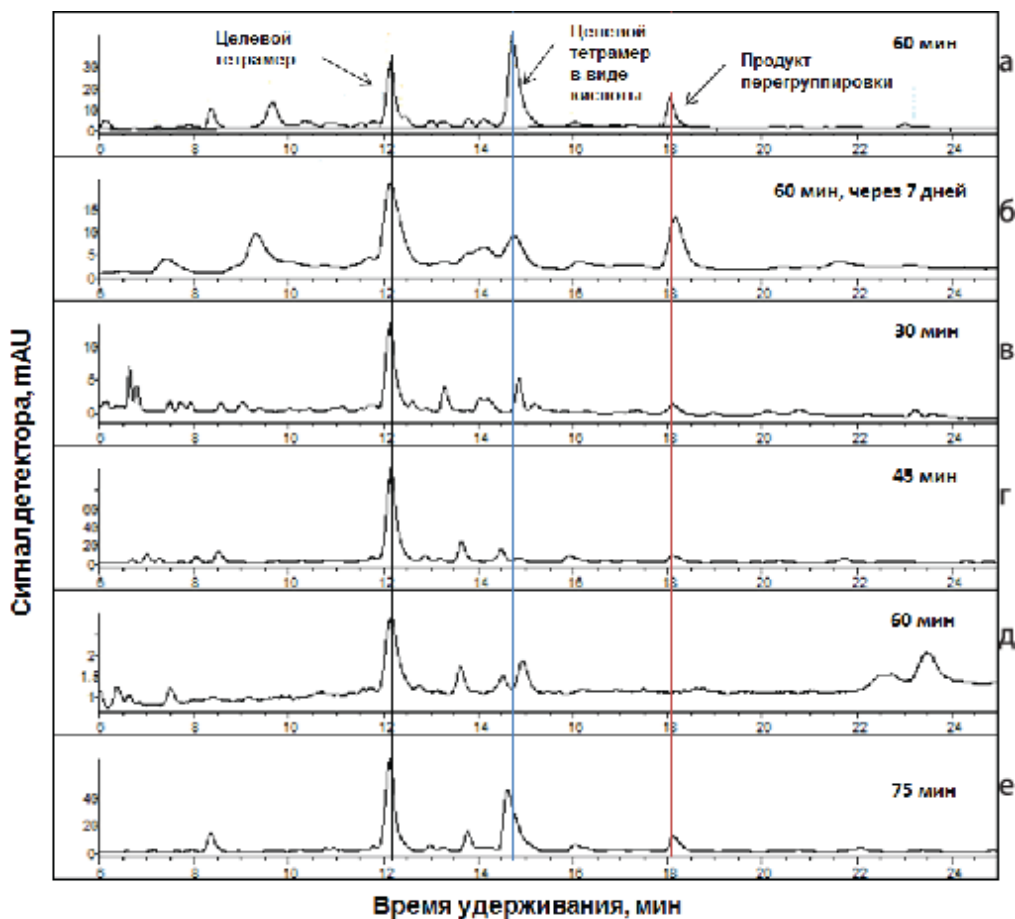


Рис. 7. ВЭЖХ-хроматограммы реакционных смесей, полученных в результате отщепления тетрамера **1** от полимерного носителя с варьированием условий реакции, без (а, б) и с предварительным охлаждением смолы до -30°C (в-е).

В итоге, по данным ВЭЖХ и MALDI-TOF-масс-спектрометрии при контроле температуры и варьировании времени проведения реакции удалось минимизировать образование побочных циклических продуктов **1б**, г и дезаминированного целевого тетрамера **1в**.

Закключение

При помощи MALDI-TOF-масс-спектрометрии установлено протекание перегруппировки в процессе олигомеризации и отщепления от смолы в случае последовательности ПАНКМ с отрицательно заряженным мономером на *N*-

конце ($\text{H}_2\text{N}-^a\text{GCAT}-\text{CONH}_2$). Проведена оптимизация процесса отщепления олигомерной последовательности со смолы при контроле реакции с помощью MALDI-TOF-масс-спектрометрии; найдена оптимальная система для отщепления олигомеров со смолы, позволяющая в случае строгого температурного контроля и ограниченного, но достаточного времени реакции существенно повысить эффективность твердофазного синтеза.

По всей видимости, наличие отрицательно заряженного мономерного звена на *N*-конце олигомера ПАНКМ приводит к *N*-ацильному переносу и, в конечном итоге, – к образованию стабильного циклического продукта. Следовательно, в случае синтеза заряженных олигомеров ПАНКМ необходимо последним вводить в реакцию конденсации ахиральный мономер (аминоэтилглициновый, аег), либо хиральный мономер, полученный на основе *L*-аланина или других незаряженных алифатических аминокислот (при условии сохранения конфигурации хирального центра). Однако данное предположение требует дальнейшего экспериментального подтверждения.

Экспериментальная часть

В работе использовались следующие реактивы: трифторуксусная кислота, триизопропилсилан, триэтилсилан (Aldrich, США); трифторметансульфокислота, диизопропилэтиламин (DIEA), пиридин (Lancaster, Англия); гексафторфосфат-*O*-(бензотриазол-1-ил)-1,1,3,3-тетраметилурия (HBTU) (Merck, Германия), ацетонитрил (Merck for spectroscopy, Германия); остальные реактивы и растворители марки «х.ч.» и «ч.д.а.» отечественного производства, в том числе тетрагидрофуран (THF), диметилформамид (DMF), дихлорметан (DCM), триэтиламин (TEA).

Мономеры N' -[2-(*трет*-бутилоксикарбонил)аминоэтил]-*N*-(тимин-1-ил-ацетил)-глицин, N' -[2-(*трет*-бутилоксикарбонил)аминоэтил]-*N*-[N^4 -бензилоксикарбонил]-цитозин-1-ил-ацетил]-глицин, N' -[2-(*трет*-бутилоксикарбонил)аминоэтил]-*N*-[N^6 -бензилоксикарбонил]-адеин-1-ил-ацетил]-глицин получены по методике [18], а мономер γ -бензиловый эфир-*N*-[2-(*трет*-бутилоксикарбонил)аминоэтил]-*N*-[N^2 -бензилоксикарбонил-*O*⁶-бензилгуанин]-9-ил-ацетил]-*L*-глутаминовой кислоты по методике [19].

Полимерный носитель перед проведением твердофазного синтеза был подготовлен следующим образом: MBHA-смола (Acros, Бельгия) выдерживали в хлористом метиле в течение 30 мин до увеличения в объеме в 2 раза, промывали хлористым метилом (20 мл/г смолы), 5% раствором DIEA в DCM (2×20 мл/г-смолы) и снова хлористым метилом (2×20 мл/г-смолы). Растворители удаляли фильтрованием,

смола сушили в вакууме масляного насоса и определяли содержание аминогрупп на смоле с помощью количественного нингидринового теста Кайзера (0.59 ммоль- NH_2 /г-смолы) [23].

Олигомеры ПАНКМ были получены по Boc/Cbz-протоколу ручного твердофазного синтеза на MBHA-смоле от *C*-конца к *N*-концу при загрузке полимерного носителя в интервале 0.1–0.2 ммоль- NH_2 /г-смолы. Все стадии синтеза проводили при комнатной температуре в псевдооживленном слое, перемешивая током инертного газа. Растворители и остатки реагентов удаляли фильтрованием.

MALDI-TOF-масс-спектры олигомеров ПАНКМ регистрировали на приборе Bruker Microflex (Bruker, Germany). В качестве матрицы использовалась α -циано-4-гидроксикоричная кислота (Sigma-Aldrich, США).

Аналитическую и полупрепаративную высокоэффективную жидкостную хроматографию проводили на приборе Agilent 1100 (колонка 250 мм × 3.2 мм, нуклеосил C18, 5 мкм, размер пор 300 Å) на обращенной фазе в системе: буфер А – 0.1 М NH_4OAc , буфер Б – 0.1 М NH_4OAc , 50% MeCN с градиентом Б от 3 до 35% за 25 мин при 45°C.

Концентрацию олигомеров ПАНКМ (опт. ед./мл) и абсорбцию определяли на спектрофотометре Nanodrop 2000 при длине волны 260 нм.

Загрузка полимерного носителя (в интервале 0.1–0.2 ммоль- NH_2 /г-смолы)

Загрузку полимерного носителя осуществляли в три этапа:

1. Присоединение первого мономера к аминогруппам полимерного носителя

К раствору исходного мономера (0.2 ммоль/г-смолы) в DMF добавляли DIEA (1 экв./1 экв. мономера) и 0.085 М раствор HBTU (1 экв./1 экв. мономера) в DMF до конечной концентрации мономера 0.05 М. Выдерживали 10 мин при комнатной температуре, добавляли еще 1 экв. DIEA. Полученную смесь добавляли к полимерному носителю и перемешивали в течение 2 ч током инертного газа. Растворители удаляли фильтрованием, смола промывали DMF (4 мл, 2×2 мин) и DMF/DCM (1:1, v/v) (4 мл, 2×2 мин).

2. Определение загрузки полимерного носителя

Навеску смолы (2–5 мг) сушили в вакууме масляного насоса и определяли количество свободных аминогрупп с помощью количественного нингидринового теста Кайзера [23]. Загрузку полимерного носителя рассчитывали по формуле: $N = N_0 - N_{\text{своб.}}$ [ммоль- NH_2 /г-смолы], где N_0 – начальное содержание реакционноспособных аминогрупп на смоле

[ммоль- NH_2 /г-смолы]; $N_{\text{своб.}}$ – количество непрореагировавших аминогрупп на смоле после присоединения первого мономера [ммоль- NH_2 /г-смолы].

3. Кэпирование непрореагировавших аминогрупп на полимерном носителе

К полимерному носителю добавляли 2 мл раствора уксусного ангидрида в DCM (1:1, v/v) и DIEA (2%/v), перемешивали потоком аргона в течение 2 ч. Растворители удаляли фильтрованием, смолу промывали DMF (4 мл, 2×2 мин) и DMF/DCM (1:1, v/v), (4 мл, 2×2 мин). Навеску смолы (1–3 мг) сушили в вакууме масляного насоса и проводили качественный тест Кайзера [23]. Кэпирование проводили до отрицательного теста.

Общий протокол твердофазного синтеза

Протокол синтеза: (1) удаление Вос-защиты с *N*-концевой аминогруппы мономера на полимерном носителе: TFA/м-крезол (95:5, v/v), 2 мл, 1×20 мин и 1×30 мин; (2) промывка DMF/DCM (1:1, v/v), 4 мл, 2×2 мин; промывка DMF, 4 мл, 2×2 мин; (3) присоединение следующего мономера в сочетании с нейтрализацией *in situ*: 0.085 М раствор HBTU (1 экв./1 экв. мономера) в DMF добавляли к раствору мономера (3 экв./1 экв. свободных NH_2 -смолы) и DIEA (1 экв./1 экв. мономера) в DMF до конечной концентрации мономера 0.05 М. Выдерживали 10 мин при комнатной температуре, добавляли еще 1 экв. DIEA. Присоединение мономера проводили в течение 2 ч; (4) промывка DMF, 4 мл, 2×2 мин; промывка DMF/DCM (1:1, v/v), 4 мл, 2×2 мин; (5) навеску смолы (1–3 мг) сушили в вакууме масляного насоса для проведения качественного нингидринового теста Кайзера: если тест был положительным – проводили повторную конденсацию; если тест был отрицательным – переходили к следующей стадии. Этапы (1)–(5) повторяли до получения олигомера необходимой длины.

$\text{H}_2\text{N-G}^{\text{CAT}}\text{-CONH}_2$ (1)

Синтез осуществляли на MBHA-смоле (100 мг) по общему протоколу с загрузкой полимерного носителя 0.18 ммоль- NH_2 /г-смолы. Реакцию присоединения второго мономера к полимерному носителю проводили дважды (до отрицательного качественного теста Кайзера). Полученный защищенный тетрамер отщепляли от полимерного носителя тремя различными смесями реагентов (системы № 1–3).

Система № 1: TFA/TFMSA/TIS (3:1:0.1; v/v/v). Навеску смолы 10.5 мг охлаждали до 0°C и добавляли раствор № 1, выдерживали в течение 45 мин при 0°C. Раствор удаляли фильтрованием. Смолу промывали TFA (3×2 мл).

Объединенный маточный раствор концентрировали на роторном испарителе. Продукт осаждали из реакционной смеси диэтиловым эфиром с последующей экстракцией водой. В этой же системе провели серию экспериментов по отщеплению олигомера с различной продолжительностью реакции (от 30 до 75 мин) и с предварительным охлаждением смолы до –30°C. Затем провели повторные отщепления олигомера до конечного времени реакции каждого образца, равного 105 мин. Выделение целевого тетрамера проводили с применением ОФ ВЭЖХ. Выход 35% (время реакции 45 мин). Структуру подтверждали с помощью MALDI-TOF-масс-спектрометрии: найдено для $\text{C}_{46}\text{H}_{60}\text{N}_{24}\text{O}_{14}$ 1172.5; вычислено 1172.47.

