

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
РОССИЙСКИЙ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИМЕНИ Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА

УСПЕХИ
В ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ
ТЕХНОЛОГИИ

Том XXXV

№ 10

Москва
2021

УДК 66.01-52
ББК 24. 35
У78

Рецензент:
Российский химико-технологический университет
имени Д. И. Менделеева

Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр. Том XXXV,
У78 № 10 (245). – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2021. – 145 с.

В сборник вошли статьи по актуальным вопросам в области теоретической и экспериментальной химии.

Материалы сборника представлены для широкого обсуждения на XVII Международном конгрессе молодых ученых по химии и химической технологии «УСChT-2021», XXXV Международной конференции молодых ученых по химии и химической технологии «МКХТ-2021», ряде международных и российских конференций, симпозиумов и конкурсов, а также на интернет-сайтах.

Сборник представляет интерес для научно-технических работников, преподавателей, аспирантов и студентов химико-технологических вузов.

УДК 66.01-52
ББК 24. 35

Содержание

Специальная химия, пожарная и промышленная безопасность (технологии и материалы специального и двойного назначения, пожаро- и взрывобезопасность)

Бикметова В.Э., Терехова М.А., Мельников Н.О. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ АНТИПИРЕНОВ НА ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ ДРЕВЕСИНЫ	8
Ботникова А.И., Костанян Ш.К., Веселкина П.Р., Рудаков Г. Ф., Синдицкий В. П. ТЕРМИЧЕСКИЙ РАСПАД ПРОИЗВОДНЫХ 2,7-ДИАМИНО-БИС[1,2,4]-ТРИАЗОЛО-[1,5-b;5',1'-f]-1,2,4,5-ТЕТРАЗИНА.....	11
Винокурова В.В., Монахов А.А., Мельников Н.О. ИССЛЕДОВАНИЕ ОГНЕЗАЩИЩАЮЩЕЙ СПОСОБНОСТИ ТРУДНОВЫМЫВАЕМЫХ ПРЕПАРАТОВ ДЛЯ ПРОПИТКИ ДРЕВЕСИНЫ ОПОР ЛЭП И СВЯЗИ	15
Войченко О.Ю., Чернецкая М.Д. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ MOODLE.MUSTR ДЛЯ ВХОДНОГО КОНТРОЛЯ ЛАБОРАТОРНОГО ПРАКТИКУМА БЖД.....	18
Гулаков М.Ю., Шишков В.О., Денисюк А.П. ВЛИЯНИЕ ОКТОГЕНА И МЕТАЛЛИЧЕСКОГО ГОРЮЧЕГО НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ ДЕЙСТВИЯ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ГОРЕНИЕ ТОПЛИВ С НИТРАТОМ АММОНИЯ	22
До Т.Х., Васин А.Я., Шушпанов А.Н., Гаджиев Г.Г. ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ Д-ЦИКЛОСЕРИНА	25
Доценко В.Д., Сизов В.А., Денисюк А.П. ЗАКОНОМЕРНОСТИ ГОРЕНИЯ ЭНЕРГОНАСЫЩЕННЫХ МОНОМЕРОВ.....	28
Зар Ни Аунг, Денисюк А.П. ВЛИЯНИЕ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ТЕМПЕРАТУРНЫЙ ПРОФИЛЬ ВОЛНЫ ГОРЕНИЯ ТРИНИТРОТОЛУОЛА.....	31
Калиниченко А.И., Нгуен К.Т., Рудаков Г.Ф. СИНТЕЗ МОНОЗАМЕЩЕННЫХ ПОЛИНИТРОАЛКОКСИ-1,2,4,5-ТЕТРАЗИНОВ.....	34
Левтер П.А., Ильичева Н.Н. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ЭПОКСИДНОЙ СМОЛЫ ЭД-20 С ПАВ К-7	37
Мельникова Л.Я., Синдицкий В. П., Серушкин В.В., Серушкина О.В., Далингер И.Л. ТЕРМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ ПРОИЗВОДНЫХ АЗАСИДНОНИМИНА	40

Некрасова Д.М., Васин А.Я., Шушпанов А.Н.

ОЦЕНКА ПОЖАРОВЗРЫВООПАСНЫХ СВОЙСТВ ЛЕКАРСТВЕННОГО ПРЕПАРАТА ТИОСЕНСА44

Сидорова П.Г., Сизов В.А., Денисюк А.П.

ВЛИЯНИЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ НА КАТАЛИЗ ГОРЕНИЯ СРЕДНЕКАЛОРИЙНОГО БАЛЛИСТИТНОГО ТОПЛИВА47

Сосненко Е.С., Кондакова Н.Н.

ВЛИЯНИЕ ТРИБУТИЛФОСФАТА НА ФАЗОВУЮ УСТОЙЧИВОСТЬ ПЛАСТИФИЦИРОВАННОГО БУТАДИЕН-НИТРИЛЬНОГО КАУЧУКА.....50

Степанова Е.Р., Сизов В.А., Лямкин Д.И., Гавриш А.В.

РАЗРАБОТКА МОРОЗОСТОЙКОЙ ЭНЕРГЕТИЧЕСКОЙ КОМПОЗИЦИИ НА ОСНОВЕ ПРОПИЛЕНОКСИДНОГО КАУЧУКА.....53

Информационные технологии, кибернетика и математика. Цифровые двойники новых материалов и технологий

Басистый И.В., Васецкий А.М.

РАЗРАБОТКА КОНСТРУКТОРА ХИМИЧЕСКИХ ЛАБОРАТОРНЫХ РАБОТ ПО НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ57

Бурцев В.Д., Митричев И.И.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ИРИДИЕВОГО ЭНАНТИОСЕЛЕКТИВНОГО КАТАЛИЗАТОРА С ВЫСОКОЭНАНТИОСЕЛЕКТИВНЫМ ЛИГАНДОМ.....60

Воронин М.Э., Гаврилова Н.Н., Кольцова Э.М.

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ КИНЕТИКИ АГРЕГАЦИИ ЧАСТИЦ В СИСТЕМЕ $\text{CeO}_2:\text{ZrO}_2 = 1:1$ 63

Голубев Э.В., Кунаев Д.А., Сулова Е.Н., Лебедев А.Е.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ БИ(8-ОКСИХИНОЛЯТА) КАЛЬЦИЯ В АЭРОГЕЛЕ С ПРИМЕНЕНИЕМ СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ ТЕХНОЛОГИЙ66

Железнова А.Е. Евдокимова С.А. Нохаева В.С.

ПРОГНОЗИРУЮЩАЯ МОДЕЛЬ ОПИСАНИЯ РОСТА ЧИСЛЕННОСТИ БИФИДОБАКТЕРИЙ В СМЕШАННОЙ КУЛЬТУРЕ69

Зинченко Д.И., Куркина Е.С.

КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ РАСПРОСТРАНЕНИЯ ЭПИДЕМИИ COVID-19 НА ПРИМЕРЕ ГЕРМАНИИ72

Казанова М.А., Савицкая Т.В.

РАЗРАБОТКА СТРУКТУРЫ БАЗЫ ДАННЫХ ДЛЯ ИНФОРМАЦИОННОЙ ПОДДЕРЖКИ ПРИ ПРОЕКТИРОВАНИИ МНОГОАССОРТИМЕНТНЫХ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ СИСТЕМ76

Демкин К.М., Комарова Д.С., Мочалова М.С., Ловская Д.Д.

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ЧАСТИЦ ХИТОЗАНОВЫХ АЭРОГЕЛЕЙ ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В МЕДИЦИНЕ80

Косс Е.Н., Белеевский К.А., Васецкий А.М.

**СОЗДАНИЕ СЕРВЕРНОЙ ЧАСТИ ДЛЯ АВТОМАТИЗАЦИИ ФОРМИРОВАНИЯ
РАСПИСАНИЯ УНИВЕРСИТЕТА.....83**

Кулаков Д.Г., Иванов С.И.

**ВИЗУАЛИЗАЦИЯ МОДЕЛИРУЕМОЙ СИСТЕМЫ С ПОМОЩЬЮ ГРАФИЧЕСКОГО
ДВИЖКА UNITY.....86**

Кунаев Д.А., Голубев Э.В., Сулова Е.Н., Лебедев А.Е.

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ ТРИС(8-ОКСИХИНОЛЯТА)
АЛЮМИНИЯ В АЭРОГЕЛЕ С ПРИМЕНЕНИЕМ СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ
ТЕХНОЛОГИЙ89**

Лебедева Е.С., Артемьев А.И., Казеев И. В.

СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ АРАЛОЗИДОВ ИЗ АРАЛИИ МАНЬЧЖУРСКОЙ.....92

Мохова Е.К., Гордиенко М.Г.

**МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ВАКУУМНОЙ СУБЛИМАЦИОННОЙ
СУШКИ ГОМОГЕННЫХ И ГЕТЕРОГЕННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ПРИМЕРЕ
АЛЬГИНАТА НАТРИЯ И ВСПЕНЕННОГО ЖЕЛАТИНА95**

Окишева М.К., Абрамов А.А., Цыганков П.Ю.

**ИССЛЕДОВАНИЕ РЕОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЧАСТИЧНО СШИТОГО
АЛЬГИНАТА НАТРИЯ ДЛЯ РЕАЛИЗАЦИИ ПРОЦЕССА ЭКСТРУЗИОННОЙ 3D-
ПЕЧАТИ98**

Пашкин Е.А., Кислинская А.Ю., Цыганков П.Ю.

**РАЗРАБОТКА МЕТОДОВ ПОЛУЧЕНИЯ ПОРИСТЫХ КОМПОЗИТОВ С SiC
ЧАСТИЦАМИ КАК МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ НАКОПИТЕЛЕЙ ЭНЕРГИИ.....101**

Пилюян А.Р., Абрамов А.А., Цыганков П.Ю.

**ПРОГНОЗИРОВАНИЕ РИСКОВ РАЗВИТИЯ АНЕВРИЗМЫ НА УЧАСТКЕ СОННОЙ
АРТЕРИИ С ПОМОЩЬЮ МАТЕМАТИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ.....104**

Рогожина А.Ю., Меркулова М.А., Гусева Е.В.

**РАСЧЕТ РАЗМЕРА ПОЛИМЕРНЫХ КАПЕЛЬ ПРИ ИХ ОБРАЗОВАНИИ В КАНАЛАХ
МИКРОФЛЮИДНОГО ЭЛЕМЕНТА107**

Савельева М.В., Гусева Е.В.

**СОЗДАНИЕ СИСТЕМЫ ТЕСТИРОВАНИЯ И ВИРТУАЛЬНОГО ЛАБОРАТОРНОГО
ПРАКТИКУМА ПО КУРСУ «МЕМБРАНЫ. МОДЕЛИРОВАНИЕ И ПРИМЕНЕНИЕ» В
СРЕДЕ MOODLE110**

Мурашев П.М., Санаева Г.Н., Пророков А.Е., Вицентий А.В., Тоичкин Н.А., Богатиков В.Н.

**ПРИМЕНЕНИЕ ДЕРЕВЬЕВ ЛОГИЧЕСКОГО ВЫВОДА ДЛЯ РЕАЛИЗАЦИИ
ПРЕДИКАТИВНОЙ ДИАГНОСТИКИ СОСТОЯНИЙ113**

Сарандаев Г.К., Лопатин А.Г., Брыков Б.А.

**РАЗРАБОТКА И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ НЕЧЕТКОГО
ПД КОНТРОЛЛЕРА СИСТЕМЫ УПРАВЛЕНИЯ АСТАТИЧЕСКИМ ОБЪЕКТОМ....118**

Середа О.А., Абрамов А.А., Цыганков П.Ю.

**ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССОВ ПОЛУЧЕНИЯ МАТРИКСОВ СО СЛОЖНОЙ
ГЕОМЕТРИЕЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ АДДИТИВНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ.....122**

Смирнова А.А., Савицкая Т.В.

**РАЗРАБОТКА БАЗЫ ДАННЫХ ПО ЭВАКУАЦИИ ПРИ ПОЖАРЕ ИЗ
ПРОИЗВОДСТВЕННЫХ ЗДАНИЙ125**

Фаустова А.К., Платонов Д.И., Худеев И.И., Лебедев А.Е.

**ПОЛУЧЕНИЕ ГИБРИДНЫХ АЭРОГЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ АЛЮМИНИЯ И
ЦИНКА.....129**

Приоров Г.Г., Глушко А.Н., Бессарабов А.М.

**АВТОМАТИЗИРОВАННЫЕ CALS-СИСТЕМЫ МАТЕРИАЛОВ ДОРОЖНОЙ
ХИМИИ.....132**

Радецкая А.С., Трохин В.Е., Дикарева Ю.М., Бессарабов А.М.

**ДЕКОМПОЗИЦИЯ ВОДНОГО ХОЗЯЙСТВА ПРЕДПРИЯТИЯ МАЛОТОННАЖНОЙ
ХИМИИ.....135**

Федоров А.В., Глебов М.Б.

**МОДЕЛИРОВАНИЕ ЭКСТРАКЦИИ НИКЕЛЯ И ВАНАДИЯ ИЗ РАЗБАВЛЕННОГО
БИТУМА С ПРИМЕНЕНИЕМ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ.....138**

Черных Е.Е., Трохин В.Е., Заремба Г.А., Бессарабов А.М.

**УПРАВЛЕНИЕ НАУЧНО-ПРОМЫШЛЕННЫМ КОМПЛЕКСОМ ХИМИЧЕСКИХ
РЕАКТИВОВ И ОСОБО ЧИСТЫХ ВЕЩЕСТВ.....141**

**Специальная химия, пожарная и промышленная
безопасность (технологии и материалы специального
и двойного назначения, пожаро- и
взрывобезопасность)**

УДК 614.841.41

Бикметова В.Э., Терехова М.А., Мельников Н.О.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ АНТИПИРЕНОВ НА ТЕРМООКСИЛИТЕЛЬНОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ ДРЕВЕСИНЫ

Бикметова Виктория Эдуардовна – студент 4-го года обучения кафедры техносферной безопасности;
Терехова Маргарита Александровна – студент 3-го года обучения кафедры техносферной безопасности;
Мельников Никита Олегович – кандидат технических наук, доцент кафедры техносферной безопасности;
melnikov@muctr.ru

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»,
Россия, 125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20.

В статье методом ДТА изучено термоокислительное разложение древесины огнезащитной с различным поглощением антипиренами. Получены кинетические параметры основной стадии разложения чистой и огнезащитной древесины антипиренами: карбонатом калия и полифосфатом аммония. Показано влияние на термоокислительное разложение древесины антипиренов и определена их огнезащитная способность.

Ключевые слова: термоанализ, антипирен, огнезащита древесины, термоокислительное разложение.

INVESTIGATION OF THE EFFECT OF FLAME RETARDANTS ON THE THERMOOXIDATIVE DECOMPOSITION OF WOOD

Bikmetova V.E., Terehova M. A., Melnikov N.O.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

In the article, the DTA method is used to study the thermal-oxidative decomposition of fire-proof wood with different absorption by flame retardants. The kinetic parameters of the main stage of decomposition of pure and fire-proof wood by flame retardants: potassium carbonate and ammonium polyphosphate were obtained. The influence of flame retardants on the thermooxidative decomposition of wood is shown and their fire-protection ability is determined.

Key words: thermal analysis, flame retardant, wood fire protection, thermal oxidation decomposition

Значительное число пожаров происходит с участием древесных и целлюлозных материалов. Поэтому применение строительных конструкций с высокой степенью огнестойкости и строительных материалов с минимальной пожарной опасностью является первоочередной задачей при проектировании и строительстве зданий.

Использование древесины повышает пожарную нагрузку, что связано с высокой удельной поверхностью и химической природой этого материала, а распространение пламени по его поверхности способствует увеличению очага пожара, затрудняющему, в свою очередь, организацию тушения и эвакуацию людей.

Одной из важнейших задач, для повышения пожарной безопасности деревянных строительных конструкций, является создание, совершенствование и научно обоснованное применение эффективных огнезащитных средств, что в свою очередь требует не только дополнительного изучения процессов горения древесины, но и тщательный выбор компонентов огнезащитных составов.

В работе проводились исследования образцов древесины из заболони сосны, заготовленной в Московской области (плотность в воздушно-сухом состоянии при влажности 8 % равна 450 кг/м³), как чистых не обработанных, так и огнезащитных некоторыми антипиренами.

Цель настоящей работы состояла в определении кинетических параметров основной стадии термоокислительного разложения огнезащитной древесины и исследовании огнезащитной способности антипиренов.

В работе исследовались водные растворы антипиренов: 1) калий углекислый технический (поташ) K₂CO₃·1,5H₂O (1-й сорт по ГОСТ 10690 [1]); 2) полифосфат аммония [NH₄PO₃]_n (содержание в исходном концентрате P₂O₅ – 37 мас. %, NH₄ – 11 мас. %).

Образцы древесины готовили в соответствии с ГОСТ 30028.3 [2]. Пропитка образцов растворами антипиренов проводилась по методу «вакуум – атмосферное давление» на сквозь, то есть после сушки антипирены были равномерно распределены по всему объёму древесины.

Термический анализ проводили на дериватографе Q – 1500 D системы Паулик-Паулик-Эрдей. Условия проведения эксперимента: скорость нагрева 10 °С/мин, величина навески 100 мг, атмосфера – воздух, тигли – платина. Образцы готовили в виде мелких щепок.

Первоначально были получены дериватограммы не обработанной древесины. Общий вид представлен на рис 1.

На первом этапе нагревания древесины происходит удаление содержащейся в образце влаги (высушивание образца) с максимумом на кривой DTG при температуре 90–100 °С, при этом на кривой ДТА наблюдается эндотермический эффект. Затем при температуре около 180 °С начинается резкое увеличение убыли массы вплоть до 350 °С, обусловленное термоокислительным разложением целлюлозы с максимальной скоростью 6,5 %/мин при T_{max} = 280 °С, которая сопровождается высоким тепловыделением на кривой ДТА. Затем скорость снижается и происходит разложение образовавшегося в процессе деструкции древесины угля, которое

полностью не прекращается до полной потери массы при температуре 700 °С. Схожая картина термоокислительной деструкции древесины представлена в работах [3, 4].

Для исследования влияния антипиренов на термоокислительное разложение древесины получены дериватограммы с различной степенью огнезащитности (поглощением антипиренов). На рис. 2 и 3 представлены совмещенные кривые TG и DTG огнезащитной и чистой древесины. Результаты представлены на рис. 2 и 3.

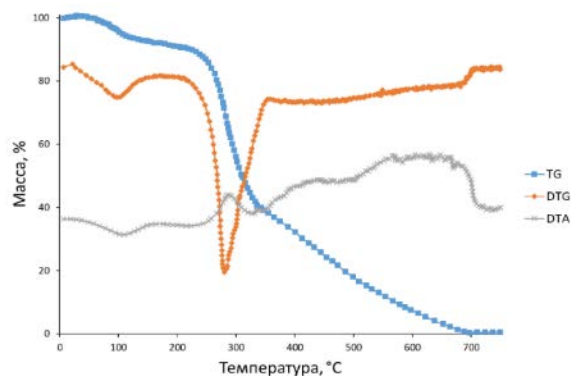


Рис. 1. Дериватограмма не пропитанного образца древесины

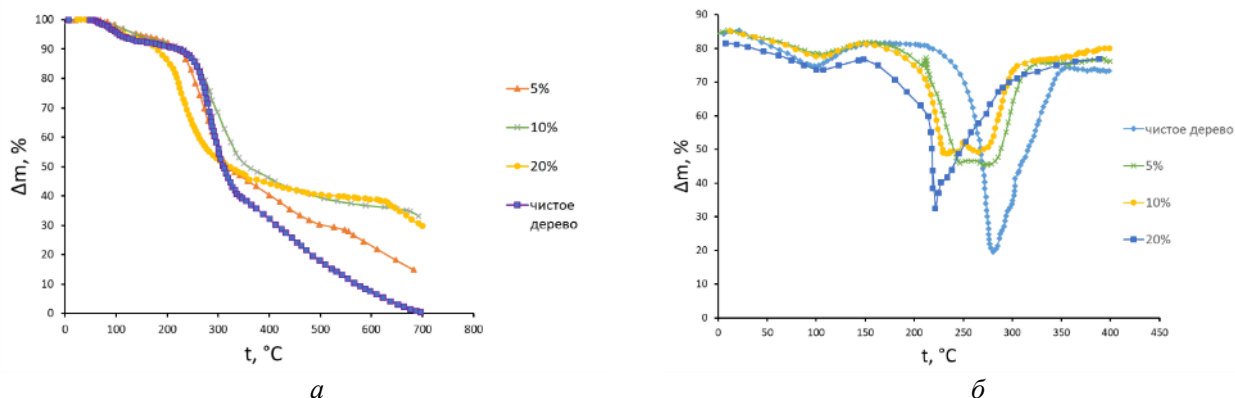


Рис. 2. Сравнение TG (а) и DTG (б) кривых образцов чистой и огнезащитной древесины $K_2CO_3 \cdot 1,5H_2O$ с различной степенью.

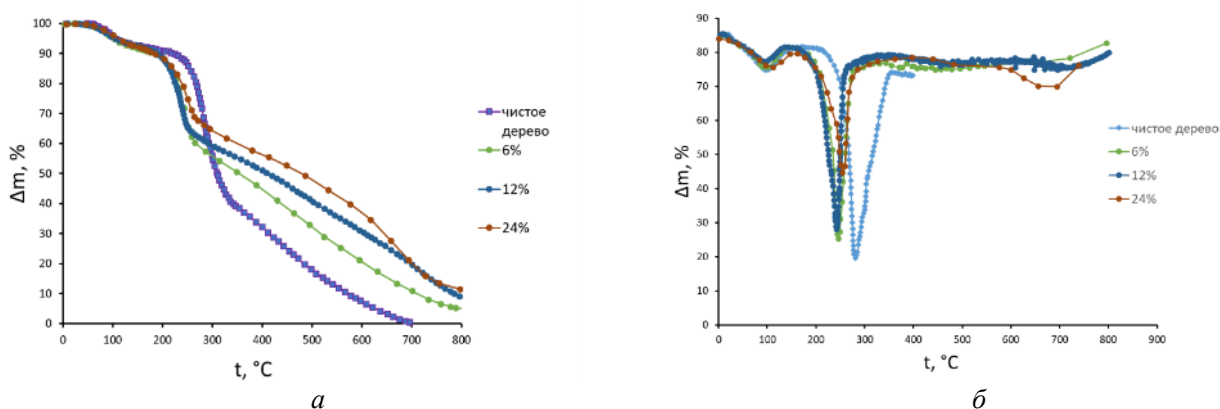


Рис. 3. Сравнение TG (а) и DTG (б) кривых образцов чистой и огнезащитной древесины $[NH_4PO_3]_n$ с различной степенью

Наибольший интерес представляет основная стадия интенсивного разложения целлюлозы, при которой наблюдается максимальная потеря массы. Более детальную характеристику процесса можно получить из анализа кинетики термодеструкции, для этого использовалась линеаризация температурной зависимости по закону Аррениуса:

$$\frac{d\alpha}{d\tau} = ke^{-\frac{E}{RT}}f(\alpha), \quad (1)$$

где α – степень превращения; T – температура, К; k – предэкспоненциальный множитель; E – энергия активации; R – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль*К); $f(\alpha)$ – функция, определяющая механизм разложения.

В качестве выражения $f(\alpha)$ использовали уравнение реакции первого порядка.

$$f(\alpha) = 1 - \alpha, \quad (2)$$

Уравнение (1) для реакции первого порядка в логарифмическом виде можно представить, как

$$\ln \frac{(d\alpha/d\tau)}{(1-\alpha)} = \ln k - \frac{E}{RT}, \quad (3)$$

Расчет проводили по данным кривых T, TG и DTG. Степень превращения α в i -ой точке вычисляли по формуле (4), а значения скорости превращения приравнивали к отклонениям кривой DTG (рис. 4).

$$\alpha_i = \frac{\Delta m_i}{\Delta m}, \quad (4)$$

Параметры основной стадии интенсивного термоокислительного разложения чистой и огнезащитной (в зависимости от поглощения антипирена) древесины представлены в табл. 1.

Исследование термоокислительного разложения огнезащищенной древесины показали, что поташ катализирует термическое разложение поверхностных слоев целлюлозы – пик скорости потери массы сдвигается в область более низких температур и энергия активации уменьшается более чем в 2 раза. С увеличением поглощения выход углистого остатка растет. Полифосфат аммония в меньшей степени оказывает влияние на сдвиг пика и его максимум в зависимости от поглощения практически не изменяется, а энергия активации снижается незначительно, но при этом и потеря массы образца в активной фазе снижается примерно в 2 раза.

Исследования класса огнезащитающей способности антипиренов проводили в соответствии с ГОСТ 30028.3. Результаты представлены на рис. 5

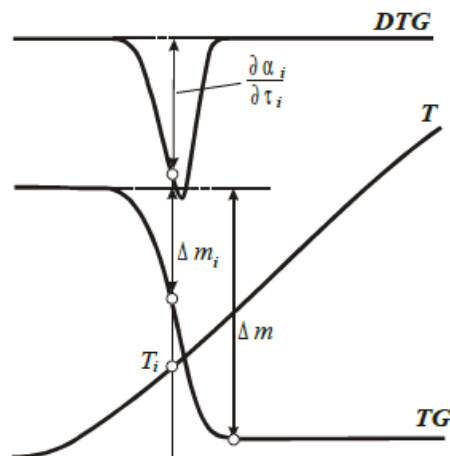


Рис. 4. Схема анализа кривых T, TG и DTG для расчета кинетических параметров

Таблица 1. Параметры основной стадии интенсивного термоокислительного разложения

Концентрация антипирена, мас. %	Поглощение антипирена, кг/м ³	Температура максимума потери массы, °С	Потеря массы, %	Температурный интервал, °С	Энергия активации, кДж/моль
Чистая древесина					
-	-	280	53,5	180-350	138,1
Поташ					
5	30,7	264	46,9	170-340	91,6
10	67,4	245	44,4	160-320	81,0
20	136,9	225	40,9	150-300	67,5
Полифосфат аммония					
6	34,7	244	33,7	165-280	136,2
12	73,6	239	28,2	165-260	135,3
24	147,2	259	25,1	165-280	121,2

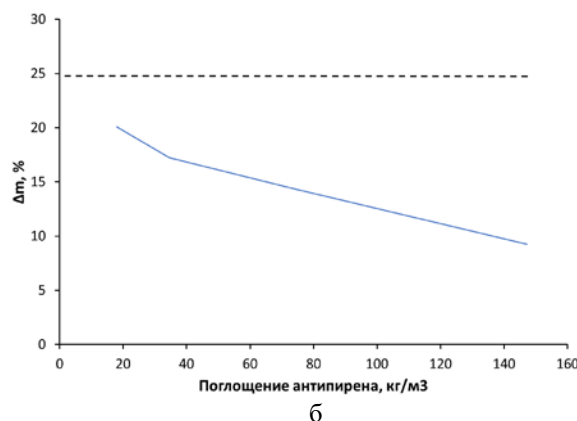
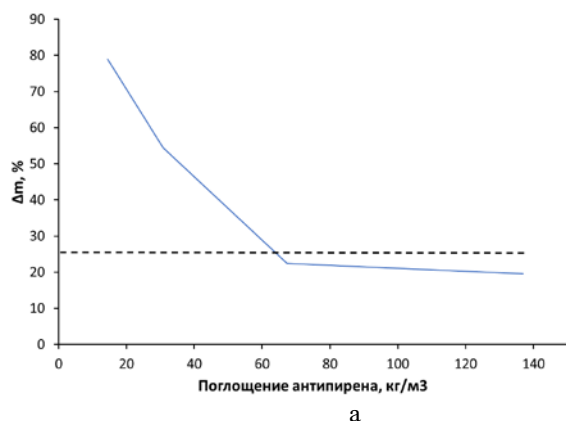


Рис. 5. Зависимость потери массы образца древесины от поглощения антипирена: а – поташ; б – полифосфат аммония

Исследования показали, что полифосфат аммония обладает первым классом огнезащитающей способностью по ГОСТ 30028.3 при поглощениях более 20 кг/м³, а поташ при 65 кг/м³. Таким образом полифосфат аммония является более эффективным антипиреном.

Список литературы

1. ГОСТ 10690-73 Калий углекислый технический (поташ). Технические условия.

2. ГОСТ 30028.3-93 Средства защитные для древесины. Экспресс-метод испытания огнезащитающей способности.

3. Акинин Н.И., Мельников Н.О., Максименко С.А. О термическом разложении защищенной от огня древесины // Безопасность в техносфере. 2013. Т.2. №5. С. 52–55.

4. Акинин Н.И., Мельников Н.О., Максименко С.А. Вопросы снижения пожарной опасности древесины // Вектор науки Тольяттинского государственного университета. 2013. № 3 (25). С. 28–31.

УДК 544.452, 544.43

Ботникова А.И., Костанян Ш.К., Веселкина П.Р., Рудаков Г. Ф., Синдицкий В. П.

ТЕРМИЧЕСКИЙ РАСПАД ПРОИЗВОДНЫХ 2,7-ДИАМИНО-БИС[1,2,4]-ТРИАЗОЛО-[1,5-b;5',1'-f]-1,2,4,5-ТЕТРАЗИНА

Ботникова Анастасия Ивановна, студентка 5 курса кафедры Химии и технологии органических соединений азота;**Костанян Ширак Костанович**, студент 5 курса кафедры Химии и технологии органических соединений азота;**Веселкина Полина Романовна**, студентка 6 курса кафедры Химии и технологии органических соединений азота;**Рудаков Геннадий Федорович**, старший преподаватель кафедры Химии и технологии органических соединений азота;**Синдицкий Валерий Петрович**, д.х.н., декан ИХТ факультета, профессор кафедры химии и технологии органических соединений азота РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия, e-mail: vps@muctr.ru

Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, Москва, Россия, 125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20

Проведено исследование термической стабильности дигидроксиламмониевой соли 2,7-диамино-бистриазолотетразина (HA_2DNATC) в твердой фазе в изотермических и неизотермических условиях. Оказалось, что распад HA_2DNATC сопровождается сильным автокатализом. Получены кинетические параметры разложения и предложен механизм автокатализа.

Ключевые слова: термическое разложение; 2,7-диамино-бис[1,2,4]триазоло-[1,5-b; 5',1'-f]-1,2,4,5-тетразин; кинетика

THERMAL DECOMPOSITION OF DERIVATIVES OF 2,7-DIAMINO- BIS[1,2,4]-TRIAZOLO-[1,5-b;5',1'-f]-1,2,4,5-TETRAZINE

Botnikova A. I., Kostanyan Sh. K., Veselkina P. R., Rudakov G. F., Sinditskii V. P.

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

A study of the thermal stability of the dihydroxylammonium salt of 2,7-diamino-bistriazolotetrazine (HA_2DNATC) in the solid phase under isothermal and non-isothermal conditions was carried out. It turned out that the decomposition of HA_2DNATC is accompanied by strong autocatalysis. The kinetic parameters of decomposition are obtained and the mechanism of autocatalysis is proposed.

Key words: thermal decomposition; 2,7-diamino-bis[1,2,4]triazolo[1,5-b;5',1'-f]-1,2,4,5-tetrazine; kinetics

В РХТУ им. Д.И.Менделеева на кафедре ХТОСА синтезировано новое гетероциклическое соединение – 2,7-диамино-бис-[1,2,4]-триазоло-[1,5-b;5',1'-f]-1,2,4,5-тетразин (Рис.1), в котором два триазольных цикла аннелированы с тетразиновым кольцом. Расчетная энтальпия образования нового соединения $\Delta H_f^\circ = 155$ ккал/моль или 807 ккал/кг превосходит энтальпию диаминотетразина ($\Delta H_f^\circ = 71.2$ ккал/моль или 634 ккал/кг [1]), что делает его одним из самых энергоемких из известных гетероциклов.

Очевидно, что энергетические свойства эндотермического соединения можно увеличить за

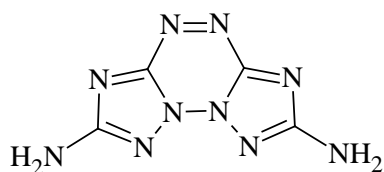


Рис.1. Структурная формула 2,7-диамино-бис-[1,2,4]-триазоло[1,5-b; 5',1'-f]-1,2,4,5-тетразина

счет введения нитрогрупп, содержащих атомы «активного» кислорода, способного к участию в окислительно-восстановительных превращениях. В данном соединении введение нитрогрупп возможно только в состав аминогруппы. Поскольку образующийся нитрамин является кислотой, для уменьшения кислотности молекулы синтезирована ее гидроксиламмониевая соль (Рис.2). Среди солей гидроксиламмония наиболее известными соединениями являются нитрат [2] и соль гидроксибистетразола (ТКХ-50) [3].

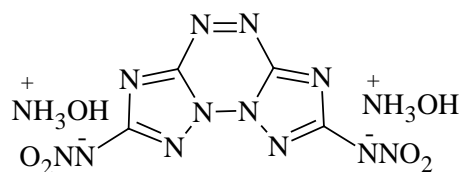


Рис.2. Структурная формула гидроксиламмониевой соли N,N'-динитробистриазоло[1,5-b;5',1'-f]-1,2,4,5-тетразина

Исследования термического распада ТКХ-50 [4] показало, что наиболее слабым звеном является гидроксиламин, который образуется при диссоциации соли на свободную кислоту и основание. В этой связи целью данной работы является исследование термической стабильности гидроксиламмониевой соли нового трициклического соединения (HA_2DNATC).

Синтез соли HA_2DNATC проводился из N^3, N^6 -ди(1H-тетразол-5-ил)-1,2,4,5-тетразин-3,6-диамина

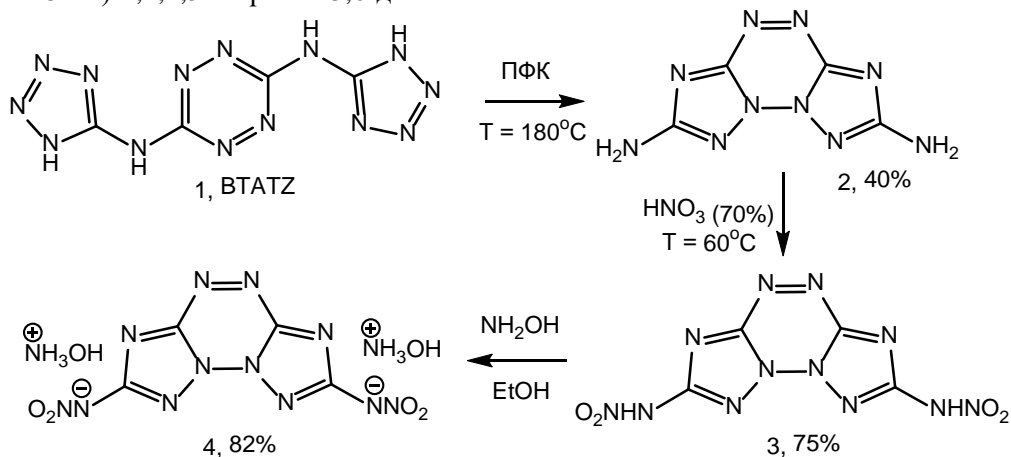


Схема 1.

Необходимо отметить, что реакционная способность amino групп в новой гетероциклической системе существенным образом отличается от реакционной способности NH_2 -групп в 3,6-диамино-1,2,4,5-тетразине [5]. В отличие от последнего нитрование трициклического соединения позволяет получать динитрамино производное **3** с хорошим выходом не только в 100%-ой, но и в 70%-ой азотной кислоте. Строение новых соединений установлено на основании результатов ИК, ЯМР (^1H , ^{13}C , ^{15}N) спектроскопии и масс-спектрометрии (MS-EI и LCMS-ESI).

Пикнометрическая плотность HA_2DNATC оказалось равной 1.88 г/см^3 , что с учетом расчетной энтальпии образования 122 ккал/моль позволяет оценить взрывчатые характеристики нового соединения: скорость детонации 9160 м/с при максимальной плотности и 8920 м/с при плотности 1.8 г/см^3 . Это слегка ниже экспериментальной скорости детонации ТКХ-50 при такой же плотности: 9037 м/с (1.8 г/см^3) [6].

Термическую стабильность нового соединения исследовали как в неизотермических, так и в изотермических условиях. Согласно данным дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК) соединение HA_2DNATC разлагается, не плавясь, в две стадии. Тепловыделение на первой стадии начинается при $196 \text{ }^\circ\text{C}$ с резким максимумом при $202 \text{ }^\circ\text{C}$ ($10 \text{ }^\circ\text{C/мин}$). Второй широкий максимум

(**1**, BTATZ) в три стадии (схема 1). Диаминотрицикл **2**, полученный путем термолита BTATZ в полифосфорной кислоте, был превращен в N, N' -(бис([1,2,4]триазоло)[1,5-b:5',1'-f][1,2,4,5]тетразин-2,7-диил)динитрамид (**3**) при нагревании в 70%-ой азотной кислоте. Обработка спиртового раствора соединения **3** с водным гидроксиламином привела к образованию целевого продукта **4** с выходом 82%.

наблюдается при $240 \text{ }^\circ\text{C}$. Общий тепловой эффект в области $196\text{--}270 \text{ }^\circ\text{C}$ составляет 1596 Дж/г (381 кал/г). Потеря массы на 1 стадии составляет 29.4%, на второй - 20.3%. Даже после нагрева до $400 \text{ }^\circ\text{C}$ в потеря массы не превышает 73%.

После проведения опытов при разных скоростях нагрева методом Киссинджера [7] по обоим пикам ДСК в предположении первого порядка реакции были рассчитаны константы скорости разложения соли в неизотермических условиях.

Опыты по термораспаду соли HA_2DNATC в изотермических условиях проводились в манометре Бурдона при отношении массы вещества к объему около 10^{-3} г/см^3 и температурах $140\text{--}170 \text{ }^\circ\text{C}$. Кривые газовыделения при разложении в манометре демонстрируют увеличение скорости разложения во времени (рис.3). Максимальное газовыделение растет с температурой опыта с 230 до $277 \text{ см}^3/\text{г}$ ($3.56 - 4.3$ моля газов с моля исходной соли), что характерно для образования конденсированного продукта, обладающего определенным давлением паров. После охлаждения до комнатной температуры конденсируется $177 \text{ см}^3/\text{г}$ (2.75 моля/моля). Опыты при 150 и $170 \text{ }^\circ\text{C}$ были продолжены при температурах 190 и $200 \text{ }^\circ\text{C}$. Дальнейший распад подчиняется 1 порядку. В течение 100 минут выделилось при $200 \text{ }^\circ\text{C}$ еще $110 \text{ см}^3/\text{г}$ (1.7 моля/моля), общее количество газов составило 6 молей. Конденсируется $248 \text{ см}^3/\text{г}$ (3.85 моля/моля).

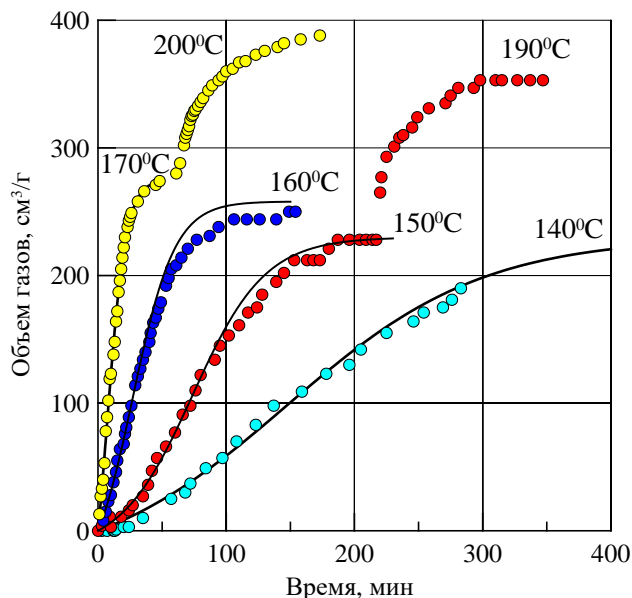


Рис.3. Кривые газовой выделения при разложении соли NaNATC . Точки – эксперимент, линия – описание. Кривые при 190 и 200 °С получены при нагревании продуктов распада при 150 и 200 °С.

Константы скорости рассчитывались по модели первого порядка с автокатализом [8]. Полученные зависимости от температуры ($k_1 = 9.8 \cdot 10^{19} \cdot \exp(-23690/T)$, $E_a = 47.0$ ккал/моль; $k_2 = 1.2 \cdot 10^5 \cdot \exp(-8095/T)$, $E_a = 16.1$ ккал/моль) приведены на Рис.4 в сравнении данными, полученными в изотермических условиях (ДСК). Как и в случае с ТКХ-50, данные, полученные в неизоотермических условиях, описывают сумму двух процессов и не могут быть экстраполированы на более низкие температуры для оценки термической стабильности вещества. Константы разложения на второй стадии хорошо согласуются с данными неизоотермической кинетики, рассчитанной по положению 2 пика в ДСК ($k_3 = 8.0 \cdot 10^{12} \cdot \exp(-17440/T)$, $E_a = 34.7$ ккал/моль), поскольку распад подчиняется 1-му порядку.

Отметим, что стабильность нового соединения оказалась несколько ниже, чем стабильность ТКХ-50 [4]. Поскольку и в том и другом случае распад начинается с разложения свободного гидроксилamina, можно предполагать, что в случае NaNATC нитрамин является менее сильной кислотой, чем бисгидрокситетразол.

Очевидно, что, как и у всех ониевых солей, разложение NaNATC начинается с равновесной диссоциации соли на свободную кислоту и основание. Оба соединения менее стабильны, чем исходная соль, но гидроксилamin имеет наименьшую стабильность.

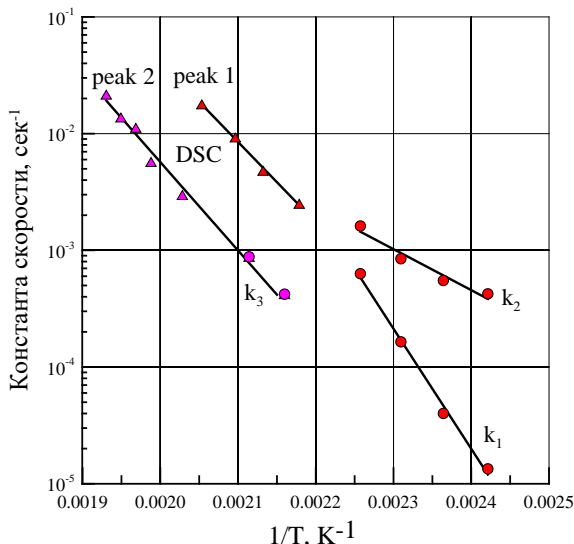


Рис.4. Сравнение констант скоростей разложения соли NaNATC в изотермических (k_1 , k_2 и k_3) и неизоотермических условиях (ДСК).

Известно, что при разложении солей гидроксилamina образуются вода, аммиак, азот и N_2O в количестве 1.51–1.53 моль на 1 моль исходного вещества [9]. Аммиак является более сильным основанием, чем гидроксилamin, поэтому свободный нитрамин реагирует с ним с образованием более термостойкой аммониевой соли, которая разлагается на второй стадии. Наличие аммониевой соли среди продуктов разложения подтверждено ИК- и масс-спектроскопией.

На основании полученных данных может быть предложен следующий механизм распада вещества NaNATC (схема 2). Согласно данным ДСК диаминопроизводного (Рис.1) сам трицикл обладает высокой термической устойчивостью, его разложение происходит при 407°C.

Можно предположить, что гидроксипроизводное трицикла полимеризуется по гидроксигруппам. По данной схеме должно образовываться 3.6 молей/моля газообразных продуктов на первой стадии и 1.6 молей/моля на второй стадии. Эксперимент дает 3.56 – 4.3 молей/моля и 1.7 молей/моля, соответственно. В соответствии с предложенным составом газовой фазы на первой стадии потеря массы составляет 30%, а на второй – 14% без учета образования полимера и 19% с учетом образования полимера. Данные ТГА анализа дают 29.4% и 20.3%, соответственно.

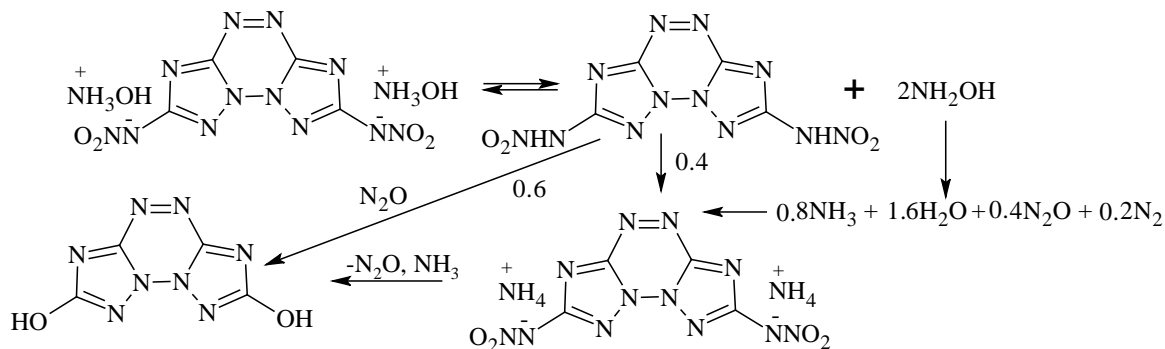


Схема 2

При исследовании разложения ТКХ-50 было высказано предположение, что стадия ускорения обусловлена подплавлением [4]. Однако можно выдвинуть и другую версию: автокатализ обусловлен образованием при распаде гидросиламина более сильного основания аммиака, который начинает вытеснять гидросиламин из исходной соли HA_2DNATC .

Работа поддержана Министерством науки и высшего образования Российской Федерации (Соглашение с Институтом органической химии им. Зелинского РАН № 075-15-2020-803).

Список литературы

1. Stinecipher M.M.. Heat of Formation Determinations of Nitroheterocycles/ 49th Calorim. Conf., Santa Fe, New Mexico, 1994
2. Vosen S. R. Hydroxylammonium nitrate-based liquid propellant combustion-interpretation of strand burner data and the laminar burning velocity //Combustion and Flame. – 1990. – Т. 82. – №. 3-4. – С. 376-388.
3. Fischer N., Fischer D., Klapotke T. M., Piercey D. G., Stierstorfer J. Pushing the limits of energetic materials—the synthesis and characterization of dihydroxylammonium 5, 5'-bistetrazole-1, 1'-diolate // J. Mater. Chem. – 2012. – Т. 22. – №. 38. – С. 20418-20422.
4. Sinditskii V. P., Filatov S.A., Kolesov V.I., Kapranov K.O., Asachenko A.F., Nechaev M.S., Lunin V.V., Shishov N.I. Combustion behavior and physico-chemical properties of dihydroxylammonium 5, 5'-bistetrazole-1, 1'-diolate (TKX-50) // Thermochim. Acta. – 2015. – Т. 614. – С. 85-92.
5. Rudakov G. F., Ustinova T. V., Kozlov I. B., Zhilin V. F. Synthesis and Properties of Alkylnitramino-1,2,4,5-Tetrazines // Chem. Heterocycl. Compd. – 2014. – Vol. 50. – P. 53-64.
6. Xing X. et al. The Detonation Properties Research on TKX-50 in High Explosives //Propellants, Explosives, Pyrotechnics. – 2019. – Т. 44. – №. 4. – С. 408-412.
7. Kissinger H.E. Reaction kinetics in differential thermal analysis// Anal. Chem. - 1957.- Vol.29 (11).- P.1702–1706
8. Кубасов А.А. Химическая кинетика и катализ, часть 1, Из-во МГУ.- 2005.- P. 144.
9. Nazin G.M., Manelis G.B., Rubtsov Y.I., Strunin V.A. Thermal decomposition and combustion of explosives and propellants, Taylor & Francis Group, CRC Press, Boca Raton, 2003.

УДК 614.841.41

Винокурова В.В., Монахов А.А., Мельников Н.О.

ИССЛЕДОВАНИЕ ОГНЕЗАЩИЩАЮЩЕЙ СПОСОБНОСТИ ТРУДНОВЫМЫВАЕМЫХ ПРЕПАРАТОВ ДЛЯ ПРОПИТКИ ДРЕВЕСИНЫ ОПОР ЛЭП И СВЯЗИ

Винокурова Виктория Васильевна – студент 4-го года обучения кафедры техносферной безопасности;
Монахов Антон Андреевич – аспирант 2-го года обучения кафедры техносферной безопасности;
Мельников Никита Олегович – кандидат технических наук, доцент кафедры техносферной безопасности;
melnikov@muctr.ru

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»,
Россия, 125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20.

В статье исследована огнезащитная способность современных ССА, СС и ССВФ трудновываемых препаратов, применяемых для пропитки древесины опор линий электропередачи и связи. Установлено, что данные препараты не обладают огнезащитной способностью и могут выполнять только функцию биозащиты.

Ключевые слова: защита древесины, антисептик, огнезащитная способность.

INVESTIGATION OF THE EFFECT OF FLAME RETARDANTS ON THE THERMOOXIDATIVE DECOMPOSITION OF WOOD

Vinokurova V.V., Monakhov A.A., Melnikov N.O.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

The article examines the fire-protection ability of modern CA, SS and SIA preparations used for impregnating wood poles of power transmission and communication lines. It is established that these preparations do not have a fire-protection ability and can only perform the function of biosecurity.

Key words: wood protection, antiseptic, fire protection ability.

В настоящее время при строительстве линий электропередачи (ЛЭП) и связи широкое применение все еще находят деревянные опоры. Учитывая неодолимость процессов биологического разрушения древесины в условиях контакта с землей, срок службы деревянных столбов, особенно без их защиты, невелик. В России опоры хвойных пород в южных районах в среднем служат 3 года, в северных – до 9 лет, в средней полосе – 5 лет [1]. Поскольку стоимость замены опоры в 2,5 раза выше первоначальной стоимости ее установки непропитанные столбы, обычно, не применяются. Наиболее распространённым по экономическим соображениям с точки зрения надежности защиты, является автоклавный способ пропитки по типу «вакуум-давление-вакуум» (ВДВ), который широко используется в России более 80 лет.

Сегодня в России для автоклавной пропитки деревянных опор ЛЭП и связи наибольшее распространение получили трудновываемые антисептики типа ССА (Cr:Cu:As), состоящие из соединений хрома, меди и мышьяка. Данные составы в мировой практике появились и применяются достаточно давно, первый был запатентован в 1938 году [2]. Нормативная документация [3] также допускает применение препаратов для пропитки древесины опор ЛЭП и связи типа СС (Cr:Cu), состоящих из соединений хрома и меди, ССВ (Cr:Cu:F), состоящих из соединений хрома, меди и фтора. Препараты типов ССА, ССВ и СС, в соответствии с принятой классификацией ГОСТ Р 50241 [4], являются трудновываемыми по степени условной вымываемости, которая должна составлять от 10 % до

50 %, это подтверждается и проводимыми исследованиями [5].

По мимо биологической деструкции опасны для столбов и пожары. В настоящий момент у некоторых специалистов есть мнение, что трудновываемые препараты помимо биозащитных, имеют и огнезащитные свойства. В работе [6], древесина обработанная ССА-антисептиком, при поглощениях, близких к 8 кг/м³ теряла в массе при огневых испытаниях лишь 15 %, что соответствует 2-ой группе огнезащитной эффективности препарата, т.е. древесина становится трудновоспламеняемой.

Целью настоящей работы являлись исследования огнезащитной способности современных ССА, СС и ССВ трудновываемых препаратов, применяемых для пропитки древесины опор линий электропередачи и связи.

В работе использовались образцы древесины из заболони сосны в соответствии с ГОСТ 30028.3 [7], заготовленной в Московской области (плотность в воздушно-сухом состоянии при влажности 8 % равна 450 кг/м³), пропитанные трудновываемыми препаратами.

В работе исследовались водные растворы ССА («Элемсепт» по ТУ 2157-107-00194429-2016), ССВ (ХМФ по ГОСТ 23787.9 [8]) и СС (ХМ-32 по ГОСТ 23787.8 [9]) препаратов.

Пропитка образцов растворами препаратов проводилась на сквозь по методу «вакуум – атмосферное давление» в установке для пропитки (рис. 1) с начальным вакуумом не менее 0,09 МПа, продолжительностью (15±1) мин и

продолжительностью выдержки в растворе препарата при атмосферном давлении (30±1) мин.

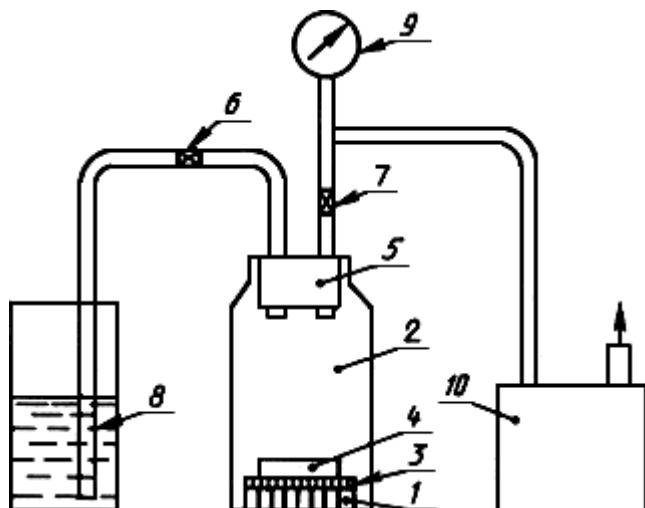


Рис. 1. Установка для пропитки образцов
1 – образцы древесины; 2 – пропиточный сосуд; 3 – сетка; 4 – противосплывное устройство; 5 – пробка; 6, 7 – краны; 8 – сосуд с раствором испытуемого защитного средства; 9 – вакуумметр; 10 – вакуумный насос

Образцы древесины 1 помещали в пропиточный сосуд 2. Поверх образцов клали сетку 3 и противосплывное устройство (груз) 4. Пропиточный сосуд закрывали пробкой 5. Закрывали кран 6, открывали кран 7 и включали вакуумный насос 10. По достижении требуемого значения вакуума, контролируемого по вакуумметру 9, выдерживали образцы древесины под вакуумом в течение установленного времени, после чего открывали кран 6. В пропиточный сосуд засасывался под действием вакуума из сосуда 8 раствор исследуемого препарата. Отключали вакуумный насос, закрывали кран 7 и выдерживали образцы древесины в растворе при атмосферном давлении в течение установленного времени. По окончании пропитки образцы древесины осушали фильтровальной бумагой и сразу взвешивали, и рассчитывали поглощение препарата Q в $\text{кг}/\text{м}^3$ по формуле

$$Q = \frac{(m_2 - m_1) \cdot c \cdot 10}{V}, \quad (1)$$

где m_1 – масса образца древесины до пропитки, г; m_2 – масса образца древесины после пропитки, г; V – объем

образца древесины, см^3 ; c – концентрация раствора защитного средства, %.

Исследования огнезащитной способности антипиренов проводили в соответствии с ГОСТ 30028.3 [7] в установке для сжигания (рис. 2).

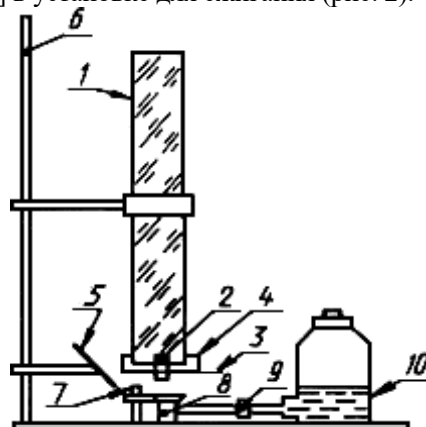


Рис. 2. Установка для сжигания образцов
1 – труба из кварцевого стекла с внутренним диаметром 90 мм, толщиной стенки 5 мм и длиной 800 мм; 2 – образец древесины; 3 – игла для крепления образца; 4 – держатель иглы; 5 – зеркало; 6 – штатив; 7 – заслонка; 8 – устройство для поджигания; 9 – шланг с зажимом; 10 – емкость для спирта

Образец древесины после полного высыхания накалывают в центре шилом и навешивали на острие иглы 3, находящейся в трубе из кварцевого стекла 1, так, чтобы он был расположен по центру трубы и устройства для поджигания 8. Расстояние нижнего обреза трубы от устройства для поджигания – 25 мм. Устройство для поджигания образца древесины наполняли спиртом ниже верхнего его обреза на $(1 \pm 0,2)$ мм. Поджигали спирт, включили секундомер, через 20 с осторожно, чтобы не сбить пламя с образца древесины 2, перекрывали устройство для поджигания заслонкой 7 и наблюдали за самостоятельным горением образца древесины и фиксировали длительность самостоятельного горения образца древесины пламенем и тлением. По окончании горения несгоревшие остатки образца древесины осторожно без потерь снимали с острия иглы и оставляли остывать до комнатной температуры в течение 30 мин, затем взвешивали и рассчитывали потерю массы образца.

Результаты экспериментов представлены в табл. 1.

Таблица 1. Результаты исследования огнезащитной способности

Наименование препарата	Поглощение препарата, $\text{кг}/\text{м}^3$	Потеря массы, %	Время самостоятельного горения, с
ССА	6,5	96,1	38
	21,1	93,2	33
СС	6,3	96,0	30
	19,8	93,5	29
ССФ	6,4	97,2	36
	20,9	90,1	30

В результате экспериментов у всех образцов, пропитанных трудновываемыми препаратами наблюдалась потеря массы при сжигании более 90 % и время самостоятельного горения более 29 с, что соответствует чистой не пропитанной древесине. При этом при увеличении поглощения наблюдается некоторое уменьшение потери массы от 3 до 7 %. Ранее в работе [10], схожие по назначению и составу защитные составы также не обладали огнезащитной способностью, например препарат ХМББ-3324 при поглощении 20 кг/м³ имел потерю массы 94 %.

Исследования показали, что трудновываемые ССА, ССФ и СС препараты с поглощениями, при которых ГОСТ 20022.0 регламентирует их применение, а именно около 10 кг/м³ для биозащиты деревянных опор ЛЭП и связи не обладают огнезащитной способностью.

Список литературы

1. Никанорова А. И. Консервирование столбов для воздушных линий связи. М.: Связьиздат, 1951. 34 с.
2. M.H. Freeman, Todd F. Shupe, Richard Vlosky, Hoyt Michael Barnes Past, Present, and Future of the Wood Preservation // *Industry Forest Products Journal*.-2003.- Vol. 53.-No. 10.-p. 8-15.
3. ГОСТ 20022.0 Защита древесины. Параметры защищенности.
4. ГОСТ Р 50241-92 Средства защитные для древесины. Экспресс-метод испытания вымываемости.
5. Павлова В.П., Мельников Н.О., Максименко С.А. Исследование вымываемости защитных средств из древесины // IV Международная научно-практическая конференция молодых ученых по проблемам техносферной безопасности: материалы конференции, РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва, с. 62-65.
6. Беленков Д.А., Левинский Ю.Б., Стенина Е.И. Изучение свойств древесины, пропитанной антисептиком УЛТАН // В сборнике: *Деревообработка: технологии, оборудование, менеджмент XXI века. Труды евразийского симпозиума*. Под редакцией И.Т. Глебова. 2006. С. 49-52.
7. ГОСТ 30028.3 Средства защитные для древесины. Экспресс-метод испытания огнезащитной способности.
8. ГОСТ 23787.9-2019 Растворы антисептического препарата ХМФ. Технические требования, требования безопасности и методы анализа.
9. ГОСТ 23787.8-2019 Растворы антисептического препарата ХМ. Технические требования, требования безопасности и методы анализа.
10. Максименко Н.А. Системы биозащитных, огнезащитных и биоогнезащитных средств для деревянных конструкций // *Биоповреждения в строительстве*. Под ред. Ф.М. Иванова, С.Н. Горшина. – М.: Стройиздат, 1984. – С. 112-139.

УДК 000.00

Войченко О.Ю., Чернецкая М.Д.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ MOODLE.MUCTR ДЛЯ ВХОДНОГО КОНТРОЛЯ ЛАБОРАТОРНОГО ПРАКТИКУМА БЖД

Войченко Ольга Юрьевна – бакалавр 4-ого года обучения кафедры техносферной безопасности
Чернецкая Мария Дмитриевна – кандидат технических наук, доцент кафедры техносферной безопасности;
ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им.Д.И.Менделеева»,
Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

В статье рассмотрены особенности образовательной среды Moodle.muctr на примере создания теста для обеспечения входного контроля лабораторного практикума по дисциплине БЖД.

Ключевые слова: образовательная среда Moodle.muctr, входной контроль.

USING MOODLE.MUCTR FOR INPUT CONTROL OF THE BZD LABORATORY PRACTICE

Voichenko O.Y.¹, Chernetskaia M.D.¹

¹D.Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

The article discusses the features of the educational environment Moodle.muctr on the example of creating a test for incoming control of a laboratory workshop on the discipline of life safety

Key words: learning environment Moodle.muctr, incoming control.

Развитие информационных технологий предоставляет огромный спектр возможностей при получении образования. Благодаря им можно как улучшить и сделать более интересным очный формат обучения, так и обеспечить дистанционный формат обучения, который стал наиболее актуален в 2020 году. Официально принятой в РХТУ им. Д.И.Менделеева платформой для обеспечения дистанционного образования является открытая образовательная среда Moodle.muctr.

Данная система позволяет в полном объеме обеспечить дистанционное обучение и взаимосвязь между преподавателями и студентами. Также одним из главных преимуществ Moodle является то, что все учебные дисциплины можно разделить на модули, в конце которых можно провести контроль знаний обучающихся. Немало важно то, что система оценивания данной образовательной среде балльно-рейтинговая, как в РХТУ им.Д.И.Менделеева, так и во многих других вузах.

Moodle.muctr позволяет создать по каждой дисциплине образовательный онлайн-курс. Иначе говоря, обучающий курс с массовым интерактивным участием с применением технологий электронного обучения и открытым доступом через Интернет. По дидактическим целям онлайн-курс может обеспечивать: формирование знаний, сообщение сведений, формирование умений, закрепление знаний, контроль усвоения, обобщение, совершенствование умений. Оценочные средства, применяемые при проверке знаний студентов на платформе Moodle.muctr сформированы на основе ключевых принципов оценивания:

- валидности: объекты оценки должны соответствовать поставленным целям обучения;

- надежности: использование единообразных стандартов и критериев для оценивания достижений;
- объективности: разные обучающиеся должны иметь равные возможности добиться успеха.

Специфика работы образовательного портала Moodle.muctr рассмотрены на примере обеспечения входного контроля лабораторного практикума по безопасности жизнедеятельности (далее БЖД).

Дисциплина БЖД входит в программы прикладного и академического бакалавриата. Цель дисциплины – формирование профессиональной культуры безопасности, под которой понимается готовность и способность личности использовать в профессиональной деятельности приобретенную совокупность знаний, умений и навыков для обеспечения безопасности в сфере профессиональной деятельности, характера мышления и ценностных ориентаций, при которых вопросы безопасности рассматриваются в качестве приоритета

Возрастает роль контроля в образовательном процессе. Меняются его формы в сторону передовых разработок. Происходит отход от устной формы контроля, как промежуточного, так и итогового. Наиболее передовой формой контроля на текущий момент является тестирование.

Для эффективного образовательного процесса необходим контроль знаний студентов с помощью различных средств контроля обучения. К таким средствам контроля относится многоступенчатый контроль: входной, текущий и итоговый контроли.

Для интенсификации учебной деятельности, структурирование знаний и контроля их усвоения в рамках дисциплины БЖД тестовые технологии

целесообразно использовать в лабораторном практикуме, как при вводном, так и при итоговом контроле.

Из курса БЖД в лабораторном практикуме изучаются разделы по производственной санитарии, практические вопросы по пожарной безопасности и электробезопасности. По материалу данных тем студенты, прежде чем приступить к лабораторным работам должны знать основные понятия и определения, понимать порядок проведения предстоящей лабораторной работы, а так же принципы, на которых она основана.

Образовательная платформа Moodle позволяет облегчить прохождение общих дисциплин при большом потоке студентов. Поскольку БЖД является обязательной дисциплиной для студентов, то одновременно обучение может проходить около 400 студентов. Moodle.muctr позволяет автоматизировать процесс зачисления студентов на курс при помощи функции самостоятельной записи обучающихся.

На образовательном портале учебную дисциплину можно поделить на темы (модули) и в каждый из них загрузить необходимую информацию для изучения, а также для контроля полученных знаний.

Более детально особенности Moodle.muctr будут рассмотрены на примере теста для обеспечения входного контроля лабораторного практикума. Такой формат был выбран из-за того, что именно он мог обеспечить максимальную автоматизацию проверки знаний студентов.

Поскольку необходимо создать максимально четкую проверку знаний и обеспечить студентам одинаковые условия прохождения входного контроля, нужно настроить тест по всем параметрам, которые предложены в Moodle.muctr.

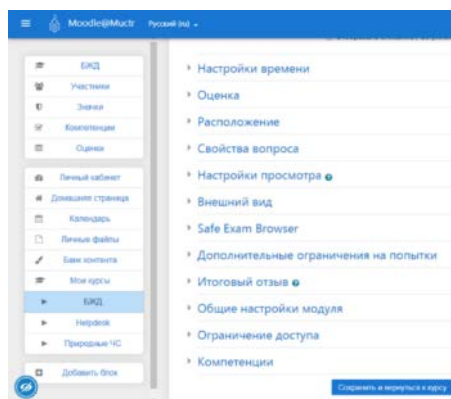


Рисунок 1. Настройки теста

На прохождение теста входного контроля студентам отводится 10 минут, чтобы исключить возможность использования литературы в качестве подсказки или поиска ответа в сети Интернет. Помимо данной функции есть еще возможность настроить просмотр ответа на вопрос студентом при прохождении теста:

- Сразу после ответа на вопрос;

- После ответа на все вопросы перед завершением попытки с возможностью вернуться к тесту;
- После завершения попытки.

При необходимости можно увеличить количество попыток для прохождения теста или добавить подсказки на некоторые вопросы.

Вопросы для теста могут быть различного характера. Однако для входного контроля лабораторного практикума по БЖД был выбран наиболее удобный формат вопроса – множественным выбором.

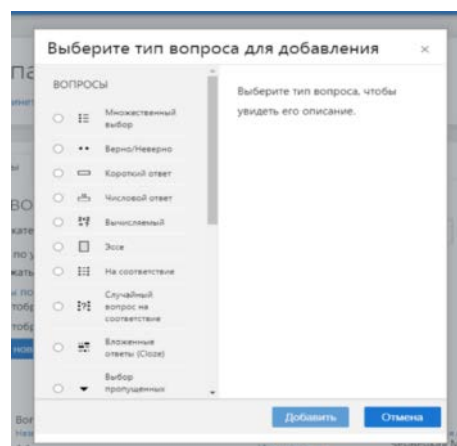


Рисунок 2. Типы вопросов

Данный формат вопроса позволяет сделать как один верный ответ, так и множественный. Вопросы с одним вариантом ответа позволяют максимально сократить время для прохождения теста.

Банк вопросов необходимо формировать исходя из следующих рекомендаций:

Условие является основным знаковым компонентом тестового задания – его содержательным ядром. Условие может выражаться текстовыми (слова, формулы, символы и др.), графическими (схемы, чертежи, их элементы) знаковыми средствами и их сочетаниями.

К условию задания предъявляются следующие требования:

- Содержание условия и его элементов должны быть понятными субъекту тестирования с заданным уровнем подготовленности.
- Условие должно содержать объем информации, необходимый и достаточный для нахождения верного решения.
- Условие должно быть сформулировано в соответствии с правилами и нормами построения знаковых систем, принятых и действующих в данной учебной дисциплине.
- Условие должно быть возможно более кратким при максимальной ясности, точности и полноте передачи субъекту тестирования значения и смысла содержащейся в нем условий.
- Структура (строение) условия должны соответствовать правилам и нормам синтаксиса

(грамматики), действующим или принятым в данной области знаний.

· Условие должно быть сконструировано в полном соответствии с принятой логической структурой задания – его формой (открытая, закрытая, на соответствие, на установление правильной последовательности).

· Условие должно быть сформулировано в повествовательной форме

Для удобства добавления вопроса в тест в банке вопросов необходимо создать основную категорию и добавить в нее необходимые подкатегории, чтобы полностью осветить различные темы, но при этом исключить возможность выпадения одинаковых вопросов из одной категории.

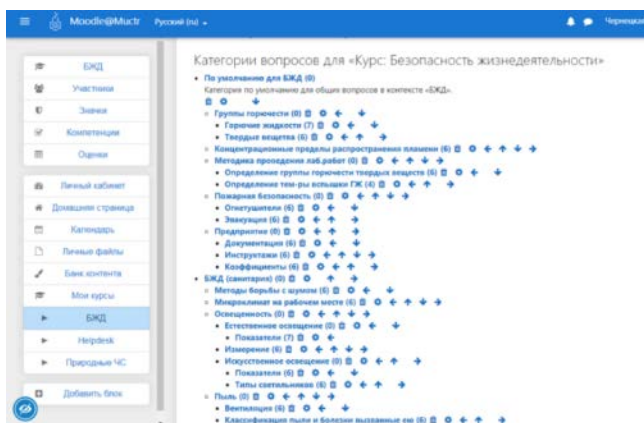


Рисунок 3. Категории и подкатегории

После прохождения теста на образовательном портале можно посмотреть успеваемость студентов.

Фамилия / Имя	Состояние	Тест начат	Завершено	Запланировано	Оценка/5,0	Б.1	Б.2	Б.3	Б.4	Б.5	Б.6	Б.7
Сергеев Павел Сергеевич	Завершено	31 марта 2021 11:38	31 марта 2021 11:38	2 мин, 17 сек.	4,2	✓	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,2
Серегина Анна Александровна	Завершено	31 марта 2021 11:40	31 марта 2021 11:40	2 мин, 25 сек.	3,0	✓	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Коваль Кирилл Андреевич	Завершено	31 марта 2021 11:50	31 марта 2021 11:50	1 мин, 56 сек.	4,0	✓	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Корчанин Валерий Валерьевич	Завершено	31 марта 2021 11:59	31 марта 2021 11:59	10 мин, 1 сек.	3,5	✓	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Трунова Анастасия Олеговна	Завершено	31 марта 2021 12:00	31 марта 2021 12:00	9 мин, 5 сек.	3,7	✓	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Рыжовская Александра Валерьевна	Завершено	31 марта 2021 12:03	31 марта 2021 12:03	8 мин, 43 сек.	2,5	✓	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5

Рисунок 4. Журнал успеваемости Moodle.mustr

Здесь видно отзыв на ответ студента и начисленные баллы. Если у студента возникают вопросы о правильности ответа, начисленных баллов, то портал предоставляет возможность просмотреть каждый конкретный вопрос. Это функция особенно удобна, если в тест были добавлены случайные вопросы, а не сформирован готовый билет.

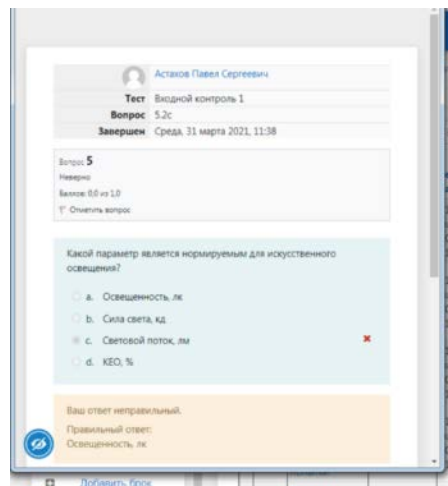


Рисунок 5. Просмотр вопроса после завершения теста

Самой важной частью контроля на любых этапах обучения, в том числе и на этапе входного контроля, является объективность оценивания. В таких случаях используются несколько способов, которые помогают максимально полно проверить знания студентов.

В случае использования онлайн-тестирования самым надежным способом обеспечения честной проверки знаний является генерирование билета для каждого студента.

Для этого необходимо добавлять «случайный вопрос» из банка вопросов.

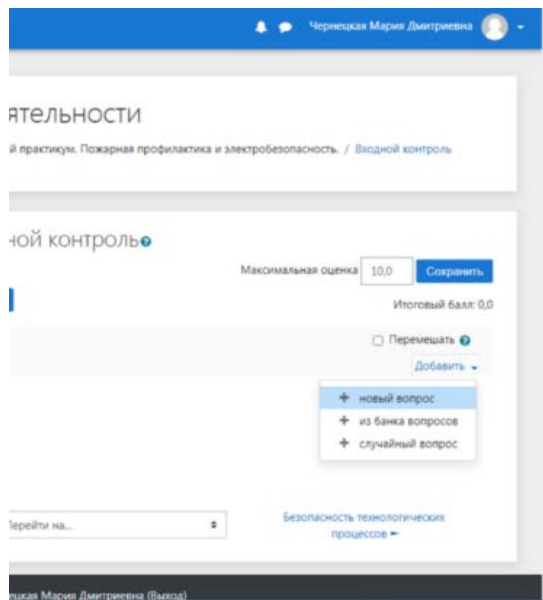


Рисунок 6. Добавление вопросов в тест

Это помогает снизить количество студентов с одинаковыми вопросами в билете, вследствие чего результаты тестов будут наиболее объективными, поскольку студенты не смогут обсуждать вопросы друг с другом или списывать.

Также необходимым условием для улучшения прохождения теста необходимо, чтобы формулировка вопроса была однозначна и

понималась студентом сразу, то есть условие задания должно содержать всю необходимую информацию для его решения, а также быть достаточно кратким, но емким по содержанию. Это приводит к снижению времени на прохождение теста входного контроля для лабораторного практикума по БЖД.

При соблюдении всех пунктов по составлению тестов, о которых было сказано ранее, студент с должным уровнем подготовки не будет нуждаться в поиске информации в учебной литературе, в сети Интернет или в совете своих коллег, что также позволит получить максимально объективный результат при прохождении входного контроля обучающимися.

Таким образом, мы видим, что образовательная среда Moodle.muctr является удобной для создания и прохождения тестов входного контроля для лабораторного практикума по БЖД, поскольку имеет множество функций, при комбинации которых можно получить максимально объективные результаты при оценке знаний студентов, а также, что тестовые технологии позволят помочь преподавателю более качественно определить уровень подготовки и знаний студента, убрав фактор личностного общения, а так же сократить время опроса, исключив устный ответ ученика. Результаты работы при составлении

тестов входного контроля лабораторного практикума БЖД можно применять не только в обеспечении промежуточного и итогового контроля не только по данной дисциплине, но и в других направлениях

Список используемой литературы:

- Безопасность жизнедеятельности. Пожарная профилактика и электробезопасность в химической промышленности. Лабораторный практикум: учебн. пособие / Л.К.Маринина, А.Я.Васин, М.Д.Чернецкая Е.Б.Аносова, Т.Е.Трифанова, Л.Р.Шарифуллина. – М.: РХТУ им. Д.И.Менделеева, 2013. – 76 с.
- Безопасность жизнедеятельности. Производственная санитария в химической промышленности. Лабораторный практикум: учебн. пособие / Л.К.Маринина, А.Я.Васин, Л.Р.Шарифуллина, М.Д. Чернецкая, Е.Б.Аносова, Т.Е. Триванова.- М.: РХТУ им. Д.И.Менделеева, 2013. – 76 с.
- Инструкция по созданию тестов в Учебном портале MODDLE.MUCTR.RU: учебн. портал / РХТУ им. Д.И.Менделеева, 2020 – URL: https://moodle.muctr.ru/pluginfile.php/79760/mod_resource/content/1/Инструкция.pdf (дата обращения: 24.02.2021)

УДК 662.311.11

Гулаков М.Ю., Шишков В.О., Денисюк А.П.

ВЛИЯНИЕ ОКТОГЕНА И МЕТАЛЛИЧЕСКОГО ГОРЮЧЕГО НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ ДЕЙСТВИЯ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ГОРЕНИЕ ТОПЛИВ С НИТРАТОМ АММОНИЯ

Гулаков М.Ю., аспирант, ведущий инженер кафедры химии и технологии высокомолекулярных соединений, e-mail: gulakovmu@muctr.ru;

Денисюк А.П., д.т.н., профессор, зав. кафедрой химии и технологии высокомолекулярных соединений.