Система № 2: TFA/TFMSA/TES (3:1:0.1; v/v/v). К навеске смолы 12.4 мг добавляли раствор № 2, выдерживали в течение 60 мин при 0°C. Раствор удаляли фильтрованием. Смолу промывали TFA (3×2 мл). Объединенный маточный раствор концентрировали на роторном испарителе. Продукт осаждали из реакционной смеси диэтиловым эфиром с последующей экстракцией водой. Выделение целевого тетрамера проводили с применением ОФ ВЭЖХ.

Система № 3: для удаления защитных групп к навеске смолы 11.5 мг добавляли раствор TFA/DMS/м-крезол/TFMSA (11:6:2:1; v/v/v/v) (10 мкл/мг смолы), охлажденный до 0°C; выдерживали при 0°C в течение 60 мин. Раствор удаляли фильтрованием, смолу промывали TFA (3×2 мл). Далее к смоле, охлажденной до 0°C, добавляли раствор TFMSA/TFA/м-крезол (1:8:1; v/v/v) (10 мкл/мг смолы), охлажденный до 0°C; выдерживали при 0°C в течение 60 мин. При этом происходит отщепление олигомера от полимерного носителя. Раствор удаляли фильтрованием, смолу промывали TFA (3×2 мл). Объединенные маточные растворы концентрировали на роторном испарителе. Продукт, после осаждения из реакционной смеси диэтиловым эфиром, экстрагировали водой. Выделение целевого тетрамера проводили с применением ОФ ВЭЖХ.

Работа выполнена при финансовой поддержке Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 годы (госконтракт № 14.740.11.0634) и Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 09-04-01026а).

ЛИТЕРАТУРА:

1. Lebedeva I., Stein C.A. Antisense oligonucleotides: Promise and reality // *Annu. Rev. Pharmacol. Toxicol.* 2001. V. 41. P. 403–419.
2. Mansoor M., Melendez A.J. Advances in antisense oligonucleotide development for target identification, validation, and as novel therapeutics // *Gene Regulation & Systems Biology.* 2008. V. 2. P. 275–295.
3. Nielsen P.E., Egholm M., Berg R.H., Buchardt O. Sequence-selective recognition of DNA by strand displacement with a thymine-substituted polyamide // *Science.* 1991. V. 254. P. 1497–1500.
4. Demidov V.V. New kids on the block: Emerging PNA-based DNA diagnostics // *Expert Rev. Mol. Diagn.* 2002. V. 2. P. 199–201.
5. Brandt O., Hoheisel J.D. Peptide nucleic acids on microarrays and other biosensors // *Trends in Biotechnology.* 2004. V. 22. P. 617–622.
6. Brandt O., Feldner J., Stephan A., Schroder M., Schnolzer M., Arlinghaus H.F., Hoheisel J.D., Jacob A. PNA microarrays for hybridisation of unlabelled DNA samples // *Nucl. Acids Res.* 2003. V. 31. №. 19. P. 119.
7. Orum H., Nielsen P.E., Jorgensen M., Larsson C., Stanley C., Koch T. Sequence-specific purification of nucleic acids by PNA-controlled hybrid selection // *BioTechnique.* 1995. V. 19. P. 472–480.
8. Kuhn H., Hu Y., Frank-Kamenetskii M.D., Demidov V.V. Artificial site-specific DNA-nicking system based on common restriction enzymes assisted by PNA openers // *Biochemistry.* 2003. V. 42. P. 4985–4992.
9. Tanemura K., Ogura A., Cheong C., Gotoh H., Matsumoto K., Sato E., Hayashi Y., Lee H., Kondo T. Dynamic rearrangement of telomeres during spermatogenesis in mice // *Developmental.* 2005. V. 281. P. 196–207.
10. Nielsen P.E. Structural and biological properties of peptide nucleic acid (PNA) // *Pure Appl. Chem.* 1998. V. 70. P. 105–110.
11. Betts L., Josey J.A., Veal J.M., Jordan S.R. A nucleic acid triple helix formed by a peptide nucleic acid–DNA complex // *Science.* 1995. V. 270. P. 1838–1841.
12. Wittung P., Eriksson M., Lyng R., Nielsen P. E. Induced chirality in PNA-PNA duplexes // *J. Am. Chem. Soc.* 1995 V. 41. P. 10167–10173.
13. Sforza S., Haaima G., Marchelli R., Nielsen P.E. Chiral peptide nucleic acids (PNAs): Helix handedness and DNA recognition // *Eur. J. Org. Chem.* 1999. P. 197–204.
14. Haaima G., Loshe A., Buchardt O., Nielsen P.E. Peptide nucleic acids (PNAs) containing thymine monomers derived from chiral amino acids: hybridization and solubility properties of *D*-lysine PNA // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1996. V. 35. P. 1939–1942.
15. Dragulescu-Andrasi A., Rapireddy S., Frezza B. M., Gayathri C., Gil R. R., Ly D.H. Cell-permeable peptide nucleic acid designed to bind to the 5'-untranslated region of E-cadherin transcript induces potent and sequence-specific antisense effects // *J. Am. Chem. Soc.* 2006. V. 128. P. 10258–10267.
16. Боярская Н.П., Кириллова Ю. Г., Есипов Д.С., Шве́ц В.И. Твердофазный синтез декамера отрицательно заряженных ПАНКМ с псевдопептидной связью GlyΨL-Glu // *Вестник МИТХТ.* 2007. Т. 2. № 5. С. 33–36.
17. Christensen L., Fitzpatrick R., Gildea B., Petersen K.H., Hansen H.F., Koch T., Egholm M., Buchardt O., Nielsen P.E. Solid-phase synthesis of peptide nucleic acids // *J. Peptide Sci.* 1995. V. 1. P. 185–183.
18. Dueholm K.L., Egholm M., Behrens C., Cristensen L., Hansen H.F., Vulpius T., Petersen K.H., Berg R.H., Nielsen P.E., Buchardt O. Synthesis of Peptide Nucleic Acid monomers containing the four natural nucleobases: Thymine, cytosine, adenine, and guanine and their oligomerization // *J. Org. Chem.* 1994. V. 59. P. 5767–5773.
19. Баранов А.В., Цвид Н.С., Лукьянченко В.И., Прохоров Д.И., Кириллова Ю.Г., Шве́ц В.И. Исследование путей синтеза цитозинового мономера отрицательно заряженных пептидно-нуклеиновых кислот // *Вестник МИТХТ.* 2007. Т. 2. № 5. С. 28–32.
20. Ширяева М.В., Кириллова Ю.Г., Есипова О.В., Еремин С.В., Лукьянова Т.А., Шве́ц В.И. Твердофазный синтез отрицательно заряженных олигомеров полиамидных миметиков нуклеиновых кислот // *Вестник МИТХТ.* 2011. Т. 6. № 2. С. 81–85.
21. Uper G., Mehiri M., Goddard M.-L., Di Giorgio A., Benhida R., Condom R., Patino N. The “fully protected backbone” approach as a versatile tool for a new solid-phase PNA synthesis strategy // *Tetrahedron Lett.* 2005. V. 46. P. 4081–4085.
22. Amant A.H.St., Hudson R.H.E. Synthesis and oligomerization of Fmoc/Boc-protected PNA monomers of 2,6-diaminopurine, 2-aminopurine and thymine // *Org. Biomol. Chem.* 2012. V. 10. P. 876–881.
23. Гершкович А.А., Кибирев В.К. Химический синтез пептидов. Киев: Наукова думка. 1992. 360 с.
24. Eriksson M., Christensen L., Schmidt J., Haaima G., Orgel L., Nielsen P.E. Sequence dependent N-terminal rearrangement and degradation of peptide nucleic acid (PNA) in aqueous solution // *Nouv. J. Chim.* 1998. V. 22. P. 1055–1059.

25. Прохоров Д.И., Кириллова Ю.Г., Боярская Н.П., Тевяшова А.Н., Есипова О.В., Звонкова Е.Н., Швеи В.И. Синтез тиминсодержащего мономера отрицательно заряженных ПНК // Хим.-фарм. журн. 2005. Т. 39. № 6. С. 39–43.

26. Boyarskaya N.P., Prokhorov D.I., Kirillova Yu.G., Zvonkova E.N., Shvets V.I. Synthesis of protected pseudopeptides from dicarboxylic aminoacids by Mitsunobu condensation // Tetrahedron Lett. 2005. V. 46. № 43. P. 7359–7362.

OPTIMIZATION OF SOLID-PHASE SYNTHESIS OF POLYAMIDE NUCLEIC ACID MIMETICS WITH APPLICATION OF MALDI-TOF MASS-SPECTROMETRY

M.V. Shirayeva[@], Yu.G. Kirillova, E.D. Nikol'skaya, D.I. Prokhorov, I.P. Smirnov*, G.E. Pozmogova*

M.V. Lomonosov Moscow State University of Fine Chemical Technology, Moscow, 119571 Russia

**Scientific Research Institute of Physical and Chemical Medicine, Moscow, 119435 Russia*

[@]Corresponding author e-mail: panam.mitht@gmail.com

The solid-phase synthesis of a tetrameric model sequence of polyamide nucleic acid mimetics (PANAM) incorporating terminal chiral and charged unit was performed. As a result during the synthesis and cleavage from the resin the tendency of PANAM with the N-terminal negatively charged monomer to cyclization with simultaneous N-acyl transfer of carboxyethyl base residue was found. Application of MALDI-TOF mass-spectrometry allowed us to find suitable conditions for obtaining PANAM oligomers without the significant amount of by-products.

Key words: *polyamide nucleic acid mimetics (PANAM), peptide nucleic acids (PNA), solid phase synthesis, MALDI-TOF mass-spectrometry.*

СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ТЕОРЕТИКО-МЕТОДИЧЕСКИХ ОСНОВ УПРАВЛЕНИЯ ОРГАНИЗАЦИОННЫМ РАЗВИТИЕМ ХИМИЧЕСКИХ ПРЕДПРИЯТИЙ

С.И. Степнова, аспирант

кафедра Экономики и организации производства
МИТХТ им. М.В. Ломоносова, Москва, 119571 Россия
e-mail: sistepnova@yandex.ru

Рассматриваются пути совершенствования теоретико-методических основ управления организационным развитием химических предприятий.

Ключевые слова: химическое предприятие, управление организационным развитием, теория, методы, совершенствование, конкурентоспособность.

В настоящее время управление организационным развитием (УОР) особо ценно для создания и поддержки устойчиво функционирующих и динамично развивающихся, эффективно работающих предприятий (в т.ч. промышленных), клиентоориентированных, инвестиционно привлекательных, инновационно активных, высокотехнологичных, адаптивных, проактивных. Следует подчеркнуть важность УОР для промышленных, в т.ч. химических, предприятий в качестве инструмента поддержания положительного эффекта, достигнутого за счет внедрения инновационных производственных технологий.

УОР появилось как направление практики, а затем и область научных исследований в 50 - 60-е гг. XX в. За более чем 50 лет:

- ✓ количество организаций (в т.ч. промышленных предприятий), практикующих УОР, неуклонно росло, на многих создавались собственные внутренние консалтинговые группы, занимающиеся ОР (эффективность данного инструмента проверена такими известными организациями, как NASA, ExxonMobil, IBM, GE, Union Carbide, Яндекс, HP, Газпромбанк, Sanofi-Sintelabo, ТНК-ВР, ИКЕА, Unilever, Ростелеком, Safran, Corning-Asahi Video, Росатом, P&G и др.);

- ✓ создана (1964 г.) международная организация, объединяющая практиков ОР - OD Network; создан этический кодекс ОР-практиков; определен комплекс знаний и навыков, которым должен обладать любой ОР-консультант;

- ✓ подготовка специалистов в области ОР стала осуществляться в учебных центрах, вузах, в т.ч. лучших, по всему миру (Гарвард, Йельский университет, Массачусетский технологический институт и др.);

- ✓ область исследований активно развивалась, обогащалась знаниями из других научных сфер (теория организации, теория организационного гуманизма, психология, социология, теория систем, стратегический менеджмент, производственный менеджмент, управление инновациями, теория принятия решений, финансовый менеджмент, теория обучения через практику, управление персоналом, организаци-

онное поведение, педагогика, физиология, этно-методология, антропология, этнография, культурология, философия, история, макро- и микроэкономика, маркетинг и др.) [1].

Следует отметить, что большинство работ, посвященных УОР - зарубежные. Российские исследователи осваивают опыт предшественников и вносят свой вклад в развитие области только последние 20 с лишним лет. Не существует единства в понимании сути УОР, теоретико-методических основ. В связи с этим весьма важной представляется работа по созданию системы базовых знаний в области УОР.