Шишков В.О., студент 5 курса кафедры химии и технологии высокомолекулярных соединений.

Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, Москва, Россия, 125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20

Исследовано влияние энергетических добавок как в индивидуальном виде, так и в сочетании с различными катализаторами, на скорость горения баллистического топлива с высоким содержанием нитрата аммония. Показано, что добавки приводят к увеличению удельного импульса и снижению параметра ν в 3-4 раза. Показано, что введение металлических горючих снижает способность топлива к катализу.

Ключевые слова: скорость горения, катализаторы горения, взрывчатые вещества, металлические горючие

STUDY OF BEHAVIOR OF COMBUSTION OF AMMONIUM NITRATE BASED PROPELLANT

Gulakov M.Yu., Shishkov V.O., Denisyuk A.P.

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

The effect of energy additives, both individually and in combination with different catalysts, on the rate of combustion of ballistic fuel with high content has been investigated. ammonium nitrate. It is shown that the additives lead to an increase in the specific impulse and a decrease in the parameter ν by 3-4 times. It is shown that the introduction of metallic fuels reduces the ability of the fuel to catalyze.

Key words: burning rate, combustion catalysts, explosive, metal fuels

Пороха и ракетные топлива широко используются в мирных целях, например, в градобойных и геофизических ракетах, а также в различных газогенераторах (для подушек безопасности, в газовых рулях и др.) Они должны иметь достаточно высокую энергетику, устойчиво гореть в широком интервале давления, при этом скорость их горения должна слабо зависеть от давления. Кроме этого должны быть дешевы в производстве и безопасны в обращении. В этом плане несомненный интерес представляют топлива на основе нитрата аммония (НА), который имеет широкую производственную базу и является относительно дешевым окислителем.

Ранее в работах РХТУ [1, 2] было показано, что топлива на активном баллистическом связующем, содержащие большое количество нитрата аммония (до 70%), обладают высокой способностью к катализу, и горение происходит по к-фазной модели. Наибольшей эффективностью действия обладает комбинированный катализатор, содержащий соль никеля, бихромат калия и сажу. В работе [3], показано, что при замене в этом катализаторе сажи на углеродные нанотрубки влияние катализатора повышается. Однако, если для повышения энергетики топлива в его состав одновременно вводить октоген и металлическое горючее, то влияние катализаторов резко снижается. При этом, причины этого не были выявлены, в частности, какую роль в этом играет октоген. Выяснение этого вопроса и явилось целью данной работы.

В базовое топливо, состоящее из баллистической основы и 70% нитрата аммония (обр.1), вводили 20% октоген (размер частиц 18-20 мкм) (обр.2), 20%

сплава алюминия с магнием марки АД-10 (<15 мкм) (обр.3) и 20% алюминия марки АСД-4 (<50 мкм) (обр.4). Таким образом, полученные образцы содержат 80% пороха с НА и 20% энергетической добавки. В качестве катализаторов использовались салицилат никеля (СН), фталат меди свинца (ФМС), фталат никеля свинца (ФНС) и бихромат калия (БХК), а также сажа марки УМ-76. Скорость горения составов определялась методом угловых точек в приборе постоянного давления в атмосфере азота на образцах диаметром 6 мм и высотой 15 мм. Точность определения данного метода $\pm 2\%$. Эффективность действия катализатора оценивались величиной $Z=U_k/U_0$, где U_k/U_0 – отношение скоростей горения катализированного состава к некатализированному, и влиянием на параметр ν в зависимости $U(P)$.

В первой серии опытов исследовано влияние энергетических добавок в индивидуальном виде на скорость горения базового состава. Результаты представлены в таблице 1.

Как видно из таблицы 1, октоген и АД-10 приводят к увеличению удельного импульса и скорости горения, и существенному снижению параметра ν (в 3-4 раза) в диапазоне от 1 до 4 МПа. Это дает возможность использовать данные образцы без катализатора. При более высоком давлении значение ν уменьшается незначительно. С ростом давления состав с октогеном горит даже ниже базового, что вероятнее всего связано с более высокой скоростью горения состава и уменьшением времени пребывания октогена в реакционном слое к-фазы и с уменьшением степени разложения октогена в к-фазе.

Таблица 1. Параметры горения составов с различными энергетическими добавками

Добавка	Закон горения $U=Vr^v$ (в диапазоне давления ΔP , МПа)			U_2 , мм/с	Z_2	U_{13} , мм/с	Z_{13}
	V	v	ΔP , МПа				
Без добавок	0,93	0,87	1,5-15	1,7	-	8,7	-
20% октогена	2,01	0,32	0,85-3,5	2,5	1,5	8,4	0,9
	1,1	0,79	3,5-15				
20% АМД-10	3,02	0,21	1,1-3,8	3,5	2,1	9,5	1,1
	1,74	0,66	3,8-15				
20% АСД-4	1,91	0,69	1,5-15	3,1	1,8	11,2	1,3

Во второй серии опытов исследовано влияние комбинированных катализаторов на скорость горения состава соктогеном. Результаты представлены в таблице 2, из которой видно, что комбинированные катализаторы значительно увеличивают скорость горения, при этом, в наибольшей степени катализатор, содержащий салицилат никеля ($Z = 3,8$). С увеличением давления эффективность действия катализаторов падает. Вероятно, это связано с ухудшением условий образования на поверхности горения сажистого каркаса, на котором происходит накопление частиц катализатора и который играет определяющую роль в катализе горения. При давлении выше 4 МПа для образцов с катализатором происходит снижение величины v практически в 1,46 и 1,68 раз. Это важный момент, так как понижение v

обеспечивает стабильность работы ракетного двигателя и газогенератора.

В третьей серии опытов исследовано влияние комбинированных катализаторов на скорость горения состава АМД-10.

Из табл. 5 видно, влияние каталитических добавок значительно ниже, по сравнению с топливом, содержащим октоген и образцов без него (табл.1). Наибольшее увеличение скорости горения (в 2 раза при 2 МПа) наблюдается при катализаторе на основе салицилата никеля. Также отметим, что данные катализаторы почти не влияют на значение v .

В четвертой серии опытов исследовано влияние комбинированных катализаторов на скорость горения состава с АСД-4.

Таблица 2. Влияние комбинированных катализаторов на горение образцов соктогеном

Катализатор	Закон горения $U=Vr^v$ (в диапазоне давления ΔP , МПа)			U_2 , мм/с	Z_2	U_{13} , мм/с	Z_{13}
	V	v	ΔP , МПа				
20% октогена	2,01	0,32	0,85 – 3,5	2,5	-	8,4	-
	1,1	0,79	3,5 – 15				
3% ФМС + 1,5% БХК + 1,5% УМ-76	3,22	0,79	0,1 – 4,5	5,6	2,2	18,6	2,2
	4,66	0,54	4,5 – 15				
3% СН + 1,5% БХК + 1,5% УМ-76	6,84	0,47	0,6 – 15	9,5	3,8	22,8	2,7

Таблица 5. Влияние комбинированных катализаторов на горение образцов с АМД-10

Катализатор	Закон горения $U=Vr^v$ (в диапазоне давления ΔP , МПа)			U_2 , мм/с	Z_2	U_{13} , мм/с	Z_{13}
	V	v	ΔP , МПа				
20% АМД-10	3,02	0,21	1 – 3,5	3,5	-	9,5	-
	1,74	0,66	3,5 – 15				
3% ФМС + 1,5% БХК + 1,5% УМ-76	4,68	0,89	0,1 – 0,65	5,8	1,7	19,0	2,0
	3,77	0,63	0,65 – 15				
3% СН + 1,5% БХК + 1,5% УМ-76	16,58	1,32	0,1 – 0,5	6,9	2	18,7	2,0
	6,76	0,03	0,5 – 2				
	4,92	0,52	2 – 15				

Таблица 6. Влияние катализаторов на горение образцов с АСД-4

Катализатор	Закон горения $U=Vp^{\nu}$ (в диапазоне давления ΔP , МПа)			U_2 , мм/с	Z_2	U_{13} , мм/с	Z_{13}
	V	ν	ΔP , МПа				
20% АСД-4	1,91	0,69	1,3 – 15	3,1	-	11,2	-
3% ФМС + 1,5% БХК + 1,5% УМ-76	3,38	0,66	0,2 – 15	5,3	1,7	18,4	1,6
3% СН + 1,5% БХК + 1,5% УМ-76	4,54	0,77	0,1 – 1,2	5,1	1,7	17,2	1,5
	4,75	0,1	1,2 – 2,5				
	2,72	0,72	2,5 – 15				

Аналогичная картина наблюдается и для топлива, содержащее АСД-4 – каталитические добавки слабо влияют на скорость горения.

Таким образом, полученные результаты показали, что из трех рассмотренных добавок, октоген оказывает наименьшее влияние на скорость горения базового топлива. Однако, при этом способность к катализу у данного топлива значительно выше, чем у топлив, содержащих металлическое горючее как сплав АМД-10, так и алюминий АСД-4. Вероятнее всего это может быть связано с большим количеством металлических частиц на поверхности горения, которые затрудняют доступ реагирующих молекул к катализатору. Таким образом, нецелесообразно вводить в топливо большое количество металлического горючего, так как это приводит к ухудшению баллистических характеристик, повышению температуры горения и большому количеству СО в продуктах горения.

Для расширения возможностей регулирования скорости горения топлив с меньшим количеством катализаторов, в дальнейшем целесообразно более

детально изучить соотношение и количество катализаторов с УНТ, а также качество катализаторов рассмотреть экологически чистые (соли железа, висмута и др.). Стоит отметить, что исследованные составы обладают приемлемыми физико-механическими, технологическими характеристиками.

Список использованных источников

1. Денисюк А. П., Тве Е Зо, Черных С. В. Использование нитрата аммония в баллистических порохах // Химическая промышленность сегодня. — 2007. — Т. 5. — С. 39–43
2. Тве Е Зо, Денисюк А. П. Механизм горения порохов с нитратом аммония // Вестник Казанского технологического университета. — 2014. — Т. 17. № 9. — С. 65–70.
3. А. П. Денисюк, М. Ю. Гулаков, В. А. Сизов и др. Влияние катализаторов на скорость горения топлив на активном связующем с нитратом аммония // Горение и взрыв. — 2020. — Т. 13, № 4. — С. 116–121.

УДК 544.032.4

До Т.Х., Васин А.Я., Шушпанов А.Н., Гаджиев Г.Г.

ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ Д-ЦИКЛОСЕРИНА

До Тхань Хынг, аспирант 3-го года обучения каф. ТСБ, zezo.ru@gmail.com

Васин Алексей Яковлевич, д.т.н., профессор каф. ТСБ

Шушпанов Александр Николаевич, ст. преподаватель каф. ТСБ

Гаджиев Гарун Гамзатович, к.т.н., доцент каф. ТСБ

РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва, Российская Федерация

125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20

Методом ИК-спектроскопии изучен процесс и механизм термического разложения д-циклосерина, что является важной задачей при оценке пожаровзрывобезопасности. Обнаружено, что на первом этапе термоллиза, проходящем при 145 °С, происходит разрыв цикла [-C-O-N-] в молекуле вещества. Высока вероятность разрыва связи O-N.

Ключевые слова: цикloserин, термическое разложение, ИК-спектроскопия.

THERMAL DECOMPOSITION OF D-CYCLOSERINE

Do T.H., Vasin A.Ya., Shushpanov A.N., Gadzhiev G.G.

Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

The process and mechanism of thermal decomposition of d-cycloserine has been studied by IR spectroscopy, which is an important task in assessing fire and explosion safety. It was found that at the first stage of thermolysis, which takes place at 145 °C, the [-C-O-N-] cycle in the substance molecule is broken. The probability of breaking the O-N bond is high.

Keywords: cycloserine, thermal decomposition, IR spectroscopy.

Циклосерин (д-циклосерин) – лекарственный препарат, антибиотик, синтетический аналог аланина, аминокислоты, входящей в состав многих белков. Относится к «резервным» противотуберкулезным средствам средней эффективности [1], является составной частью комплексной противотуберкулезной терапии. Существует потенциал применения цикloserина в неврологии за счет потенциальной возможности ослабления обсессивно-компульсивного синдрома [2], но потенциал следует использовать с осторожностью, поскольку он базируется на побочном эффекте, и нет гарантий, что в ходе терапии проявятся иные побочные эффекты, например, генеральная депрессия [3].

Разработка новых лекарственных препаратов [4], лишенных данных недостатков, тем не менее, чаще всего не начинается с нуля, а опирается на известные фармацевтические технологии. Промышленность не отказывается от цикloserина, и обеспечение безопасных условий производства фармацевтических препаратов – приоритетная задача. Обеспечение надлежащих условий пожаровзрывобезопасности обуславливает большой спектр научных исследований, среди которых изучение пожаровзрывоопасных свойств вещества с упором на его строение – интересный и перспективный цикл.

Образец антибиотика д-циклосерин был синтезирован в ФГУП «ГНЦ «НИОПИК». Химическое название вещества – (R)-4-Амино-3-изоксазолидинон или, в номенклатуре ИЮПАК, (R)-4-Amino-1,2-oxazolidin-3-one. Образец цикloserина представляет собой мелкодисперсный (диаметр частиц фракции до 100 мкм) белый порошок, содержание влаги в котором не более 2 %. Эмпирическая формула C₃H₆N₂O₂. Молярная масса

102,09 г/моль. На рис. 1 изображена структурная формула соединения.

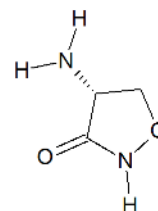


Рис. 1. Структурная формула Д-циклосерина

Показатели пожаровзрывоопасности цикloserина были ранее исследованы и опубликованы в работе [5]. Известно, что исследованное вещество является горючим, его пылевоздушная смесь оказалась взрывоопасной (НКПР < 65 г/м³). Термический анализ цикloserина осуществлен в работе [6], на кривой ДТА дериватограммы, полученной при скорости нагрева 10 °С/мин был обнаружен интенсивный экзотермический эффект, начинающийся при 145 °С и достигающий максимума при 156 °С.

Для продолжения исследований авторы применили ИК-спектроскопический анализ – для изучения процесса термического разложения д-циклосерина было произведено сравнение химической структуры д-циклосерина и продуктов его разложения. Оценка структуры продуктов разложения в зависимости от степени распада вещества позволила выяснить конкретную химическую связь, распадающуюся на первом этапе под воздействием температуры.

Анализ образца д-циклосерина проведен на ИК-Фурье-спектрометре Nicolet 380 FT-IR в Центре коллективного пользования РХТУ им. Д.И. Менделеева. Полученные результаты приведены на рис. 2.

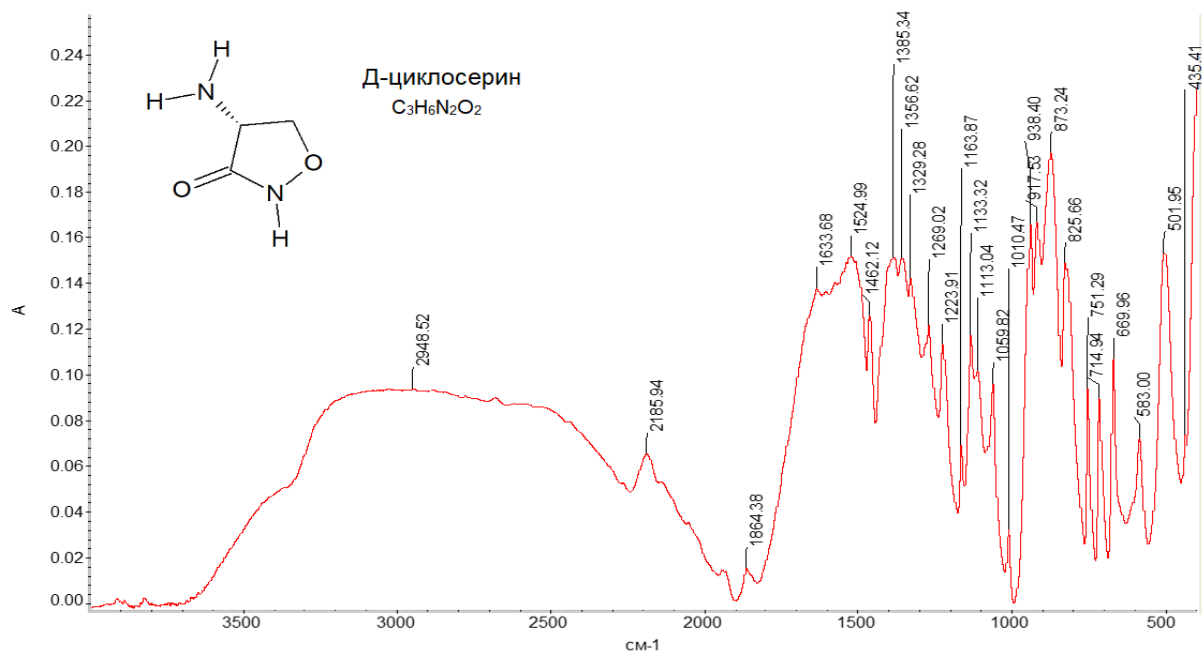


Рис. 2. ИК-спектрограмма д-циclosерина

Существуют, как минимум, два источника, в которых приводятся данные о том, что циклической структуре $[-C-O-N-]$ в молекуле вещества соответствует среднеинтенсивная полоса поглощения в районе 1461 см^{-1} [7, 8].

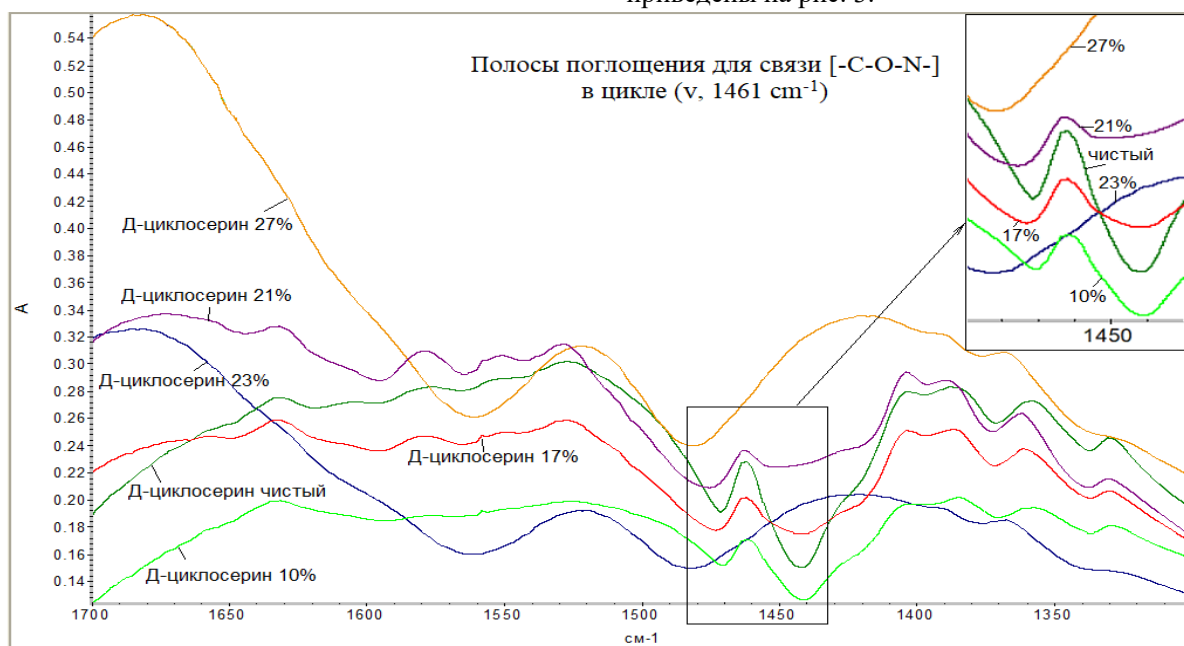
Для изучения продуктов распада образца при различных степенях разложения была выполнена соответствующая пробоподготовка. Продукты термолита готовились при помощи установки ОТП (по ГОСТ 12.1.044-89), в которой можно создать изотермические условия. Условия помещения: температура воздуха $22\text{ }^{\circ}\text{C}$, относительная влажность 70% , атмосферное давление 745 мм.рт.ст. Для получения образцов разной степени разложения термообработку проводили в различных временных

интервалах при температуре 105 и $120\text{ }^{\circ}\text{C}$. Подробные условия пробоподготовки приведены в таблице 1.

Таблица 1. Условия пробоподготовки продуктов термообработки д-циclosерина

№ опыта	Время индукции, мин	Температура испытания, $^{\circ}\text{C}$	Степени распада, %
1	120	105	10,0
2	210	110	17,0
3	300	110	21,0
4	600	120	23,0
5	900	120	27,0

ИК-спектрограммы продуктов термолита приведены на рис. 3.

Рис. 3. Комбинированная ИК-спектрограмма д-циclosерина, выделен диапазон $1300 - 1700\text{ см}^{-1}$ (степени распада: чистый (0 %); 10%; 17%; 21%; 23% и 27%)

На полученных спектрограммах заметно, что для образца д-циклосерина с увеличением степени распада наблюдается уменьшение интенсивности полосы поглощения цикла $[-C-O-N-]$ (как было сказано выше, 1461 см^{-1}). У образца со степенью распада 21 % масс. пик полосы поглощения оказался значительно менее интенсивным и размытым по сравнению с остальными образцами. При степени распада 23 и 27 % масс. полоса поглощения 1461 см^{-1} отсутствует полностью, что указывает на разрыв цикла $[-C-O-N-]$, как первичный акт термоллиза д-циклосерина (вероятнее всего, рвется связь O-N).

Авторы благодарят Центр коллективного пользования РХТУ им. Д.И. Менделеева за быстрый и качественный анализ предоставляемых образцов, а также за помощь в комбинировании спектрограмм.

Список литературы

1. Фисенко В. Противотуберкулезные средства: принципы действия, побочные эффекты и перспективы создания новых лекарственных препаратов // Врач. – 2006. – № 12. – с. 30–34.
2. Kushner M. G. [et al.] D-cycloserine augmented exposure therapy for obsessive-compulsive disorder // Biological Psychiatry. – 2007. – t. 62. – №. 8. – p. 835–838.
3. Ebzeeva E.Yu. [et al.] Drug-induced (medication-induced) depression in neurology practice // Neurology, Neuropsychiatry, Psychosomatics. – 2021. – № 13(2). – p. 104–110.
4. Термический анализ лекарственного препарата теризидон / А. Я. Васин, Т. Х. До, Г. Г. Гаджиев и др. // Современные пожаробезопасные материалы и технологии: сборник материалов IV международной научно-практической конференции, посвященной 30-й годовщине МЧС России. Иваново, 15 октября 2020 г. – ФГБОУ ВО Ивановская пожарно-спасательная академия ГПС МЧС России Иваново, 2020. – с. 40–43.
5. Пожаровзрывоопасность лекарственного препарата Д-циклосерина / Т. Х. До, А. Я. Васин, А. Н. Шушпанов, А. К. Протасова // Успехи в химии и химической технологии. – 2019. – Т. 33, № 9 (219). – с. 72–74.
6. Протасова А. К. [и др.] Пожаровзрывоопасность д-серина и д-циклосерина // IV Международная научно-практическая конференция молодых ученых по проблемам техносферной безопасности: материалы конференции. – РХТУ им. Д.И. Менделеева Москва, 2020. – с. 20–24.
7. El-Obeid H.A. Analytical Profile of D-Cycloserine / H.A. El-Obeid, A.A. Al-Badr // Analytical Profiles of Drug Substances. – 1990. – p. 567–597.
8. Lee H.-H. IR Study on Aqueous Solution Behavior of D-Cycloserine / H.-H. Lee [et al.] // Spectroscopy Letters. – 1997. – vol. 30. – № 4. – p. 685–700.

УДК 662.23

Доценко В.Д., Сизов В.А., Денисюк А.П.

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ГОРЕНИЯ ЭНЕРГОНАСЫЩЕННЫХ МОНОМЕРОВ

Доценко Варвара Дмитриевна – студентка 5 курса кафедры химии и технологии высокомолекулярных соединений; v.dotsenko23@gmail.com.

Сизов Владимир Александрович – кандидат технических наук, доцент кафедры химии и технологии высокомолекулярных соединений;

Денисюк Анатолий Петрович – доктор химических наук, профессор кафедры химии и технологии высокомолекулярных соединений;

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»,

Россия, Москва, 125480, ул. Героев Панфиловцев, д. 20.

В статье изучены закономерности горения и оценена чувствительность к удару энергонасыщенных мономеров – прекурсоров для изготовления нового энергонасыщенного полимера для замены нитроцеллюлозы в составе баллистических твердых ракетных топлив. Это органические соединения с несколькими эксплозифорными группами в составе молекулы – органические азиды, нитрамины, фуразаны. Соединение Z6, содержащее фуразановый цикл и две азидные группы, горит со скоростью горения значительно выше, чем нитроцеллюлоза, наличие группы –NO₂ в молекулах Z4 и Z8 не оказывает положительного влияния на скорость их горения.

Ключевые слова: энергонасыщенные материалы, нитроцеллюлоза, скорость горения, фуразаны, органические азиды.

ENERGETIC MONOMERS COMBUSTION REGULARITIESDotsenko V.D.¹, Sizov V.A.¹, Denisyuk A.P.¹¹ D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

Combustion regularities and the impact sensitivity evaluation of energetic monomers - precursors for the manufacture of a new energetic polymer to replace nitrocellulose in the double-based propellants composition were studied. These are organic compounds with several explosive groups in the molecule - organic azides, nitramines, furazans. Z6 compound, containing a furazan ring and two azide groups, burns significantly faster than nitrocellulose, -NO₂ group presence in the Z4 and Z8 molecules does not have a positive effect on the burning rate.

Keywords: energetic materials, nitrocellulose, burning rate, furazan, organic azides.

Введение

Нитроцеллюлоза (НЦ) является полимерной основой пироксилиновых порохов и баллистических твердых ракетных топлив, а также широко применяется в различных областях гражданской промышленности (пиротехнических составов, лаков, эмалей, красок, клеев и др.). Многообразие областей применения азотнокислых эфиров целлюлозы определяется их специфическими свойствами, такими как высокая механическая прочность, хорошая растворимость и совместимость с доступными пластификаторами. Традиционные методы получения нитроцеллюлозы основаны на обработке древесной или хлопковой целлюлозы 78-83% азотной кислотой или нитрующими смесями, содержащими наряду с азотной кислотой индифферентные органические растворители или реагенты, связывающие воду.

Исходным сырьем для нитроцеллюлозы служит природная целлюлоза. Преимущественно использовать хлопчатник, который содержит до 93% целлюлозы, и древесину, содержащую лишь до 45-50% α-целлюлозы. Одной из проблем получения качественной НЦ является отсутствие отечественной сырьевой базы для получения хлопковой целлюлозы. Сырье для древесной целлюлозы существенно зависит от качества древесины, а необходимость

эксплуатации большого количества древесного сырья приводит к истощению природных ресурсов.

Поэтому важной проблемой является поиск нового синтетического полимера, который позволит заменить нитроцеллюлозу при производстве баллистических порохов и ТРТ, по свойствам и характеристикам, не уступающих нитроцеллюлозе, и сохранить природные ресурсы. Работы в области получения энергонасыщенных полимеров ведутся путем создания сополимеров на основе различных азидозамещенных мономеров, а также введением элементарных звеньев иной природы. Одним из представителей энергетических связующих выступает глицидилазидополимер (ГАП/GAP), горение желатинизированных образцов изучено в [1]. Олигомеры горят в газовой фазе, так как именно там имеется заметное разложение азидов.

В качестве энергоемких полимеров были изучены [2, 3] сополимеры 3,3-бис(азидометил)оксетана (БАМО) и 3-азидометил-3-метилоксетана (АММО), которые обладают высокими термомеханическими, термохимическими и деформационно-прочностными свойствами, высокой термической стабильностью.

В данной работе изучены закономерности горения и мономеров, которые используются для изготовления перспективного энергонасыщенного полимера. Структура и характеристики веществ представлены в табл. 1. Состав продуктов горения

рассчитан по программе “Real” [4]. В отличие от НЦ, мономеры содержат большое количество твердого углерода (> 13,4 моль/кг), повышенное количество азота в 4 раза больше, чем у НЦ) и меньше СО (в 3,5-9 раз).

Экспериментальная часть

Исходные вещества представляют собой желтые жидкости, поэтому для подготовки образцов для

определения скорости горения и обеспечения послойного горения необходимо загустить их, например, коллоксилином в количестве 4% от имеющейся массы. Загущение происходит в плексигласовой трубке диаметром 7 мм и высотой 15 мм при T ~ 50-60 °С в течение 1-2 часов при периодическом перемешивании деревянной палочкой до полного растворения коллоксилина.

Таблица 1. Характеристики изученных мономеров

Мономер (шифр)	Структурная формула	Брутто-формула	Продукты горения, моль/кг
Z4		C ₆ H ₁₂ N ₈ O ₂	CO – 5,4 CO ₂ – 0,6 CH ₄ – 3,9 H ₂ – 0,03 N ₂ – 17,5 C(к) – 16,4
Z6		C ₄ H ₄ N ₈ O	CO – 2,2 CO ₂ – 0,8 CH ₄ – 1,7 H ₂ – 5,7 N ₂ – 22,2 C(к) – 17,5
Z8		C ₅ H ₁₀ N ₈ O ₃	CO – 4,1 CO ₂ – 2,6 CH ₄ – 1,7 H ₂ – 14,5 N ₂ – 17,4 C(к) – 13,4
НЦ (12% N)		C _{22,7} H _{29,3} N _{8,6} O _{36,1}	CO – 18,1 CO ₂ – 4,7 CH ₄ – --- H ₂ – 6,0 N ₂ – 4,3 C(к) – ---

Скорость горения определяли на бронированных образцах в приборе постоянного давления в атмосфере азота с регистрацией времени их горения датчиком давления.

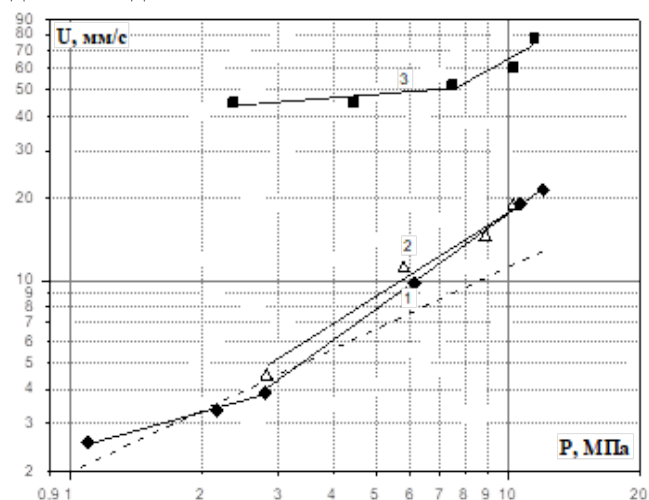


Рис.1 Зависимость скорости горения мономеров от давления: 1 – Z8, 2 – Z4, 3 – Z6. Пунктирная линия – НЦ [5].

Таблица 2. Параметры горения изученных мономеров

Мономер (загущены 4% НЦ)	Закон скорости горения U=Vp ^ν			U ₂ , мм/с	U ₁₀ , мм/с
	В	ν	Δр, МПа		
НЦ (12% N)	1,99	0,75	1-12	3,3	11,2
Z8	2,41	0,45	1-3	3,3	17,7
	1,31	1,13	3-12		
Z4	1,71	1,02	2-10	3,5	17,9
Z6	39,19	0,13	2-7	42,8	65,0
	8,38	0,89	7-12		

На рис. 1 и в табл.2 представлены данные по определению скорости горения мономеров и параметры их горения. Мономеры Z4 и Z8 горят практически с одинаковой скоростью во всем изученном интервале давления. Скорость горения изученных мономеров при 2 МПа не отличается, а при 10 МПа в 1,6 раза выше, чем у нитроцеллюлозы. Отличия имеются на зависимости скорости горения

от давления. Для НЦ закон скорости горения постоянный во всем интервале давления, $\nu = 0,75$. Для НЦ ведущей зоной горения является конденсированная фаза. Для Z4 $\nu = 1$ во всем изученном интервале давления, для Z8 на зависимости $\nu(p)$ имеются два участка – низкая зависимость $\nu = 0,45$ при давлении 1-3 МПа, и высокая зависимость $\nu = 1,13$ при давлении 3-12 МПа. Вероятно, это можно объяснить сменой ведущей стадии горения – до 3 МПа ведущая стадия горения – к-фаза, выше 3 МПа – газовая зона. Наличие окислительной группы $-\text{NO}_2$ в составе мономеров Z4 и Z8 не оказывает значительного влияния на скорость горения.

Из всех рассмотренных веществ наибольшей скоростью горения обладает мономер Z6, в молекуле которого присутствует фуразановый цикл, который, как было рассмотрено в [6, 7], разлагается при высоких температурах, достигаемых в газовой фазе. Увеличение скорости горения связано с тем, что энергия, запасенная в азо- и азокси-группах производных фуразанов успевает выделиться в волне горения. При 2 МПа скорость горения в 14 раз больше, а при 10 МПа в 3,6 раза больше, чем для других рассмотренных мономеров. На зависимости $\nu(p)$ имеется два участка - при давлении до 7 МПа $\nu = 0,13$, выше 7 МПа значение ν растет до 0,89, что объясняется сменой ведущей стадии горения.

Заключение

Изученные мономеры имеют более низкую расчетную температуру горения, чем нитроцеллюлоза. Мономеры Z4 и Z8 имеют скорость горения схожую с нитроцеллюлозой при низком давлении, выше 4 МПа скорость горения мономеров выше, значение ν в законе горения выше, чем у НЦ. Мономер Z6 горит значительно быстрее, чем другие мономеры и НЦ. Сочетание свойств мономеров Z6 и Z4/Z8 позволит обеспечить оптимальные свойства

энергонасыщенного полимера для замены НЦ в составе баллистических топлив.

Работа выполнена по гранту Министерства науки и высшего образования №075-15-2020-803

Список литературы

1. Egorshv V. Y., Sinditskii V. P., Berezin M. V. Study on combustion of liquid and gelatinized glycidyl azide oligomers // Proceedings of the 7th Seminar on New Trends in Research of Energetic Materials (NTREM). Vol. 1. University of Pardubice Czech Republic, 2004. — P. 100–115.
2. Miyazaki T., Kubota N. Energetics of BAMO // Propellants, Explosives, Pyrotechnics. 1992. Vol. 17, № 1. — P. 5–9.
3. Bazaki H., Kubota N. Energetics of AMMO // Propellants, Explosives, Pyrotechnics. 1991. Vol. 16, № 2. — P. 68–72.
4. Belov G.V. Thermodynamic Analysis of Combustion Products at High Temperature and Pressure // Propellants, Explosives, Pyrotechnics. 1998. Vol. 23, № 2. — P. 86-89.
5. А.П. Денисюк, В.А. Сизов, В.Н. Алфимов, Л.В. Родионова, Ю.А Мисюрин. Влияние катализаторов на разложение и горение нитроцеллюлозы и модельного пороха на ее основе // Успехи в химии и химической технологии, Т.28, 2014, №2, с. 94-98.
6. В.П. Синдицкий, Ч.Х. Хоанг, В.К. Хоанг, В.С. Санников, Д.В. Дашко. Исследование термического распада и горения 3-(4-аминофуразан-3-ил)-4-(4-нитрофуразан-3-ил)фуразана (ANTF) // Успехи в химии и химической технологии. Том 30, 2016, №8, с. 59-63.
7. Sinditskii V.P., Dong H. W., Serushkin V.V., Fogelzang A.E., Sheremetev A.B. Study on combustion of new energetic furazans // Proc. 29 Inter. Annual Conf. of ICT, Karlsruhe, FRG, 30 June -July 3, 1998. — Vol. 30. — Karlsruhe, FRG, 1998. — P. 170–1–170–11.

УДК 662.352:662.311.11

Зар Ни Аунг, Денисюк А.П.

ВЛИЯНИЕ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ТЕМПЕРАТУРНЫЙ ПРОФИЛЬ ВОЛНЫ ГОРЕНИЯ ТРИНИТРОТОЛУОЛА

Зар Ни Аунг – аспирант 4-го года обучения кафедры химии и технологии высокомолекулярных соединений; Yesispaing4886@gmail.com.

Денисюк Анатолий Петрович – доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой химии и технологии высокомолекулярных соединений «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Россия, Москва, 125480, ул. Героев Панфиловцев, 20.

Исследовано влияние комбинированного катализатора на температурный профиль волны горения тринитротолуола. Показано, что катализатор (в ~ 4 раза) увеличивает скорость тепловыделения над поверхностью горения (на каркасе). Коэффициент теплопроводности сажистого каркаса, содержащего частицы никеля выше, чем коэффициент теплопроводности газовой зоны для образца без добавок. С учетом этого основное количество тепла, необходимого для распространения горения поступает в к-фазу из зоны каркаса. Таким образом, катализ горения нитросоединений, также как и для порохов, происходит на каркасе, а не в к-фазе.

Ключевые слова: температурный профиль, катализ горения, скорость горения, углеродные нанотрубки, тринитротолуол.

INFLUENCE OF CATALYST ON THE COMBUSTION TEMPERATURE PROFILE OF TRINITROTOLUENE

Zar Ni Aung¹, Denisjuk A.P.¹¹ D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

The effect of combined catalyst on the combustion temperature profile of trinitrotoluene was investigated. It is shown that the catalyst (~ 4 times) increases the heat generation rate above the combustion surface (on the frame). The thermal conductivity coefficient of the carbonaceous frame containing nickel particles is higher than the thermal conductivity coefficient of the gas zone for the sample without additives. Taking into account this, the main amount of heat required to spread the combustion enters the k-phase from the frame zone. Therefore, the catalysis of the combustion of nitro compounds, as well as for propellants, occurs on the frame, and not in the k-phase.

Key words: temperature profile, combustion catalysts, burning rate, carbon nanotubes, trinitrotoluene.

Введение

В [1] показано, что обязательным условием для катализа горения баллистических порохов является формирование над поверхностью горения сажистого каркаса, на котором происходит накопление частиц катализатора, ускоряющих экзотермические реакции, поэтому сажа и углеродные нанотрубки (УНТ) способствуют образованию каркаса и поэтому повышают эффективность действия катализаторов. Это в сочетании с более высокой теплопроводностью каркаса, по сравнению с газовой зоной над поверхностью горения топлива без катализатора, приводит к увеличению потока тепла в конденсированную фазу и повышению скорости горения. С увеличением давления возможности образования каркаса уменьшаются и влияние катализатора снижается. В результате этого уменьшается значение “ v ” в законе скорости горения и $= Vp^v$.

В [2] изучены закономерности катализа горения ароматических нитросоединений. Показано, что они не отличаются от закономерностей для баллистических топлив: так, при горении нитросоединений УНТ значительно повышают влияние катализатора и с увеличением давления эффективность действия катализатора, как и для порохов, уменьшается (рис.1). В результате чего происходит снижение значения “ v ” (табл.1). Поэтому можно полагать, что катализатор

увеличивает скорость горения тринитротолуола (ТНТ) за счет его действия на каркасе.

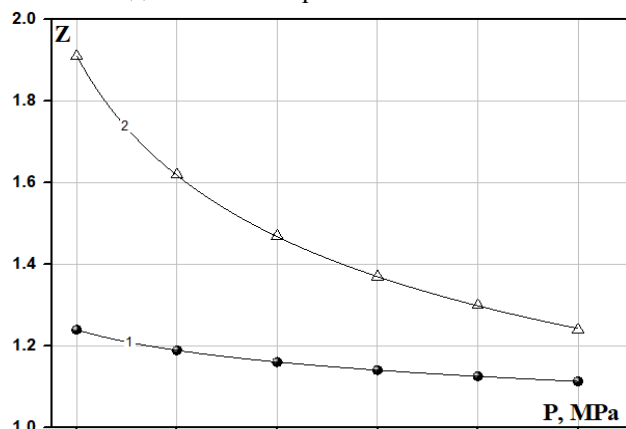


Рис.1 Зависимость эффективности действия катализаторов от давления при горении ТНТ: 1 — 3%СН; 2 — 3%СН + 1%УНТ

Однако, прямых экспериментальных данных по влиянию катализатора на скорость экзотермических реакций на каркасе не было.

Поэтому целью работы явилось изучение влияния комбинированного катализатора (3%СН + 1%УНТ) на температурный профиль волны горения ТНТ, который при давлении 2 МПа увеличивает скорость горения в 1,85 раза (без УНТ скорость возрастала в 1,24 раза) (табл.1).

Таблица 1. Параметры горения ТНТ с различными добавками

№	Катализатор	U=Vp ^v			U ₂ , мм/с	Z ₂ = U _{кат} / U ₀
		V, мм/с·МПа	v	Δp, МПа		
1	Без добавок	0,82	0,78	1,5 - 13	1,41	-
2	3% СН	1,06	0,72	1,5 - 13	1,75	1,24
3	3% СН + 1% Т-МД	1,78	0,55	1 - 15	2,61	1,85

Экспериментальная часть

Заряды с вольфрам-рениевыми термопарами толщиной 3-5 мкм готовили следующим образом. В плексигласовую трубку внутренним диаметром 7 мм засыпали примерно половину навески вещества и фигурным пуансоном делали трапециевидное углубление с величиной площадки у вершины, равной плечу термопары (~ 1 мм). В полученное углубление вставляли термопару так, чтобы её плечо лежало на площадке, после чего помещали вторую половину навески и слегка подпрессовывали её пуансоном. Собранный заряд с термопарой прессовали на гидравлическом прессе до плотности 1,62 – 1,65 г/см³. Температурный профиль ТНТ определяли при давлении 2 МПа, проводили 5-6 опытов для каждого образца. Сжигание проводилось в приборе постоянного давления в атмосфере азота.

За температуру поверхности (Т_п) принимали температуру кипения (Т_к) ТНТ. Её рассчитывали при давлении 2 МПа по зависимости упругости его паров от температуры по уравнению $\ln(P) = 12,31 - 5175/T$ [3]. После этого осциллограмму Т(τ), зная скорость горения, перестраивали в зависимость Т от расстояния (x) от поверхности горения (при x = 0, T = Т_п). Термодинамическую (расчётную) температуру горения (табл. 2) определяли по программе «REAL».

На рис. 2 и 3 представлены температурные профили для исходного ТНТ и ТНТ с комбинированным катализатором.

На рис.2 видно, что выше Т_п существует продолжительный участок (плато) с слабо возрастающей температурой от Т_п = 606 К до 700 К. Это связано с тем, что при выходе спая термопары из расплава на него налипают капли. После испарения, которой спай попадает в область повышенной температуры, что искажает истинную зависимость Т от x. После этой зоны (первичное пламя) следует участок с постоянной температурой. Это – тёмная зона, после которой, возникает вторичное пламя, в

котором достигается максимальная температура (~ 2018 К) на расстоянии ~ 1,1 мм от Т_п, равная к расчетному значению (2016 К).

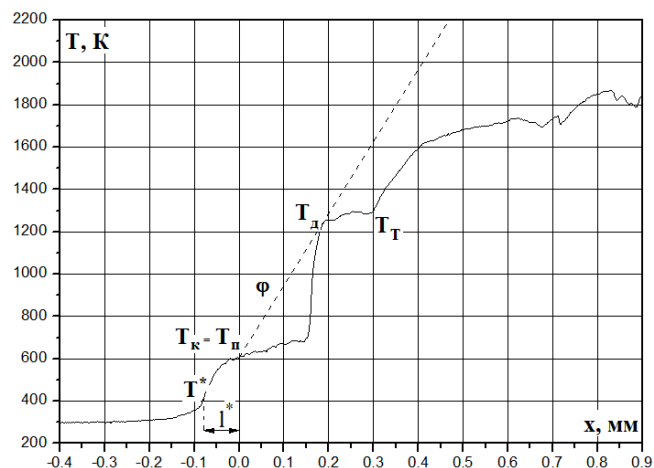


Рис.2 Распределение температуры в волне горения ТНТ без добавок при 2 МПа ($u = 1,41$ мм/с)

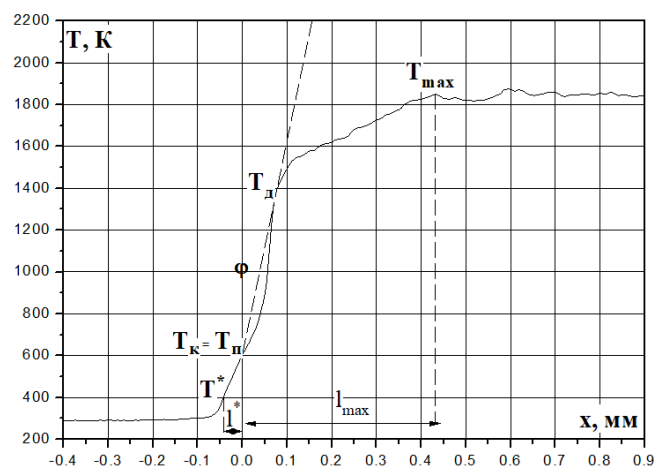


Рис.3 Распределение температуры в волне горения ТНТ + 3% СН + 1% УНТ при 2 МПа ($u = 2,61$ мм/с, $Z = 1,85$)

Таблица 2. Средние параметры температурного профиля в волне горения ТНТ и ТНТ с катализаторами

Образец	T*		T _п , К	φ*10 ⁻⁴ , К/см	T _{НО} , К (расчет)	T _д		T _т		T _{max}		T _г , К (расчет)
	К	l*, мм				К	l _д , мм	К	l _т , мм	К	l _{max} , мм	
Без добавок	408	-0,019 0,091 +0,030	606	-1,46 4,86 +2,39	1032	-62 1304 +129	-0,057 0,150 +0,037	-103 1392 +83	-0,077 0,210 +0,083	-10 2018 +24	-0,100 1,050 +0,200	2016
3%СН+ 1%УНТ	408	-0,008 0,044 +0,013	606	-2,77 11,85 +2,43	1016	-37 1351 +26	-0,011 0,065 +0,013	- - -	- - -	-18 1852 +31	-0,126 0,446 +0,133	1913

Из рис.3 и табл.2 следует, что катализатор с УНТ оказывает существенное влияние на температурный профиль волны горения ТНТ: уменьшается ширина всех зон горения, в волне горения отсутствует темная зона, увеличивается температурный градиент над поверхностью горения (в ~ 2 раза) и уменьшается (в ~ 2 раза) расстояние, на котором достигается температура дымогазовой. Следовательно, время достижения (τ) температуры ТНТ с катализатором от T_n до T_d уменьшает в ~ 4 раза ($\tau = l_d / U_{\text{газ}}$).

Заключение

Таким образом, полученные данные показывают, что катализаторы эффективно влияют на скорость экзотермических реакций на каркасе. При этом, коэффициент теплопроводности ($\lambda_{\text{каркас}}$) сажиного каркаса, содержащего частицы никеля выше, чем коэффициент теплопроводности газовой зоны ($\lambda_{\text{газ}}$) для образца без добавок (например, для порохов это \sim

10 раз). С учетом этого основное количество тепла, необходимого для распространения горения поступает в к-фазу из зоны каркаса. Поэтому результаты подтверждают о том, что катализ горения нитросоединений, также как и для порохов, происходит на каркасе, а не в реакционном слое к-фазы.

Список литературы

1. А. П. Денисюк, Л. А. Демидова, В. И. Галкин. Ведущая зона горения баллистических порохов с катализаторами // ФГВ. 1995. Т. 31. №2. С. 32-40.
2. Antoly P. Denisyuk, Zar Ni Aung, Yury G. Shepelev. Energetic Materials Combustion Catalysis: Necessary Conditions for Implementation // Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 2021, Vol.46, p.90 – 98.
3. Збарский В. Л., Жилин В. Ф. Толуол и его производные. –М.: Эдиториал УРСС, 2000. -272с.

УДК 547.883

Калиниченко А.И., Нгуен К.Т., Рудаков Г.Ф.

СИНТЕЗ МОНОЗАМЕЩЕННЫХ ПОЛИНИТРОАЛКОКСИ-1,2,4,5-ТЕТРАЗИНОВ

Калиниченко Александра Ильинична – студент 6 курса кафедры химии и технологии органических соединений азота.

Нгуен Куок Ты – студент 5 курса кафедры химии и технологии органических соединений азота.

Рудаков Геннадий Федорович – старший преподаватель кафедры химии и технологии органических соединений азота; rudakovgf@muctr.ru.

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Россия, Москва, 125480, ул. Героев Панфиловцев, д. 20.

Описан синтез монозамещенных полинитроалкокси-1,2,4,5-тетразинов из 3-хлор-1,2,4,5-тетразина и 2,2,2-тринитроэтилового, 2,2-динитро-2-фторэтилового и 2,2-динитропропилового спиртов. Все соединения были идентифицированы с помощью FTIR, УФ-Вид, ЯМР-спектроскопии и МС-анализа. Методом дифференциальной сканирующей калориметрии была оценена термостойкость новых материалов и рассчитаны их энергетические характеристики.

Ключевые слова: 1,2,4,5-тетразин, полинитроалкокси, нуклеофильное замещение.

THE SYNTHESIS OF MONOSUBSTITUTED POLYNITROALKOXY-1,2,4,5-TETRAZINES

Kalinichenko A.I., Nguen K.T., Rudakov G.F.

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

The synthesis of monosubstituted polynitroalkoxy-1,2,4,5-tetrazines from 3-chloro-1,2,4,5-tetrazine and 2,2,2-trinitroethanol, 2-fluoro-2,2-dinitroethanol, and 2,2-dinitropropanol is described. All compounds were identified by FTIR, UV-VIS, NMR spectroscopy, and MS analysis. The thermal stability of new materials was estimated by differential scanning calorimetry and its energetic characteristics were calculated.

Key words: 1,2,4,5-tetrazine, polynitro alcohols, nucleophilic substitution.

Введение

Полинитроалкокси являются универсальными блоками при построении различных энергетических систем. Они используются в синтезе пластификаторов [1,2], окислителей [3] и широкого ряда полифункциональных энергоёмких материалов [4,5]. Благодаря хорошему кислородному балансу и приемлемой термической стабильности отдельные представители позволяют целенаправленно регулировать специфические свойства конечных соединений. Подобный подход был реализован как в алифатическом, так и гетероароматическом ряду. На примере 5,6-дихлорпроизводных пиразина [6,7] было показано, что 2,2-динитро-2-фторэтиловый спирт (ДФЭ) в присутствии фосфата натрия при комнатной температуре успешно замещает оба галогена приводя к образованию 5,6-бис(2,2-динитро-2-фторэтокси)пиразин-2,3-дикарбонитрила (выход 85%) и 5,6-бис(2,2-динитро-2-фторэтокси)-[1,2,5]оксадиазоло[3,4-б]пиразина (выход 89%). Цианурхлорид с ДФЭ реагирует в аналогичных условиях [8], а с 2,2,2-тринитроэтиловым спиртом (ТЭС) образуется 2,4,6-трис(тринитроэтокси)-1,3,5-триазин лишь в присутствии нитроформата калия [9]. Замещение галогена в 3,6-дихлор-1,2,4,5-тетразине происходит ступенчато [10]. При проведении реакции в хлористом метиле в присутствии 2,4,6-коллидина на первой стадии образуются 3-хлор-6-(2,2-динитро-2-фторэтокси)-1,2,4,5-тетразин (А) или 3-хлор-6-(2,2,2-тринитроэтокси)-1,2,4,5-тетразин (В) (рис. 1). 3,6-Бис(2,2-динитро-2-фторэтокси)-1,2,4,5-тетразин (С) был получен из тетразина А в присутствии 4-(N,N-

диметиламино)пиридина (DMAP). Попытка синтеза 3,6-бис(2,2,2-тринитроэтокси)-1,2,4,5-тетразина не привела к положительному результату [10].

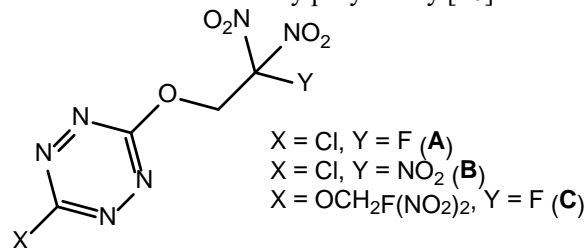


Рис. 1 Структура 3,6-дизамещенных полинитроэтокси-1,2,4,5-тетразинов [10]

Экспериментальная часть

Целью нашей работы было исследование влияния строения полинитроалкокси на замещение атома хлора в 3-хлор-1,2,4,5-тетразине (1). В качестве О-нуклеофилов были выбраны 2,2-динитропропанол (2а), 2,2-динитро-2-фторэтанол (2б) и 2,2,2-тринитроэтиловый спирт (2с). Нитроалкокси [11, 12] и хлортетразин 1 [13] были получены в соответствии с литературными методами. Реакции проводили в хлористом метиле в присутствии 2,4,6-коллидина (схема 1). За ходом процесса следили методами ТСХ и ЖХМС. По завершении реакции раствор концентрировали и хроматографировали через небольшой слой силикагеля. Аналитические образцы были получены после перекристаллизации тетразинов 3а-с из смеси четыреххлористый углерод-ацетонитрил.

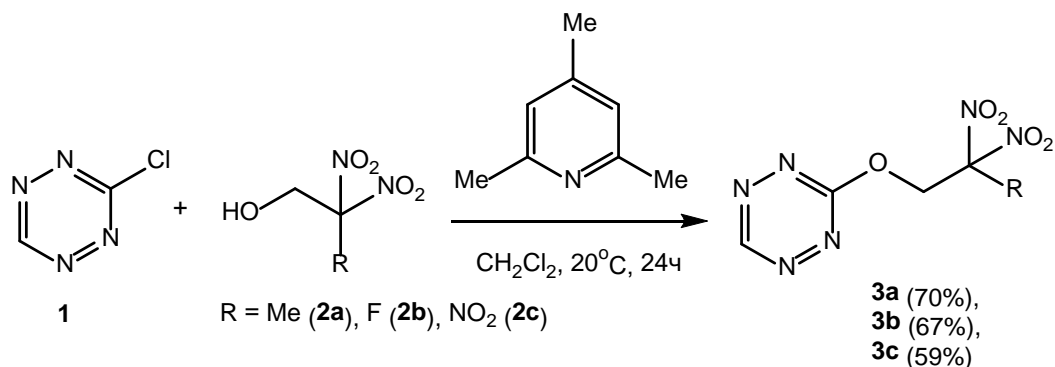


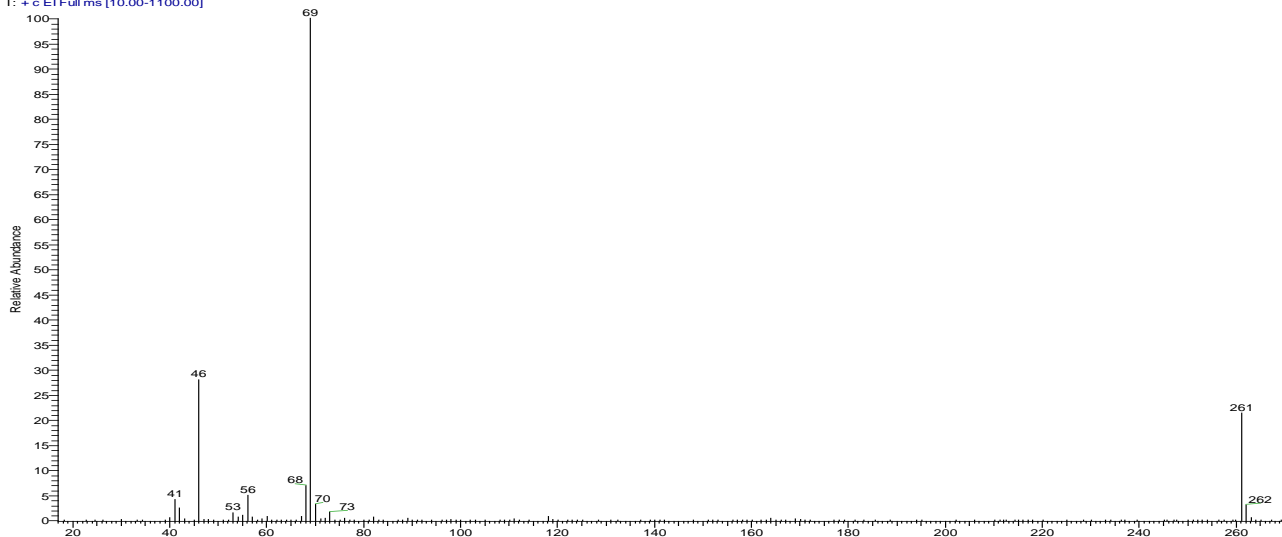
Схема 1 Синтез полинитроалкокси-1,2,4,5-тетразинов

Было установлено, что реакция хлортетразина **1** с полинитроспиртами **2a-c** протекает медленно и существенным образом зависит от соотношения реагентов и температуры. Использование более основных катализаторов (4-(*N,N*-диметиламино)пиридин, DMAP) и увеличение температуры приводит к снижению выхода целевых соединений. Проведение реакции с эквимольным соотношением реагентов в безводном хлористом метиле при комнатной температуре позволило получить полинитроалкокситетразины **3a-c** с удовлетворительным выходом (59-70%).

Новые тетразины **3a-c** были охарактеризованы на основании результатов ИК, УФ, ЯМР (¹H, ¹³C, ¹⁹F, ¹⁵N) и масс-спектропии (MS/EI). Они представляют собой низкоплавкие кристаллические соединения, окрашенные в оранжевый цвет. В ИК спектрах продуктов наблюдаются полосы в областях характерных для колебаний связи C–H_{Ar} (3106–3114 см⁻¹) и антисимметричных (1573–1628 см⁻¹) и симметричных (1304–1343 см⁻¹) колебаний геминальных нитро групп [14]. Электронные спектры в диапазоне длин волн 270–570 нм содержат две полосы поглощения, соответствующие *n*-π* (286 нм, lgε = 3.56, CH₃CN) и π-π* (516 нм, lgε = 2.78, CH₃CN) переходам, что характерно для производных сим-тетразина. В спектрах ¹H ЯМР (DMCO-*d*6) резонансный сигнал протона монозамещенного

тетразинового цикла (положение **6**) находится в слабом поле (10.50-10.60 м.д.), а протоны –OCH₂–фрагмента в области 6.09-6.56 м.д. При этом метиленовый фрагмент тетразина **2b** проявляется в виде дублета с константой спин-спинового взаимодействия (³*J*_{HF}) равной 15,7 Гц. В спектрах ¹³C ЯМР новых соединений обнаруживаются все виды атомов углерода. Резонансные сигналы тетразинового кольца находятся в области 157 и 166 м.д., а оба углерода 2,2-динитро-2-фторэтильного фрагмента в продукте **2b** проявляются в виде дублетов при 64,8 м.д (²*J*_{CF} = 19 Гц) и 119,4 м.д (¹*J*_{CF} = 293 Гц). Наличие фтора в молекуле **2b** также подтверждено присутствием триплета в области -110,9 м.д (³*J*_{FN} = 15,7 Гц) в спектре ¹⁹F ЯМР. Регистрация и отнесение резонансных сигналов атомов азота тетразинов **2b,c** проведены на основании результатов гетероядерной корреляционной спектроскопии ¹H-¹⁵N НМВС. В условиях электрораспыления (ЖХМС) полинитроалкокситетразины **3a-c** ионизируются неоднозначно, поэтому молекулярный ион [M]⁺ регистрировали при ионизации электронным ударом (70 эВ, прямой ввод, рис. 2). В исследованном ряду было установлено, что независимо от строения заместителя молекулярный ион фрагментируется с образованием стабильного (*I*_{оmн} = 100%) иона с *m/z* 69 ([C₂HN₂O]⁺).

TNETz_solid #1073 RT: 3.66 AV: 1 SB: 194 8.28-8.93 NL: 3.65E8
T: + c EI Full ms [10.00-1100.00]

Рис. 2 Масс-спектр 3-(2,2,2-тринитроэтоксн)-1,2,4,5-тетразина (**3c**)

Для новых полиалкокси-1,2,4,5-тетразинов была проведена оценка термической стабильности методом дифференциальной сканирующей калориметрии на приборе Mettler Toledo DSC 822e со скоростью нагрева 10 °С/мин в диапазоне температур 20–350 °С. Было установлено, что переход от тринитроэтокситетразина 2с к фтординитроэтокситетразину 2б сопровождается увеличением термической стабильности (Т_{нир.} 178 °С и 233 °С соответственно) с одновременным снижением температуры плавления (92–94 °С и 81–83 °С). Аналогичный эффект ранее был отмечен в ряду замещенных хлортетразинов [10] и 1,3,5-триазинов [8, 9]. Замена одной нитро группы в тринитроэтильном фрагменте на СН₃ привела к увеличению температуры плавления до 102–104 °С (тетразин 2а). Однако из-за испарения образца в условиях эксперимента зафиксировать экзотермический пик разложения продукта 2а не удалось.

Расчет энергетических характеристик новых соединений показал, что в исследованном ряду наиболее перспективным материалом является 3-(2,2,2-тринитроэтокси)-1,2,4,5-тетразин (3с), обладающий хорошей скоростью детонации (8796 м/с при $\rho=1.82$ г/см³) и теплотой взрыва (Q_v = 6710 кДж/кг) наряду с приемлемой термической стабильностью (Т_{max} = 204 °С). По мощностным характеристикам тетразин 3с соизмерим с 3,6-бис(2,2-динитро-2-фторэтокси)-1,2,4,5-тетразин-1,4-диоксидом (8800 м/с при $\rho=1.96$ г/см³) и превосходит 3,6-бис(2,2-динитро-2-фторэтокси)-1,2,4,5-тетразин (8400 м/с при $\rho=1.89$ г/см³ [10]) и 2,4,6-трис(тринитроэтокси)-1,3,5-триазин (8460 м/с при $\rho=1.82$ г/см³ [9]).

Заключение

Получены и охарактеризованы при помощи комплекса физико-химических методов первые представители монозамещенных полинитроалкокси-1,2,4,5-тетразинов. Новые соединения обладают хорошими энергетическими характеристиками и удовлетворительной термической стабильностью. Низкая температура плавления (<100 °С) и высокая температура начала интенсивного разложения (>178 °С) делает тетразины 2б,с пригодными для использования в качестве низкоплавких энергоемких материалов.

Авторы выражают благодарность Н.Н.Кондаковой за помощь в проведении термического анализа и Г.В.Черкаеву за выполнение ЯМР экспериментов.

Список литературы

1. Швехгеймер М.-Г. А. Алифатические нитроспирты. Синтез, химические превращения и использование // Успехи химии 1998. – Т. 67(1). – С. 39-74.

2. Николаев В. Д., Ищенко М. А. Ацетали и сложные эфиры полиспиртов // Российский химический журнал 1997. – Т. 41(2) – С. 14-21.

3. Axthammer Q. J., Krumm B., Klapötke T. M. Synthesis of Energetic Nitrocarbamates from Polynitroalcohols and their Potential as High Energetic Oxidizers // J. Org. Chem. – 2015. – Vol. 80. №12. – P. 6329-6335.

4. Ma J., Yang H., Cheng G. Study on the synthesis of 2-fluoro-2,2-dinitroethyl esters as a potential melt cast matrix in explosive charges // New J. Chem. – 2017. – Vol. 41. – P. 12700-12706.

5. Xu Z., Yang H., Cheng G. Studies on the synthesis and properties of polynitro compounds based on esteryl backbones // New J. Chem. – 2016. – Vol. 40. – P. 9936-9944.

6. Ma Q., Lu Z., Liao L., Huang J., Liu D., Li J., Fan G. 5,6-Di(2-fluoro-2,2-dinitroethoxy)furanano[3,4-b]pyrazine: a high performance melt-cast energetic material and its polycrystalline properties // RSC Adv. – 2017. – Vol. 7. – P. 38844-38852.

7. Ma Q., Gu H., Lu H., Liao L., Huang J., Fan G., Li J., Liu D. Synthesis of 5,6-Di(2-fluoro-2,2-dinitroethoxy)-2,3-Dicyanopyrazine by One-step Nucleophilic Substitution and Its Energetic Properties // ChemistrySelect – 2017. – Vol. 2. – P. 4567-4571.

8. Gidasov A. A., Bakharev V. V., Suponitsky K. Yu., Nikitin V. G., Sheremetev A. B. High-density insensitive energetic materials: 2,4,6-tris(2-fluoro-2,2-dinitroethoxy)-1,3,5-triazine // RSC Adv. – 2016. – Vol. 6. – P. 104325-104329.

9. Gidasov A. A., Zalomlenkov V. A., Bakharev V. V., Parfenov V. E., Yurtaev E. V., Struchkova M. I., Palysaeva N. V., Suponitsky K. Yu., Lempert D. B., Sheremetev A. B. Novel trinitroethanol derivatives: high energetic 2-(2,2,2-trinitroethoxy)-1,3,5-triazines // RSC Adv. – 2016. – Vol. 6. – P. 34921-34934.

10. Chavez D.E., Parrish D.A., Mitchell L. Energetic Trinitro- and Fluorodinitroethyl Ethers of 1,2,4,5-Tetrazines // Angew. Chem. Int. Ed. – 2016. – Vol.55. #30. – P. 8666-8669.

11. Жилин В. Ф., Орлова Е. Ю., Шутов Г. М., Збарский В. Л., Рудаков Г. Ф., Веселова Е. В. Руководство к лабораторному практикуму по синтезу нитросоединений. РХТУ им. Менделеева. М., 2007. – 238 с.

12. Klapötke T. M., Krumm B., Moll R. Polynitroethyl- and Fluorodinitroethyl Substituted Boron Esters // Chem. Eur. J. – 2013. – Vol. 19. – P. 12113-12123.

13. Rudakov G. F., Moiseenko Yu. A., Spesivtseva N. A. Synthesis of monosubstituted 1,2,4,5-tetrazines-3-amino-1,2,4,5-tetrazines // Chem. Heterocycl. Compd. – 2017. – Vol. 53 (6/7). – P. 802-810.

14. Шляпочников В. А. Колебательные спектры алифатических нитросоединений. М.: Наука, 1989. – 134 с.

УДК 541.64:536.6

Левтер П.А., Ильичева Н.Н.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ЭПОКСИДНОЙ СМОЛЫ ЭД-20 С ПАВ К-7

Левтер Полина Васильевна – студентка 5-го курса кафедры химии и технологии высокомолекулярных веществ;

Ильичева Наталья Николаевна – ведущий инженер кафедры химии и технологии высокомолекулярных веществ, nilicheva@muctr.ru;

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»,
Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

В статье методом дифференциальной сканирующей калориметрии рассмотрено взаимодействие эпоксидной смолы ЭД-20 с ПАВ К-7, изготовленных в разное время. Показано, что при взаимодействии ЭД-20 с К-7 происходит полимеризация смолы, приводящая к повышению температуры стеклования ЭД-20 на 13 – 16 градусов. Установлено, что количество кристаллической фазы К-7, оставшееся в смеси с эпоксидной смолой после взаимодействия, отличается для ПАВ, произведенных в разные годы.

Ключевые слова: эпоксидная смола, ЭД-20, аминные ПАВ, температура стеклования, реакции полимеризации смолы, кристаллическая и аморфная фазы.

INTERACTION OF EPOXY RESIN ED-20 WITH SURFACTANT K-7

Levter P.V., Illicheva N.N.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

The article deals with the interaction of ED-20 epoxy resin with the K-7 surfactant, made at different times. It is shown that the interaction of ED-20 with K-7 leads to resin polymerization. The glass transition temperature of ED-20, determined by the method of differential scanning calorimetry, increased by 13 - 16 degrees. It was found that the amount of the K-7 crystalline phase remaining in the mixture with the epoxy resin after interaction is different for surfactants produced in different years.

Key words: epoxy resin, ED-20, amine surfactants, glass transition temperature, resin polymerization reactions, crystalline and amorphous phases.

Введение

Обязательными компонентами связующего на основе маслонаполненного дивинильного каучука в высоконаполненных энергонасыщенных композициях являются ПАВ К-7 и эпоксидная смола. ПАВ К-7, хорошо растворимый в маслонаполненном каучуке, выполняет роль реологической добавки, сорбируясь на поверхностях аминного типа, и тем самым, снижая вязкость неотвержденного композита. Эпоксидная смола является адгезионной добавкой, которая улучшает прочность связи неполярного маслонаполненного каучука с полярными минеральными наполнителями композита. Ранее было показано, что на поверхности минеральных наполнителей наблюдается повышенное содержание эпоксидной смолы, которая для обеспечения адгезионной прочности должна находиться в отвержденном состоянии. Известно, что эпоксидные смолы по эпоксигруппам взаимодействуют с ангидридами двухосновных органических кислот, аминами и амидами [1]. ПАВ К-7 представляет собой смесь солей, образующуюся при нейтрализации гекса- и октадецилтриметилендиаминов, гекса- и октадециламинов технической олеиновой кислотой с нормированным содержанием эруковой и линолевой кислот [2]. Кроме этого, как отмечается в работе [3], помимо основных реакций при получении ПАВ К-7 протекают также и побочные процессы с образованием первичных и вторичных аминов, которые значительно влияют на качество конечного

продукта. В настоящей работе исследовали взаимодействие эпоксидной смолы с тремя партиями ПАВ К-7, полученными в разное время.

Экспериментальная часть

В качестве объектов исследования использовали диановую эпоксидную смолу ЭД-20, получаемую при взаимодействии эпихлоргидрина и дифенилолпропана, которая является олигомером с динамической вязкостью, равной 15,3 Па·с, и содержит 22,1% концевых эпоксидных групп. Исследования проводили с тремя партиями ПАВ К-7, синтезированными в разное время. Образцы для исследований представляли собой бинарную смесь ЭД-20 и ПАВ К-7 в соотношении 1:1. О взаимодействии эпоксидной смолы с ПАВ К-7 судили по изменению температуры стеклования ЭД-20. При проведении эксперимента образец смеси помещали в алюминиевую кювету объемом 40 мкл, которую затем закрывали крышкой и завальцовывали. Кюветы с образцами термостатировали при +70°C в течение определенного времени. Характеристики стеклования смолы определяли методом дифференциальной сканирующей калориметрии с помощью калориметра DSC 822^e Mettler Toledo. Все расчеты проводили с использованием программного обеспечения STAR^e Mettler Toledo. Калибровку прибора проводили по индию и цинку. При проведении эксперимента кюветы с образцами охлаждали до -100°C, а затем нагревали со скоростью 10 К/мин. За температуру стеклования (T_c) принимали температуру средней

точки релаксационного перехода. В процессе обработки термограмм, кроме температуры стеклования, измеряли величину изменения теплоемкости образца ΔC_p при стекловании. Температуру плавления ($T_{пл}$) индивидуальных ПАВ К-7 определяли по температуре пика плавления (T_{peak}), т.е. точки пересечения нисходящей и восходящей ветвей эндотермического эффекта.

На рисунке 1 приведены термограммы ЭД-20 и трех партий продукта К-7. На термограмме ЭД-20

фиксируется только релаксационный переход, связанный со стеклованием, $T_c = -13^\circ\text{C}$. ПАВ К-7 представляет собой аморфно-кристаллическое вещество. На термограммах наблюдается ступенька изменения теплоемкости, связанная со стеклованием аморфной фазы, и эндотермические пики плавления кристаллической фазы продукта К-7. Значения этих величин приведены в таблице 1. Основная часть кристаллической фазы ПАВ плавится при $45 - 48^\circ\text{C}$.

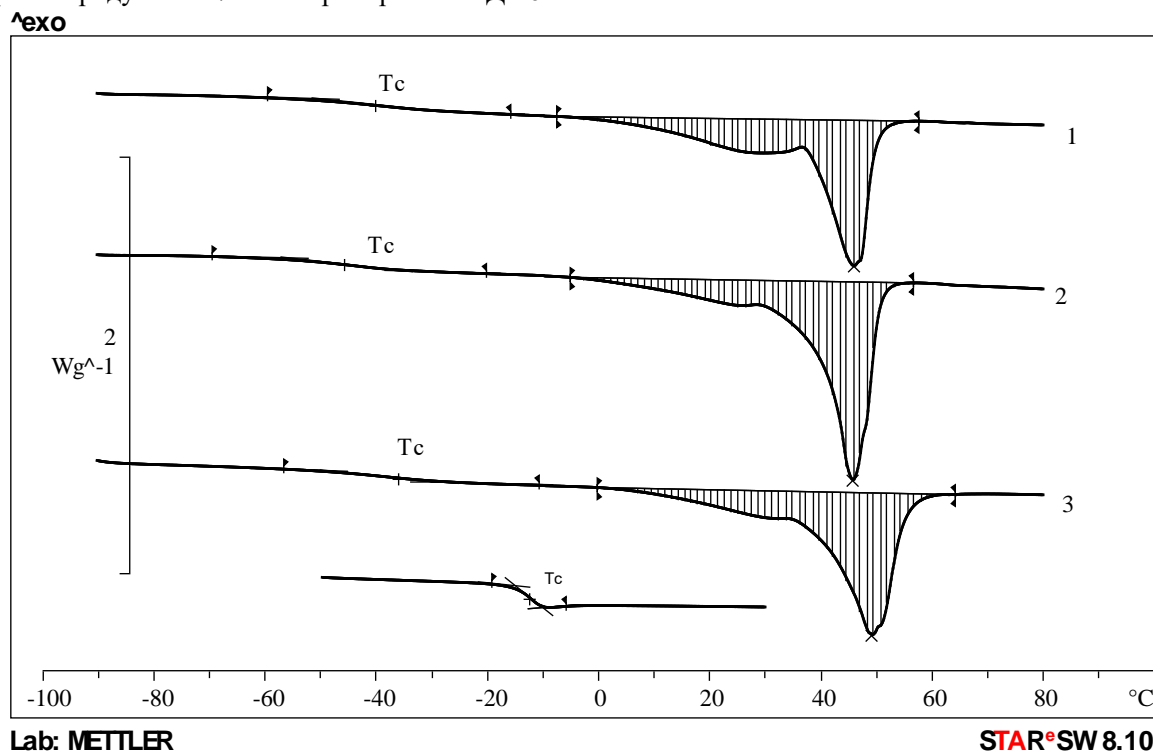


Рис.1 Термограммы исходных ПАВ К-7, произведенных в разное время: 1 — 2011 г.; 2 — 2019 г.; 3 — 2018 г.; 4 — эпоксидная смола ЭД-20

Таблица 1. Характеристики ПАВ К-7

Год изготовления ПАВ К-7	Аморфная фаза		Кристаллическая фаза		
	T_c , °C	ΔC_p , Дж/(г·К)	$T_{пик1}$, °C	$T_{пик2}$, °C	ΔH , Дж/г
2011	-40	0,39	29	45	56
2018	-38	0,33	30	48	61
2019	-46	0,30	25	45	69

На рисунках 2-4 приведены термограммы смесей ЭД-20 с продуктом К-7 до и после их термостатирования при $+70^\circ\text{C}$. На термограммах свежеприготовленных смесей ЭД-20 с К-7 наблюдается ступенька изменения теплоемкости при -14°C , связанная со стеклованием эпоксидной смолы, и три пика плавления кристаллической фазы продукта К-7 при температурах $\sim 23, 36$ и 43°C .

После термостатирования исследованных смесей при $+70^\circ\text{C}$ температура стеклования эпоксидной смолы во всех случаях повышается (рисунок 5) на $13 - 16$ градусов в зависимости от времени изготовления К-7. Это связано с полимеризацией ЭД-20. Известно, что при взаимодействии концевых эпоксидных групп с первичными и вторичными аминами образуются гидроксильные группы и вторичные или третичные

аминогруппы. Третичные амины вызывают полимеризацию эпоксидной смолы. Взаимодействие эпоксигрупп с первичными и вторичными аминами относится к реакциям присоединения, а реакция взаимодействия с третичными аминами является каталитической [1]. В работе [4] методом ИК-спектроскопии было установлено, что скорость раскрытия эпоксидных групп при взаимодействии с аминами зависит от концентрации образующихся гидроксильных групп, а процесс полимеризации эпоксидной смолы проходит под влиянием образовавшегося третичного амина.