С учетом достижений в области УОР российских и зарубежных специалистов (Р. Бекхард, С. Белл, У. Беннис, У. Берк, М. Бир, Р. Блэйк, П. Вэйл, Т. Каммингс, К. Левин, Р. Липпит, М. Майлз, Д. Мак-Грегор, Н. Маргулис, Ч. Ми-Ян, Д. Моутон, К. Уорли, У. Френч, Л. Холбек, Ф. Хьюз, Г. Шепард, Э. Шэйн, Р. Шмук, С.В. Клягин, А.В. Макарова, Е.Г. Маркушина, А.В. Мартынова, Н.Н. Олимских, А.И. Пригожин, Д.В. Реут, В.В. Щербина и др.), важнейших материалов, изложенных в монографиях, диссертациях, статьях, на специализированных сайтах и т.д., а также с учетом современных тенденций, задач в области социально-экономического развития России **предлагаются в качестве базовых нижеследующие авторские положения**, относящиеся как к предприятиям химической промышленности, так и к другим коммерческим и некоммерческим организациям (за исключением связанных с отраслевой спецификой) [1-12]. Данные положения **важны как шаг в совершенствовании теоретико-методических основ УОР.**

Следует подчеркнуть, что специалистам по ОР предстоит еще большая работа по освоению, адаптации к российским условиям зарубежного опыта, по включению в процесс ОР знаний из различных сфер научных исследований, по расширению методов ОР и развитию теоретических положений, в т.ч. в ответ на новые факторы. Среди последних - работа в условиях глобализационных процессов, важность обладания высокой кросскультурной компетент-

ностью, повышение роли информационных технологий, телекоммуникаций, возрастание важности обеспечения комфортного психологического климата в коллективах, повышения стрессоустойчивости работников, помощи в преодолении негативного влияния различных психотравмирующих факторов.

1. Представляется, что оптимально раскрывает суть УОР в качестве практики менеджмента следующее определение. УОР - это деятельность по совершенствованию организации работ на предприятии, осуществляемая высококвалифицированными специалистами, руководителями, другими сотрудниками, в случае необходимости внешними консультантами, основанная на гуманистических ценностях, ориентированная на поддержание конкурентоспособности не только в краткосрочной, но и в долгосрочной перспективе, которая может быть представлена в виде цепи осознание необходимости - диагностика - целеполагание - планирование - создание благоприятных условий (кадровых, мотивационных, финансовых, нормативных, организационных, научно-методических, материально-технических, информационных) - улучшение - контроль, в т.ч. выявление угроз и возможностей - коррекция - поддержание достигнутого уровня организационного развития (ОР) - оценка - учет.

2. Способствовать эффективному осуществлению УОР будет понимание специалистами предприятия как системы, созданной для достижения коммерческих и некоммерческих целей, ценность которой определяется экономической эффективностью, экологической безопасностью и социальной ответственностью, находящейся в постоянном взаимодействии с внешней средой, характеризующейся законами, принципами и особенностями развития, множеством факторов, влияющих на эффективность развития, важнейшие из которых - клиентоориентированность, раскрытие человеческого потенциала, наиболее полное и экономное использование ресурсов, адаптивность, непрерывное совершенствование управления.

3. Поскольку УОР предприятия в конечном счете направлено на поддержание и повышение конкурентоспособности последнего, важно дать следующее определение - **конкурентоспособность предприятия** - способность обеспечивать рентабельность не ниже средней рентабельности всех предприятий в экономике, обусловленная факторами внешней среды, совокупностью конкурентных преимуществ, относящихся к элементам предприятия как системы и уровню организации работ на предприятии.

4. Представляется важным также использовать понятие «**потенциал организационного**

развития» (ПОР) предприятия и определять его как совокупность ресурсов, которые могут быть использованы в процессе организационного развития. В зависимости от местонахождения ресурса, необходимого для ОР, выделяются ПОР во внешней среде предприятия (политико-правовые, социально-экономические, рыночные, технологические и др. факторы) и во внутренней среде предприятия (кадровые, финансовые, информационные, управленческие и др.).

5. В качестве базовых в арсенале специалиста по ОР **мини-теорий** (по У. Берку), **теоретических разработок** предлагается рассматривать следующие:

- индивидуальный подход к изменениям (Маслоу, Герцберг, Врум, Лоулер, Хэкман, Олдхэм и Скиннер);
- Т-групповой подход к изменениям (Левин, Арджирис и Бион);
- общесистемный подход к изменениям (Лайкерт, Лоуренс, Лорш, Левинсон);
- управленческая решетка (Блэйк и Моутон);
- модели жизненного цикла организации (Адизес, Грейнер, Данко, Емельянов и Поварницына, Ливехуд, Липпит и Шмидт и др.);
- модели организации («7С McKinsey», «шесть ячеек Вайсборда», Берка-Литвина и др.);
- открытия в сфере изучения «поведения» организаций (60-70-е гг. XX в.): феномен снижения уровня открытости и пластичности организаций по мере их развития (Хоули); феномен «структурной инерции» бизнес-организаций (Стинчкомб, Вудворд, Бернс, Дункан и др.);
- критерии готовности предприятия к изменениям (Бекхард): приверженность команды топ-менеджеров проводимым изменениям, четко сформулированное видение будущего состояния предприятия, условия, предотвращающие возможность возврата к прошлому, поддержка критической массы работников, планирование на среднесрочную / долгосрочную перспективу, осведомленность о негативной реакции и уважение к сопротивляющимся, осознание необходимости обучения, убеждение, что изменение должно обязательно произойти, готовность использовать имеющиеся ресурсы, осознание необходимости создания поддерживающих изменение потоков информации;
- положения Ф. Хьюза, дополняющих важнейшую основу УОР - гуманистические ценности; отмечается важность создания условий для получения удовлетворения от работы, профессионального и личностного роста, раскрытия потенциала работников, совместной работы в режиме сотрудничества, помощи друг другу, эффективной обратной связи, обмена информацией, выработки оптимальных решений и др.;

- шаги к успешным изменениям М. Бира: обеспечить приверженность изменениям через совместный анализ проблем; разработать общее видение организационных процессов и способов управления; стимулировать принятие нового видения, обеспечить компетентность персонала; повысить активность всех подразделений без давления сверху – позволить каждому подразделению найти свой путь к новой организации; институционализировать активность через формальную политику, системы и структуры; контролировать и корректировать стратегии обновления в случае необходимости.

Отдельно необходимо отметить важность организации работ по ОР в соответствии с этапами процесса организационного совершенствования К. Левина (должны найти отражение на всех уровнях):

1) «размораживание» (дестабилизация квазистационарного равновесия, поддерживаемого сложным полем сил, информирование о необходимости изменений; вовлечение тех, кого оно затронет; оказание поддержки; предоставление времени для того, чтобы привыкнуть к идее об изменении);

2) изменение (осуществление изменений; оказание поддержки и обучение; мониторинг);

3) «замораживание» (закрепление достигнутого, стабилизация после изменения организационной культуры, норм, политик и практик, укрепление приверженности сотрудников изменению).

Процесс пытались усовершенствовать Г. Липпит, Э. Шэйн и др.

При использовании теоретических разработок следует помнить, что каждая из них имеет особенности применения, сильные и слабые стороны.

6. Важнейшая основа эффективного УОР - принципы УОР, определяющие характер и содержание деятельности по ОР: единства, участия, совмещения индивидуальных, групповых и общих интересов, научности, развития организации через развитие ее работников, саморазвития специалистов по ОР, обратной связи, всесторонности входной информации, комплексности, точности, непрерывности, адаптивности, сочетания централизации и децентрализации при УОР, доступности информации об УОР для сотрудников предприятия, обеспечения опережающего роста организационного потенциала (должен соответствовать предстоящим технологическим и продуктовым инновациям), гармонизации организационных составляющих в ходе УОР, последовательного подключения вновь возникающих возможностей, совершенствования.

7. В ходе УОР обязательно необходимо учитывать **законы организации**, в т.ч. инфор-

мированности-упорядоченности, оптимальной загрузки (оптимальная отдача от работника и коллектива получается в случае загрузки такой работой, при которой в наиболее полной мере раскрываются их способности и возможности), эффективного восприятия и запоминания информации (процессы восприятия и запоминания информации человеком реализуются наиболее эффективно, если форма представления информации соответствует типу мышления человека), установки (наиболее полно человеком воспринимается информация, к которой есть установка), доходчивости информации (доходчивость информации повышается с увеличением количества форм предъявления одной и той же информации), устойчивости информации в сознании человека (первая более устойчива, чем повторная); **принципы статической организации** (приоритета цели, приоритета функций над структурой, приоритета субъекта управления над объектом); **принципы динамической организации** (приоритета персонала, приоритета структур над функциями, приоритета объекта управления над субъектом).

8. Значительный вклад в эффективность УОР вносят следующие **подходы и их оптимальное сочетание**: системный, ситуационный, маркетинговый (тесная связь УОР с результатами исследования запросов внешних и внутренних потребителей), функциональный (потребность, на удовлетворение которой направлена деятельность по ОР рассматривается как совокупность функций), комплексный, интеграционный, эксклюзивный (деятельность по ОР предполагает повышение инновационной активности, в результате которой предприятие приобретает конкурентоспособный персонал, патенты, торговые марки, новые информационные технологии, прогрессивное технологическое оборудование, ноу-хау и др.), процессный, структурный (при УОР важно определение значимости, приоритетов среди факторов, методов, принципов и других инструментов в их совокупности с целью установления рациональности соотношения и повышения обоснованности распределения ресурсов; прежде чем применить структурный подход, рекомендуется провести структуризацию проблемы), логический, воспроизводственно-эволюционный, глобальный (при решении в ходе осуществления УОР задач, связанных со стандартизацией, сертификацией, информационным обеспечением управления, выполнением финансовых операций, созданием стратегических альянсов и др., точка обзора должна быть над глобальной системой, а не на уровне, где находится анализируемый объект), стандартизационный (следует отметить, что важно сохранять оптимальное соотношение между стандартными и

индивидуальными решениями), оптимизационный, директивный, поведенческий (важными направлениями деятельности специалистов по ОР является оказание помощи работнику в осознании и реализации его возможностей, творческих способностей на основе применения концепций поведенческих наук к управлению предприятием), проектный.

9. В качестве методологической основы УОР предлагаются:

- ❖ «системный подход на диалектической основе как единая общенаучная методология для изучения организаций», что предполагает рассмотрение объекта в напряженном равновесии (через выделение существенных противоречий как основы его развития);

- ❖ «живая методология», лежащая в основе работы «агента изменений», предполагающая соавторство с клиентом, искусство осуществления изменений, исследование действием, расширение возможностей участвующих в процессе УОР;

- ❖ управление проектами как методология для разработки и внедрения организационных преобразований [4].

Управление проектами осуществляется на основе стандарта ISO 21500:2012. Управление портфелями проектов или единичными пакетами заданий может осуществляться с помощью программ Адванта, Megaplan, MS Project и др.

При УОР целесообразно использовать методологию функционального моделирования IDEF0.

10. Методы УОР необходимо применять для улучшения организации работ на уровнях (одном или нескольких): индивидуальном; межличностных отношений (диады, триады); команд, групп; межгрупповых отношений; организации в целом.

В комплекс базовых методов, способствующих эффективному осуществлению УОР, входят: фасилитация, «процессное консультирование» (Э. Шэйн), инновационный эксперимент, метод «узкой базы», метод направленной саморефлексии, анализ поля сил по К. Левину, анализ обеспечения вовлеченности работников по Э. Хьюзу, исследование действием, анализ «организационных патологий» по А.И. Пригожину, бенчмаркинг, анализ ролей, организационное зеркало, конфронтация по Р. Бекхарду, обследование с обратной связью, формирование видения перспективы, гештальт-методы, коучинг, тренинги, медиация, социальная поддержка, социальное планирование, управление по целям, аутстаффинг, лизинг, в т.ч. персонала, командообразование, кружки качества, аутсорсинг, методы бережливого производства, Шесть сигм, изменение стратегии, изменение структуры, изменение организации по Р. Блэйку, Д. Моутон, методы, связанные с теорией ограничений, перестройка работы и

развитие ее содержания, «высокие обязательства - высокие результаты», тотальная оптимизация производства, «система-4», регламентирование, методы дисциплинарного воздействия, метод экспертных оценок и др.

Некоторые из вышеперечисленных методов подразумевают применение ряда других методов, техник. Так, среди методов фасилитации - «Саммит позитивных перемен», «Мировое кафе», «Поиск будущего», «Динамическая фасилитация», «Развивающая фасилитация», «Конференция «Поиск», «Выход за рамки», «Стратегические изменения в реальном времени», «Технология участия», «Технология открытого пространства», «Ретроспектива проектов» и др.

Среди методов организационной диагностики - анализ документов, наблюдение, анкетирование, личностные тесты, фокус-группы, интервью, PEST-анализ и его разновидности, SWOT-анализ, VOCATE (позволяет оценить вероятные масштабы и последствия изменений, факторы, которые необходимо принять во внимание: ценности, авторство, потребители, действующие лица, преобразования, окружающая среда), причинно-следственные диаграммы Исикавы, структуризация проблемного поля организации, работа со схемой «жизненного цикла», анализ стратегических зон хозяйствования, измерение управляемости организации, анализ стиля управления, хронометраж затрат времени, сценарный метод, «Крестовина» и, затем, «Метафора» А.И. Пригожина, последовательные сравнения (сортировка), оценка приоритетов, ранжирование и т.д.