В результате термостатирования в течение 190 часов доля кристаллической фазы К-7 в смеси с эпоксидной смолой существенно уменьшается в зависимости от партии продукта К-7. Для смеси ЭД-

20 с продуктом К-7, полученным в 2011 году, тепловой эффект плавления кристаллической фазы уменьшается ~ в 8 раз, а в смесях эпоксидной смолы с К-7, полученным в 2018 и 2019 годах, в 3 и 5 раз, соответственно.

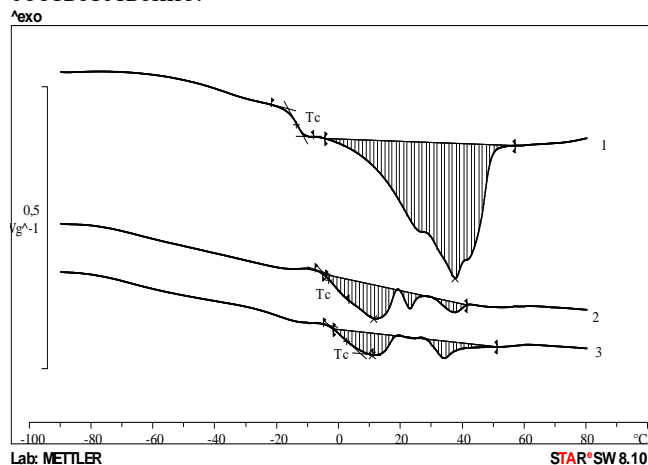


Рис.2 Термограммы бинарной смеси ЭД-20 и ПАВ К-7 (2011г.) после ее термостатирования при 70°C в течение (час): 1 – 0; 2 – 57; 3 – 190.

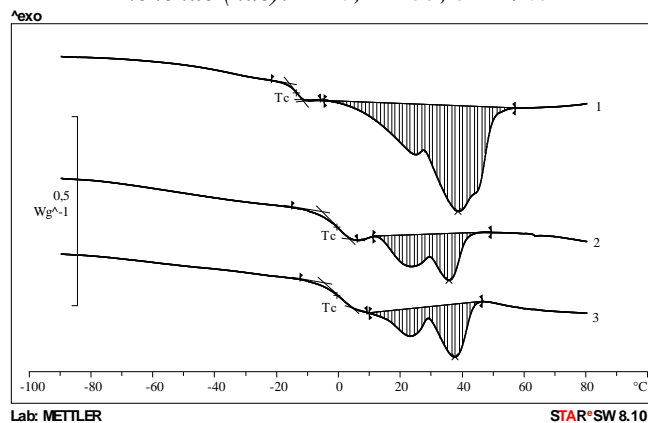


Рис.3 Термограммы бинарной смеси ЭД-20 и ПАВ К-7 (2018 г.) после ее термостатирования при 70°C в течение (час): 1 – 0; 2 – 57; 3 – 190.

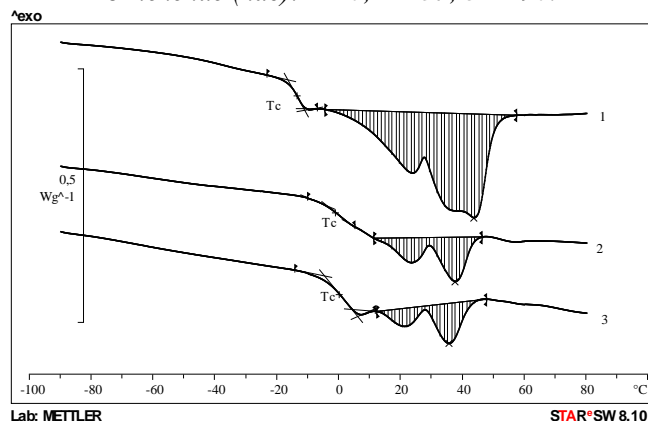


Рис.4 Термограммы бинарной смеси ЭД-20 и ПАВ К-7 (2019г.) после ее термостатирования при 70°C в течение (час): 1 – 0; 2 – 57; 3 – 190.

Следует отметить, что после термостатирования в течение 57 часов высокотемпературный пик плавления кристаллической фазы ($T_{\text{пик3}} = 43^\circ\text{C}$) исчезает для всех исследованных композиций. Эндотермические пики плавления кристаллической

фазы К-7 в области температур, равных 23 и 36°C, при термостатировании в течение 57 и 190 часов сохраняются. Однако для смеси ЭД-20 с продуктом К-7, полученным в 2011 году, они существенно ~ в 1,5 – 3 раза меньше, чем эндотермические пики плавления в композициях, содержащих К-7, изготовленных в 2018 и 2019 годах.

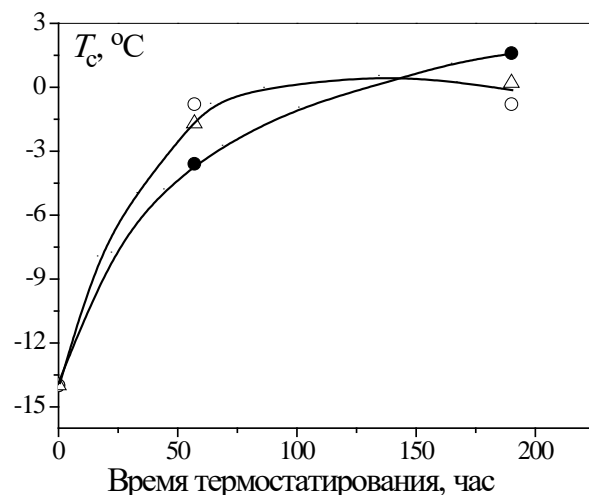


Рис.5 Зависимость температуры стеклования ЭД-20 от времени термостатирования при +70°C с ПАВ К-7, изготовленным в: ● – 2011г.; ○ – 2018г.; Δ – 2019г.

Заключение

На основании проведенных исследований установлено, что независимо от времени изготовления ПАВ К-7 в результате его взаимодействия с ЭД-20 при +70°C в течение 190 часов происходит полимеризация эпоксидной смолы. Температура стеклования смолы повышается на 13 – 16 градусов. Количество кристаллической фазы ПАВ, оставшееся в смеси с эпоксидной смолой после взаимодействия, отличается для продукта К-7, произведенного в разные годы. После реакции ЭД-20 с К-7 2011 года кристаллической фазы в смеси в 2,6 и 1,3 раза меньше, чем в смесях эпоксидной смолы с продуктами К-7 2018 и 2019 года, соответственно.

Благодарности

Авторы статьи выражают благодарность Высоте Светлане Александровне сотруднику лаборатории 181 ФЦДТ «Союз» за предоставленные образцы эпоксидной смолы ЭД-20 и продукта К-7.

Список литературы

1. Черняк К.И. Эпоксидные компаунды и их применение. – Л.: СУДПРОМГИЗ, 1959. – 35с.
2. ТУ 20.41.20-254-00209013-2018. Катионат-7, 2018. – 21с.
3. Использование обращенно-фазовой ВЭЖХ для качественного и количественного контроля получения N-октадецил-1,3-диаминопропана/ М.А. Солдатов [и др.] // Журнал аналитической химии. – 2019. – Т.74. – № 2. – с. 97-102.
4. Пирожная Л.Н. Взаимодействие α -окисей с алифатическими аминами/ Л.Н. Пирожная // Высокомолекулярные соединения. – 1972. – Т(А)XIV. – № 1. – с. 112-116.

УДК 544.452, 544.43

Мельникова Л.Я., Синдицкий В. П., Серушкин В.В., Серушкина О.В., Далингер И.Л.

ТЕРМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ ПРОИЗВОДНЫХ АЗАСИДНОНИМИНА

Мельникова Людмила Яковлевна, студентка 5 курса кафедры Химии и технологии органических соединений азота;

Синдицкий Валерий Петрович, д.х.н., декан ИХТ факультета, профессор кафедры химии и технологии органических соединений азота РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия, e-mail: vps@muctr.ru

Серушкин Валерий Викторович, к.т.н., доцент кафедры Химии и технологии органических соединений азота;

Серушкина Ольга Викторовна, мнс лаборатории № 18, ИОХ РАН им. Н.Д.Зелинского

Далингер Игорь Львович, д.х.н., заведующий лабораторией № 18, ИОХ РАН им. Н.Д.Зелинского

Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, Москва, Россия, 125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского Российской Академии Наук, г. Москва, Ленинский проспект, 47

Проведено исследование термической стабильности производных, содержащих новый гетероцикл - азасиднонимин. Показано, что азасиднониминный цикл обладает удовлетворительной стабильностью, причем она растет по мере увеличения электроотрицательности заместителя при иминной группе.

Ключевые слова: термическое разложение, азасиднонимины.

THERMAL STABILITY OF DERIVATIVES OF AZASIDNONEIMINE

Melnikova L.Ya., Sinditskii V.P., Serushkin V.V., Serushkina O.V., Dalinger I.L.

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

A study of the thermal stability of derivatives containing the new heterocycle - azasidnoneimine was carried out. It was shown that the azasidnoneimine ring has satisfactory stability, and it grows as the electronegativity of the substituent at the imine group increases.

Key words: thermal decomposition, 2,7-diamino-bistriazolotetrazine, combustion

Обнаруженные более 120 лет назад [1] мезоионные 3-R-1,2,3,4-оксатриазол-5-оны (азасидноны) представляют собой пятичленные гетероциклы, которые можно рассматривать как эксплозифорную группу подобно нитро- или азидо группам [2,3]. Азасидноновый цикл представляет собой стабильное сочетание азидной группы и CO₂ и имеет коэффициент избытка окислителя, равный 1, поэтому не нуждается в дополнительном кислороде для окисления. Вклад в теплоту сгорания азасиднонового цикла в кислороде составляет 112-120 ккал/моль [4,5], что позволило оценить вклад цикла в энтальпию образования соединения как 16-24 ккал/моль [2].

Исследование термического разложения азасиднонов показало, что механизм разложения зависит от строения молекулы [2]. Если в молекуле нет подвижных атомов водорода, то происходит раскрытие цикла с образованием нитрозоизоцианата амина с последующим разложением последнего. В этом случае цикл азасиднона имеет удовлетворительную термическую стабильность. Если есть подвижный атом водорода и соединение способно к изомеризации по хиноидному типу,

происходит изомеризация и равновесный распад на HNCO и нитрозоимин. В этом случае стабильность соединений намного ниже.

Существуют также мезоионные азасиднонимины (ASI) [6], энтальпия образования которых должна быть выше за счет замены экзоциклической кетогруппы на иминную группу. Действительно, согласно исследованиям термодинамических свойств вклад азасиднониминного фрагмента в теплоту сгорания возрос на 73 ккал/моль по сравнению с азасиднонами [5]. Было интересно выяснить, как такое изменение в структуре скажется на термической стабильности мезоионных соединений. Простейшим примером таких соединений является 3-фенил-1,2,3,4-оксатриазолий-5-фениламинид (ASI-1) (Рис.1) и 3-(3-нитрофенил)-1,2,3,4-оксатриазолий-5-(2,4,6-тринитрофенил)аминид (ASI-2) (Рис.2). Эти соединения были получены в ИОХ РАН им. Н.Д. Зелинского [7], охарактеризованы спектральными методами ¹H, ¹³C и ¹⁴N-ЯМР, масс-спектроскопией и элементным анализом. В данной работе приводятся результаты исследований их термической стабильности.

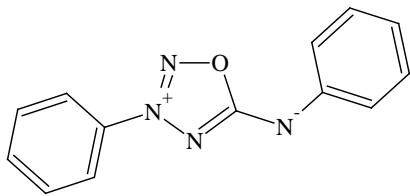


Рис.1. 3-Фенил-1,2,3,4-оксадизолий-5-фениламинид (ASI-1)

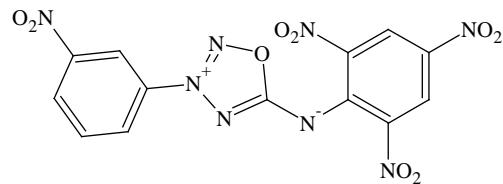


Рис.2. 3-(3-Нитрофенил)-1,2,3,4-оксадизолий-5-(2,4,6-тринитрофенил)аминид (ASI-2)

Кинетические параметры разложения азасиднон иминов определяли в неизотермических условиях методом дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК) и термогравиметрического анализа (ТГА) с помощью термического анализатора DSC 822e Mettler Toledo или микрокалориметра DTAS-1300 при различных скоростях нагрева и массе навесок 1-2 мг.

Согласно ДСК соединение ASI-1 плавится в области 105-108 °С ($L_m = 21.7$ кал/г) и разлагается в одну стадию в интервале 180-215 °С с максимумом при 202.6 °С (10 °С/мин) и тепловым эффектом 293 кал/г (87.3 ккал/моль). Причем тепловыделение сразу переходит в теплопоглощение, видимо, связанное с испарением продуктов разложения. Вполне возможно, что величина тепловыделения занижена из-за наложения двух процессов. Потеря веса в интервале тепловыделения составляет 56%, и скорее всего, также включает наряду с выделением газов при разложении еще и испарение конденсированных продуктов разложения. Методом Киссинджера [8] по

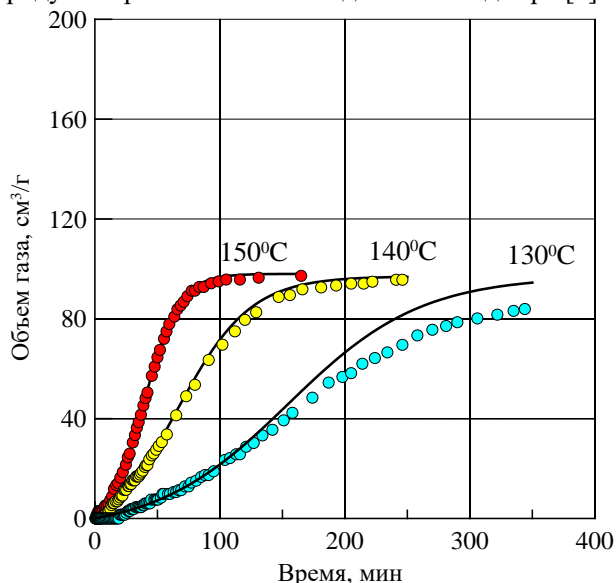


Рис.3. Кривые газовой выделения при разложении ASI-1. Точки – эксперимент, линия – описание.

Опыты по термораспаду ASI-1 в изотермических условиях проводились в манометре Бурдона в интервале температур 110-160 °С при отношении массы вещества к объему реакционного сосуда около 10^{-3} г/см³. При распаде выделяется 97 см³/г (0.95 моль/моль) (Рис.3). При охлаждении конденсированные продукты отсутствуют, на дне

максимуму тепловыделения при разных скоростях нагрева в предположении, что реакция протекает по 1 порядку, рассчитаны константы скорости: $k = 5.86 \cdot 10^9 \cdot \exp(-13010/T)$; $E_a = 25.9$ ккал/моль.

Введение нитрогрупп в фенильные заместители ASI-2 приводит к увеличению как температуры плавления, так и термической стабильности ASI-2 по сравнению с ASI-1. Согласно ДСК соединение ASI-2 плавится в области 185-190 °С ($L_m = 19.9$ кал/г) и разлагается в две стадии. Первая стадия протекает в интервале 196-287 °С с максимумом при 252.8 °С (10 °С/мин) и тепловым эффектом 332 кал/г (138.8 ккал/моль). Вторая стадия наблюдается в интервале 320-446 °С с максимумом при 412 °С и тепловым эффектом 219 кал/г. Потеря веса в интервале тепловыделений составляет 42.8 и 25%, соответственно. Расчет по методу Киссинджера [8] для ASI-2 дает константы скорости, которые описываются уравнением: $k = 2.54 \cdot 10^{16} \cdot \exp(-22140/T)$; $E_a = 44.0$ ккал/моль.

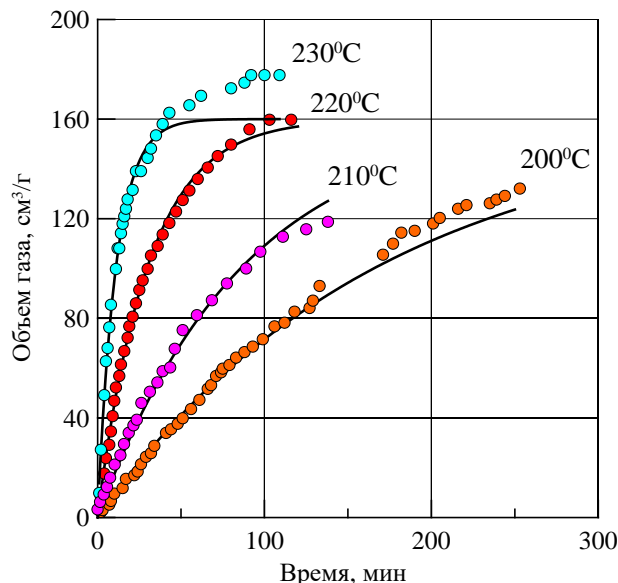


Рис.4. Кривые газовой выделения при разложении ASI-2. Точки – эксперимент, линия – описание.

сосуда находится затвердевший черный расплав, выделившиеся газы прозрачные. В ИК-спектре продуктов разложения наблюдаются полосы поглощения связей С-Н (3056 см⁻¹) и С=N (1673 см⁻¹), а также появляются новые интенсивные полосы при 1596, 1546, 1498, 1446 см⁻¹.

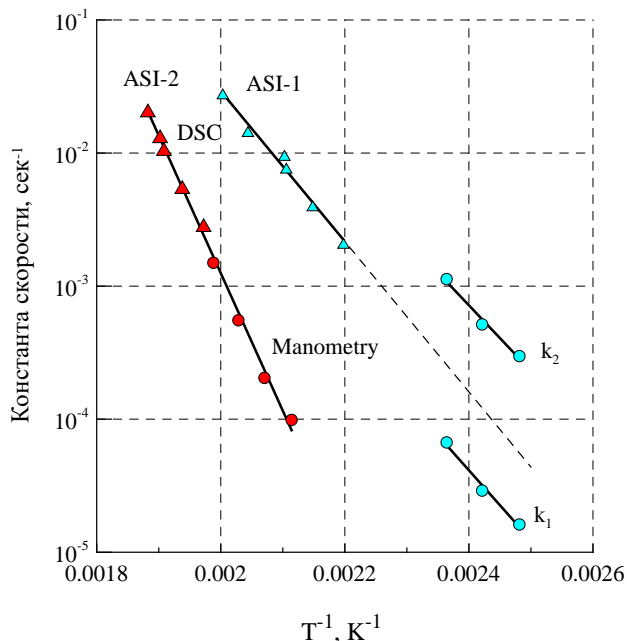


Рис. 5. Сравнение кинетики разложения ASI-1 и ASI-2 в неизотермических (треугольники) и изотермических условиях (кружки).

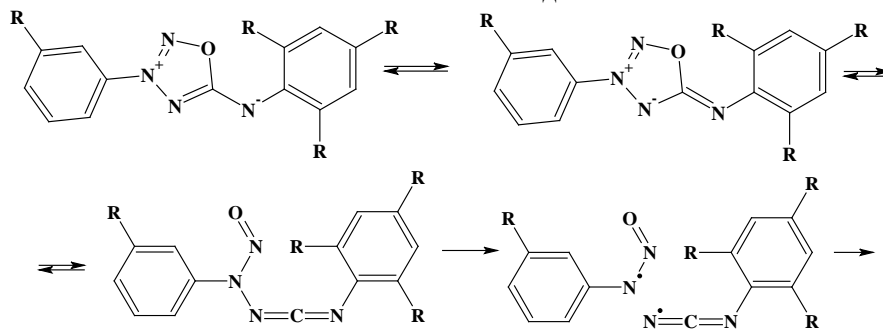
Кривые газовыделения при разложении ASI-2 описываются уравнением первого порядка до больших глубин разложения. Полученные константы согласуются с данными неизотермической кинетики и описываются уравнением $k = 0.82 \cdot 10^{16} \cdot \exp(-21740/T)$; $E_a = 43.2$ ккал/моль (Рис.5). В случае ASI-1 данные, полученные в неизотермических

Кривые газовыделения претерпевают ускорение во времени, поэтому константы скорости рассчитывались по модели первого порядка с автокатализом [9]: $k_1 = 1.6 \cdot 10^8 \cdot \exp(-12080/T)$, $E_a = 24.0$ ккал/моль; $k_2 = 4.8 \cdot 10^8 \cdot \exp(-11345/T)$, $E_a = 22.5$ ккал/моль.

Опыты по термораспаду ASI-2 в изотермических условиях проводились в интервале температур 210-230 °С в манометре Бурдона при отношении массы вещества к объему реакционного сосуда около 10^{-3} г/см³. При 220 °С выделяется 160 см³/г (2.9 моль/моль) (Рис.4). При более высоких температурах (230 °С) после торможения распада продолжается медленное выделение газа (вторая стадия). На дне сосуда находится темно-коричневый затвердевший расплав, газы прозрачные. В ИК-спектре твердых продуктов разложения полосы поглощения ароматической С-Н связи при 3094 см⁻¹ и нитрогрупп при 1536 и 1346 см⁻¹ практически не поменяли своего положения по сравнению с исходным продуктом, в то время как исчезла сильная полоса при 1686 см⁻¹, а появилась интенсивная полоса при 1752 см⁻¹.

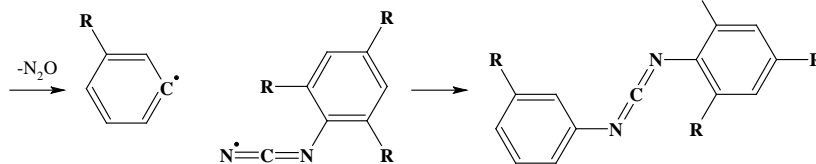
условиях (ДСК), описывают сумму двух процессов и не могут быть экстраполированы на более низкие температуры для оценки термической стабильности вещества (Рис.5).

На основании полученных данных может быть предложена следующая схема распада азосиднониминов:



Можно полагать, что при повышении температуры азосидноновый цикл претерпевает изомеризацию с раскрытием цикла и образованием промежуточного

фенилтриазилен)метилен]анилина. Видимо, именно изомеризация осложняется при увеличении электроноакцепторных свойств нитрофенил заместителей в ASI-2.

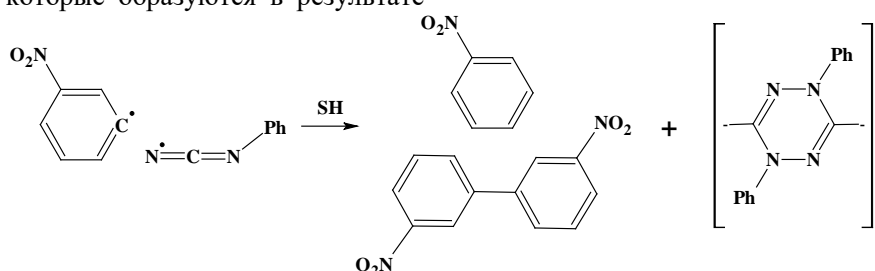


В ациклическом триазилене, скорее всего, в дальнейшем произойдет разрыв связи N-N, с последующим разрушением азосиднониминового цикла и фенол радикала и радикала карбодиимина.

Радикалы стабилизируются с образованием дифенилкарбодиимина.

В случае ASI-1 из-за более низкой температуры опытов окисления не происходит и основным продуктом разложения является карбодиимин,

который легко гидролизуется и при анализе определяется как дифенилмочевина. В продуктах разложения ASI-2 обнаружены нитробензол и 3,3'-динитробифенил, которые образуются в результате



«схлопывания» нитрофенильного радикала и отрыва атома водорода от других молекул. В этом случае радикал карбодиимина превращается в полимер:

Пиролиз ASI-1 при более высоких температурах (270 °C) приводит к образованию, наряду с карбодиимином, фенилизотианата, дифенила и других продуктов разрушения гетероцикла.

Таким образом, проведенные исследования показывают, что азасидноиминовый цикл обладает удовлетворительной стабильностью, причем она растет по мере увеличения электроотрицательности заместителя при иминной группе. Как и в случае азасиднона при разрушении азасидноиминового цикла происходит окисление атома углерода заместителя входящим в состав гетероцикла атомом кислорода. Поскольку разрушение цикла начинается после предварительной изомеризации, энергия активации разложения зависит не только от прочности разрываемой связи, но и от легкости протекания изомеризации.

Работа поддержана Министерством науки и высшего образования Российской Федерации (Соглашение с Институтом органической химии им. Зелинского РАН № 075-15-2020-803).

Список литературы

1. v. Pechmann H., Ueber Diazomethandisulfonsäure //Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft. – 1896. – Т. 29. – №. 2. – С. 2161-2169.
2. Serushkin V. V., Sinditskii V. P., Filatov S. A., Kulagina P. D., Nguyen V. T., Vatsadze I. A., Dalinger I. L., Sheremetev A. B. Thermal stability and combustion behaviors of energetic materials based on a new heterocycle azasydnone //Inter. J. Energ. Mat. and Chem. Propuls. – 2018. – Т. 17. – №. 2. - 147–170.

3. Dalinger I.L., Serushkina O. V., Muravyev N.V., Meerov D.B., Miroshnichenko E. A., Kon'kova T. S., Suponitsky K. Yu., Vener M.V., Sheremetev A.B. Azasydnone—novel “green” building block for designing high energetic compounds //J. Materials Chemistry A. – 2018. – Т. 6. – №. 38. – С. 18669-18676.

4. Конькова Т.С., Мирошниченко Е.А., Матюшин Ю.Н., Воробьев А.В., Иноземцев Я.О., Иноземцев А.В., Серушкина О.В., Далингер И.Л. Термохимические свойства фенилазасиднонов, Горение и взрыв.- 2018.-Том 3.- С.125-129.

5. Конькова Т.С., Мирошниченко Е.А., Матюшин Ю.Н., Воробьев А.Б., Иноземцев Я.О., Иноземцев А.В., Серушкина О.В., Далингер И.Л. Термохимические свойства мезоионных 1,2,3,4-оксатриазолов, Горение и взрыв. 2020. Т. 13. № 2. С. 132-138.

6. Hanley R. N., Ollis W. D., Ramsden C. A. Cyclic meso-ionic compounds. Part 17. Synthesis, spectroscopic properties, and chemistry of 1, 2, 3, 4-oxatriazolium-5-aminides and 1, 2, 3, 4-tetrazolium-5-olates //J. Chem. Soc., Perkin Transactions 1. – 1979. – С. 736-740.

7. Dalinger I. L. et al. Nitration of Azasydnones and Azasydnonimines: A Method for the Functionalization of Aryl Derivatives // ChemPlusChem. – 2019. – Т. 84. – №. 7. – С. 802-809.

8. Kissinger H.E. Reaction kinetics in differential thermal analysis// Anal. Chem. - 1957.- Vol.29 (11).- P.1702–1706

9. Кубасов А.А. Химическая кинетика и катализ, часть 1, Из-во МГУ.- 2005.- P. 144.

УДК 615.011

Некрасова Д.М., Васин А.Я., Шушпанов А.Н.

ОЦЕНКА ПОЖАРОВЗРЫВООПАСНЫХ СВОЙСТВ ЛЕКАРСТВЕННОГО ПРЕПАРАТА ТИОСЕНСА

Некрасова Дарья Максимовна, бакалавр 4-го года обучения каф. ТСБ

Васин Алексей Яковлевич, д.т.н., профессор каф. ТСБ

Шушпанов Александр Николаевич, ст. преподаватель каф. ТСБ

РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва, Российская Федерация

125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20

В статье рассмотрены пожаровзрывоопасные свойства Тиосенса – фотосенсибилизатора, используемого в фотодинамической терапии, методе лечения опухолей головного мозга. Исследования проводились с использованием расчетных методов. По закону Гесса и методом Коновалова-Хандрика рассчитана теплота сгорания вещества.

Ключевые слова: Тиосенс, пожаровзрывоопасность, энтальпия образования, энтальпия сгорания.

EVALUATION OF THE FIRE AND EXPLOSION HAZARD PROPERTIES OF THE DRUG TIOSENS

Nekrasova D.M., Vasin A.Ya., Shushpanov A.N

Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

The article discusses the fire and explosion properties of Tiosens, a photosensitizer used in photodynamic therapy, a method of treating brain tumors. The studies were carried out using computational methods. According to the Hess law and the Konovalov-Handrik method, the heat of combustion of a substance is calculated.

Key words: Thiosens, fire and explosion hazard, enthalpy of formation, enthalpy of combustion.

Введение

Первичные опухоли головного мозга являются причиной всего 1-2 % заболеваемости, связанной с раком. Терапия данных опухолей затруднена, потому что развивается в центральной нервной системе, которая защищена гематоэнцефалическим барьером. За последние десятилетия, несмотря на работу ученых, не было достигнуто заметных улучшений в лечении этой группы пациентов. Для оптимизации результатов терапии необходим поиск новых эффективных противоопухолевых препаратов и использование новых рациональных терапевтических методов. Одним из таких методов является фотодинамическая терапия (ФДТ), преимуществом которой является отсутствие серьезных местных и системных осложнений. Клинические исследования подтвердили эффективность ФДТ с фотосенсибилизаторами фотолон, аласенс, тиосенс и др. при опухолях головного мозга. Медиана выживаемости после ФДТ достигает 21 месяца, когда продолжительность жизни после комбинированной терапии составляет 8-12 месяцев [1]. Предметом исследования данной статьи является один из фотосенсибилизаторов – тиосенс.

Экспериментальная часть

Образец исследуемого вещества – тиосенса ((Алюминий 2,9,16,23 – тетрааксис (фенилтио) -29 Н, 31 Н – хлорид фталоцианина) был синтезирован в ФГУП «ГНЦ «НИОПиК». Его лекарственная форма разработана в Российском онкологическом научном центре им. Н.Н. Блохина РАМН. С помощью

расчетных методов нами были определены основные показатели пожаровзрывоопасности тиосенса. Аналогичные расчеты для других лекарственных препаратов выполнены в работах [2-4].

Образец представляет собой порошок темно-зеленого цвета.

Эмпирическая формула: $C_{56}H_{32}ClN_8S_4Al$

Молярная масса: 1007,61 г/моль. Структурная формула вещества приведена на рис.1.

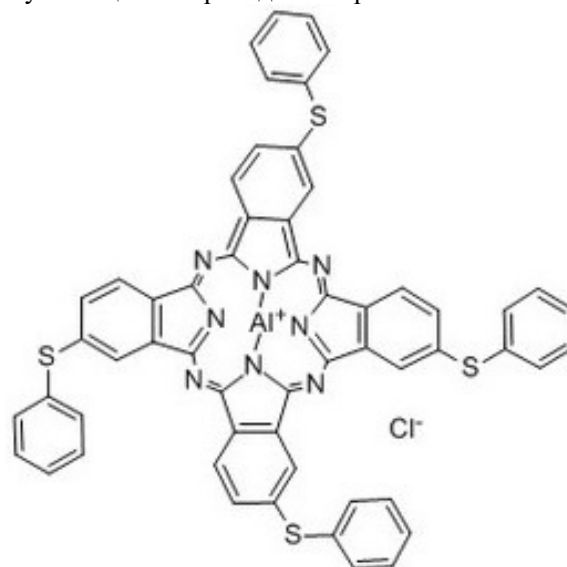


Рис. 1. Структурная формула тиосенса

Химическое строение подтверждено присутствием на ИК-спектрах полос поглощения, характерных для соединения. Для тиосенса были обнаружены волновые числа, характерные для таких связей, как: монозамещенные ароматические

соединения (1101,96 см⁻¹), пироллы (1567,66 см⁻¹), имины (1696,43 см⁻¹), сульфиды (687,09 см⁻¹) [5].

Для образца расчетными методами были получены:

1. Энтальпия образования в газовой фазе. Расчет проводился посредством программы MORAS, которая позволяет выполнять квантовые семиэмпирические расчеты. Значения энтальпий образования приведены в таблице 1.

Таблица 1. Результаты расчета энтальпии образования посредством программного комплекса MORAS 2016

Наименование гамильтониана	Энтальпия образование в MORAS 2016, кДж/моль	Среднее значение, кДж/моль
AM1	<u>1611</u>	1052
MNDO	997	
MNDO-D	<u>1256</u>	
PM3	<u>1435</u>	
PM6	<u>1201</u>	
PM6-D3	1008	
PM6-DH+	1065	
PM6-DH2	1064	
PM6-DH2X	1065	
PM6-D3H4	1084	
PM6-D3H4X	1084	
PM7	<u>1333</u>	

Для расчета среднего значения были использованы близкие значения энтальпий образования.

2. Энтальпия плавления $\Delta H_{пл} = 35,2$ кДж/моль (по формуле Бретшнайдера).

Температура плавления, рассчитанная по программе EPI Suite, составила 349 °С.

3. Энтальпия испарения $\Delta H_{исп} = 135,9$ кДж/моль (по правилу Трутона).

Температура кипения, рассчитанная по программе EPI Suite, составила 1271 °С

4. Учитывая фазовые переходы, энтальпия образования в твердом состоянии $\Delta H_{тв}^0 = 880,9$ кДж/моль = 210,5 ккал/моль.

5. Энтальпия сгорания:

- По закону Гесса

$$\Delta H_{сг}^0 = -7042,4 \text{ ккал/моль} = -29,24 \text{ МДж/кг}$$

- По методу Коновалова-Хандрика

$$\Delta H_{сг}^0 = -7006,0 \text{ ккал/моль} = -29,09 \text{ МДж/кг}$$

Для исследуемого вещества тиосенса энтальпия сгорания была рассчитана по закону Гесса, также дополнительно она была рассчитана по методу Коновалова-Хандрика [6]. Результаты двух методик очень близки, что свидетельствует о достоверности расчетов.

Посредством Руководства ВНИИПО [7] для тиосенса были определены основные показатели пожаровзрывоопасности – нижний концентрационный предел распространения пламени (НКПР), максимальное давление взрыва (P_{max}), максимальная скорость нарастания давления взрыва $(dP/dt)_{max}$ и минимальное взрывоопасное содержание кислорода (МВСК). Полученные данные приведены в таблице 2. Исходной информацией для выполнения всех расчетов является знание структурной формулы вещества и значение энтальпии сгорания.

Таблица 2. Показатели пожаровзрывоопасности тиосенса

Показатели	$\Delta H_{сг}^0$, МДж/кг	НКПР, г/м ³	P_{max} , кПа	$(\frac{dP}{dt})_{max}$, МПа/с	МВСК, % (об.)
Значения	-29,24	27	740,9	55,6	11,6

Основные показатели пожаровзрывоопасности необходимы для установления мер безопасности на производстве исследуемого вещества.

Значения максимального давления взрыва и максимальной скорости его нарастания используются для подбора средств защиты технологического оборудования. МВСК позволяет определить среду ведения технологического процесса (в токе разбавленного или инертного газа). Нижний концентрационный предел распространения пламени используется для классификации пылей по степени пожаро- и взрывоопасности с учетом их свойств в осевшем и взвешенном состоянии. Исходя из классификации М.Г. Годжелло, тиосенс можно отнести ко II классу – взрывоопасные пыли с нижним концентрационным пределом распространения

пламени (воспламенения) от 16 до 65 г/м³. Также значение НКПР используется для категорирования помещений по взрывопожарной и пожарной опасности [8].

Заключение

Расчётными методами мы предварительно выяснили, что Тиосенс является пожаровзрывоопасным веществом. В дальнейшем будут вестись экспериментальные исследования этого образца, для подтверждения уже имеющихся данных.

Авторы благодарят Центр коллективного пользования РХТУ им. Д.И. Менделеева за быстрый и качественный анализ представленного образца.

Список литературы

1. Effectiveness of liposomal system of delivery of hydrophobic antineoplastic thiosens photosensitizer / Z.S Smirnova Z.S [и др.] // Bulletin of Experimental Biology and Medicine. – 2014. – № 4. – С. 480-482
2. До Т.Х., Васин А.Я., Протасова А.К. Оценка пожаровзрывоопасных свойств лекарственного препарата теризидон // IV Международная научно-практическая конференция молодых ученых по проблемам техносферной безопасности: материалы конференции. — РХТУ им. Д.И. Менделеева Москва, 2020. — С. 16–20.
3. Протасова А.К., До Т.Х., Васин А.Я., Пожаровзрывоопасность d-серина и d-циклосерина // IV Международная научно-практическая конференция молодых ученых по проблемам техносферной безопасности: материалы конференции. — РХТУ им. Д.И. Менделеева Москва, 2020. — С. 20–24.
4. Пожаровзрывоопасность d-циклосерина, теризидона и их полупродукта синтеза / А.Я. Васин [и др.] // Химическая промышленность сегодня. – 2021. – № 1. – С. 28-33.
5. Тарасевич Б.Н., ИК спектры основных классов органических соединений. Справочные материалы. // МГУ им. М.В. Ломоносова, химический факультет, кафедра органической химии, М., 2015. – 55 с.
6. Корольченко А.Я., Корольченко Д.А. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов и средства их тушения: Справочное издание. Книга 1. // М., Химия, 2004. – 713 с.
7. Расчет основных показателей пожаровзрывоопасности веществ и материалов. // Руководство, М., ВНИИПО, 2002. – 77 с.
8. Безопасность жизнедеятельности в химической промышленности: Учебник / Под общей ред. Н.И.Акинина. – СПб.:Издательство «Лань», 2019. – 448 с.

УДК 662.352:662.311.11

Сидорова П.Г., Сизов В.А., Денисюк А.П.

ВЛИЯНИЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ НА КАТАЛИЗ ГОРЕНИЯ СРЕДНЕКАЛОРИЙНОГО БАЛЛИСТИТНОГО ТОПЛИВА

Сидорова Полина Геннадьевна – студентка 5 курса кафедры химии и технологии высокомолекулярных соединений; polinasidorovalol@gmail.com.

Сизов Владимир Александрович – кандидат технических наук, доцент кафедры химии и технологии высокомолекулярных соединений;

Денисюк Анатолий Петрович – доктор химических наук, профессор кафедры химии и технологии высокомолекулярных соединений;

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Россия, Москва, 125480, ул. Героев Панфиловцев, д. 20.

В статье рассмотрено влияние модифицированных углеродных наноматериалов на скорость горения среднекалорийного баллиститного топлива Н в индивидуальном виде, наибольшее влияние оказывают УНТ, модифицированные оксидом марганца. Изучено влияние модифицированных УНТ на скорость горения малотоксичного катализатора горения – салицилата железа, который в индивидуальном виде не оказывает влияния на скорость горения. Наибольшее влияние на эффективность его действия оказывают немодифицированные УНТ – Таунит-МД.

Ключевые слова: углеродные наноматериалы, малотоксичные катализаторы, катализ горения, модифицирование углеродных нанотрубок.

MODIFIED CARBON NANOMATERIALS INFLUENCE ON COMBUSTION CATALYSIS OF MEDIUM-CALORIE DOUBLE-BASED PROPELLANT

Sidorova P.G.¹, Sizov V.A.¹, Denisjuk A.P.¹

¹ D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

The article discusses the effect of modified carbon nanomaterials on the burning rate of medium-calorie double-based propellant as individual, the greatest effect is exerted by CNTs modified with manganese oxide. The modified CNTs effect on the burning rate of a low-toxic combustion catalyst - iron salicylate, which in its individual form does not affect the burning rate - has been studied. The highest influence on the catalyst action efficiency is exerted by unmodified CNTs - Taunit-MD.

Keywords: carbon nanomaterials, burning rate modifiers, low toxicity, combustion catalysis, carbon nanotubes modification.

Введение

Эффективным методом регулирования зависимости скорости горения баллиститных твердых ракетных топлив от давления и температуры является применение комбинированных катализаторов (модификаторов) горения, которые состоят из соединений переходных металлов, например, никеля, свинца и меди [1, 2], чье действие значительно усиливается при добавлении сажи, которая способствует образованию на поверхности горения углеродного каркаса [3]. Однако, эти соединения, особенно соединения свинца, являются экологически вредными и токсичными для человека, так что вопрос об экологически безопасных компонентах твердых ракетных топлив остается одним из актуальных. Перспективным «зеленым» металлом с точки зрения токсикологии является висмут; при этом его соединения сравнительно недороги. Влияние соединений висмута на скорость горения баллиститных топлив изучено в [5-8]. В [6] показано, что в сочетании с сажей мелкодисперсные соединения висмута могут успешно заменить экологически опасные свинецсодержащие катализаторы горения баллиститных топлив. В [7] установлено, что оксиды висмута по своему каталитическому эффекту действуют аналогично

свинецсодержащим катализаторам. В [8] показано, что по своей эффективности действия на скорость горения низкокалорийного баллиститного топлива салицилат висмута уступает салицилатам меди, кобальта и никеля.

В качестве малотоксичных катализаторов можно рассматривать также соединения железа. Механизм действия Fe_2O_3 при горении модельного баллиститного топлива (Р/Н = 1) изучен в [9]. Fe_2O_3 оказывал влияние на скорость горения только при добавлении сажи.

Роль сажи в составе комбинированного катализатора могут выполнять углеродные нанотрубки (УНТ), которые обладают развитой структурой и исключительно высокой теплопроводностью, в тысячи раз превышающую теплопроводность сажи [10]. УНТ превосходят сажу по эффективности действия катализаторы горения баллиститных топлив низкой [2] и высокой калорийности [11] за счет образования более плотного и разветвленного углеродного каркаса на поверхности горения, покрывающего большую площадь поверхности горения.

Безусловный интерес представляет изучить влияние модифицирования углеродных наноматериалов оксидами переходных металлов,

такие работы проведены с оксидами меди [12], никеля [13] и других металлов. В данной работе рассматривается влияние модифицированных углеродных наноматериалов на скорость горения среднекалорийного баллиститного топлива типа «Н», а также их влияние на эффективность действия малотоксичного катализатора горения – салицилата железа.

Экспериментальная часть

Исследования проводили на среднекалорийном топливе типа «Н» ($Q_{ж} = 3765$ кДж/кг) состава: 57% нитроцеллюлозы (12% N), 28% нитроглицерина, 12% динитротолуола, 2% централита №2 и 1% индустриального масла. Салицилат железа был синтезирован на кафедре ХТВМС. Использовались углеродные нанотрубки «Таунит-МД» (Т-МД) производства ООО «Нанотехцентр» (г. Тамбов). УНТ применяли как в чистом виде, так и модифицированные оксидами переходных металлов –

MnO_2 (УНТ/Mn), Fe_2O_3 (УНТ/Fe), и смесями оксидов марганца и меди (УНТ/MnCu), а также марганца и никеля (УНТ/MnNi). Было изучено также влияние нанокompозита графен/ Fe_3O_4 , полученного обработкой оксида графена с адсорбированными на нем наночастицами гидроксида железа в сверхкритическом изопропанол.

Скорость горения определяли на бронированных образцах диаметром 7 мм и высотой ~15 мм в приборе постоянного давления (ППД) в атмосфере азота с регистрацией времени горения датчиком давления. Точность определения скорости горения $\pm 2\%$. Эффективность действия добавок оценивали величиной

$Z = U_{доб}/U_0$, где $U_{доб}$ и U_0 – скорость горения топлива с добавками и без них, соответственно.

В первой серии опытов рассматривается влияние 1,5% углеродных наноматериалов на скорость горения топлива Н (табл. 1).

Таблица 1. Влияние добавок на скорость горения топлива Н

Добавка	Закон скорости горения $U=Vp^v$ ($\Delta p = 0,1-12$ МПа)		U_2 , мм/с	Z_2	U_{10} , мм/с	Z_{10}
	V	v				
Без добавок	1,73	0,72	2,8	-	9,1	-
1,5% УНТ/Fe	1,82	0,68	2,9	1,02	8,7	0,96
1,5% Т-МД	2,28	0,35 (0,1-2)	3,5	1,3	10,3	1,1
	1,41	0,85 (2-12)				
1,5% Графен/ Fe_3O_4	2,38	0,69	3,8	1,4	11,7	1,3
1,5% УНТ/MnNi	2,66	0,57	3,9	1,4	9,9	1,1
1,5% УНТ/MnCu	2,82	0,57	4,2	1,5	10,5	1,2
1,5% УНТ/Mn	3,08	0,53	4,5	1,6	10,4	1,1
3% УНТ/Mn	3,85	0,56	5,7	2,0	14,0	1,5

УНТ, модифицированные оксидом железа не оказывают влияния на скорость горения баллиститного топлива. Немодифицированные УНТ – Т-МД – увеличивают скорость горения на 30% при 2 МПа. Нанокompозит графен/ Fe_3O_4 оказывает несколько большее влияние, чем УНТ/Fe. Наибольшее влияние на скорость горения оказывают 1,5% УНТ/Mn, скорость горения увеличивается в 1,6 раза при 2 МПа, значение v в законе горения снижается от 0,72 до 0,53. С ростом давления эффективность действия всех углеродных материалов падает, при 10 МПа наибольшее влияние оказывает нанокompозит графен/ Fe_3O_4 , увеличивающий скорость горения на 30%. Эффективность действия модифицированных УНТ/Mn возрастает с увеличением его содержания до 3%, скорость горения увеличивается в 2 раза.

Во второй серии опытов изучено влияние салицилата железа (СЖ) в индивидуальном виде в количестве 3% и в сочетании с 1,5% углеродных материалов на скорость горения топлива Н (рис. 1, табл. 2).

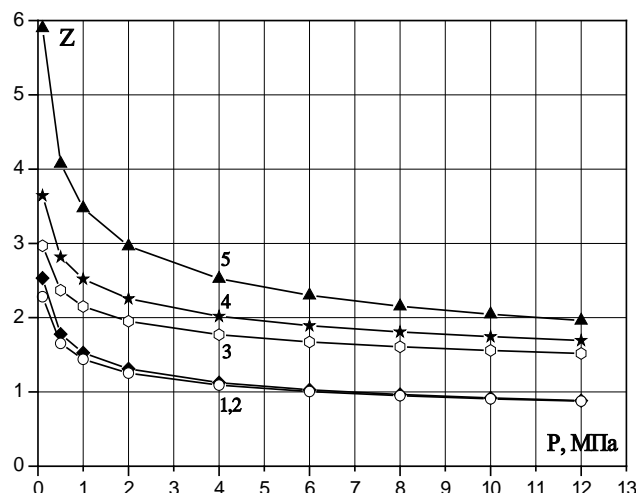


Рис. 1. Влияние 1,5% углеродных наноматериалов на эффективность действия 3% салицилата железа: 1 – УНТ/Fe, 2 – без УНТ, 3 – УНТ/MnNi, 4 – УНТ/Mn, 5 – Т-МД.

Таблица 2. Параметры горения топлива Н с салицилатом железа и углеродными материалами

Добавка	Закон скорости горения $U=Vr^v$ ($\Delta p = 0,1-12$ МПа)		U_2 , мм/с	Z_2	U_{10} , мм/с	Z_{10}
	V	v				
Без добавок	1,73	0,72	2,8	-	9,1	-
3% СЖ	2,64	0,50	3,7	1,3	8,3	0,9
3% СЖ + 1,5% УНТ/Fe	2,49	0,52	3,6	1,3	8,2	0,9
3% СЖ + 1,5% УНТ/MnNi	3,72	0,58	5,6	2,0	14,1	1,6
3% СЖ + 1,5% УНТ/Mn	4,36	0,56	6,4	2,3	15,8	1,7
3% СЖ + 1,5% Т-МД	6,01	0,49	8,4	3,0	18,6	2,1

Салицилат железа при 2 МПа в индивидуальном виде оказывает влияние на скорость горения, схожее с действием Т-МД и нанокompозита графен/ Fe_3O_4 . Значение v снижается от 0,72 до 0,50. Добавление к СЖ модифицированных оксидом железа (III) УНТ не оказывает влияния на эффективность действия катализатора. Как было показано в [9], оксид железа ускоряет взаимодействие углерода с NO в зоне над поверхностью горения - $C + 2NO = CO_2 + N_2$. При распаде СЖ в газовой зоне образуется мелкодисперсный оксид железа, который вместе с оксидом железа, высаженным на УНТ, затрудняет образование углеродного каркаса, и, следовательно, проявление катализа горения. Добавление УНТ, модифицированных оксидом марганца или его смесью с оксидом никеля позволяет увеличить эффективность действия катализатора – скорость горения увеличивается в 2,3 и 2 раза, соответственно. Наибольшее влияние на эффективность действия СЖ оказывают немодифицированные Т-МД, скорость горения увеличивается в 3 раза при 2 МПа и в 2,1 раза при 10 МПа, значение v снижается от 0,72 до 0,49.

Заключение

Модифицирование углеродных материалов, таких как УНТ и графен, представляет интерес, при осаждении оксида марганца и его смесей с оксидом никеля получается увеличить эффективность действия УНТ в индивидуальном виде. Салицилат железа совместно с углеродными нанотрубками может быть эффективным катализатором горения среднекалорийных баллистических топлив, его применение позволит снизить экологическую вредность при производстве и использовании таких топлив.

Работа выполнена при финансовой поддержке РХТУ им. Д.И. Менделеева. Номер проекта Т-2020-005.

Список литературы

1. Андросов А.С., Денисюк А.П., Токарев Н.П. О механизме влияния комбинированных свинцово-медных катализаторов на горение порохов // Физика горения и взрыва. 1978. 14(2). – С. 63-66.
2. Киричко В.А., Сизов В.А., Денисюк А.П. Влияние углеродных нанотрубок на эффективность действия катализаторов горения низкокалорийного

пороха // Успехи в химии и химической технологии. 2016. Т. XXX. №8. – С.16-20.

3. Денисюк А.П., Демидова Л.А., Галкин В.И. Ведущая зона горения баллистических порохов с катализаторами // Физика горения и взрыва. 1995. 31(2). – С. 32-40.

4. Pat. US5652409A, 1997.07.29. Bismuth and copper ballistic modifiers for double base propellants // Patent US5652409A. 1997. The United States of America as represented by the Secretary of the Navy, Washington, D.C. / Stephen B. Thompson, John L. Goodwin, Albert T. Camp.

5. Zhao Fengqi Li Shangwen Cai Bingyuan (Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065); Ecologically Safe Bismuth containing Catalysts for solid Rocket Propellants[J] // Chinese Journal Of Explosives & Propellants;1998-01.

6. Денисюк А. П., Демидова Л. А., Шепелев Ю. Г. и др. Высокоэффективные малотоксичные катализаторы горения баллистических порохов // Физика горения и взрыва. 1997. Т. 33, № 6. - С. 72–79.

7. Денисюк А.П., Демидова Л.А. Особенности влияния некоторых катализаторов на горение баллистических порохов // Физика горения и взрыва. 2004. Т.40. №3. – С.69-76.

8. Рукина А.М., Денисюк А.П., Сизов В.А. Влияние малотоксичных катализаторов на закономерности горения низкокалорийного топлива // Успехи в химии и химической технологии. 2016. Т.32. №9. – С.84-86.

9. Головина Л.А., Денисюк А.П., Токарев Н.П., Хубаев В.Г., Хромов В.И. О механизме действия Fe_2O_3 при горении модельного нитроглицеринового пороха // Физика горения и взрыва. 1981. 16(6). – С. 137-140.

10. S. Berber, Y.-K. Kwon, D. Tománek. Unusually High Thermal Conductivity of Carbon Nanotubes // Physical Review Letters, 2000, Vol.84, Issue 20, pp.4613-4616.

11. Денисюк А.П., Милёхин Ю.М., Демидова Л.А., Сизов В.А. 2018. Влияние углеродных нанотрубок на закономерности катализа горения пороха // Доклады Академии Наук. 483(6): 628-630.

12. Патент РФ №2698713, 29.08.2019.

13. J. Huang et al. / Biosensors and Bioelectronics, 72 (2015), pp. 332–339.

УДК 678.074

Сосненко Е.С., Кондакова Н.Н.

ВЛИЯНИЕ ТРИБУТИЛФОСФАТА НА ФАЗОВУЮ УСТОЙЧИВОСТЬ ПЛАСТИФИЦИРОВАННОГО БУТАДИЕН-НИТРИЛЬНОГО КАУЧУКА

Сосненко Екатерина Сергеевна – студент 5-го года обучения кафедры химии и технологии высокомолекулярных соединений; sosnenkoeaterina@gmail.com.

Кондакова Наталья Николаевна – ведущий инженер кафедры химии и технологии высокомолекулярных соединений; nkondakova@muctr.ru.

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

В статье рассмотрены вопросы фазовой устойчивости композиций на основе бутадиен-нитрильного каучука и нитроэфирного пластификатора динитрата диэтиленгликоля. Методом дифференциальной сканирующей калориметрии показано, что при пониженных температурах происходит выделение кристаллической фазы пластификатора из составов, содержащие более 80 масс. % нитроэфира. Введение небольшого количества трибутилфосфата предотвращает кристаллизацию динитрата диэтиленгликоля.

Ключевые слова: фазовая устойчивость, бутадиен-нитрильные каучуки, трибутилфосфат

INFLUENCE OF TRIBUTYL PHOSPHATE ON THE PHASE STABILITY OF PLASTICIZED NITRILE BUTADIENE RUBBER

Sosnenko E.S.¹, Kondakova N.N.¹

¹ D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

The article deals with the issues of phase stability of compositions based on butadiene-nitrile rubber and nitroester plasticizer diethylene glycol dinitrate. Differential scanning calorimetry has shown that at low temperatures, the crystalline phase of the plasticizer separates from compositions containing more than 80 wt. % nitroester. The introduction of a small amount of tributyl phosphate prevents the crystallization of diethylene glycol dinitrate

Key words: phase stability, nitrile butadiene rubbers, tributyl phosphate

Введение

Отличительной особенностью составов энергетических материалов на основе бутадиен-нитрильного каучука БНКС – 40 является их высокая степень пластификации. Содержание нитроэфирного пластификатора в них может достигать 85 – 87 масс. %. Необходимость обеспечения фазовой устойчивости таких составов приобретает первостепенное значение. В работе [1], было показано, что для обеспечения термодинамической устойчивости композиций на основе каучука БНКС-40 необходимо использовать нитроэфирные пластификаторы пониженной полярности. К таким пластификаторам относится динитрат диэтиленгликоля (ДНДЭГ). В работе [2] интерференционным микрометодом было установлено, что ДНДЭГ неограниченно совместим с каучуком БНКС – 40 при комнатной температуре. В настоящей работе представлены результаты изучения фазовой устойчивости модельных связующих на основе каучука БНКС – 40 и пластификатора ДНДЭГ при низких температурах, а также результаты изучения влияния дополнительного пластификатора трибутилфосфата на фазовую устойчивость этих связующих.

Экспериментальная часть

Объектами исследования в работе явились: бутадиен-нитрильный каучук (БНКС-40) – продукт сополимеризации бутадиена и

акрилонитрила, содержание акрилонитрила 40 мол. %;

пластификаторы динитрат диэтиленгликоля (ДНДЭГ) – бесцветная жидкость, температура кипения $T_{\text{кип}} = 129 \div 130^\circ\text{C}$, температура плавления $T_{\text{пл}} = -9,5^\circ\text{C}$ (лабильная форма); трибутилфосфат (ТБФ), молекулярная масса 266; плотность $0,973\text{г/см}^3$; пластифицированные композиции, содержащие от 50 до 90 масс. % ДНДЭГ, а также композиции, содержащие 6 масс.% дополнительного пластификатора ТБФ были изготовлены смешением в ацетоне с последующей его отгонкой.

Для исследования фазовой устойчивости пластифицированных композиций при низких температурах был использован метод ДСК. Измерения проводили с помощью калориметра DSC-822^e фирмы «Mettler-Toledo» в температурном диапазоне от -120 до 25°C .

Результаты исследований

На рисунке 1 представлены ДСК термограммы исходного каучука БНКС-40 (кривая 1), а также композиций на его основе, содержащих 50, 60 и 70 масс.% ДНДЭГ (кривые 2,3 и 4). На всех термограммах четко видны области ступенчатого изменения теплоемкости, соответствующие переходам из стеклообразного в вязкотекучее состояние.

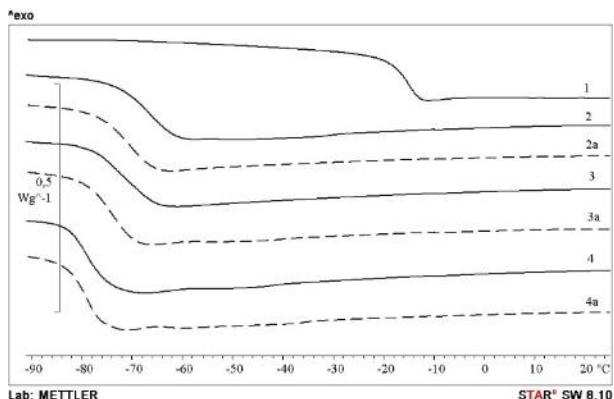


Рис.1 ДСК термограммы композиций БНКС-40/ДНДЭГ, содержащих: 1 — 0; 2 — 50; 3 — 60; 4 — 70 масс. % ДНДЭГ. Пунктиром обозначены термограммы составов, содержащие дополнительно 6 масс.% ТБФ

Характеристики этих переходов приведены в таблице 1.

Таблица 1. Характеристики релаксационных переходов в пластифицированных композициях

Состав	Стеклование	
	T _c , °C	ΔC _p , Дж/г·К
БНКС-40	-16	0,562
БНКС-40/ДНДЭГ=50/50	-67	0,780
(БНКС-40/ДНДЭГ=50/50) + 6% ТБФ	-71	0,804
БНКС-40 /ДНДЭГ=40/60	-71	0,824
(БНКС-40 /ДНДЭГ=40/60) + 6% ТБФ	-74	0,823
БНКС-40/ДНДЭГ=30/70	-78	0,875
(БНКС-40/ДНДЭГ=30/70) + 6% ТБФ	-79	0,879

Как следует из приведенных данных, ДНДЭГ является эффективным пластификатором. Температура стеклования состава, содержащего 50 масс.% ДНДЭГ, на 60 градусов ниже, чем температура стеклования каучука БНКС-40. На всех термограммах фиксируется только одна область стеклования. Это позволяет сделать вывод, что композиции, содержащие до 70 масс.% ДНДЭГ являются термодинамически устойчивыми при пониженных температурах.

Таблица 2. Характеристики релаксационных и фазовых переходов в пластифицированных композициях

Состав	Первое стеклование		Второе стеклование		Плавление ΔH _{пл} , Дж/г
	T _{c1} , °C	ΔC _{p1} , Дж/г·К	T _{c2} , °C	ΔC _{p2} , Дж/г·К	
БНКС-40/ДНДЭГ=20/80	-83	0,510	-75	0,166	27,90
(БНКС-40/ДНДЭГ=20/80) + 6% ТБФ	-81	0,810	нет	нет	нет
БНКС-40/ДНДЭГ=15/85	-82	0,595	-74	0,212	32,24
(БНКС-40/ДНДЭГ=15/85) + 6% ТБФ	-83	0,984	нет	нет	нет
БНКС-40/ДНДЭГ=10/90	-82	0,901	-75	0,072	69,02
(БНКС-40/ДНДЭГ=10/90) + 6% ТБФ	-85	1,012	нет	нет	нет

Дальнейшее увеличение содержания пластификатора ДНДЭГ приводит к существенному изменению вида термограмм. На рисунке 2 приведены термограммы композиций содержащих 80 масс.% ДНДЭГ и композиции того же состава, в которую дополнительно введено 6% ТБФ. Аналогичный вид имеют термограммы композиций, содержащие 85 и 90 масс.% ДНДЭГ. Характеристики структурных и фазовых переходов приведены в таблице 2.

На термограмме 1 присутствуют две области стеклования, что свидетельствует о разделении композиции на две аморфные фазы. При этом температура стеклования первой фазы равна температуре стеклования индивидуального пластификатора ДНДЭГ (-83°C). Это позволяет утверждать, что при пониженных температурах из пластифицированной композиции выделяется избыточный пластификатор ДНДЭГ.

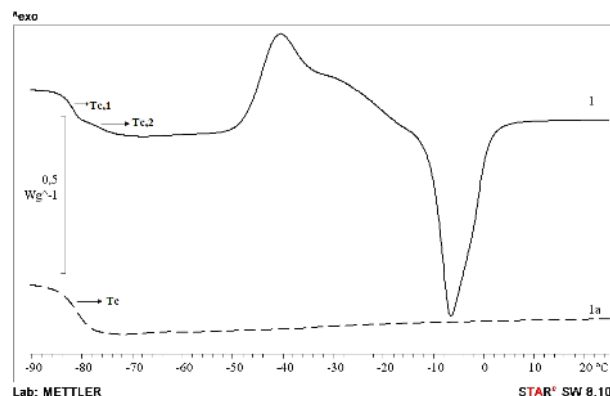


Рис.2 ДСК термограммы композиции: 1 — БНКС-40/ ДНДЭГ=20/80; 1а — (БНКС-40/ ДНДЭГ= 20/80)+ 6% ТБФ

На рисунке 3 приведена зависимость температуры стеклования системы БНКС-40 – ДНДЭГ от концентрации пластификатора.

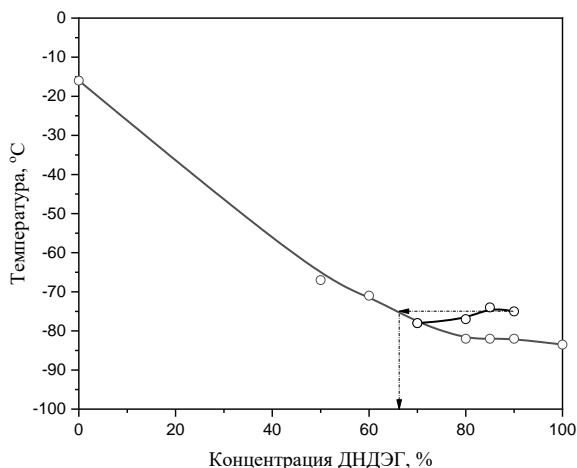


Рис.3 Зависимость температуры стеклования композиции на основе каучука БНКС-40 от концентрации пластификатора ДНДЭГ

Как следует из данных таблиц 1 и 2, а также рисунка 3, пластификатор ДНДЭГ снижает температуру стеклования при его содержании в связующем до ~ 70%. При более высоких концентрациях пластификатора на термограммах появляются два релаксационных перехода, при этом обе температуры стеклования становятся независимыми от состава композиции. Это свидетельствует о том, что при концентрациях ДНДЭГ более 70% начинается изменение фазового состава композиции, при этом состав одной фазы, сильно обогащается пластификатором, а второй — полимером. Вторая фаза, имеющая температуру стеклования -75°C , представляет собой более концентрированный раствор, содержание ДНДЭГ в котором около 67%.

На термограмме 1, приведенной на рисунке 2 присутствуют также два фазовых перехода, соответствующих кристаллизации и плавлению фазы свободного пластификатора ДНДЭГ. Максимальная скорость кристаллизации ДНДЭГ наблюдается вблизи температуры -40°C . Температура плавления кристаллической фазы, определенная по точке начала плавления, составила -11°C , что совпадает с температурой плавления лабильной формы ДНДЭГ, приведенной в литературе [3].

Таким образом, можно сделать вывод, что композиции БНКС-40/ДНДЭГ, содержащие более 67 масс.% пластификатора, являются термодинамически неустойчивыми при пониженных температурах.

Следует отметить, что проведенные калориметрические исследования не дают ответа на вопрос, при какой температуре происходит фазовое разделение. Так как при проведении ДСК-измерений температуру образца понижали до -100°C , фазовое разделение могло произойти как в диапазоне температур эксплуатации составов, так и при значительно более низких температурах.

Улучшение взаимной растворимости БНКС-40 и ДНДЭГ может быть достигнуто введением третьего компонента, который хорошо растворим, как в полимере, так и в пластификаторе. В настоящей

работе для улучшения фазовой устойчивости был использован трибутилфосфат. ТБФ является высокоэффективным полярным растворителем, а также пластификатором, обладающим наиболее высокой совместимостью с различными полимерами. ТБФ часто используют для снижения температуры стеклования полимерных связующих и, вследствие этого, расширения температурного диапазона эксплуатации изделий.

На рисунках 1 и 2 термограммы составов, содержащие 6% ТБФ, выделены пунктиром, в таблицах 1 и 2 приведены характеристики релаксационных переходов в этих составах. Как следует из приведенных данных, в композициях, содержащих до 70 масс.% ДНДЭГ, при введении в них 6 масс.% ТБФ наблюдается незначительное (до 4 градусов) снижение температуры стеклования. В составах, с большим содержанием ДНДЭГ, в которых наблюдается аморфно-кристаллическое расслоение при пониженных температурах, введение 6% ТБФ повышает фазовую устойчивость композиций. На термограммах составов (рис.2, пунктирная кривая) отсутствует второе стеклование, свидетельствующее о появлении второй аморфной фазы. Отсутствуют также эффекты кристаллизации и плавления избыточного пластификатора. Таким образом, пластификатор ТБФ повышает взаимную растворимость каучука БНКС-40 и пластификатора ДНДЭГ при пониженных температурах.

Заключение

Композиция на основе каучука БНКС-40 и пластификатора ДНДЭГ, полностью совместимая при комнатной температуре, подвергается фазовому распаду при отрицательных температурах. Изменение фазового состава начинается при содержании ДНДЭГ более 67 масс.%. Введение в состав композиции 6 масс.% ТБФ позволяет улучшить взаимную растворимость компонентов и предотвратить фазовый распад.

Авторы выражают благодарность сотрудникам ФГУП ФЦДТ «Союз» Шишову Н.И. и Ветрову С.Н. за предоставление материалов для исследования.

Список литературы

1. Севашко Е.А. Термодинамическая совместимость бугадиен-нитрильного каучука БНКС-40 с нитроэфирами /Е.А. Севашко, Ю.М. Лотменцев, Н.Н. Кондакова // Успехи в химии и хим. технологии: Сб. науч. тр. /РХТУ им. Д.И. Менделеева. - 2016. - Т. 30. - Вып. 8. - С. 47 - 49
2. Лотменцев Ю.М. Исследование термодинамической устойчивости связующих энергетических материалов на основе полиэфируретановых и дивинил-нитрильных эластомеров / Ю.М. Лотменцев, Н.Н. Кондакова, В.Д. Третьякова // Боеприпасы и высокоэнергетические конденсированные системы. - 2009. - № 2. - с. 32 - 37.
3. Braak E. C. The Melting Points of Stable-Form Nitrate Ester Crystals// Journal of Energetic Materials. - 1990. - V. 8. - P. 21-39.

УДК:662.3: 678.7.536.485

Степанова Е.Р., Сизов В.А., Лямкин Д.И., Гавриш А.В.

РАЗРАБОТКА МОРОЗОСТОЙКОЙ ЭНЕРГЕТИЧЕСКОЙ КОМПОЗИЦИИ НА ОСНОВЕ ПРОПИЛЕНОКСИДНОГО КАУЧУКА

Степанова Евгения Романовна – учебный мастер кафедры химии и технологии высокомолекулярных соединений; evgeniast85es@gmail.com.

Сизов Владимир Александрович – кандидат технических наук, доцент кафедры химии и технологии высокомолекулярных соединений;

Лямкин Дмитрий Иванович – кандидат технических наук, доцент кафедры химии и технологии высокомолекулярных соединений;

Гавриш Александра Викторовна – студентка 5 курса кафедры химии и технологии высокомолекулярных соединений;

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Россия, Москва, 125047, Мнусская площадь, дом 9.

Исследована возможность использования синтетического каучука пропиленоксидного (СКПО) в качестве полимерной основы энергонасыщенных морозостойких композиций. Изучена совместимость СКПО с морозостойким пластификатором диоктилсебацатом (ДОС). Композиция на основе СКПО и 80% ДОС термодинамически совместима и имеет температуру стеклования минус 100°С. Разработана низкотемпературная система отверждения СКПО при 60-80°С. Исследовано влияние содержания пластификатора и отвердителя на плотность химической сетки и механические свойства полимерного связующего.

Ключевые слова: морозостойкость, синтетический каучук, термодинамическая совместимость, отверждение, механические свойства.

DEVELOPMENT OF A COLD-RESISTANT ENERGY COMPOSITION BASED ON PROPYLENOXIDE RUBBER

Stepanova E.R., Sizov V.A., Lyamkin D.I., Gavrish A.V.

The possibility of using synthetic propylene oxide rubber (SPOR) as a polymer base for energetic frost-resistant compositions has been investigated. The compatibility of SPOR with frost-resistant plasticizer dioctylsebacate (DOS) was studied. The composition based on SPOR and 80% DOS is thermodynamically compatible and has a glass transition temperature of -100 °C. A low-temperature system for SPOR curing at 60-80 °C has been developed. The influence of the plasticizer content and hardener on the density of the chemical network and the mechanical properties of the polymer binder has been investigated.

Keywords: frost-resistance, synthetic rubber, thermodynamic compatibility, curing, mechanical properties.

Введение

Современные отечественные и зарубежные смесевые топливные композиции, как правило, эксплуатируются в диапазоне $\pm 50^\circ\text{C}$. Однако для эксплуатации в условиях Крайнего Севера необходимы топлива, имеющие гарантированную морозостойкость при температурах ниже -70°C . Одним из наиболее перспективных морозостойких полимеров для эксплуатации в Арктических условиях является синтетический каучук пропиленоксидный (СКПО) имеющий температуру стеклования ($T_g \sim -74^\circ\text{C}$) [1-3]. СКПО представляет собой продукт сополимеризации аллилглицидилового эфира и пропиленоксида (Рис. 1).

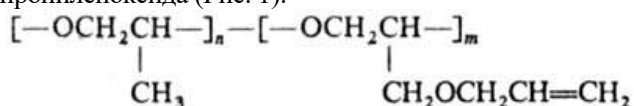


Рис.1. Химическое строение каучука СКПО

Морозостойкость СКПО обусловлена высокой подвижностью связей (-С-О-) в основной цепи. Благодаря наличию двойных связей в боковом положении (2-3%) СКПО вулканизируется серой при 160°C и используется для изготовления морозостойких уплотнительных и амортизирующих элементов, в том числе и

высоконаполненных. Коэффициент морозостойкости по эластическому восстановлению композиций СКПО наполненных техническим углеродом до 50% при -50°C составляет 0,86-0,94 [3].

В связи с этим представляло интерес исследовать возможность использования каучука СКПО в качестве полимерной основы неактивных высокопластифицированных морозостойких связующих смесевых твердых топлив. Известно, что для обеспечения морозостойкости необходимо отсутствие кристаллизации и низкая температура стеклования каучука [4]. При этом возникают вопросы совместимости СКПО с морозостойкими пластификаторами и проблема низкотемпературного (60-80°С) сшивания каучука.

Методическая часть

Объектом исследования служил каучук СКПО ТУ 2294-067-16810126-2003 с показателем Вязкость по Муни МБ 1+4 (100°C) – 60 ед. В качестве морозостойкого пластификатора использовали диоктилсебацат (ДОС). Совмещение СКПО с ДОС проводили в среде общего легко удаляемого растворителя тетрагидрофурана ТГФ ($T_{\text{кип}} = +66^\circ\text{C}$). В качестве отвердителя для низкотемпературного

сшивания использовали ди-N-оксид-1,3-динитрил-2,4,6-триэтилбензол (ТОН-2) [5]. В качестве модельного наполнителя использовали тригидрат алюминия. Отверждение композиций проводили при 80°C в течение двух часов. Термомеханические кривые (ТМК), деформационно-прочностные свойства, и плотность химической сетки n_c определяли на приборе для структурно механических испытаний полимеров «СМИП-РХТУ» [6]. Для изучения термодинамической совместимости СКПО с пластификатором использовали диффузионный интерференционный микрометод, основанный на измерении концентрационного профиля в зоне взаимодиффузии пластификатора и полимера [7]. Для определения температуры стеклования и тепловых эффектов фазовых переходов использовали метод дифференциальной сканирующей калориметрии. Измерения проводили с помощью калориметра “Mettler-ToledoDSC-822e” в температурном диапазоне от -120°C до 100°C при скорости нагревания 10 град/мин и скорости продувки печи калориметра азотом равной 50 мл/мин.

Экспериментальная часть

Необходимо было убедиться в возможности низкотемпературного отверждения СКПО. Из данных термомеханического анализа для несшитого СКПО и образцов сшитых различным содержанием ТОН-2 (Рис.2) видно, что после отверждения (80°C, 2 часа) термомеханические кривые выходят на плато, что свидетельствует об образовании химической сетки. Причем уровень плато на ТМК обратно пропорционален плотности химической сетки.

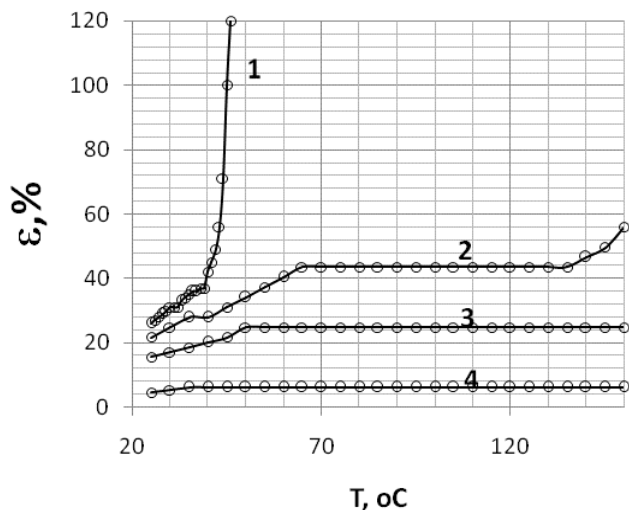


Рис.2. Термомеханические кривые (0,5МПа) несшитого СКПО (1) и образцов сшитых различным содержанием ТОН-2: 2 – 1%; 3 – 2%; 4 – 5%

Из термограммы каучука (Рис.3) видно, что СКПО начинает расстекловываться при -67°C, а в области температур +33 – 51°C имеет эндотермический пик плавления с энтальпией -5,2 Дж/г, что характерно для слабо кристаллических полимеров. Поэтому рост относительного удлинения на ТМК СКПО связан с плавлением кристаллитов каучука. Рост относительного удлинения при температуре свыше 140°C (1% ТОН-2) связан, видимо, с началом термомеханодеструкции полимера.

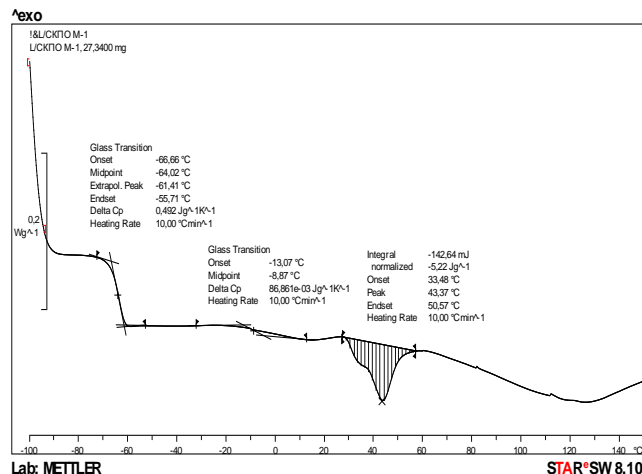


Рис. 3 Термограмма каучука СКПО

Использование в качестве отвердителя ТОН-2 вместо серы позволяет получать сшитый полимер с более плотной сеткой (Таблица 1), а также позволяет сшивать систему при более низких температурах. Механизм отверждения по двойным связям сшивающим агентом ТОН-2 представлен на Рис. 4.

Таблица 1 Значения плотности сетки СКПО в зависимости от содержания отвердителя

Отвердитель, режим отверждения	C _{отв} , % масс.	n _c 10 ⁵ , моль/см ³
Сера, 160°C, 1 час.	2	2,2
ТОН-2, 80°C, 2 час	0,5	5
	1	7,5
	2	20
	5	46

Системы отверждения на основе ди-N-оксид-1,3-динитрил-2,4,6-триэтилбензола

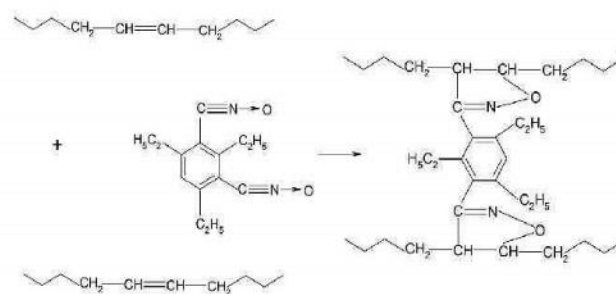


Рис.4. Схема отверждения каучука ТОН-2 по двойным связям

На интерферограмме СКПО-ДОС (рис. 5) не наблюдается плавного перехода полос, происходит лишь ограниченное набухание полимера в пластификаторе. Из распределения концентрации пластификатора в зоне взаимодиффузии видно, что система является термодинамически устойчивой вплоть до 88% ДОС.