Приведенные выше и др. методы необходимо использовать комплексно, т.к. отношения, на которые они воздействуют, неразрывны. При выборе, а также развитии методов УОР необходимо учитывать уникальность каждого предприятия.

11. На различных этапах УОР необходимо учитывать следующее:

- цели в сфере УОР должны быть тесно связаны с целями повышения экологической, социальной и экономической устойчивости развития (внутренняя среда предприятия, территория его присутствия);

- УОР - процесс, ориентированный на решение задач с опорой на сильные стороны предприятия; лучшее из прошлого переносится в новое состояние;

- важно участие всех работников, затрагиваемых изменениями; работники предприятия должны четко понимать суть, базовые принципы УОР, иметь доступ к информации, относящейся к изменениям, а также возможность обратиться за поддержкой к квалифицированным в области УОР специалистам;

- особую роль в ОР предприятия играет материальное и моральное стимулирование

сотрудников, поддержание благоприятной психологической атмосферы, реализация программ повышения качества рабочей жизни;

➤ особое внимание должно уделяться изменениям на уровне группы, попытка изменить поведение индивидуума без попытки изменить групповое поведение не увенчается успехом;

➤ при осуществлении ОР необходимо учитывать опыт предприятий родственного профиля (помня о специфике каждого хозяйствующего субъекта);

➤ в процессе УОР важно как профессиональное, так и личностное развитие сотрудников, в т.ч. развитие навыков общения и взаимодействия друг с другом, познания себя и других;

➤ проект ОР должен охватывать все уровни организации, начиная с верхнего; особое внимание должно уделяться межгрупповым взаимодействиям;

➤ успех в деле ОР во многом зависит от качества процесса перехода к желаемому состоянию;

➤ процесс УОР часто требует содействия внешних консультантов; в консультационном цикле выделяют 8 фаз: начальный контакт, сбор данных, анализ данных, обратная связь, планирование действий, осуществление действий, оценка, выход (передача знаний для поддержания достигнутого);

➤ оптимально, если специалист в сфере ОР является «технологом», т.е. одинаково хорошо разбирается в теории, в практике, «гибко применяет общие принципы к конкретной задаче»;

➤ при УОР важная роль отводится информационной поддержке, не менее важны благоприятные нормативные, организационные, мотивационные, кадровые, научно-методические, финансовые, материально-технические условия;

➤ успех в деле УОР существенно зависит от «качества управленческой воли» (по А.И. Пригожину), имеющей эмоциональную составляющую - оптимизм и целевую составляющую методичность (выстраивание связей от достижения к достижению);

➤ важен учет особенностей предприятия, в т.ч. этапа жизненного цикла, кадровой, отраслевой специфики;

➤ следует помнить, что среди причин не востребоваемости или неэффективности УОР - коррупция, отсутствие приверженности и вовлеченности руководства, методологические ошибки, отсутствие цели, отсутствие лидерства, инициация множества проектов, отсутствие четкой организации работ, имитация УОР.

12. На химических предприятиях работы по ОР должны способствовать достижению целей, связанных с переходом в зону интенсивного развития, совершенствованием управления персоналом, обеспечения промышленной безопасности, стратегического управления, финансового обеспечения, маркетинговой, производственной, инновационной, логистической

деятельности, работы в области социальной ответственности и др. В связи с этим можно выделить следующие важные задачи:

✓ увеличение объемов выпуска конкурентоспособной ресурсосберегающей продукции с более глубокой степенью переработки, «продукции 4, 5 и 6 технологического уклада», в т.ч. биоразлагаемых полимеров, полимеров и композитов на их основе, зеленого полиэтилена, экошин и др.;

✓ расширение ассортимента и улучшение потребительских свойств социально ориентированных продуктов;

✓ развитие импортозамещающих производств, обеспечение потребности рынка материалами стратегического назначения;

✓ укрепление экспортного потенциала;

✓ повышение эффективности научно-исследовательских работ, в т.ч. «по приоритетным направлениям (создание новых перспективных материалов для микро- и нанoeлектроники, полимеров и компонентов на их основе, материалов со специальными свойствами, сверхтвердых материалов, биосовместимых материалов, катализаторов, мембран) и др.»;

✓ обновление производственной базы на основе инновационных, экологически чистых, ресурсосберегающих технологий (разработка и использование технологий реабилитации окружающей среды, обеспечения безопасности производств и объектов, гибких технологических систем, блочно-модульных технологических линий, полностью обновленных технологических процессов для производства существующих химикатов, в т.ч. на основе использования биотехнологий и комбинаторной химии, достижений в области катализа, фотохимии и электрохимии);

✓ минимизация и рециклинг отходов;

✓ повышение активности предприятий в сфере обеспечения социо-эколого-экономической устойчивости развития, как собственной, так и в пределах территорий присутствия;

✓ создание и поддержание условий для быстрой адаптации к изменениям внешней среды;

✓ уменьшение зависимости от внешнего финансирования;

✓ развитие организационных структур: матричных (стабильность и динамизм, координация использования знаний в сложной и нестабильной среде); сетевых (гибкое, иногда временное взаимодействие между поставщиками, производителями, потребителями);

✓ вертикальная и горизонтальная интеграция, создание стратегических альянсов, в т.ч. в сфере НИОКР, избавление от неэффективных видов деятельности, предприятий;

✓ минимизация транзакционных издержек при взаимодействии с заинтересованными сторонами, в т.ч. научными и образовательными организациями, представителями власти, пред-

приятными отраслями с постоянно изменяющейся (обновляемой, совершенствуемой) продукцией;

- ✓ активизация использования важных активов - брендов, патентов, банков данных о потребителях, институционального опыта и др.;

- ✓ создание эффективных рынков (например, онлайн-площадок для торговли химикатами);

- ✓ подготовка специалистов для работы в рамках инновационного цикла, компетентных в вопросах создания и развития инновационных структур, коммерциализации интеллектуальной собственности и т.д.;

- ✓ осуществление образовательной деятельности для устойчивого развития; важны системное мышление, умение учитывать краткосрочные и долгосрочные последствия решений для окружающей среды, национального и мирового сообществ, экономики, развития системы природа - общество - человек; компетентность в области развития экобалансированных производств, рационального использования ресурсов, передовых методов устранения негативных экологических последствий, этики, гражданских прав, динамики народонаселения, психологии и др.;

- ✓ передача опыта молодым сотрудникам формальным образом (внутренние стандарты, тренинги и др.) и неформальным (передача знаний в процессе работы);

- ✓ повышение эффективности регламентированного « α -труда» и творческого « β -труда», инновационной активности работников (базисные, улучшающие, продуктивные, процессные, технологические, инновации-лидеры и др. инновации), в т.ч. за счет:

- повышения качества трудовой жизни, условий труда и отдыха,

- реализации программ повышения безопасности труда,

- внедрения трудоощающих технологий,
- совершенствования систем автоматического контроля производственных процессов,
- развития систем управления талантами,
- создания интерактивного обучающего окружения,

- развития систем управления знаниями,
- создания адаптивной системы мотивации труда, предполагающей наличие различных способов стимулирования (в т.ч. доплаты, единовременные выплаты, постоянные и переменные льготы, компенсации, социальные гарантии, распределение прибыли, доля в собственности, профессиональное и личностное развитие, планирование карьеры, внедолжностная карьера (инструмент закрепления и развития элитных кадров через статусно-доходное продвижение вне административной иерархии), четко определенный ожидаемый результат (ключевые показатели эффективности, SMART-цели), адекватная обратная связь (по профессиональным и личностным компетенциям), признание, самореализация),

- стимулирования работников за выявление организационных резервов, разработку и внедрение организационных новаций и др. [13–17].

В заключение следует подчеркнуть **важность** дальнейшего совершенствования теоретико-методических основ УОР, **активного пространства УОР как постоянной практики менеджмента организации, построения и развития систем сбалансированного стратегически ориентированного УОР на предприятиях, в том числе химических.**

ЛИТЕРАТУРА:

1. Степнова С.И. Управление организационным развитием: актуальность, история и современность // Предпринимательство. 2012. № 2. С. 117–125.
2. Материалы сайта «Organization Development Network official web-site». <http://www.odnetwork.org>.
3. Реут Д.В. Мир деятельности и организационное развитие. <http://www.odn2.ru/index.php/biblioteka/25-postneklassika/59-mir-deyatelnosti-i-organizatsionnoe-razvitie>.
4. Пригожин А.И. Методы развития организаций. – М.: МЦФЭР, 2003. 863 с.
5. Кристенсен Р. Организационное развитие сквозь призму стратегии. http://www.cfin.ru/management/practice/org_development.shtml.
6. Многообразие подходов к проблеме организационных изменений // Конспект видеолекций MBA Start. <http://www.scribd.com/doc/37682591/13-SNM-01>.
7. Фасхиев Х.А. Определение конкурентоспособности предприятия // Маркетинг в России и за рубежом. 2009. № 4. С. 68–71. <http://www.dis.ru/library/market/archive/2009/5/5037.html>.
8. Долгов А.И. Теория организации: [электронный ресурс]. – М.: ФЛИНТА : МПСИ, 2011. 224 с.
9. Макарова А.В. Классификация методов организационного развития и их картирование // Человеческий фактор: проблемы психологии и эргономики. 2007. № 2. С. 45–53.
10. Мартынова А.В. Фасилитация как технология организационного развития и изменений // Организационная психология. 2011. Т. 1. № 2. С. 53–91.
11. Климова Н.С. Методы управления организационными изменениями на предприятиях отрасли в условиях развития рыночной среды: автореф. дис. ... канд. экон. наук. – СПб., 2010. 15 с.

12. Степнова С.И. О роли управления организационным развитием в формировании конкурентоспособной экономики, экономики знаний // Креативная экономика. 2012. № 10. С. 98–105.
13. Коряков А.Г. Управление устойчивым развитием промышленного предприятия: теория, методология, практика: автореф. дис. ... д-ра экон. наук. – М., 2012. 44 с.
14. Амелина Н.В. Обеспечение эффективности труда на предприятиях химической отрасли: автореф. дис. ... канд. экон. наук. – Саратов, 2012. 24 с.
15. Кудинова О. Посткризисная стратегия: опыт отечественный и зарубежный // The Chemical Journal. Сентябрь 2010. С. 28–34. <http://tcj.ru/2010/9/Strategia.pdf>.
16. Кондратьев В.Б. Мировая химическая промышленность [электронный ресурс] // Перспективы: [сайт]. [Б.м.], 2011. – URL: http://www.perspektivy.info/oykumena/ekdom/mirovaja_khimicheskaja_promyshlennost_2011-05-04.htm (07.06.11).
17. Иванов В.П. ВТО заставит проводить модернизацию // Промышленник России. 2012. № 12. № 12(143). С. 26–29.

IMPROVMENT OF THE THEORETICAL AND METHODOLOGICAL BASES OF MANAGEMENT OF ORGANIZATIONAL DEVELOPMENT OF THE CHEMICAL ENTERPRISES

S.I. Stepnova

M.V. Lomonosov Moscow State University of Fine Chemical Technology, Moscow, 119571 Russia

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

Ways of improving the theoretical and methodological foundations of management of organizational development of chemical enterprises are considered.

Key words: *chemical company, management of organizational development, theory, methods, improvement, competitiveness.*

ЭКОЛОГО-ЭКОНОМИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ КАК ФАКТОР НЕГЭНТРОПИЙНОЙ ЭКОНОМИКИ

С.М. Сухорукова, профессор, А.М. Погорелый, старший преподаватель,

Л.Л. Капитонова, ассистент

кафедра Эколого-экономического анализа технологий

МИТХТ им. М.В. Ломоносова, Москва, 119571 Россия

e-mail: sukhorukova@inbox.ru

В статье раскрывается содержание эколого-экономической информации, необходимое для экономического роста в сфере природопользования при сохранении экологической устойчивости биосферы.

Ключевые слова: В.И. Вернадский, эколого-экономическая информация, экологически устойчивое развитие, экономический рост, негэнтропийная экономика

Эколого-экономическая информация может стать фактором негэнтропийной экономики, если она (информация) при сохранении роста экономической эффективности производства будет способствовать его безопасности с учетом экологической стабильности биосферы. Но получение такой информации требует принципиальных изменений в существующем подходе к ее содержанию. В данной статье рассматривается содержание информации по экологическим и экономическим аспектам природопользования, а также их связи, причем в условиях открытой экономики и сложившихся тенденциях глобализации.

Начнем с экологической информации.

В Конституции Российской Федерации (1993 г., статья 42) говорится, что «каждый имеет право на благоприятную окружающую среду, достоверную информацию о ее состоянии...». Но, дело в том, что в российской практике для принятия решения по обеспечению экологической безопасности производства используется информация о состоянии отдельных компонентов природной среды, причем, находящихся лишь в зоне непосредственного влияния данного предприятия. Источником такой информации служат, в частности, кадастры:

1. Кадастр земельных ресурсов;
2. Кадастр водных объектов;
3. Кадастр лесных ресурсов;
4. Кадастр объектов животного мира и т.д.