Введение ДОС оказывает существенное влияние на температуру стеклования и кристаллическую структуру СКПО. На рис. 6 представлены термограммы модельного связующего на основе каучука СКПО с различным содержанием пластификатора ДОС.

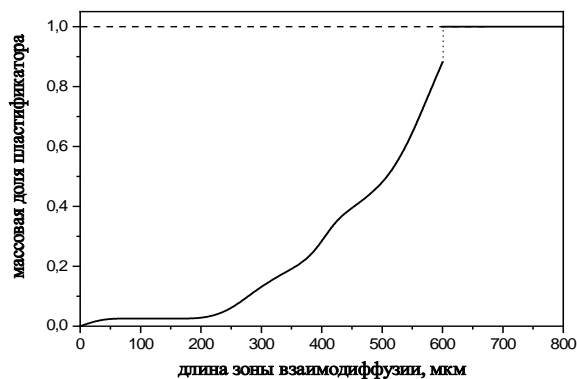
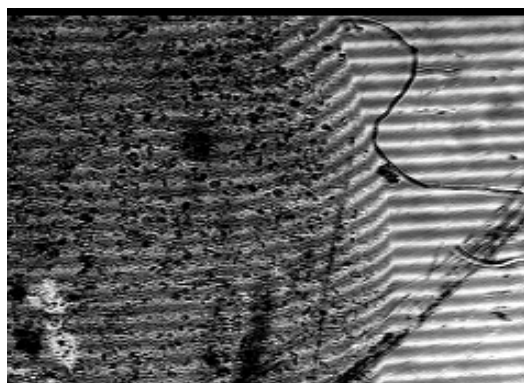


Рис.5. Интерферограмма зоны взаимодиффузии каучука СКПО-ДОС и распределение концентрации пластификатора в зоне взаимодиффузии. Температура 19°C. Время диффузии 60 мин.

В таблице 2 приведены значения температур стеклования и тепловых эффектов фазовых переходов модельного связующего.

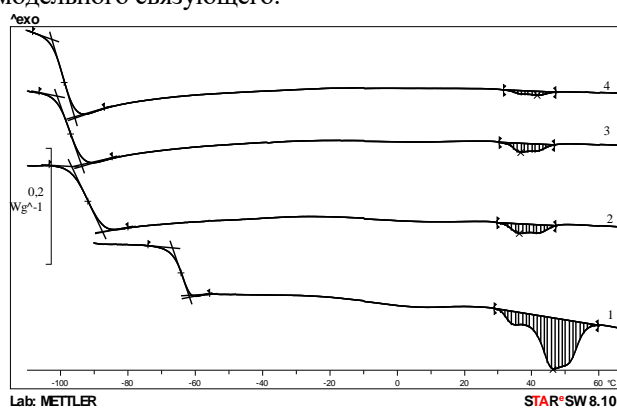


Рис. 6. Термограммы каучука СКПО(1) и смеси полимера СКПО с пластификатором ДОС в соотношениях 50/50 (2), 30/70 (3), 20/80 (4)

Таблица 2. Релаксационные и фазовые переходы в системе СКПО/ДОС

Состав	Стеклование		Фазовые переходы	
	T _с , °C	ΔC _p , Дж/г/К	T _{onset} , °C	ΔH, Дж/г
СКПО	-66	0,466	42	-5,22
СКПО/ДОС = 50/50	-92	0,670	32	-1
СКПО/ДОС = 30/70	-97	0,709	32	-0,81
СКПО/ДОС = 20/80	-99	0,790	32	-0,37
ДОС	-105	0,793	-	-

Для всех исследованных смесей не наблюдается признаков аморфного расслоения и характерно снижение T_с и ΔH_{пл} по сравнению с чистым каучуком. При введении 80% ДОС температура стеклования снижается почти до -100°C, а энтальпия плавления уменьшается до -0,37 Дж/г. То есть способность к кристаллизации каучука крайне незначительна и связующее данного состава может использоваться в качестве полимерной основы морозостойких композиций.

В таблице 3 приведены значения плотности сетки и деформационно-прочностных свойств композиций на основе СКПО и ДОС, сшитых различным количеством ТОН-2.

Таблица 3 Плотность сетки и механические свойства композита от содержания ТОН-2

C _{отв} , %	20°C		
	n _c 10 ⁵ , моль/см ³	σ _p , МПа	ε _p , %
1	0,54	0,32	720
2	1,14	0,35	620
5	1,8	0,43	460

Видно, что с увеличением содержания отвердителя наблюдается закономерное увеличение плотности сетки и прочности системы и снижение ее разрывной деформации.

Результаты исследования механических свойств шитой модельной композиции, наполненной 50% гидроокиси алюминия показали, что уровень свойств вполне удовлетворительный (σ_p = 1,2 МПа, ε_p = 250%) и есть основание полагать, что при более высокой степени наполнения (70-80% масс.) свойства композиций будут соответствовать необходимому уровню (σ_p - 0,3-0,5 МПа и ε_p - 30-50%).

Заключение

Полученные данные свидетельствуют о перспективности использования каучука СКПО пластифицированного ДОС и отвержденного ТОН-2 в качестве основы морозостойких смесевых топлив.

Список литературы

1. Большой справочник резинщика. Ч 1. Каучуки и ингредиенты /Под ред. С.В. Резниченко, Ю.Л. Морозова – М.: «ООО Издательский центр «Техинформ» МАИ» - 744 с.
2. Соболев В. М., Бородин И. В., Промышленные синтетические каучуки, М., 1977, с. 340—343.
3. Петрова Н.Н., Портнягина В.В., Биклибаева Р.Ф. Морозостойкая смесь на основе пропиленоксидного каучука /Патент РФ № 2294341. - М.: - 2007
4. Бухина М.Ф., Курлянд С.К. Морозостойкость эластомеров. -М.: Химия.-176 с.
5. Десятых В.И., Таронов П.И., Онучина Н.А., Маленьева В.М, Ковалёв В.П., Рыблеева М. А. Клеевой состав /Патент РФ № 2372369. - М.: - 2008
6. Лотменцев Ю.М. Термодинамическая устойчивость пластифицированных полимеров: учебное пособие/ Ю.М. Лотменцев, Н.Н. Кондакова.-М: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2017.-60 с.
7. Лямкин Д.И. Механические свойства полимеров: учебное пособие. М: РХТУ им. Д.И. Менделеева. 2000.- 64 с.

**Информационные технологии, кибернетика и
математика. Цифровые двойники новых материалов
и технологий**

УДК 004.9:378.147.88

Басистый И.В., Васецкий А.М.

РАЗРАБОТКА КОНСТРУКТОРА ХИМИЧЕСКИХ ЛАБОРАТОРНЫХ РАБОТ ПО НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Басистый Илья Витальевич - студент 3 курса бакалавриата факультета цифровых технологий и химического инжиниринга; ibasistyij@muctr.ru

Васецкий Алексей Михайлович - старший преподаватель кафедры информационных компьютерных технологий;

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»,

Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

Спроектировано и разработано программное обеспечение для облегченного создания лабораторных работ по неорганической химии. Разработана альфа-версия приложения на платформе Godot Engine. Рассмотрена архитектура проекта, взаимодействие разработчика с подготовленным инструментарием и пользователя с лабораторией. Также рассмотрены перспективы развития проекта и возможности его применения в учебных целях.

Ключевые слова: виртуальная лаборатория, конструктор, моделирование, Godot Engine.

DEVELOPMENT OF THE DESIGNER OF CHEMICAL LABORATORY WORKS IN INORGANIC CHEMISTRY

Basisty I. V., Vasetsky A.M.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

Designed and developed software for easy creation of laboratory works on inorganic chemistry. The alpha version of the application on the Godot Engine platform has been developed. The architecture of the project, the interaction of the developer with the prepared tools and the user with the laboratory are considered. The prospects for the development of the project and the possibility of its application for educational purposes are also considered.

Keywords: virtual laboratory, designer, simulation, Godot Engine.

Введение

Основной целью проекта является создание полноценного конструктора химических лабораторных работ. Следуя простой документации, можно будет создавать новые работы, т.к. весь код инкапсулирован в объекты и глобальные скрипты, а администратору в первую очередь предлагается воспользоваться удобным интерфейсом настройки объектов.

На данный момент завершено ядро проекта, объект пользователя и его взаимодействия с системой. Частично выполнены работы над активными объектами и их свойствами. Продолжается разработка взаимодействия с химическими реакциями. Спроектирована система взаимодействия химических веществ и адаптивное меню внесения элементов при создании лабораторной работы. Готова система лабораторных журналов с описанием текущей задачи и необходимым теоретическим материалом по проводимым опытам. В ближайшее время планируется завершить работы над взаимодействием пробирок с реактивами.

Процесс разработки

Проектирование конструктора производилось при помощи двух приложений.

Draw.io – минималистичный инструмент для создания блок-схем и инфографики. Использовался для разработки основных логических узлов проекта и

их взаимодействия. Например взаимодействие пользователя с интерактивными объектами.

Trello – удобный менеджер задач. Была создана виртуальная доска с основными задачами по разработке для удобного отслеживания прогресса создания приложения.

Информация по платформе бралась из официальной документации [1] и крупного youtube канала, посвященного данной теме [2]. Также частично необходимые данные находились на портале habr [3].

Через определённые промежутки времени устанавливались контрольные точки по процессу разработки. При необходимости вносились коррективы, добавлялся новый функционал или убирался ненужный.

На данный момент завершена вторая версия проекта. По сравнению с первой улучшена графическая составляющая, оптимизирован код взаимодействия пользователя с интерактивными элементами. На (рис. 1) изображён интерьер тестовой лаборатории.

Создание лаборатории

Вся информация по конкретным работам находится в директории levels. После Добавления и настройки сцены необходимо добавить кнопку в главное меню (в каталоге scenes) по аналогии с существующими. Для создания новой сцены с лабораторией необходимо в каталоге levels создать

подкаталог level_<номер>, где <номер> является уникальным идентификатором лаборатории. В этот каталог при необходимости можно поместить сцену level.tscn и подкаталог notebooks. В него при необходимости создавать сцены notebook_<номер>.tscn, где <номер> является уникальным идентификатором лабораторного журнала внутри текущей лаборатории.

В сцену лаборатории становится возможным переносить любые пассивные (стены, освещение,

столы и т.д.) и активные (пробирки, горелки, журналы) объекты. Платформа Godot Engine [4] позволяет удобно позиционировать все элементы внутри лаборатории, поэтому «собрать» лабораторию можно примерно за 10-15 минут. Далее остаётся только заполнить лабораторные журналы и разложить их по уровню, а также ввести в пробирки необходимые вещества.



Рис. 1. Лаборатория, созданная при помощи конструктора

Структура проекта

Проект можно разделить на 4 основные области:

1) Файл с готовыми лабораториями. Представляет из себя каталоги со сценами лабораторных работ.

2) Глобальные скрипты. Отвечают за переход между лабораториями, их загрузку и обработку глобальных переменных.

3) Файл с объектом пользователя и его скриптами. Отвечает за все действия пользователя внутри программы.

4) Каталог активных и пассивных лабораторных объектов. Представляет готовые объекты для конструирования лаборатории.

Подробную структуру проекта можно увидеть на (рис. 2).

Интерактивные объекты

В лаборатории имеется ряд интерактивного оборудования, с которым может взаимодействовать пользователь. К ним относятся: пробирки, горелки, лабораторные журналы и дистиллятор. Также планируется добавить объект банки с реактивами.

Пробирка — активируемый и перемещаемый объект. Состоит из 5-и скрытых слоёв, каждый из

которых отвечает за 20% заполнения ёмкости. Также есть отдельный слой для осадков и слой для испарений. По мере нахождения в зоне активированной горелки или дистиллятора происходит постепенное заполнение пробирки определённым веществом или нагревание содержимого.

Горелка — активируемый объект. При активации создаёт визуальный эффект огня и температурную зону над собой, при помещении в которую пробирки происходит постепенное нагревание содержимого ёмкости.

Дистиллятор — активируемый объект. При активации создаёт визуальный эффект воды и зону наполнения под краном. При помещении в неё пробирки происходит постепенное наполнение водой.

Лабораторный журнал — активируемый объект. При активации открывает окно информации по текущей лаборатории. Планируется добавить систему расчёта правильности выполнения пользователем задания и выставления баллов.

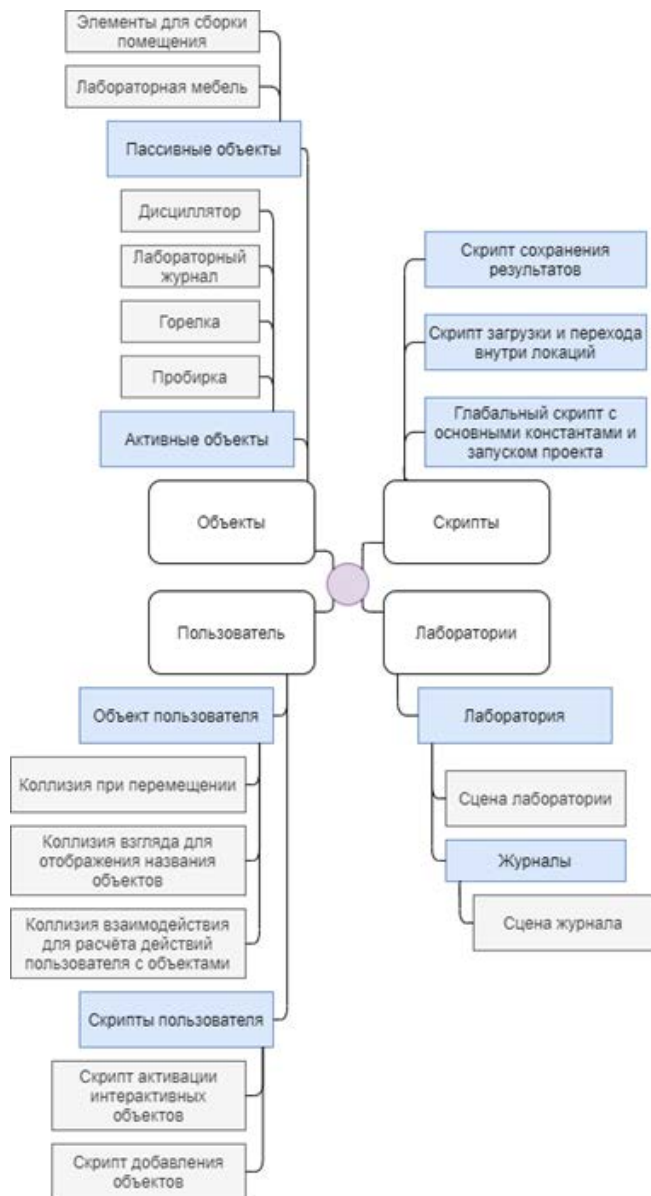


Рис. 2. Блок схема структуры проекта

Практическое применение конструктора

При современных запросах к развитию дистанционного образования данный программный продукт найдёт широкое применение в образовательном процессе. Создание лабораторных работ позволит студентам свободно ознакомиться со всем материалом курса неорганической химии и провести свои эксперименты. Переход на дистанционное обучение уменьшил доступное время химической практики, поэтому виртуальная лаборатория может помочь студентам улучшить методику самоконтроля при освоении навыков практической работы в химической лаборатории.

Также данный конструктор может стать отличной платформой для освоения работы в команде. Данное умение крайне необходимо на реальных проектах.

Список литературы

1. Godot Docs – 3.0 branch Официальная документация [Электронный ресурс] //Портал godotengine URL: <https://docs.godotengine.org/en/3.0/> (дата обращения: 23.05.2021)
2. SkanerSoft Видеоматериалы [Электронный ресурс] //Платформа YouTube URL: <https://www.youtube.com/skanersoft> (дата обращения: 23.05.2021)
3. Godot, 1000 мелочей Полезная информация [Электронный ресурс] //Портал habr.ru URL: <https://habr.com/ru/post/509144/> (дата обращения: 23.05.2021)
4. godotengine/godot Исходный проект [Электронный ресурс] //Портал github URL: <https://github.com/godotengine/godot> (дата обращения: 23.05.2021)

УДК 544.18

Бурцев В.Д., Митричев И.И.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ИРИДИЕВОГО ЭНАНТИОСЕЛЕКТИВНОГО КАТАЛИЗАТОРА С ВЫСОКОЭНАНТИОСЕЛЕКТИВНЫМ ЛИГАНДОМ

Бурцев Валентин Дмитриевич – бакалавр 4-го года обучения кафедры информационных компьютерных технологий; golovkin_valentin@mail.ru.

Митричев Иван Игоревич – кандидат технических наук, старший преподаватель кафедры информационных компьютерных технологий;

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

В статье рассмотрен процесс построения и оптимизации геометрии иридиевого катализатора с высокоэнантиоселективными лигандами. Были найдены некоторые устойчивые геометрии различных конфигураций каталитического комплекса, а также были проведены расчёты частот колебания в инфракрасном спектре.

Ключевые слова: иридиевые катализаторы, DFT, CsDPEN, трансферное гидрирование, оптимизация геометрии, оптимизация.

MODELING OF IRIIDIUM ENANTIOSELECTIVE CATALYST WITH HIGH ENANTIOSELECTIVE LIGAND

Burtsev V.D., Mitrichev I.I.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

The article discusses the process of constructing and optimizing the geometry of an iridium catalyst with highly enantioselective ligands. Some stable geometries of various configurations of the catalytic complex were found, and vibration frequencies in the infrared spectrum were calculated.

Key words: iridium catalysts, DFT, CsDPEN, transfer hydrogenation, geometry optimization, optimization.

Введение

Реакция гидрирования – это одна из основных операций, осуществляемых в органической химии. Зачастую в результате гидрирования какого-либо субстрата получается не чистое вещество, но рацемическая смесь энантиомеров. Такие смеси сочетают в себе свойства обоих энантиомеров. Энантиомеры, из-за того, что имеют зеркально отражённую друг относительно друга структуру, обладают почти одинаковыми физическими свойствами, но различными показателями биологической активности и влиянием на организм. Поэтому в промышленности нередко возникает потребность в получении только одного энантиомера, что особенно важно в фармацевтике. Получение избытка одного из энантиомеров (энантиомерного избытка) называется асимметричным синтезом. Асимметричный синтез проводится с помощью ряда методик, одной из которых является использование хирального катализатора. Хиральный катализатор выступает переносчиком атомов водорода от водородного донора к молекуле субстрата с получением молекулы восстановленного вещества. Одним из типов хиральных катализаторов являются катализаторы на основе переходных металлов. Катализаторы, содержащие атомы переходных металлов, являются популярными благодаря тому, что они имеют огромное множество структурных форм, из которых можно подобрать каталитические комплексы, идеально подходящие для конкретной химической реакции, класса соединений или технологической цепочки. Катализатор на основе переходного металла представляет собой

совокупность одного или нескольких центральных атомов переходного металла и хиральных лигандов.

Одним из популярных лигандов на сегодняшний день является лиганд TsDPEN ((S,S)-N-тозил-1,2-дифенилэтилендиамин), который является усовершенствованной версией лиганда DPEN. Лиганд DPEN (1,2-дифенилэтилен-1,2-диамин) был представлен в 1995 году Нойори (Noyori) и Икарией (Ikariya) в составе комплекса [RuCl(η^6 -арен)(N-арилсульфонил-DPEN)], который использовался для восстановления кетонов [1].

Экспериментальная часть

Для изучения в этой работе был выбран комплекс [IrCr*(S,S,S)-CsDPEN] (Cr* = η^5 -C₅Me₅), так как он демонстрировал высокие значения конверсии и энантиомерного избытка при гидрировании ароматических кетонов [2, 3]. Но стоит отметить что в данной работе моделируется структура не чистого катализатора, а структура катализатора с присоединённым атомом водорода [Ir(H)Cr*(S,S,S)-CsDPEN], так как такая структура позднее будет использоваться для моделирования переходных состояний. Комплекс с лигандом CsDPEN ((S,S,S)-N-камфорсульфонил-1,2-дифенилэтилен диамин) показал лучшие результаты, чем катализатор с TsDPEN лигандом, а разница в показателях конверсии и энантиомерного избытка составила более 30 % и 10 % соответственно. Но по сравнению с TsDPEN лигандом лиганд CsDPEN крайне мало изучен. Существует лишь несколько публикаций, содержащих результаты экспериментов с катализаторами с CsDPEN лигандом, в то время как

число статей, где предметом рассмотрения являлся катализатор с TsDPEN лигандом, исчисляется тысячами.

Сейчас все большую популярность набирает исследование структуры и свойств катализаторов с использованием методов квантовой химии. Но мы не нашли ни одной работы, где бы выполнялось моделирование катализаторов с лигандом CsDPEN. Таким образом, в настоящей работе впервые выполнено моделирование структуры, оптимизация структуры и расчёт частот колебаний молекул катализаторов (R)-Ir(H)Cp*(S,S,S)-CsDPEN, (S)-Ir(H)Cp*(S,S,S)-CsDPEN.

Приближенная структура молекулы катализаторов (R)-Ir(H)Cp*(S,S,S)-CsDPEN (рис. 1) и (S)-Ir(H)Cp*(S,S,S)-CsDPEN на основе общих химических представлений и структурных формул была построена в молекулярном редакторе Avogadro. Данные два катализатора являются изомерами, где стереоцентр – атом иридия – имеет две различных абсолютных конфигурации, (S) и (R). Заметим, что лишь малая часть работ в области вычислительной химии, связанных с катализаторами энантиоселективного гидрирования, учитывает возможное наличие двух пространственных конфигураций самого катализатора. На рис. 1 видны фрагменты катализатора: в верхней части – лиганд сложной структуры CsDPEN, в левой части – две фенильные группы, в нижней части – пентаметилциклопентадиенил (Cp*).

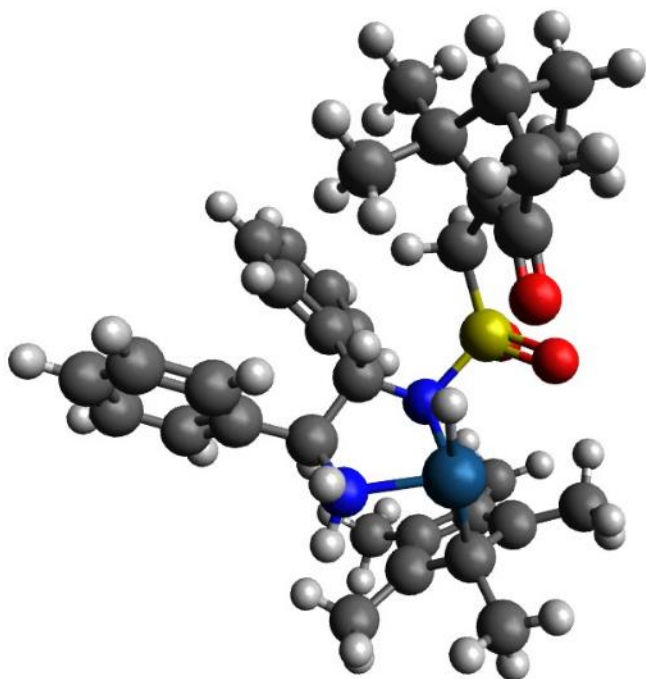


Рис. 1. Молекула катализатора (R)-Ir(H)Cp*(S,S,S)-CsDPEN

Оптимизация структуры проводилась с помощью программы Orca (версий 3.0.3 и 4.2.1) с применением

теории функционала электронной плотности (DFT). Для оптимизации использовался гибридный функционал B3LYP. Функционал B3LYP обеспечивает высокую точность расчёта обменно-корреляционной энергии за счёт использования слагаемого Хартри – Фока. От использования более точных двойных гибридных функционалов было решено отказаться, так как они значительно увеличивают количество вычислений, а более простые функционалы, как например, BLYP, PBE или TPSS не рассматривались, так как они не обеспечивают требуемую точность учёта обменно-корреляционного слагаемого. Также использовался базисный набор def2-TZVP, который является набором тройного-дзета (triple-zeta) качества. Базисный набор такого уровня качества обеспечивает высокую точность и незаменим в расчёте сложных молекул, таких как комплексы переходных металлов. Для расчёта также применялся метод эффективного потенциала атомного кора (ECP). Данный метод позволяет уменьшить количество учитываемых в расчёте электронов, что позволяет значительно снизить время расчётов. Также увеличить скорость расчётов позволил использованный метод аппроксимации интегралов RIJCOSX, причем расчетные сетки для интегралов Grid5 и GridX7 сохраняли высокий уровень точности.

Для более корректного учёта Ван-дер-ваальсовых взаимодействий и водородных связей в расчётах использовалась поправка D3 с амортизацией Бекке – Джонсона (D3BJ). Применялась модель растворителя CPCM (Orca 4.2.1) или Cosmo (Orca 3.0.3) с диэлектрической проницаемостью среды, равной 14.31 (изопропиловый спирт). Модели растворителей позволяли учесть то, что катализатор находится в растворе, и приблизить квантовохимическое моделирование к реальным условиям.

В результате длительной оптимизации (несколько недель расчета на 6-ядерном процессоре Intel® i7-6850K, 3,6 ГГц) был достигнуты критерии сходимости процесса оптимизации геометрии для двух конфигураций катализатора (рис. 2). Основным критерием сходимости являлось изменение значения энергии между двумя итерациями оптимизации меньше, чем на 5×10^{-6} хартри (около 0,013 кДж/моль). Таким образом, была получена с высокой степенью точности трехмерная пространственная структура каталитических комплексов.

После оптимизации геометрии были посчитаны частоты колебаний для молекул катализаторов (R)-Ir(H)Cp*(S,S,S)-CsDPEN и (S)-Ir(H)Cp*(S,S,S)-CsDPEN. В дальнейшем полученные трехмерные модели будут использованы для нахождения переходных состояний реакций асимметричного гидрирования с использованием данных каталитических комплексов.

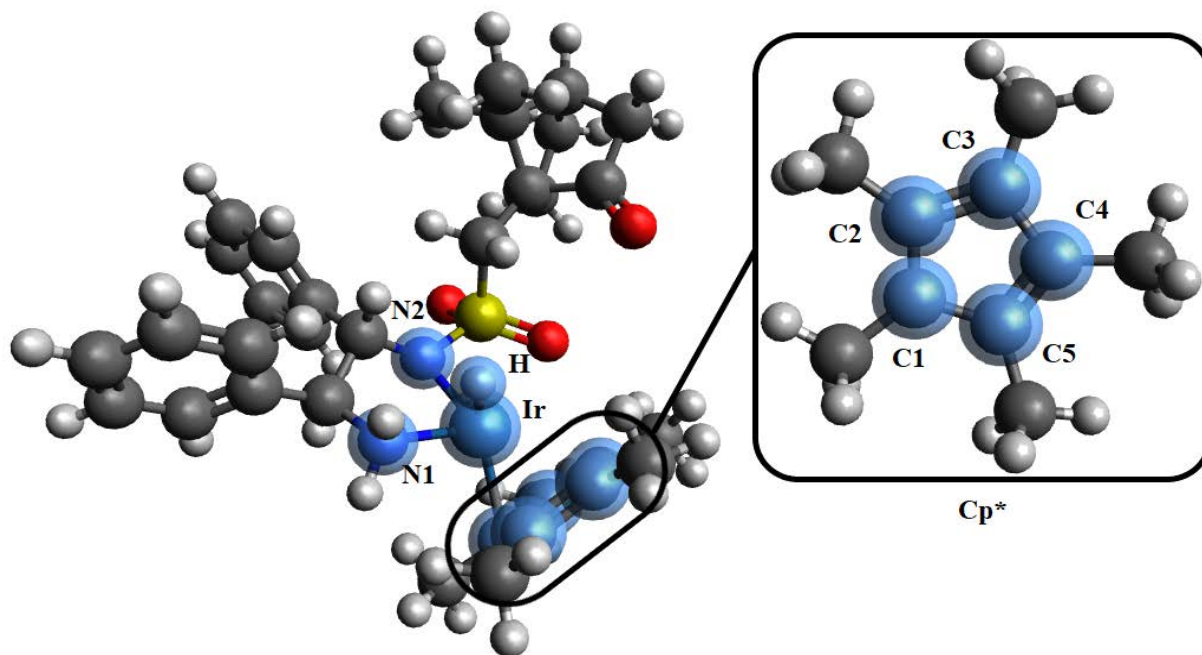


Рис. 2. Молекула катализатора (S)-IrCr*(S,S,S)-CsDPEN после оптимизации

Для молекулы (R)-Ir(H)Cr*(S,S,S)-CsDPEN были получены структурные характеристики, представленные в таблице 1.

Таблица 1. Расстояния от атома Ir до ключевых атомов в молекуле (R)-Ir(H)Cr*(S,S,S)-CsDPEN

Лиганд	Атом	Расстояние от Ir, Å
CsDPEN	N1	2,053
	N2	2,105
Cp*	C1	2,252
	C2	2,378
	C3	2,484
	C4	2,523
	C5	2,346
–	H	1,502

Заключение

В данной работе впервые произведено моделирование структуры каталитических комплексов иридия каталитических комплексов. В ходе работы авторы столкнулись с основной проблемой – вычислительной трудоемкостью задачи, то есть, большим временем расчетов. Комплексы содержат 103 атома, что сильно усложняет задачу нахождения их структуры и расчета энергетического профиля вдоль координаты реакции с использованием этих комплексов в качестве катализаторов. В условиях недостатка вычислительных ресурсов обычно используют

различные аппроксимации для уменьшения объема расчетов, такие как уменьшение размера базисных наборов, снижение точности расчетной сетки. Однако по нашему опыту эти упрощения не позволяют использовать результаты (геометрия катализатора) для моделирования химических реакций.

Полученные геометрии катализаторов (R)-Ir(H)Cr*(S,S,S)-CsDPEN и (S)-Ir(H)Cr*(S,S,S)-CsDPEN можно использовать для моделирования химических реакций асимметричного гидрирования, поиска переходных состояний ключевых стадий. В дальнейшем – установить механизм реакции и специфику взаимодействия катализатора и субстрата, что позволит объяснить высокую энантиоселективность CsDPEN лиганда в реакциях гидрирования ароматических соединений.

Список литературы

1. Hashiguchi S. et al. Asymmetric transfer hydrogenation of aromatic ketones catalyzed by chiral ruthenium (II) complexes //Journal of the American Chemical Society. 1995. Т. 117. №. 28. С. 7562-7563.
2. Kawakami Y. et al. Continuous Flow Asymmetric Transfer Hydrogenation with Long Catalyst Lifetime and Low Metal Leaching //European Journal of Organic Chemistry. 2019. Т. 2019. №. 45. С. 7499-7505.
3. Ikariya T., Blacker A. J. Asymmetric transfer hydrogenation of ketones with bifunctional transition metal-based molecular catalysts //Accounts of chemical research. 2007. Т. 40. №. 12. С. 1300-1308.

УДК 004.942

Воронин М.Э., Гаврилова Н.Н., Кольцова Э.М.

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ КИНЕТИКИ АГРЕГАЦИИ ЧАСТИЦ В СИСТЕМЕ $\text{CeO}_2:\text{ZrO}_2 = 1:1$

Воронин Михаил Эдуардович, аспирант 2-го года обучения кафедры информационных компьютерных технологий, email: voronimikhail182@yandex.ru;

Гаврилова Наталья Николаевна, к.х.н., доцент кафедры коллоидной химии;

Кольцова Элеонора Моисеевна, д.т.н., заведующий кафедрой информационных компьютерных технологий Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия 125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20

Оксиды церия и циркония в настоящее время являются наиболее интересными компонентами для многофункциональных катализаторов. В данной работе исследована агрегативная устойчивость системы $\text{ZrO}_2 - \text{CeO}_2$. На основе принципа минимума производства энтропии создана математическая модель, описывающая кинетику процесса агрегации частиц, включающая в себя диффузию и скорость движения частиц. Модель позволила определить средний размер частиц в системе в разные моменты времени. Для расчета данной модели было написано соответствующее программное обеспечение.

Ключевые слова: оксид церия, оксид циркония, агрегативная устойчивость, производство энтропии, кинетика агрегации.

SOFTWARE DEVELOPMENT FOR DETERMINATION THE STRUCTURAL COMPONENT OF DISJOINING PRESSURE IN $\text{CeO}_2 - \text{ZrO}_2$ SYSTEM

Voronin M.E., Gavrilova N.N., Koltsova E.M.

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

Today cerium and zirconium dioxides are one of the most interesting components for multifunctional catalysts. This work contains data of research of aggregative stability in system $\text{CeO}_2 - \text{ZrO}_2$. On the basis of the principle of minimum entropy production, a mathematical model that is describing the kinetics of the particle aggregation process has been created, which includes diffusion and the speed of particle movement. The model made it possible to determine the average particle size in the system at different times. To calculate this model, the corresponding software was written.

Keywords: cerium oxide, zirconium oxide, aggregative stability, entropy production, aggregation kinetics.

Из экспериментальных исследований по изучению данной системы следует, что для оценки каждого фактора, определяющего стабильность системы, необходимо использовать обобщенную теорию ДЛФО. Количественным параметром, оценивающим стабильность, является энергия парного взаимодействия частиц как функция расстояния между ними, которая складывается из энергий притяжения и отталкивания. Обобщенная теория ДЛФО помимо молекулярной, обусловленной силами Ван-дер-Ваальса, которые приводят к притяжению частиц, электростатической, вызванной силами отталкивания, которые возникают у одноименно заряженных частиц при перекрытии двойного электрического слоя, также учитывает и структурную составляющую, которая возникает при перекрытии граничных слоев жидкости, окружающих частицы. Именно последняя оказывает самое большое влияние на величину энергетического барьера [1].

Таким образом, энергия суммарного взаимодействия частиц имеет вид:

$$U_1 = U_m + U_e + U_s, \quad (1)$$

где U_m – молекулярная составляющая, Дж;

U_e – электростатическая составляющая, Дж;

U_s – структурная составляющая, Дж.

Структурная составляющая имеет вид (2):

$$U_s = \pi a k l^2 \exp(-h/l), \quad (2)$$

где a – радиус частиц, м;

k – параметр интенсивности, Дж/м³;

l – длина корреляции, н;

h – расстояние между поверхностями частиц,

м.

В уравнении (2) параметр интенсивности k связывают с состоянием ориентационной упорядоченности дипольных молекул жидкости, а параметр l с соответствующей длиной корреляции [2].

В [3] были определены коэффициенты k и l структурной составляющей расклинивающего давления для системы $\text{CeO}_2:\text{ZrO}_2 = 1:1$ при $pH = 2.35$.

В настоящее время существует достаточно много подходов для моделирования процесса агрегации частиц. Однако для моделирования кинетики агрегации традиционно используют теорию, разработанную польским физиком-теоретиком Марианом Смолуховским. В основе данной теории лежит тот факт, что устойчивость системы можно рассматривать как функцию, зависящую от скорости коагуляции частиц в данной системе. Под скоростью коагуляции понималось изменение концентрации частиц в единице объема в единицу времени. Коагуляция может длиться неопределенное количество времени (от нескольких минут до нескольких лет). Соответственно, чем ниже скорость коагуляции – тем система устойчивее [4, 5].

Уравнения (3) и (4) представляют собой математическую модель кинетики агрегации частиц, включающую диффузию и скорость движения частиц.

$$\frac{\partial v}{\partial t} + v \frac{\partial v}{\partial x} = g \frac{[\rho_0^2 - \rho_0^1]}{\rho_0^2} - f_{12}, \quad (3)$$

$$\frac{\partial f}{\partial t} + v \frac{\partial f}{\partial x} = D \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} + \int_0^{\frac{1}{\sqrt[3]{l^3 - \mu^3}}} K(\mu, \sqrt[3]{l^3 - \mu^3}) f(\mu) f(\sqrt[3]{l^3 - \mu^3}) d\mu - f(l) \int_0^l K(\mu, l) f(\mu) d\mu, \quad (4)$$

где v – скорость движения частиц, м/с;

t – время, с;

x – высота столба жидкости, м;

g – ускорение свободного падения, м/с²;

ρ_0^0 – плотность раствора, кг/м³;

ρ_1^0 – плотность частиц, кг/м³;

$f(t, r)dr$ – число включений в единице объема с размерами от r до $r + dr$;

D – коэффициент диффузии;

$K(\mu, l)$ – константа агрегации, характеризующая вероятность агрегации частиц размерами μ и l , μ -фаза – совокупность частиц, размеры которых принадлежат отрезку $[\mu, \mu + d\mu]$.

f_{12} – сила взаимодействия между сплошной и дисперсной фазами, Дж.

В уравнении (4) в правой части первое слагаемое характеризует диффузию кристаллитов, второе и третье характеризуют изменение числа частиц за счет агрегации.

Коэффициент диффузии в уравнении (4) рассчитывался по формуле Эйнштейна (5).

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta r}, \quad (5)$$

где k – константа Больцмана, Дж/К;

T – температура, К;

η – динамическая вязкость, Па*с;

r – радиус частицы.

Время выхода системы $\text{CeO}_2:\text{ZrO}_2 = 1:1$ на стационарное устойчивое состояние соответствовало порядку 4-5 суток.

Экспериментальные измерения показали, что при $pH = 2.35$ средний радиус частиц золь данной системы составлял 5 нм.

С помощью предложенной математической модели был рассчитан процесс агрегации частиц в системе на протяжении 4-х суток. На Рис. 1 приведен график изменения среднего размера частиц с течением времени на поверхности раствора, на его середине и на дне.

Из графика заметно, что на первых моментах времени, меньше 0.5 суток, частицы более крупного размера сосредоточены на дне раствора, в то время как на поверхности преобладают частицы меньших размеров. Впоследствии, частицы распределяются равномерно по всему объему жидкости.