Не останавливаясь на трудностях составления таких кадастров при наличии более восьми десятков субъектов Российской Федерации, хотелось бы обратить внимание на недостаточность этой кадастровой информации для выхода на экологическую безопасность производства. «Экологическая» информация – это сведения о жизнепригодности среды, которая обеспечивается *связью* природных компонентов и при управлении экологической безопасностью производства экологическая информация должна фиксировать степень сохранности этих *связей*.

Именно по этому критерию должны работать и экономические санкции. Но сегодня в сфере природопользования платежи также имеют одностороннюю направленность, поскольку связаны с ПДК и ПДВ, определяющих степень загрязнения *одного* ресурса. И это освобождает от ответственности за пределом конкретно-ресурсных ограничений. А экологически негативные последствия загрязнения проявляются для всей трофической цепи биогеоценоза. Субъекты хозяйствования не несут ответственности за его сохранение, и в результате растут эколого-экономические издержки у соседних предприятий и страны в целом, снижая общую рентабельность производства.

Можно напомнить, что отечественные экономисты, понимая недостаточность решения «ресурсных» задач повышения эффективности природопользования, с 1970-х гг. начали переходить к «эко-системному» подходу. Они предлагали формировать комплекс отраслей, технологически связанных последовательной переработкой природного сырья, при сохранении, экосистемной целостности территории. В 1980-х гг. в программах по реформированию экономики формирование такого комплекса отраслей предлагалось передать из Центра на уровень местных властей. В пятилетние планы народно-хозяйственного развития СССР предполагалось вводить интегральные показатели по взаимосвязанности экологической безопасности и экономической эффективности природопользования уже в масштабах государства. [1]. Но в 1990-х гг. с отказом от народнохозяйственного планирования и с уничтожением многоотраслевого комплекса подобный подход в Российской Федерации стал невозможен. К тому же произошли и другие события: разгосударствление собственности, приватизация предприятий и т.д. Хотя в настоящее время целью экономической политики и провозглашен экономический рост, но экологическая ситуация в стране ухудшается. Ежегодные государственные доклады «О состоянии и об охране ок-

ружающей среды Российской Федерации» (в которых, кстати, приводятся данные также лишь по отдельным компонентам среды), свидетельствуют о продолжающихся негативных изменениях [2]. При такой тенденции экономический рост становится все более невозможен.

А теоретически возможна ли экономика, направленная и на сохранность природной среды и на рост экономической эффективности ее использования? Или хозяйственная деятельность всегда должна сопровождаться экспортом энтропии во внешнюю среду?

На эти вопросы хотелось бы ответить так: человек способен выйти на хозяйственный способ природопользования, обладающий негэнтропийными свойствами, но для этого следует *предупреждать* негативную экологическую ситуацию. Энтропия промышленного природопользования предупреждается, если выбросы, сбросы, поступления твердых отходов не угрожают жизнеспособности природной среды, причем в масштабах биосферы. Именно этому должна служить эколого-экономическая информация. Но тут встает вопрос о возможности получения такой информации в условиях сложившихся тенденций глобализации экономики, когда связь экологии с экономикой оказывается в сфере геополитической борьбы и может стать объектом дезинформации.

«Развитым» странам необходимы территории, куда они могли бы отправлять отходы, и откуда они могли бы получать природное сырье, не истощая собственных месторождений. При этом, избавляясь от экологически «грязных» стадий производства, они сосредотачивают у себя стадии экологически «чистые». Необходимое для этого разделение труда обслуживается теорией открытой «рыночной» экономики. В 1990-х гг., следуя этой теории и получив статус «экологической колонии», мы направили экономическую политику на рост энтропии. И этому служит информация, не связывающая экологическую и экономическую устойчивость производства. Что касается «развитых стран», то, полагая, что эту связь можно оптимизировать в отдельно взятой стране, они создают для себя национальные программы Зеленой промышленности. Но нельзя локализовать негативное воздействие на биосферу, поэтому экономику «развитых» стран рано или поздно настигнет опасность экологической дестабилизации. Чтобы этого избежать, следует обеспечить глобальную систему формирования эколого-экономической информации. И только такая информация поможет отойти и от некоторых антиэкологических направлений научных исследований в области разработки технологий производства. Имеется в виду не только отказ от «совершенствования» средств массового уничтожения.

Природные условия необходимые для жизни человека обеспечиваются сформировавшейся на планете сложной био-гео-химической системой. В.И. Вернадский в своих работах показал роль «живого вещества» в формировании этой системы [3], и задачу науки он видел в ее сохранении. А пока ученые способствуют сокращению «живого вещества» на Земле и замещению его веществом «искусственного» происхождения.

Познания в области генетики и химии позволили ученым перейти к конструированию новых организмов, а также к созданию искусственных материалов, не включающихся в естественный круговорот веществ на планете. Нарушая принцип геобиохимического единства биосферы, ученые ведут к росту экогенных заболеваний и поэтому новая среда может рассматриваться как сфера реализации информации, дестабилизирующей жизнеспособность биосферы. При этом хозяйственная деятельность сопровождается ростом эколого-экономических издержек, а отсюда следует признать, что экономический рост (Экон Р) обратно пропорционален росту «искусственных» введений в биосферу, нарушающих ее био-гео-химическое единство (Р ив):

$$\text{Экон Р} = 1 / \text{Р ив}$$

Приведенная зависимость не говорит о необходимости прекращения научной деятельности. Экономический рост обеспечивается не только потреблением природных ресурсов (руды, нефти, воды и т.д.), но и мыслетворчеством человека коэволюционной направленности. Наблюдаемая деградация биосферы свидетельствует об антикоэволюционной направленности науки. (АквН). Поэтому логично предложить и следующую зависимость:

$$\text{Экон Р} = 1 / \text{АквН}$$

Коэволюционная направленность научного творчества требует предотвращения не только загрязнения природной среды, но и истощения ее ресурсов. Интеллект должен работать на сохранение ресурсного потенциала планеты. К сожалению, чтобы решить проблему дефицита ресурсов ученые переходят к созданию космических кораблей для транспортировки ресурсов с других планет. Но при изъятии ресурсов с других планет могут быть нарушены, подготавливаемые миллиардами, условия для зарождения на них «живого вещества». Чтобы предупредить возможность экологически негативных последствий космического масштаба, следует, учитывая бесконечную протяженность времени эволюции жизни в Космосе, отказаться от краткосрочной ориентации эколого-экономической информации. Конечно, нельзя при этом не признать, что формирование такой эколого-экономической информации представ-

ляет серьезную трудность потому, что в экологических и экономических подсистемах циркулируют потоки информации, различающиеся в пространственно-временном отношении. При этом сама возможность получения такой информации требует мировоззрения, которое ориентировало бы все общество на сохранность жизни, как космо-планетарного феномена. Но только такая эколого-экономическая информация может обеспечить переход к негэнтропийной экономике.

В разных научных дисциплинах имеются свои трактовки понятия энтропии, но между ними имеется нечто общее: энтропия понимается как сигнал хаоса вследствие распада системы. Человечество наработало институты, которые способны предупредить хаос в системе «экология–экономика». К этим институтам относятся экономические механизмы, правовые и

этические нормы хозяйственного поведения. Чтобы эти институты могли работать на устойчивость названной системы, они должны иметь информацию о том, что ей угрожает. Таковой является эколого-экономическая информация, и трудность ее формирования придется преодолеть. Иначе продолжится энтропия природной среды (снижение биологического разнообразия, опустынивание и обезвоживание земель, климатическая дестабилизация, сейсмическая неустойчивость планеты и т.д.), а в результате это даст снижение экономического роста до полного его обнуления. Впрочем, это уже не будет иметь значения, т.к. среда планеты в таком случае будет абсолютно непригодна для жизни человека. И нельзя не отдать должное экологам и экономистам, которые не перестают об этом предупреждать [4].

ЛИТЕРАТУРА:

1. Сухорукова С.М. Эколого-экономическое направление в России (XVIII – XXI в.в.). – М.: ООО «Издательский Дом «Орион», 2010. Гл. 2. С.112–123.
2. Государственные доклады «О состоянии и об охране окружающей среды Российской Федерации в 2002-2011 гг.». – М.: Изд-во АНО «Центр международных проектов».
3. Вернадский В.И. Живое вещество и биосфера. – М.: Наука, 1994. С. 95–98.
4. «Рио+20: Будущее, которого мы хотим». – <http://www.un.org/ru/sustainablefuture>.

ECOLOGICAL-ECONOMIC INFORMATION AS A FACTOR OF NEGENTROPY ECONOMY

S.M. Sukhorukova[@], A.M. Pogoreliy, L.L. Kapitonova,

M.V. Lomonosov Moscow State University of Fine Chemical Technology, Moscow, 119571 Russia

[@]*Corresponding author e-mail: sukhorukova@inbox.ru*

The article reveals the contents of ecological-economic information which is necessary for economic growth in the field of nature management preserving the ecological sustainability of the biosphere. It is shown that violation of the bio-geo-chemical unity of the biosphere results in ecological diseases. Besides, the economic efficiency of production slows down due to the increase of ecological-economic costs. As a solution of the issue the author's position for including standards of cosmic ecology into ecological-economic information is proposed.

Key words: *V.I. Vernadsky, ecology-economics information, sustainable development, economic growth, negentropy economics.*

ВЛИЯНИЕ БИОГЕННЫХ ЭЛЕМЕНТОВ НА ФИТОЭКСТРАКЦИЮ КАДМИЯ ИЗ ЗАГРЯЗНЕННОЙ ПОЧВЫ

Л.В. Шведова, доцент, Т.А. Чеснокова, доцент,

С.А. Буймова, старший преподаватель, А.В. Невский, профессор

Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, 153000 Россия

e-mail: nevsky@isuct.ru

Исследовано влияние веществ, содержащих биогенные элементы (хлорида калия, фосфата натрия, нитрата аммония, нитрата калия и мочевины) на степень фитоэкстракции кадмия из почвы овсом посевным (*Avena sativa* L.), салатом листовым (*Lactuca sativa* L.) и горчицей полевой (*Sinapis arvensis* L.). По результатам эксперимента рассчитаны показатели, используемые для оценки связи среды и физиологической роли химического элемента, а также для выявления его участия в биотическом круговороте, роли организмов-индикаторов и организмов-концентраторов: фитотоксический эффект и коэффициент биологического поглощения кадмия растениями. Показано, что нитрат калия в большей степени, по сравнению с другими веществами, содержащими биогенные элементы, способствует извлечению кадмия из почвы.

Ключевые слова: биогенные элементы, миграция тяжелых металлов, фитоэкстракция из почвы.

В настоящее время в биосферу поступает свыше 500 тыс. видов химических веществ – продуктов антропогенной деятельности, большая часть которых накапливается в почве. Особенно загрязнены почвы промышленных зон крупных городов, пригородных территорий, агропромышленных комплексов [1]. Существует нарастающая тенденция сокращения общей площади земель сельскохозяйственного использования и снижения их продуктивности вследствие их антропогенного загрязнения. Среди загрязнителей значительное место занимают тяжелые металлы (ТМ).

Кадмий является критериальным загрязняющим веществом почвы и других компонентов окружающей среды. Накопление кадмия в почве идет высокими темпами, из-за его подвижности в различных средах. Крайняя его токсичность негативно влияет на рост и развитие растений, повышается риск распространения отравления кадмием по пищевым цепям, включая и самого человека.

В настоящее время существует много предлагаемых методов очистки почв от ТМ, но к более экологичному и менее радикальному методу можно отнести фитореимедиацию – способ, основанный на использовании растений-аккумуляторов для очистки загрязнённых почв за счет процессов фитоэкстракции биомассой растений. Для реализации этого метода очистки почв необходимы данные о влиянии различных факторов на процесс извлечения ТМ растениями.

Весьма полезным в данной области является теоретический и практический опыт имеющихся к настоящему времени исследований, результаты которых изложены в работах [2–6].

Целью настоящей работы является изучение влияния биогенных элементов, вносимых в почву, на миграционные свойства кадмия в системе «почва – растение».

Для решения поставленной цели были разработаны следующие этапы её осуществления:

- определение физико-агрохимических свойств используемой в работе почвы;
- выбор видов растений для проведения эксперимента;
- влияние природы солей кадмия, вносимых в почву, на жизнедеятельность растений;
- влияние биогенных веществ, вносимых в загрязнённую кадмием почву, на процессы в системе «почва – растение»;
- выбор оптимальных условий для извлечения кадмия из почвы с помощью растений.

Для выращивания растений почву отбирали с территории, удалённой от города и оживлённых автомобильных магистралей. По стандартным методикам [7] был проведён анализ показателей почвы, влияющих на развитие растений в процессе их роста. Результаты анализа представлены в табл. 1.

В соответствии с требованиями международных стандартов [7] при исследованиях, связанных с извлечением из почвы загрязняющих веществ, эксперимент следует проводить на растениях двух категорий: первая категория – представители односемядольных растений, вторая категория – представители двусемядольных растений. В настоящей работе в качестве растения первой категории был выбран Овес посевной (*Avena sativa* L.), а из растений второй категории – Горчица полевая (*Sinapis arvensis* L.) и Салат листовой (*Lactuca sativa* L.).

Известно [8, 9], что к критериальным загрязняющим атмосферу веществам относятся оксиды азота, серы и хлора. В конечном итоге эти вещества попадают в почву. Например, часть диоксида серы удаляется из атмосферы непосредственно в результате поглощения почвой и растительностью. Окисление диоксида серы в почве до сульфат-иона происходит не только за счёт кислорода воздуха, но и с помощью

серуоокисляющих бактерий. Окисление происходит с большой скоростью, поэтому сера в почве в основном находится в виде сульфатов. Нитраты попадают в почву за счёт сухого и мокрого выпадения из атмосферы в результате трансформации окислов азота с окислителями. Диоксид хлора при взаимодействии с водой образует хлорноватистую кислоту, которая в конечном итоге превращается в хлористоводородную. При взаимодействии с ТМ образуются хлориды.

В настоящей работе изучено влияния при-

роды солей кадмия на рост и развитие овса и салата. Порядок проведения эксперимента заключался в следующем. В ёмкости, заполненные исследуемой почвой, со стандартизированными растениями вносили кадмий в количестве, равном 4 ПДК_п (2 мг/кг почвы), в виде его солей – сульфата, нитрата и хлорида, нахождение которых в почве велико из-за значительного содержания этих веществ в окружающей среде. После окончания эксперимента, растения выкапывали, высушивали и взвешивали.

Таблица 1. Характеристика почвы, используемой в эксперименте

№/№	Определяемый показатель	Ед. измерения	Величина показателя
	Механический состав почвы		Легкий суглинок, разнообразность – пылеватый
1	Активная кислотность (рН водной вытяжки)	ед. рН	6.2–6.7
2	Гидролитическая кислотность	мг-экв/100 г почвы	2.6–3.7
3	Сумма обменных оснований	мг-экв/100 г почвы	10–21.0
4	Содержание гумуса	%	1.2–2.5
5	Емкость катионного обмена	мг-экв/100 г почвы	15–24.7
6	Степень насыщенности основаниями	%	76–85.1
7	Содержание кадмия в исследуемой почве	мг/кг	не обнаружено
8	ПДК _{Cd} в почве (подвижные формы) [2]	мг/кг	0.5

Характер влияния солей кадмия на развитие растений представлен на рис. 1 по изменению относительного показателя – фитотоксического эффекта (ФЭ) [10]. Этот показатель характеризует долю снижения (или повышения) биомассы растения по сравнению со стандартным образцом. Положительное значение ФЭ указывает на угнетение роста растения, а отрицательное, наоборот, на

стимулирующий эффект какого-либо фактора.

Как видно из полученных данных, внесение в почву кадмия в виде нитратной соли в меньшей степени угнетает рост исследуемых растений, чем его другие соли. Это, по-видимому, связано с положительным влиянием активного азота, входящего в состав нитратной соли кадмия, как биогенного элемента.

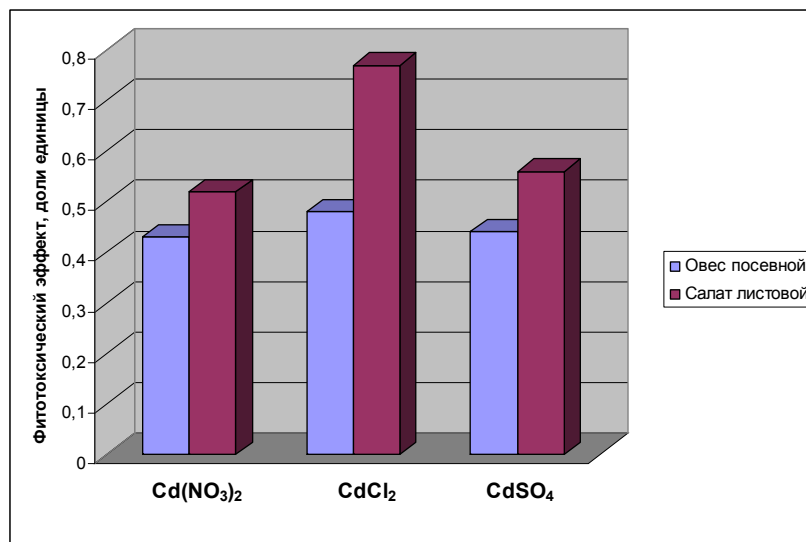


Рис. 1. Влияние вида солей кадмия, вносимых в почву, на накопление биомассы овсом посевным и салатом листовым. Условия: количество каждой соли, вносимой в почву, равно 2 мг/кг по кадмию.

Эффективность извлечения кадмия растениями из загрязнённой почвы оценивали по коэффициенту биологического поглощения металла (A_x) [10]. Он равен отношению количества кадмия, перешедшему в растение, к количеству кадмия, содержащемуся в почве. Для его нахождения навеску высушенного растения подвергали «мокрому» озолению в соответствии с методикой [11]. Концентрацию кадмия определяли атомно-абсорбционным методом на спектрофотометре Сатурн. Полученные данные представлены на рис. 2.

Степень извлечения кадмия салатом несколько выше, чем овсом, и она выше при введении в почву нитрата и сульфата кадмия по сравнению с его хлоридной солью. Однако, при внесении в почву кадмия в виде сульфатной соли биомасса растений несколько меньше, чем в случае внесения нитратной соли. При дальнейшем изучении влияния биогенных элементов, вносимых в почву, на рост и развитие растений, использовали нитрат кадмия в постоянном количестве, равном 4 ПДК_П по кадмию (а именно, 2 мг/кг).

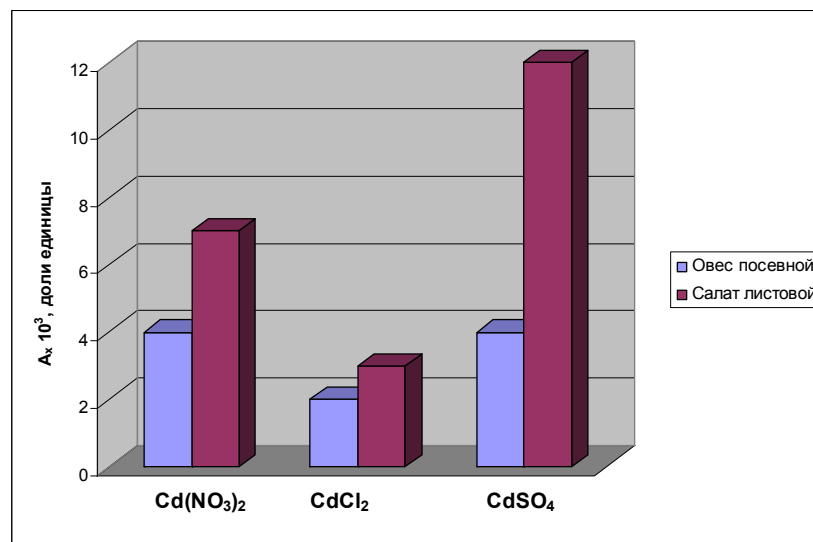


Рис. 2. Влияние вида солей кадмия, вносимых в почву, на коэффициент биологического поглощения кадмия (A_x) овсом посевным и салатом листовым.

Основными элементами минерального питания растений являются азот, фосфор и калий, жизненно необходимые для их нормального роста и развития [12, 13]. Для проведения работы были выбраны химические реактивы (марок «х.ч.»), содержащие эти биогенные элементы. Характеристика, выбранных для исследования реагентов, приведена в табл.2.

В ёмкости со стандартизированными растениями (овсом посевным, горчицей полевой и

салатом листовым) вносили различные добавки солей в соответствии с планом, приведённым в табл. 3. Эксперимент продолжался в течение двух месяцев после внесения в почву различных реагентов. Все растения в ходе эксперимента систематически поливали дистиллированной водой одинакового объёма.

В используемых в работе реактивах (марки «х.ч.») и исходной почве, содержание кадмия атомно-абсорбционным методом не обнаружено.

Таблица 2. Характеристика выбранных для исследования веществ [11, 12]

Реагент, химическая формула	Активный биогенный элемент	Концентрация активного биогенного элемента в солях, кг/кг соли	Количество активного биогенного элемента, вносимого в почву, г/м ²	Усреднённые нормы внесения активного биогенного элемента (для зерно-фуражных культур), г/м ²
Хлорид калия, KCl	Калий, K	0.5	6.25	2.5–5
Вторичный фосфорнокислый натрий, Na ₂ HPO ₄ · 12H ₂ O	Фосфор, P	0.1	1.25	1–5
Нитрат аммония, NH ₄ NO ₃	Азот, N	0.35	4.37	2–5
Нитрат калия, KNO ₃	Калий, K	0.4	5.0	2.5–5
	Азот, N	0.14	1.96	2–5
Мочевина, C(O)(NH ₂) ₂	Азот, N	0.47	6.58	2–5

Таблица 3. План проведения эксперимента

№ оп.	Холостая проба	$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$	$\text{Cd}^{+2} + \text{KCl}$	$\text{Cd}^{+2} + \text{Na}_2\text{HPO}_4$	$\text{Cd}^{+2} + \text{NH}_4\text{NO}_3$	$\text{Cd}^{+2} + \text{KNO}_3$	$\text{Cd}^{+2} + \text{C}(\text{O})(\text{NH}_2)_2$
Овёс посевной (горчица полевая, салат листовой)							
1	+	-	-	-	-	-	-
2	-	+	-	-	-	-	-
3	-	-	+	-	-	-	-
4	-	-	-	+	-	-	-
5	-	-	-	-	+	-	-
6	-	-	-	-	-	+	-
7	-	-	-	-	-	-	+

Характер влияния биогенных элементов, вносимых в загрязнённую кадмием почву, на развитие растений и накопление ими биомассы представлено на рис. 3.

Анализ полученных результатов показывает, что, в целом, внесение в почву, загрязнённую кадмием, биогенных элементов, улучшает развитие растений в процессе роста и способствует наращиванию ими биомассы. Это

может быть связано как с анатомо– морфологическими особенностями, связанными со строением растения, так и с физиолого-биохимическими свойствами, зависящими от индивидуальных особенностей протекания процессов метаболизма в организме растения, скоростью протекания биохимических реакций, направленных на связывание ТМ.

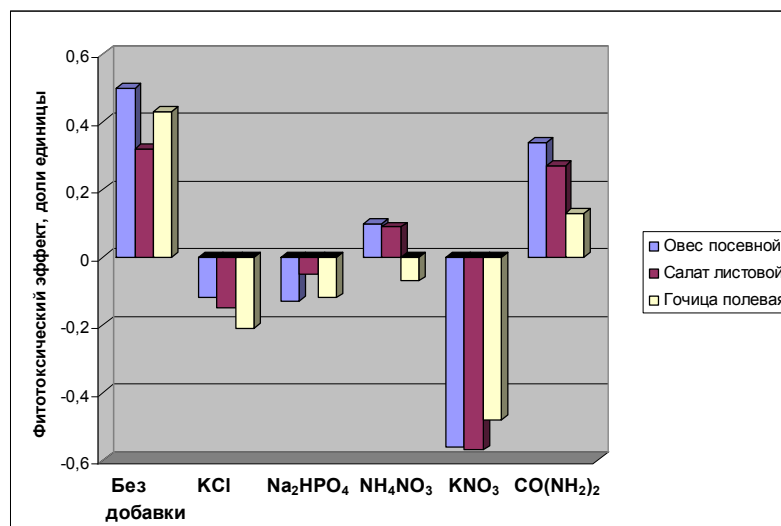


Рис.3. Влияние биогенных элементов на процесс накопления растениями биомассы. Условия: концентрация кадмия постоянная, равная 2 мг/кг, биогенной соли 1 г/кг почвы.

Однако, при внесении в почву значительного количества активного азота в виде нитрата аммония и мочевины, проявляется негативное их действие на прирост биомассы растений. Это может быть связано с увеличением миграции кадмия в само растение. Результаты ряда исследований [14, 15] свидетельствуют о том, что ингибирующее действие кадмия на фотосинтезирующие функции растений обусловлено дезактивацией им ферментов, ответственных за процесс фотосинтеза.

В ходе работы нами определена концентрация кадмия, перешедшего в растение по окончании эксперимента. На основании полученных данных, был рассчитан коэффициент биологического поглощения (A_X) кадмия растениями. Результаты представлены на рис. 4.

Анализ полученных результатов показывает, что в присутствии в почве биогенных элементов, в целом, степень извлечения кадмия

растениями увеличивается. При этом кадмий в меньшей степени влияет на процесс роста растений и накопление ими биомассы, по сравнению с растениями, выращенными на загрязнённой кадмием почве при отсутствии биогенных веществ. Таким образом, можно предположить, что детоксикация металла происходит в организме самого растения. В литературе [14] имеются сведения о взаимосвязи между резистентностью растений к фитотоксикантам и содержанием в растениях различных веществ: органических кислот, фруктозы, глюкозы, азотсодержащими соединениями, тиолами и др. По мнению авторов, наиболее вероятным механизмом детоксикации металлов в случае толерантных к ТМ растений является процесс аккумуляции металлов в вакуолях.

При добавлении в загрязнённую кадмием почву нитрата калия и мочевины наблюдается

значительное увеличение степени извлечения кадмия из почвы в надземную часть растений. Однако, если при использовании нитрата калия биомасса овса, горчицы и салата достаточно велика, то внесение в почву мочевины, хотя и способствует увеличению степени извлечения кадмия из почвы, но приводит к существенному угнетению роста и развития растений, снижает накопление ими биомассы в конце эксперимента. В данном случае, оче-

видно, проявляется негативное действие повышенного содержания активного азота. Известно [12], что избыток азота в почве нежелателен, так как при этом замедляется рост побегов у зерновых, овощных и плодовых культур, ухудшается качество плодов, снижается их лёжкость. Следует отметить, что избыточное фосфатирование является одним из способов фиксации кадмия в почве и оно конкурентно фитоэкстракции.

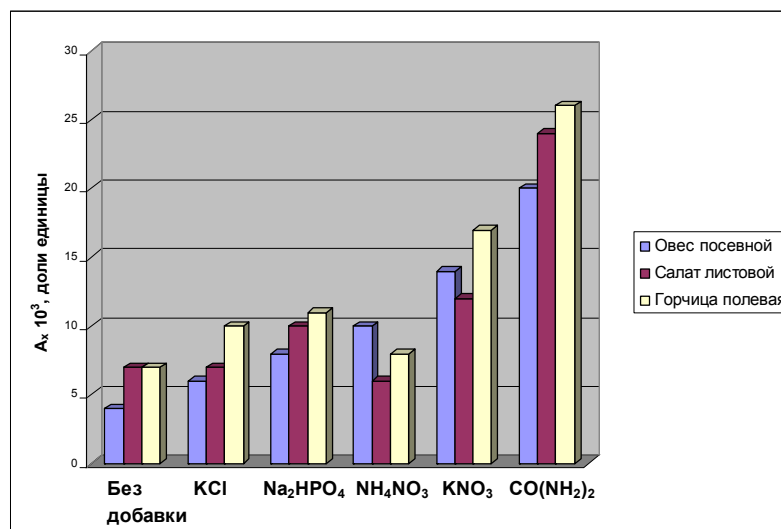


Рис. 4. Коэффициент биологического поглощения кадмия растениями, выращенными на почве с различными добавками. Условия: концентрация кадмия постоянная, равная 2 мг/кг, биогенной соли 1 г/кг почвы.

Таким образом, по результатам работы можно сделать принципиальный вывод о том, что из изученных нами биогенных элементов наибольшей эффективностью обладает калий, содержащийся в нитрате калия. Он не только

способствует развитию исследуемых растений в процессе их роста, но и способствует увеличению их биомассы и повышению эффективности извлечения кадмия из загрязнённой почвы.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Стульникова Ю.В., Володин Н.И., Невский А.В. Воздействие тяжелых металлов на экосистемы пригородных территорий // Известия вузов. Химия и хим. технология. 2009. Т. 52. Вып. 5. С. 125–127.
2. Мажайский Ю.А., Бочкарев Я.В., Евтюхин В.Ф., Матюхин Р.И., Ильинский А.В., Назарова Е.А. Оценка воздействия тяжелых металлов на блок-компонент «почва–вода–растение» / Современные энерго- и ресурсосберегающие, экологически устойчивые технологии и системы сельскохозяйственного производства: сб. научных трудов. Вып. 6. – Рязань: НПЦ «Информационные технологии», 2002. С. 66–71.
3. Ильинский А.В., Кирейчева Л.В., Яшин В.М. Выращивание экологически безопасной продукции на техногенно загрязненных землях // Экологический вестник России. 2006. № 2. С. 3–7.
4. Евтюхин В.Ф., Мажайский Ю.А., Жигулина Е.В. Фитомелиорация, как один из методов реабилитации загрязненных тяжелыми металлами почв / Социально-гигиенический мониторинг здоровья населения / Под ред. В.А. Кирюшина. – Рязань: Рязанский гос. мед. ун-т, 2007. С. 259–262.
5. Еськов Е.К., Евтюхин В.Ф. Балансовый анализ тяжелых металлов искусственно загрязненных почв в условиях естественных агроценозов // Аграрная Россия. 2010. № 6. С. 16–20.
6. Ильинский А.В., Колбаев С.В., Евтюхин В.Ф., Черникова О. В. Разработка приемов агрохимической мелиорации почв, загрязненных тяжелыми металлами / Экологическое состояние природной среды и научно-практические аспекты современных мелиоративных технологий: сб. научных трудов. Вып. 4 / Под общ. ред. Ю.А. Мажайского. – Рязань: Мещерский филиал ГНУ ВНИИГиМ, 2010. С. 438–441.
7. Фомин Г.С., Фомин Г.А. Почва. Контроль качества и экологической безопасности по международным стандартам: справочник. – М.: Наука, 2001. 299 с.

8. ГН 2.1.7.2041-06. Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в почве.
9. Скуратов Ю.И., Дука Г.Г., Мизити А. Введение в экологическую химию. – М.: Высшая школа, 1994. 400с.
10. Барсукова В.С. Физиолого-генетические аспекты устойчивости растений к тяжелым металлам: аналитический обзор. – Новосибирск: СО РАН; ГПНТБ; Ин-т почвоведения и агро-химии, 1987. 63 с. (Сер. «Экология». Вып. 47).
11. Методические рекомендации по спектрометрическому определению тяжелых металлов в объектах окружающей среды, полимерах и биологических материалах. – Одесса: Одесский филиал НИИ гигиены водного транспорта, 1986. 132с.
12. Кореньков Д.А. Минеральные удобрения и их рациональное применение. – М.: Россельхозиздат, 1973. 176 с.
13. Артюшин А.М., Державин Л.М. Краткий словарь по удобрениям. – М.: Колос, 1984. 315 с.
14. Феник С.И., Трофимyak Т.Б., Блюм Я.Б. Механизмы формирования устойчивости растений к тяжелым металлам // Успехи современ. биологии. 1995. Т. 115. Вып. 3. С. 261–275.
15. Ильин В.Б. Тяжелые металлы в системе почва–растение. – Новосибирск: Наука, 1991. 151 с.

INFLUENCE OF BIOGENIC ELEMENTS ON CADMIUM PHYTOEXTRACTION FROM POLLUTED SOIL

L.V. Shvedova, T.A. Chesnokova, S.A. Buimova, A.V. Nevsky[@]

Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Ivanovo, 153000 Russia

[@]Corresponding author e-mail: nevsky@isuct.ru

*The influence of substances containing biogenic elements (potassium chloride, sodium phosphate, ammonium nitrate, potassium and urea nitrate) on phytoextraction degree of cadmium from soil by cultivated oat (*Avena sativa* L.), cutting lettuce (*Lactuca sativa* L.) and charlock (*Sinapis arvensis* L.) has been investigated. As the results of experiment the factors used for estimation of relationship between the environment and a physiological role of a chemical element, and also for revealing of its share in biotic turnover and of a role of organisms-indicators and organisms-concentrators have been calculated: phytotoxic effect and factor of biological absorbing of cadmium by plants. It is shown that potassium nitrate promote the extraction of cadmium from soil in a greater degree in comparison with other substances containing biogenic elements.*

Key words: *biogenic elements, heavy metals migration, phytoextraction from soil.*

К 85-летию Евгения Андреевича Чернышева — члена-корреспондента РАН, доктора химических наук, профессора кафедры Химии и технологии элементоорганических соединений



Евгений Андреевич Чернышев — известный российский ученый, более 60 лет работающий в области химии, промышленного получения и практического использования элементоорганических соединений (ЭОС) (кремния, германия, олова, железа, хрома и др.).

Значителен вклад Е.А. Чернышева и его учеников в развитие нового направления в элементоорганической химии — химия термических газофазных реакций с участием нестабильных интермедиатов (дихлорсилилена, дихлоргермилена, дихлорсиланона и др.). Важное место в работах Е.А. Чернышева занимают исследования по созданию жидкофазных методов синтеза ЭОС (кремнеалкилирование, переметаллирование, гидросилилирование и др.), а также совершенствование основного промышленного синтеза мономеров — реакции прямого синтеза. В результате научного поиска Е.А. Чернышева и его учеников в области биологически активных соединений

кремния и германия создан ряд препаратов для медицины и сельского хозяйства (в их числе новый регулятор роста и развития растений «Черказ»).

Научную деятельность Е.А. Чернышев совмещает с большой научно-организационной и педагогической работой. Более 25 лет он руководил Государственным научно-исследовательским институтом химии и технологии элементоорганических соединений, ныне — Государственный научный центр РФ «ГНИИХТЭОС», который с момента организации и до настоящего времени является единственным в России и СНГ комплексным научным центром по разработке теоретических основ, синтезу и созданию промышленных технологий элементоорганических соединений и материалов.

Четверть века Е.А. Чернышев отдает воспитанию специалистов — химиков-элементооргаников в МИТХТ, где он почти двадцать лет возглавлял единственную в России кафедру Химии и технологии элементоорганических соединений.

Под руководством Е.А. Чернышева был создан Учебно-научный комплекс по подготовке высококвалифицированных специалистов (ныне НОЦ «Элементоорганика»), в состав которого вошли кафедра ХТЭОС МИТХТ, базовые кафедры в ИНЭОС им. А.Н. Несмеянова РАН и Государственного научного центра РФ «ГНИИХТЭОС».

Е.А. Чернышев — талантливый организатор науки: с 1962 года он был членом научного совета РАН по органической и элементоорганической химии, членом Ученых советов ИОХ им. Н.Д. Зелинского РАН, ИНЭОС им. А.Н. Несмеянова РАН, МХТИ им. Д.И. Менделеева, председателем экспертного совета ВАК РФ, членом редколлегии журналов «Успехи химии», «Металлоорганическая химия», «Химическая промышленность». В настоящее время Е.А. Чернышев — член Ученого совета и заместитель председателя специализированного диссертационного совета ГНЦ РФ «ГНИИХТЭОС». Он является действительным членом Международной академии интеграции науки и бизнеса, Почетным профессором Юго-Западного Нормального Университета (КНР), членом International Council on Main Group Chemistry (ICMGC).

Многолетняя плодотворная деятельность Е.А. Чернышева отмечена Правительством Российской Федерации и научной общественностью. В 1984 году ему присуждена Государственная премия СССР, в 1993 году присвоено почетное звание «Заслуженный деятель науки и техники РФ». Е.А. Чернышев награжден орденом Почета, орденом Трудового Красного Знамени, золотой медалью имени С.П. Королева, медалью имени академика В.П. Глушко и другими наградами.

Он неизменно предан идее объединения науки, промышленности и высшего образования для воспитания отечественных специалистов — элементооргаников.

Ректорат, преподаватели, научные сотрудники, аспиранты и студенты Университета, редколлегия журнала «Вестник МИТХТ» сердечно поздравляют Евгения Андреевича со знаменательной юбилейной датой и желают ему крепкого здоровья, счастья и дальнейших творческих успехов в научной и педагогической деятельности.

Правила для авторов – 2013

Научно-технический журнал «Вестник МИТХТ» публикует оригинальные экспериментальные и теоретические работы в виде полных статей, кратких сообщений, а также авторские обзоры и прогнозно-аналитические статьи по актуальным вопросам химической технологии и смежных наук. **Материалы могут представляться на русском или английском языках и издаются на языке оригинала.** Все рукописи принимаются к печати на основании результатов их рецензирования.

Журнал «Вестник МИТХТ» входит в Перечень ведущих рецензируемых научных журналов, рекомендованных ВАК РФ для публикации основных научных результатов диссертаций на соискание ученых степеней доктора и кандидата наук по научным направлениям:

05 – Технические науки (05.13.01; 05.17.02; 05.17.04; 05.17.06; 05.17.08; 05.27.06);

02 – Химические науки (02.00.01; 02.00.02; 02.00.03; 02.00.04; 02.00.06; 02.00.08; 02.00.10, 02.00.11; 02.00.13; 02.00.21);

03 – Биологические науки (03.00.23);

08 – Экономические науки (08.00.05).

Информацию о журнале, правила для авторов и архив номеров журнала с 2006 по 2012 год включительно в электронном виде можно найти по ссылке: <http://www.mitht.ru/vestnik>. Новый веб-сайт журнала <http://finechemtech.com> находится в разработке и начнет функционировать в марте 2013 г.; англоязычная версия имеет название «Fine Chemical Technologies».

ОФОРМЛЕНИЕ РУКОПИСЕЙ

В редакцию необходимо представить:

- рукопись статьи, напечатанную на бумажном носителе, в 2-х экземплярах, один из которых должен быть подписан всеми авторами статьи;
- электронную версию (на компакт-диске или флеш-носителе); файл именуется по фамилии первого автора латиницей; точное соответствие текста в напечатанном и электронном варианте строго обязательно;
- экспертное заключение;
- сопроводительное письмо от организации, в которой выполнена работа;
- авторы публикаций из МИТХТ должны представить выписку из протокола заседания кафедры с рекомендацией к опубликованию;
- заполненный договор о передаче авторского права (два оригинальных экземпляра).

Рукописи могут быть предоставлены в редакцию журнала либо по электронной почте: vestnik@mitht.ru (в теме письма указать «Vestnik_Author», где Author – фамилия первого автора статьи, написанная латиницей), либо непосредственно в редакцию по адресу: 119571 Москва, пр. Вернадского, д. 86, комн. Л-119.

Текст необходимо печатать на бумаге формата А4 с одной стороны, с полуторным межстрочным интервалом. Для основного текста шрифт 12 Times New Roman, поля по 2 см со всех сторон. Документ должен быть подготовлен в программе Microsoft Word (не выше Word 2003) и сохранен в формате doc или rtf. Нумерация страниц и приложений текста сквозная.

Экспериментальная статья должна включать следующие разделы: Введение; Экспериментальная часть; Результаты и их обсуждение; Заключение или Выводы (в конце этого раздела указываются источники финансирования данной работы, в скобках – номера грантов).

Первая страница статьи должна содержать:

УДК;

название статьи (шрифт 14, Arial, полужирный, прописными буквами, по центру);

инициалы, фамилии авторов (шрифт 14, Times New Roman, полужирный); с указанием должности каждого автора (шрифт 12, Times New Roman, полужирный);

полное наименование кафедры (для МИТХТ) или организации, где работают авторы (шрифт 11, Times New Roman, курсив), с указанием города, почтового индекса и страны; авторов из различных организаций следует обозначить звездочками;

e-mail автора, ведущего переписку (шрифт 10, Times New Roman, курсив);

аннотацию (шрифт 9, Arial, курсив), которая должна адекватно представлять содержание и результаты статьи;

ключевые слова (от 5 до 8 слов или сочетаний), которые характеризуют содержание статьи; ключевые слова приводятся в именительном падеже и печатаются строчными буквами, через запятые (шрифт 9, Arial, курсив).

Список литературы помещается в конце статьи (с новой страницы) и оформляется в соответствии с нижеприведенными примерами. Цитируемая литература нумеруется в порядке упоминания в тексте, порядковый номер ссылки заключается в квадратные скобки. Список

литературы должен быть сформирован вручную, не используя функцию «Список». Обязательно указание количества страниц для книг или интервалов страниц для статей. Для источников информации из Интернета следует указывать полный веб-адрес ссылки.

Образец оформления списка литературы

Статьи из журналов:

1. Семиколенов В.А. Современные подходы к приготовлению катализаторов «палладий на угле» // Успехи химии. Т. 61. № 2. С. 320–331.

2. Евстигнеева Е.М., Флид В.Р. Нетрадиционное аллилирование производных нонборнена и нонборнадиена: стехиометрия и катализ // Известия АН. Сер. хим. 2008. № 4. С. 823–830.

3. Corradini R., Silvestro G.D., Sforza S., Palla G., Dossena A., Nielsen P.E., Marchelli R. Direct enantiomeric separation of N-aminoethylamino acids: determination of enantiomeric excess of chiral peptide nucleic acids (PNAs) by GC // Tetrahedron: Asymmetry. 1999. V. 10. P. 2063–2066.

Книги:

4. Варгафтик Н.Б. Справочник по термодинамическим свойствам газов и жидкостей. – М.: Наука, 1972. 720 с.

5. Комиссаров Ю.А., Гордеев Л.С., Вент Д.П. Научные основы процессов ректификации: учеб. пособие для вузов. В 2-х т. / Под ред. Л.А. Серафимова. – М.: Химия, 2004. Т. 2. 416 с.

6. Вернадский В.И. Избранные сочинения: в 5-ти т. Т. 5. Биосфера: статьи по биогеохимии, почвам, газам, метеоритам и космической пыли. – М.: Изд-во АН СССР, 1960. 420 с.

7. Taylor M.D. Enzyme cascades: Coagulation, fibrinolysis and hemostasis // In: Comprehensive medicinal chemistry / Ed. P.G. Sammes, J.B. Taylor. – London: Pergamon Press, 1990. V. 2. P. 481–500.

Авторефераты и диссертации:

8. Колочкина Г.Я. Исследование в области разделения гетероазеотропных смесей: автореф. дис. ... канд. техн. наук. – М., 1972. 25 с.

9. Брук Л.Г. Методы выдвижения и дискриминации гипотетических механизмов каталитических реакций как основа разработки карбонилирования алкинов: дис. ... д-ра хим. наук. – М., 1996. 317 с.

Патенты:

10. Евстигнеева Р.П., Желтухина Г.А., Зарубина Т.В., Небольсин В.Е., Носик Д.Н., Носик Н.Н. Производные гемина и их фармацевтически приемлемые соли, способ получения, применение и фармацевтическая композиция: пат. 2238950 Рос. Федерация. № 2002111028/04; заявл. 25.04.2002; опубл. 27.10.2004, Бюл. № 35. 23 с.

В конце статьи на русском языке, после основного текста и списка литературы, необходимо поместить **на английском языке** одним блоком (форматирование то же, что и в русском варианте):

название статьи;

инициалы и фамилии авторов;

название организаций с указанием города, почтового индекса и страны;

расширенную аннотацию (объемом от 100 до 250 слов, шрифт 9, Arial, курсив), которая должна выполнять функцию не зависящего от основного текста публикации источника информации (будет размещена на англоязычном сайте журнала), и поэтому должна исчерпывающе отражать содержание работы и не дублировать аннотацию на русском языке;

ключевые слова;

e-mail автора для переписки (@Corresponding author e-mail).

На отдельной странице необходимо указать фамилию, имя, отчество, контактный телефон автора, с которым следует вести переговоры по вопросу публикации.

Допускается архивировать текстовые документы и рисунки (rar, zip).

Рекомендуемый объем статьи – 8-10 страниц формата А4, для обзора – до 30 страниц формата А4.

При оформлении рукописи просим соблюдать следующие требования:

- автоматической расстановкой переносов не пользоваться;
- в качестве кавычек использовать следующие «...»;
- в десятичных дробях по тексту, в рисунках использовать точку для отделения целой части от дробной;
- при выборе единиц измерения рекомендуется придерживаться Международной системы единиц СИ;
- используемые в статье сокращения следует расшифровывать при первом упоминании в тексте (за исключением общепринятых сокращений).

Формулы набираются в стандартном редакторе для Word, в редакторе формул Microsoft Equation 3.0. Использование других программ должно быть предварительно согласовано с редакцией. Размеры в математическом редакторе: обычный символ 10 пт, крупный индекс 8 пт, мелкий индекс 6 пт, крупный символ 12 пт, мелкий 8 пт. Если в тексте используется несколько

формул, то они должны быть последовательно пронумерованы.

Иллюстрации (рисунки, графики) должны быть расположены в тексте статьи и выполнены в одном из растровых графических редакторов (формат tif (наиболее предпочтительный), gif, jpg), с разрешением не менее 300 dpi. **Допускаются цветные изображения, которые будут доступны для просмотра в электронных версиях статей, размещаемых на сайтах журнала и e-library.ru.** При необходимости использования векторных рисунков, они должны предоставляться в формате программы, в которой сделаны: CorelDraw, Adobe Illustrator или в формате EPS. Допускается также создание и представление графиков при помощи табличных процессоров «Excel». **Настоятельно не рекомендуется пользоваться программами Microsoft Graph, Microsoft Draw (поставляется с Microsoft Word), PaintBrush из Windows или Paint из Windows 95.**

Рисунки и фотографии должны иметь контрастное изображение. Размер рисунка по ширине должен быть не более 75 мм (при размещении в одной колонке), либо не более 150 мм (при размещении по ширине страницы); он должен быть представлен в виде, пригодном для непосредственного воспроизведения. При издании журнала используется только черно-белая печать. Рисунки могут включать краткие цифровые или буквенные обозначения (нумеруются слева направо или по часовой стрелке), набранные соответствующим остальному тексту шрифтом (размер не менее 9 и не более 11). При необходимости расшифровки деталей на самом рисунке дается их нумерация, все пояснения, относящиеся к деталям, помещаются под рисунком, в подрисуночной подписи.

Рисунки и фотографии следует также сохранять в отдельных файлах, имя файла должно содержать фамилию первого автора латиницей и номер рисунка, который должен совпадать с номером рисунка по тексту (например, Author_Ris_2.tif). Каждый файл должен содержать один рисунок.

Структурные химические формулы и схемы реакций должны быть расположены в тексте статьи и выполнены в одной из специализированных программ: ChemWindow, ChemDraw, ChemSketch, ISIS-Draw. **Рекомендуется соблюдать следующие параметры: длина связи 14.4 пт (0.508 см), толщина линий 0.6 пт (0.021 см), в формулах использовать шрифт Arial или Helvetica, 9 пт.** Химические соединения в схемах нумеруются полужирными арабскими цифрами без скобок (Arial Bold 9 пт); в тексте при полном названии соединения его номер дается в скобках, в остальных случаях – без них, но с обязательным сопровождением поясняющим словом (например, «выделяли кислоту **5в**»). Размеры схемы или формулы по ширине должны быть не более 75 мм (при размещении в одной колонке), либо не более 150 мм (при размещении по ширине страницы); формулы и схемы реакций должны быть представлены в виде, пригодном для непосредственного воспроизведения. Номер схемы и, если требуется, поясняющую надпись следует располагать под схемой (не на поле схемы!) по центру и отделять от последующего текста одной пустой строкой.

Таблицы должны иметь заголовки и порядковые номера, на которые даются ссылки в тексте. В таблицы включаются только необходимые цифровые данные. Ширина таблицы должна быть не более 75 мм (при размещении в одной колонке), либо не более 160 мм (при размещении по ширине страницы). Необходимо строго следить за выравниванием горизонтальных строк и вертикальных столбцов в таблице.

Не допускается дублирование данных в тексте, таблицах и рисунках, а также использование в таблицах не обсуждаемых в тексте данных.

Все статьи, поступающие в редакцию, проходят рецензирование (фамилии рецензентов авторам не сообщаются). Статьи, принятые к публикации, тщательно редактируются. Небольшие исправления стилистического, номенклатурного или формального характера вносятся в статью без согласования с авторами. Если в результате рецензирования или редактирования необходимы более серьезные исправления, статья отсылается авторам на доработку. Авторам следует внести в текст все необходимые с их точки зрения исправления, а также прокомментировать все замечания в ответном письме в редакцию. Доработанная рукопись должна быть возвращена в редакцию в максимально короткий срок (не более 10 рабочих дней) вместе с предыдущим вариантом статьи и электронной версией окончательного варианта.

Представление статьи для публикации подразумевает согласие авторов с настоящими правилами.

Адрес редакции: РФ 119571, Москва, пр. Вернадского, д. 86, комн. Л-119

Тел.: +7(495)936-82-88

E-mail: vestnik@mitht.ru

Зав. редакцией: Середина Галина Дмитриевна

Журнал выходит один раз в два месяца и публикует обзоры и статьи по актуальным проблемам химической технологии и смежных наук. Журнал основан в 2006 году. Учредителем журнала является Московская государственная академия тонкой химической технологии имени М.В. Ломоносова (МИТХТ), ныне Московский государственный университет тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова.

Журнал входит в Перечень ведущих рецензируемых научных журналов, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертации на соискание ученой степени доктора (кандидата) наук.

• К публикации принимаются материалы на русском и английском языке, содержащие результаты оригинальных исследований, в виде полных статей, кратких сообщений, а также авторские обзоры и прогнозно-аналитические статьи по актуальным вопросам химической науки, в том числе по следующим разделам:

- Теоретические основы химической технологии
- Химия и технология органических веществ
- Химия и технология лекарственных препаратов и биологически активных соединений
- Синтез и переработка полимеров и композитов на их основе
- Химия и технология неорганических материалов
- Математические методы и информационные технологии в химии и химической технологии
- Эколого-экономические проблемы химических технологий.

• Правила для авторов размещены на сайтах: www.mitht.ru/vestnik; www.finechemtech.com, а также в выпуске № 1 за 2013 г.

- Электронные версии статей выходят с февраля 2006 г.
- Хорошо подготовленные статьи выходят в свет не более чем через 4 месяца после поступления в редакцию.
- Плата за публикации, в том числе с аспирантов, не взимается.

Журнал в розничную продажу не поступает. Он распространяется на территории Российской Федерации и стран СНГ по каталогу агентства «Роспечать», индекс **36924**. Подписка на журнал принимается в любом почтовом отделении.

Подписано в печать 22.02.2013 г.
Уч.-изд. листов 10

Формат 60×90/8
Тираж 500 экз.

Печать цифровая
Заказ 37

Отпечатано с оригинал-макета в типографии ООО «Генезис».
119571, Москва, пр. Вернадского, 86. Тел.: +7(495)434-83-55. www.copycentr.ru