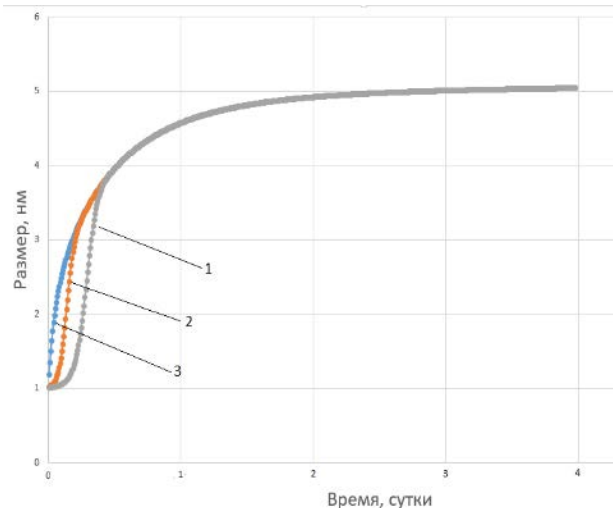


Рис.1 Изменение среднего размера частиц с течением времени. 1 – поверхность, 2 – середина, 3 – дно

Произведенные расчеты показали, что по истечении 4х суток, частицы распределены равномерно по всему объему и их средний размер составляет 5.2 нм. На рис.2 продемонстрировано распределение частиц по размерам по истечении 4-х суток.

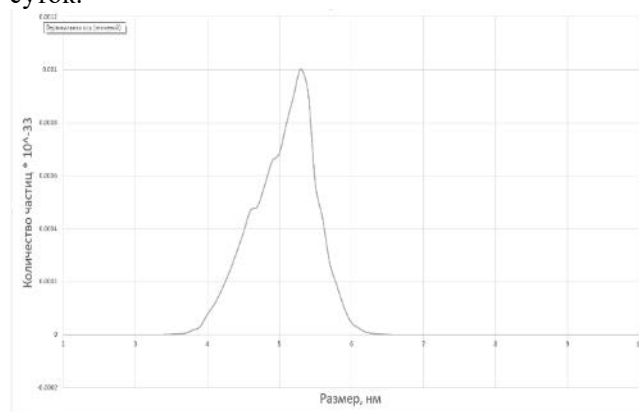


Рис.2 Зависимости потенциальной энергии взаимодействия частиц от расстояния между ними в системе $4\text{CeO}_2/1\text{ZrO}_2$ (где $1 - pH \in [0,9; 3,05]$, $2 - pH \geq 3,6$, $3 - pH \leq 0,8$, U_1/kT – потенциальная энергия взаимодействия частиц, h – расстояние между частицами)

Данное распределение соответствует экспериментальным данным, полученным в [1].

В ходе расчетов был подобран феноменологический коэффициент L в уравнении константы агрегации для системы $\text{CeO}_2:\text{ZrO}_2 = 1:1$. Для данной системы он равен $9 \cdot 10^{-26}$.

Также было установлено, что скорость движения частиц не зависит от высоты и сохраняет постоянное значение с течением времени для каждой частицы. На Рис. 3 приведен график изменения скорости движения частиц в зависимости от её размера.

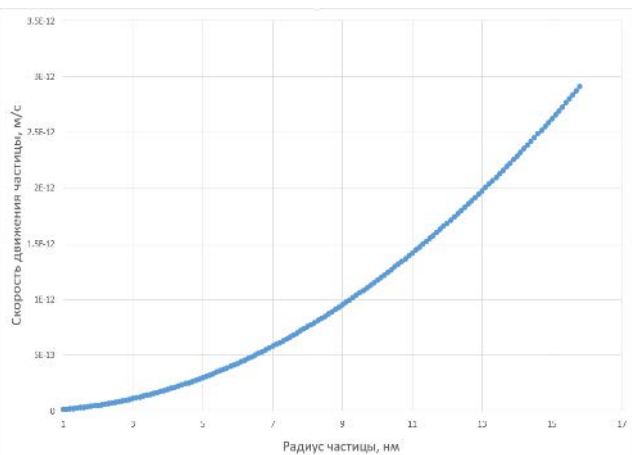


Рис.3 Зависимость скорости движения частиц от размера

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-07-00886.

Список литературы

1. Гаврилова Н.Н. Синтез и коллоидно-химические свойства гидрозолей $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$: диссертация кандидата химических наук. М., 2009. С.146.
2. Marcelja S., Radic N. Repulsion of interfaces due to boundary water // Chem. Phys. Lett. 1976. V.42, № 1. P. 129-130.
3. Воронин М. Э., Гаврилова Н. Н., Кольцова Э. М. Разработка программного обеспечения для определения структурной составляющей расклинивающего давления в системе $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ // Успехи в химии и химической технологии. 2017. Т. 31. №. 15 (196). С. 39-40.
4. Von Smoluchowski M. Drei vortrage uberdiffusion. Brownschebewegung und koagulation von kolloidteilchen // Z. Phys. – 1916. – Vol. 17. – P. 557-585.
5. Smoluchowski M. Uber brownsche molekularbewegung unter einwirkung ausserer krafte und deren zusammenhang mit der verallgemeinerten diffusionsgleichung // Ann. Phys., 1915. Bd. 48. P. 1103-1112.

УДК 544.774.2:621.3.032.35

Голубев Э.В., Кунаев Д.А., Сулова Е.Н., Лебедев А.Е.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ БИ(8-ОКСИХИНОЛЯТА) КАЛЬЦИЯ В АЭРОГЕЛЕ С ПРИМИНЕНИЕМ СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ ТЕХНОЛОГИЙ

Голубев Эльдар Валерьевич, бакалавр 2 курса факультета цифровых технологий и химического инжиниринга; e-mail: eldgo101@gmail.com;

Кунаев Данил Артемович, бакалавр 2 курса факультета цифровых технологий и химического инжиниринга; Сулова Екатерина Николаевна, аспирант 1 года обучения направления подготовки 18.06.01 Химическая технология, ведущий инженер международного учебно-научного центра трансфера фармацевтических и биотехнологий РХТУ им. Д. И. Менделеева;

Лебедев Артем Евгеньевич, кандидат технических наук, старший научный сотрудник международного учебно-научного центра трансфера фармацевтических и биотехнологий РХТУ им. Д. И. Менделеева.

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия 125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д.20.

Статья посвящена разработке методики получения люминофорных материалов на основе аэрогелей. Методика включает в себя внедрение ионов кальция и последующее образование металлорганического люминофорного комплекса внутри аэрогелевой матрицы. Исследовалось влияние варьирования концентрации ионов кальция на внутреннюю структуру аэрогелей и на интенсивность фотолюминесценции металлорганического комплекса.

Ключевые слова: фотолюминесценция, 8-оксихинолин, 8-оксихинолят кальция, аэрогели на основе диоксида кремния.

RESEARCH OF THE PROCESS OF OBTAINING BIS(8-HYDROXYQUINOLINE) CALCIUM IN AEROGEL USING SUPERCRITICAL TECHNOLOGIES

Golubev E.V., Kunaev D.A., Suslova E.N., Lebedev A.E.

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

The article is devoted to the development of methods for obtaining luminescent materials based on aerogels. The technique involves the introduction of calcium ions and the subsequent formation of an organometallic luminescent complex inside an aerogel matrix. The effect of varying the concentration of calcium ions on the internal structure of aerogels and on the photoluminescence intensity of the organometallic complex was studied.

Keywords: luminescence, 8-hydroxyquinoline, bis(8-hydroxyquinoline) calcium, silica based aerogels.

Введение

Аэрогели на основе диоксида кремния – это высокопористые неорганические материалы, полученные из геля путем удаления растворителя из структуры с помощью сверхкритической сушки. Благодаря способу получения и, следовательно, своей структуре данные материалы обладают низким коэффициентом теплопроводности, низкой плотностью, низким показателем преломления света и высокой удельной площадью поверхности. В связи с этим аэрогели нашли свое применение при производстве теплоизоляционных материалов, сорбенты, газовый датчики, матрицы носители лекарственных средств [1–3].

Сверхчистые металлорганические соединения, способные преобразовывать поглощенную энергию в видимое излучение, используются в качестве биодатчиков, светодиодов, панелей плазменных дисплеев и медицинских люминесцентных меток [4,5]. Внедрение в аэрогель люминофорных соединений позволяет расширить области их применения. Аэрогель в данном случае выступает в качестве неорганической матрицы-носителя для сохранности люминофорного соединения и защиты от воздействия окружающей среды.

В данной работе в качестве металлорганического комплекса был выбран 8-оксихинолят кальция (Caq_2).

Схема реакции образования данного комплекса представлена на рис.1 [6].

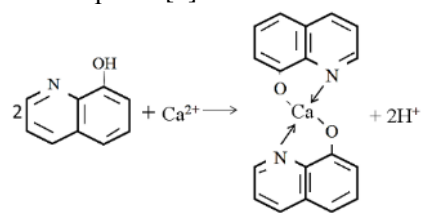


Рис.1. Схема реакции образования металлорганического комплекса люминофорного соединения

Экспериментальная часть

Для внедрения Caq_2 в аэрогелевую матрицу осуществлялся синтез металлорганического комплекса внутри пористой структуры аэрогелей. В соответствии с этим, процесс внедрения люминофорного соединения в аэрогели на основе диоксида кремния включает 4 основных этапа: получение геля, внедрение ионов кальция (Ca^{2+}), сверхкритическая сушка и внедрение 8-оксихинолина методом сверхкритической адсорбции для синтеза Caq_2 . Получение геля осуществлялось с помощью золь-гель метода [7]. Гели готовятся в форме цилиндров объемом 4 мл. В качестве прекурсора используется тетраэтоксисилан (ТЭОС), кислотный катализатор – 0,01М водный раствор соляной

кислоты (HCl), основной катализатор – 0,5М водный раствор аммиака (NH₃), растворитель – изопропиловый спирт (C₃H₇OH). Мольное соотношение исходных веществ ТЭОС : C₃H₇OH : HCl : NH₃ = 1 : 7 : 3,6 : 2,7. Для образования золя необходимо смешать в требуемых мольных отношениях ТЭОС, HCl, C₃H₇OH и оставить при перемешивании на 24 часа. Далее добавить необходимое количество аммиака для инициирования гелеобразования. Затем необходимо поместить полученную смесь в цилиндрические формы на 24 часа для получения геля в форме монолитов. Далее образцы помещаются в растворитель, используемый при получении золя (C₃H₇OH), на 24 часа для отмывки гелей от непрореагировавших соединений.

Для внедрения Ca²⁺ образцы помещаются в 0,01 масс. % раствор хлорида кальция (CaCl₂) в C₃H₇OH на 24 часа. Объемное соотношение геля к раствору 1:4. Процедура внедрения Ca²⁺ в образцы повторяется дважды.

На следующем этапе происходит удаление растворителя из структуры образцов с помощью установки для сверхкритической сушки, схема которой представлена на рис.2.

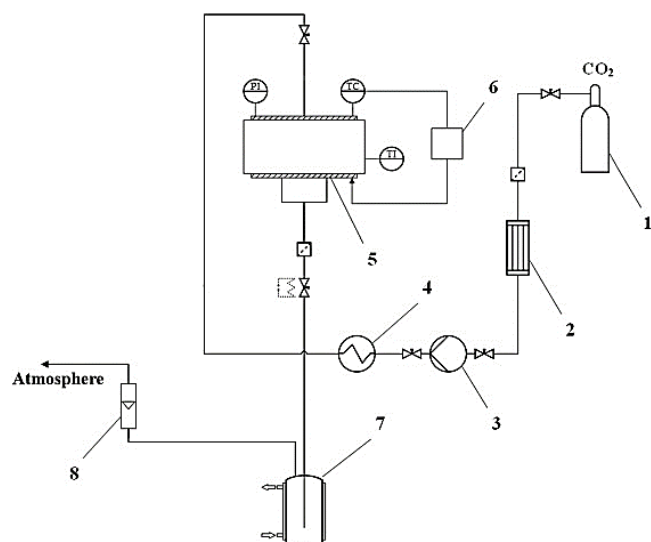


Рис.2. Схема установки для сверхкритической сушки: 1 – баллон с CO₂, 2 – конденсатор, 3 – поршневой насос, 4 – нагреватель, 5 – аппарат высокого давления, 6 – система терморегулирования, 7 – сепаратор с рубашкой охладителя, 8 – ротаметр, PI – манометр, ТС – температурный датчик, TI – температурный датчик

Процесс сверхкритической сушки включает в себя следующие этапы [8]:

- подготовка образцов, загрузка и герметизация оборудования;
- повышение давления в реакторе;
- выдерживание системы до достижения равновесия в течение 20 мин при параметрах процесса без расхода диоксида углерода;
- сверхкритическая сушка, в ходе которой происходит вытеснение растворителя в свободном объеме аппарата и происходит

диффузионный обмен растворителя внутри частиц диоксидом углерода;

- разгерметизация аппарата.

Процесс ведется 6 часов при температуре 40°C, давлении 120 атм. и расходе диоксида углерода 500г/ч.

Для внедрения 8-оксихинолина и синтеза Caq₂ в объем образца используется установка для сверхкритической адсорбции, схема которой представлена на рис.3. 8-оксихинолин имеет хорошую растворимость в сверхкритическом диоксиде углерода, следовательно, может применяться в процессе сверхкритической адсорбции.

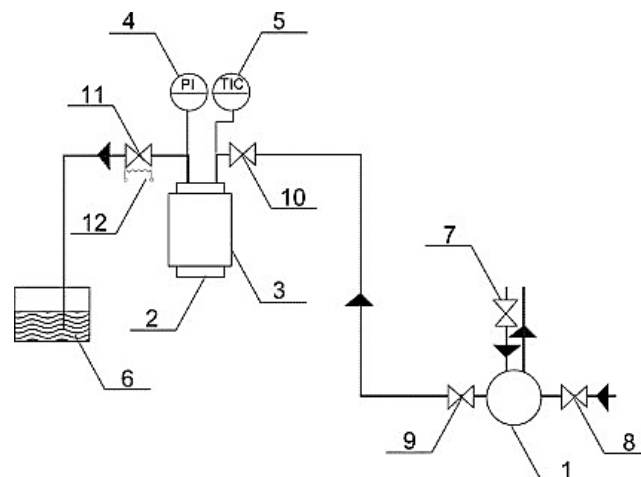


Рис.3. Схема установки для сверхкритической адсорбции: 1 – жидкостной мембранный насос; 2 – реактор высокого давления; 3 –нагревательная рубашка; 4 - манометр; 5 – регулятор температуры с панелью оператора; 6 – емкость для сбора вещества; 7 – запорный вентиль охлаждения насоса; 8,9 – запорные вентили насоса; 10 – вентиль на входе в реактор; 11 – вентиль на выходе из реактора; 12 – нагревательный элемент

Процесс сверхкритической адсорбции проводился при давлении 200 бар и температуре 313 К 6 часов.

Результаты и обсуждения

Фотографические изображения полученных образцов люминофорных материалов на основе аэрогелей с внедренным Caq₂ представлены на рисунке 4.

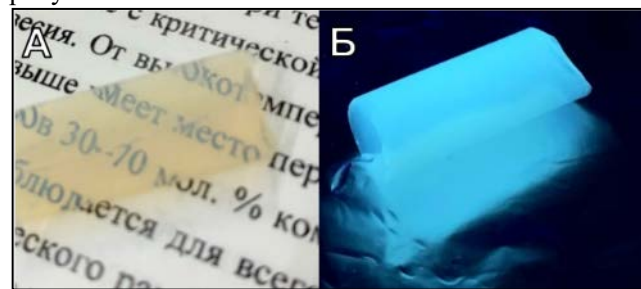


Рис.4. Фотографические изображения люминофорных материалов на основе аэрогелей с внедренным Caq₂: А – при дневном освещении; Б – ультрафиолетовой подсветкой

Как видно на рисунке 4 полученные люминофорные материалы на основе аэрогеля из диоксида кремния с внедренными Caq_2 обладают интенсивной фотолюминесценцией. Интенсивная фотолюминесценция подтверждает наличие люминофорных соединений на поверхности и в объеме аэрогеля, следовательно, аэрогели являются перспективными материалами в качестве матрицы-носителя для люминофорных соединений.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования России, FSSM–2020–0003.

Список литературы

1. Conley B., Cruickshank C.A., Baldwin C. 2.24 Insulation Materials // Comprehensive Energy Systems / ed. Dincer I. Oxford: Elsevier, 2018. P. 760–795.
2. Gopakumar D.A. et al. Chapter 14 - Nanocellulose-based aerogels for industrial applications // Industrial Applications of Nanomaterials / ed. Thomas S., Grohens Y., Pottathara Y.B. Elsevier, 2019. P. 403–421.
3. Petter Jelle B. 8 - Nano-based thermal insulation for energy-efficient buildings // Start-Up Creation / ed. Pacheco-Torgal F. et al. Woodhead Publishing, 2016. P. 129–181.
4. Fukushima T., Kaji H. Green- and blue-emitting tris(8-hydroxyquinoline) aluminum(III) (Alq_3) crystalline polymorphs: Preparation and application to organic light-emitting diodes // Organic Electronics. 2012. Vol. 13, № 12. P. 2985–2990.
5. Zhang C. et al. Improved property in organic light-emitting diode utilizing two Al/Alq₃ layers // Microelectronics Journal. 2008. Vol. 39, № 12. P. 1525–1527.
6. Wu S. et al. Study on green synthesis and properties of luminescent material bis(8-hydroxyquinoline) calcium (CaQ_2) // Journal of Luminescence. 2018. Vol. 195. P. 120–125.
7. Loy D.A. Sol–Gel Processing // Encyclopedia of Physical Science and Technology (Third Edition) / ed. Meyers R.A. New York: Academic Press, 2003. P. 257–276.
8. Lebedev A.E., Lovskaya D.D., Menshutina N.V. Modeling and scale-up of supercritical fluid processes. Part II: Supercritical drying of gel particles // The Journal of Supercritical Fluids. 2021. Vol. 174. P. 105238.

УДК 628.35:.631.862

Железнова А.Е. Евдокимова С.А. Нохаева В.С.

ПРОГНОЗИРУЮЩАЯ МОДЕЛЬ ОПИСАНИЯ РОСТА ЧИСЛЕННОСТИ БИФИДОБАКТЕРИЙ В СМЕШАННОЙ КУЛЬТУРЕ

Железнова Анастасия Евгеньевна, студент 4 курса бакалавриата факультета цифровых технологий и химического инжиниринга
e-mail: neo4em013@gmail.com

Евдокимова Светлана Александровна, студент 3 курса аспирантуры факультета биотехнологии и промышленной экологии

Нохаева Вера Станиславовна, студент 2 курса магистратуры факультета биотехнологии и промышленной экологии

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

125047 Москва, Миусская пл., 9, тел.: +7 495 495 1269

*В данной статье затрагивается кинетическая закономерность роста пробиотических (*Bifidobacterium adolescentis* ATCC 15703) микроорганизмов в среде с олигофруктозой, разработана и посчитана модель.*

*Ключевые слова: пробиотики, пребиотики, модель, Python, численные методы, *Bifidobacterium adolescentis*.*

PREDICTIVE MODEL FOR DESCRIBING THE GROWTH OF BIFIDOBACTERIA COUNT IN A MIXED CULTURE

Zheleznova A. E. Evdokimova S. A., Nohaeva V. S.

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

125047 Russian Federation, Moscow, Miusskaya sq., 9, phone: +7 495 495 1269

*This article touches upon the the kinetic regularity of the growth of probiotic (*Bifidobacterium adolescentis* ATCC 15703) microorganisms in an environment with oligofructose, and a model is developed and calculated.*

*Keywords: probiotics, prebiotics, model, Python, numerical methods, *Bifidobacterium adolescentis*.*

В последнее время придается совершенно другое значение продуктам функционального питания, поэтому создание таких продуктов необходимо для поддержания здоровья организма человека. Функциональные продукты обладают рядом свойств, снижающих вероятность развития заболеваний, кроме того, такие продукты восполняют дефицит питательных веществ. Пребиотики являются одним из основных и наиболее востребованных ингредиентов функционального питания. Эти вещества служат для модуляции микробиоты кишечника посредством особенного метаболизма [1, 2].

Пробиотики – жизнеспособные микроорганизмы, которые оказывают положительный эффект на организм человека [3]. Бифидобактерии составляют основную часть нормальной кишечной микрофлоры человека. Количество бифидобактерий в толстой кишке у взрослых составляет 10^{10} – 10^{11} КОЕ/грамм, но это число уменьшается с возрастом.

Объектом исследования являлись бактерии, широко используемые в отраслях пищевой промышленности – бифидобактерии. Ферментации проводили в биореакторах Minifors (Infors HT, Switzerland) (рис.1) при 37°C с перемешиванием (100 об/мин) в анаэробных условиях. Было проведено два эксперимента по раздельному культивированию *Bif. adolescentis* на среде с олигофруктозой. Ферментации проводились в течение минимум 30 часов с отбором проб каждые 2 ч, начальное содержание ОФ в системе составляло 2 г/л, последующая концентрация ОФ составила 5 г/л, 7 г/л, 10 г/л, 12 г/л, 15 г/л. Результаты

культивирования бактерий рода *Bifidobacterium* ATCC 15703 при ОФ равной 2 г/л, 5 г/л представлены в таблице 1 и в таблице 2 соответственно.



Рис 1. Ферментация в ферментёре Minifors (Infors HT, Switzerland)

Таблица 1. Результат раздельного культивирования *Bif. adolescentis* на среде ОФ с концентрацией 2 г/л

Продолжительность ферментации, ч	Численность бифидобактерий	
	КОЕ/мл	log (КОЕ/мл)
0	7,10E+07	7,771
2	5,40E+08	7,851
4	7,00E+08	8,732
6	4,20E+08	8,845
8	4,00E+08	8,623
10	9,30E+08	8,602
25	8,80E+08	8,968
28	8,20E+08	8,944
31	1,01E+09	8,914
45	1,01E+09	9,004

Таблица 2. Результат раздельного культивирования *Bif. adolescentis* на среде ОФ с концентрацией 5 г/л

Продолжительность ферментации, ч	Численность бифидобактерий	
	КОЕ/мл	log (КОЕ/мл)
0	5,10E+07	7,71
2	1,06E+08	8,03
4	4,70E+08	8,67
6	4,30E+08	9,00
8	4,80E+08	9,11
22	8,40E+08	8,92
25	1,11E+09	9,05
26,5	1,30E+09	9,11
28	1,32E+09	9,12
30	1,60E+09	9,20

Для описания динамической модели была предложена расширенная система уравнений (1), которая позволит прогнозировать рост смешанных культур пробиотических и непобиотических микроорганизмов на средах сложного состава, содержащих пребиотические вещества бифидобактерий при непрерывном культивировании с низкими скоростями протока, где L – численность живых клеток (КОЕ/мл), M – численность мертвых клеток, $X = L + M$ – суммарная численность клеток, μ – удельная скорость роста ($ч^{-1}$), D – коэффициент разбавления (проток)($ч^{-1}$), k_d – константа гибели, S – концентрация ОФ (г/л), K_S – константа субстрата (г/л), K_{iLA} – константа ингибирования молочной кислоты (г/л), K_{iAA} – константа ингибирования уксусной кислоты (г/л), LA – концентрация молочной кислоты (г/мл), AA – концентрация уксусной кислоты (г/мл).

$$\begin{cases} \frac{dX}{dt} = \mu \cdot L - D \cdot X \\ \frac{dL}{dt} = \mu \cdot L - D \cdot L - k_d \cdot L \\ \frac{dM}{dt} = k_d \cdot L - D \cdot M \\ \mu = \mu_{opt} \cdot \frac{S}{K_S + S} \cdot \frac{K_{iLA}}{K_{iLA} + LA} \cdot \frac{K_{iAA}}{K_{iAA} + AA} \end{cases} \quad (1)$$

Данная система уравнений была решена с помощью мультипарадигмального языка программирования Python с использованием библиотеки Odeint (Рис. 2 - 4).

Odeint (ordinary differential equation integration) библиотека представляет собой набор передовых численных. Основное внимание в odeint уделяется явным методам, в которых реализовано несколько семейств алгоритмов, например, явные методы Рунге-Кутты, методы экстраполяции, линейные многоступенчатые методы и другие. Для неявных методов предусмотрены только (полу) неявные схемы Рунге-Кутты [4].

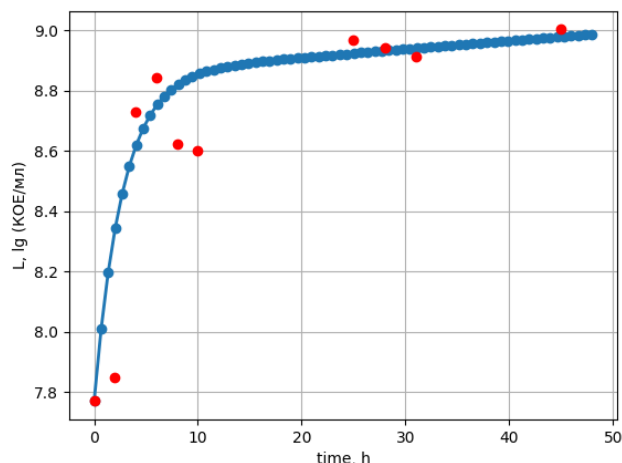


Рис. 2 Зависимость логарифма концентрации *Bif. adolescentis* от времени результате раздельного культивирования бифидобактерий на среде ОФ с концентрацией 2 г/л

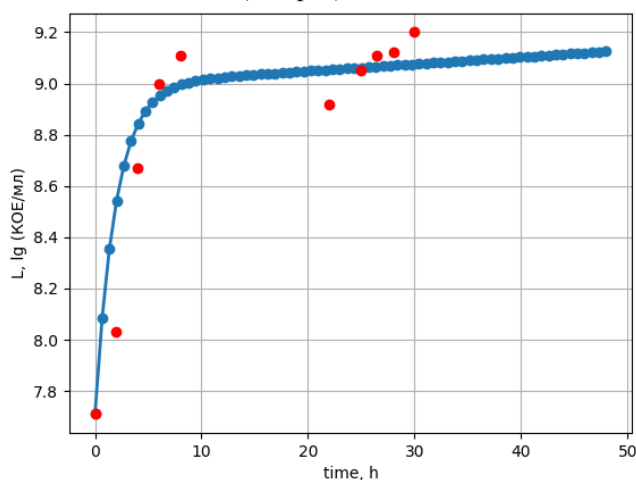


Рис. 3 Зависимость логарифма концентрации *Bif. adolescentis* от времени результате раздельного культивирования бифидобактерий на среде ОФ с концентрацией 5 г/л

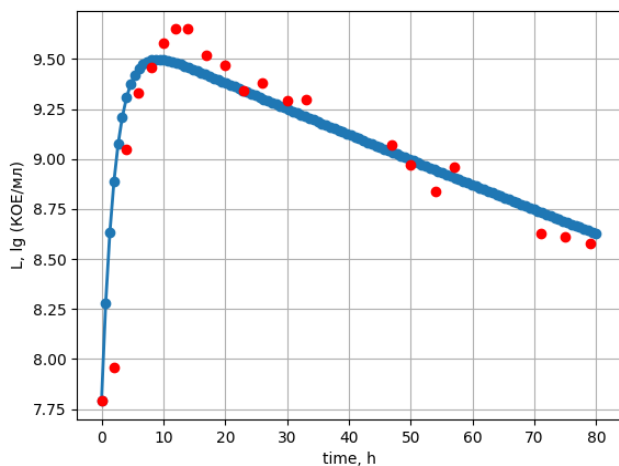


Рис. 4 Зависимость логарифма концентрации *Bif. adolescentis* от времени в результате раздельного культивирования бифидобактерий на среде ОФ с концентрацией 7 г/л

В заключение можно сказать, что по полученным расчетным графикам видно, что модельная кривая

имеет такой же характер, как и зависимость, полученная экспериментально. Разработанная модель позволяет описать и предсказать при помощи математических закономерностей особенности взаимодействия в исследуемой системе микроорганизмов.

Список литературы

1. Mollet B. Functional foods: at the frontier between food and pharma / B. Mollet, I. Rowland. —: Current Opinion in Biotechnology, 2002. — 483-485 с.
2. Flavonols and pancreatic cancer risk: the multiethnic cohort study / U. Nöthlings [et al.] // American journal of epidemiology. — 2007. — Т. 166, № 8. — С. 924-931.
3. Assessment of prebiotics and probiotics: an overview / A. Anadón [et al.]. —: Bioactive Foods in Promoting Health, 2010. — 19-41 с.
4. Scholarpedia: Odeint library [Электронный ресурс]. — Режим доступа: http://www.scholarpedia.org/article/Odeint_library#Algorithms/. — Дата доступа: 16.05.2021.

УДК 004.942.42:66.074.32+66.074.33

Зинченко Д.И., Куркина Е.С.

КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ РАСПРОСТРАНЕНИЯ ЭПИДЕМИИ COVID-19 НА ПРИМЕРЕ ГЕРМАНИИ

Зинченко Дарья Ивановна, студентка 2 курса магистратуры факультета цифровых технологий и химического инжиниринга, e-mail: zinchenko789@yandex.ru;

Куркина Елена Сергеевна, д.ф.-м.н., профессор, профессор кафедры информационных компьютерных технологий;

Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева, Москва, Россия
125047, Москва, Миусская пл., д. 9

Дискретное логистическое уравнение Фейгенбаума используется для компьютерного моделирования и прогнозирования распространения волн эпидемии коронавируса. Модель применяется для расчётов общего числа случаев заболевания, общего количества смертей, выздоровлений и активных случаев. Разработана итерационная методика определения параметров модели по статистическим данным. На примере Германии показано, что модель позволяет хорошо описывать статистические данные и делать реалистичные прогнозы. Ключевые слова: математическое моделирование, эпидемия COVID-19, дискретное логистическое уравнение, суперпозиция эпидемиологических волн, прогнозирование

COMPUTATIONAL MODELLING OF THE SPREAD OF THE COVID-19 EPIDEMIC ON THE EXAMPLE OF GERMANY

Zinchenko D. I., Kurkina E.S.

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

The discrete Feigenbaum logistic equation is used for computer modeling and forecasting the spread of waves of the coronavirus epidemic. The model is used to calculate the total number of cases, the total number of deaths, recoveries, and active cases. An iterative method for determining the model parameters based on statistical data is developed. Using the example of Germany, it is shown that the model allows you to describe statistical data well and make realistic forecasts.

Keywords: mathematical modeling, COVID-19 epidemic, discrete logistic equation, superposition of epidemiological waves, forecasting

Введение

Эпидемия, вызванная коронавирусом COVID-19 – серьезнейшая пандемия в мире за последнее столетие. Несмотря на карантинные мероприятия и начатую вакцинацию, заболевание продолжает распространяться. В конце мая 2021 года общее число инфицированных превысило 170 млн, погибло от COVID-19 более 3.5 млн. человек. Для того, чтобы успешно контролировать распространение инфекции и рассчитывать нагрузку на медицину, необходимо проводить математическое моделирование и строить прогнозы. Моделирование эпидемии коронавируса в разных странах началось с первой вспышки заболевания в Китае в декабре 2019 г. и продолжается в настоящее время. С этой целью используются разные модели: модели типа SIR, SEIR, SQIR, модель логистического роста Ферхюльста; их модификации. Но чем сложнее модель, тем больше параметров она содержит, и тем труднее их оценить. Хотя в настоящее время имеется беспрецедентная база данных по статистике распространения COVID-19 во всем мире, ошибка в данных по разным оценкам составляет от 20 до 80%. Неточность статистических данных связана и с ошибочностью тестов, и с недостаточностью тестирования и др. Помимо этого усложняет моделирование и свойство открытости рассматриваемых систем (стран, городов, регионов) и их неоднородность (разные условия распространения в разных районах). Несмотря на введение ограничительных мер, инфекция время от времени

приносится извне. В результате распространение инфекции идет волнообразно, и в модели описывается суперпозицией локальных волн. Ни одна модель с постоянными параметрами не способна описать наблюдаемую сложную динамику распространения эпидемии. Кроме того, определение параметров модели по неточно заданным статистическим данным является обратной некорректно поставленной задачей, которая имеет неединственное решение. Поэтому мы использовали простую математическую модель, имеющую всего два параметра, которые легко определяются и изменяются, следуя за статистическими данными. Это дискретное логистическое уравнение, предложенное Мэйем в 1976 г. Мы применили его и для описания общих случаев, и для описания смертей и случаев выздоровления. Мы также разработали методику выявления новых локальных волн и определения их параметров. В работе на примере Германии показано, что модель хорошо описывает статистические данные и делает реалистичные прогнозы.

Математическая модель**1. Модель распространения одной волны.**

Дискретное логистическое уравнение, которое мы используем для моделирования и прогнозирования, имеет вид:

$$y_{n+1} = \alpha y_n (1 - y_n/N), \quad y_1 = y_0 - \text{задано}, \quad (1)$$

y_n – общее число рассматриваемых случаев в n -й день; y_1 – начальное число случаев в первый день, с которого начался отсчет; α – параметр, характеризующий скорость роста популяции; N – емкость популяции. При значениях параметра $1 < \alpha < 2$ это уравнение демонстрирует логистический рост популяции в среде с ограниченными ресурсами и хорошо подходит для описания всех стадий распространения инфекций: стадии экспоненциального роста при небольшой доле заболевших, затем стадии замедления скорости роста заболеваемости, пика заболеваемости, характеризуемый наибольшим приростом, и заключительной стадия спада эпидемии. При этом к концу эпидемии общее число заболевших практически не увеличивается и выходит на стационарное значение, равное:

$$\bar{y} = \left(\frac{\alpha-1}{\alpha}\right) \cdot N; \quad y_n \rightarrow \bar{y}, \text{ при } n \rightarrow \infty \quad (2)$$

Соотношение (2) верно, если α остается постоянным на всем протяжении эпидемии. Если коэффициент α изменяется, то в формулу (2) надо подставить последнее значение параметра.

Из уравнения (1) нетрудно вывести уравнение для ежедневных новых случаев заболевания:

$$\begin{aligned} \Delta_{n+1} &= y_{n+1} - y_n = \alpha y_n \left(1 - \frac{y_n}{N}\right) - y_n = \\ &= b y_n \left(1 - \frac{y_n}{\bar{y}}\right), \end{aligned} \quad (3)$$

Поскольку $y_n \rightarrow \bar{y}$, при $n \rightarrow \infty$ из уравнения (3) получаем, что при относительно небольшой численности популяции приросты изо дня в день увеличиваются, пока не достигнут максимума, затем начинают уменьшаться. $\Delta_n \rightarrow 0$ при $n \rightarrow \infty$. Максимальное значение прироста Δ_{max} найдем, продифференцировав уравнение (3):

$$\Delta_{max}(y^*) = \frac{(\alpha-1)^2}{4\alpha} N, \quad y^* = \frac{\bar{y}}{2} = \left(\frac{\alpha-1}{2\alpha}\right) N. \quad (4)$$

Если приросты уменьшились до нуля, то эпидемия закончилась. Если ежедневные приросты не падают до нуля, а держатся довольно долго на каком-то уровне, то возможна новая вспышка эпидемии.

2. Определение параметров одной волны по статистическим данным.

Вначале отметим, что важной характеристикой уравнения (1) является шаг дискретного временного интервала, на котором рассчитывается численность населения, подвергшегося эпидемии. Наш опыт моделирования показал, что интервал в 12 часов является оптимальным. Число случаев мы пересчитываем каждые 12 часов, а с фактическими данными сверяем через 24 часа, то есть раз день.

Модель (1) содержит два параметра, которые надо определить из статистических данных. Коэффициент α может изменяться, если изменяются условия распространения, например, вводятся ограничительные меры. Емкость N волны характеризует численность населения, в котором идет распространение волны заболевания, она остается постоянной для каждой локальной волны. Как видно из формулы (2), параметр N может сильно отличаться от окончательного числа заболевших, на которое оказывает влияние и коэффициент α .

Для проведения расчетов модель приводится к безразмерному виду:

$$\begin{aligned} x_{n+1} &= \alpha x_n (1 - x_n), \quad 0 < x_n \leq 1, \quad x_n = \frac{y_n}{N}, \\ x_0 &= y_0/N, \end{aligned} \quad (5)$$

Для сравнения со статистическими данными значения x_n надо умножить на N .

В самом начале развития волны эпидемии на стадии экспоненциального роста, как правило, можно выделить два интервала $[1, \dots, M_1]$ и $[M_1+1, \dots, M_2]$, в которых коэффициенты скорости роста различаются. На первом интервале показатель – α_1 , на втором – α_2 . Для коэффициентов справедливо неравенство: $\alpha_1 > \alpha_2$. Ширина первого интервала связана с длительностью инкубационного периода, ширина второго интервала определяется длительностью стадии экспоненциального роста, когда статистические данные $X_{s,n}$ хорошо описываются уравнением:

$$X_{s,n} \cong \alpha^{n-1} x_0 N \quad (6)$$

Интервалы определяются по графикам кумулятивных случаев в логарифмическом масштабе. На этих интервалах статистические данные хорошо ложатся на прямые. Коэффициенты α_1, α_2 и начальная точка x_0 находятся методом наименьших квадратов. Значение показателя α_2 в дальнейшем может изменяться. Как правило, последний раз он изменяется до пика, в окрестности середины пика. Последнее значение α используется для прогнозирования.

Параметр N окончательно определяется в пике эпидемии из формул (4):

$$N \cong X_s^* \left(\frac{2\alpha}{\alpha-1}\right), \text{ или } N \cong \Delta_s^* \frac{4\alpha}{(\alpha-1)^2}, \quad (7)$$

где X_s^* и Δ_s^* – средние значения числа случаев и ежедневных приростов в окрестности пика соответственно.

До пика, начиная со стадии экспоненциального роста, мы задаем разные предполагаемые значения емкости N . Они берутся из разных оценок, из предшествующего опыта и из сравнительного анализа. Для разных значений N мы строим разные сценарии развития эпидемии: рассчитываем, когда будет пик, каков будет прирост в пике, сколько будет случаев каждый день, когда волна закончится и сколько случаев она даст.

Параметры модели для общего числа смертей и случаев выздоровления описываются уравнениями типа (5) со своими параметрами и находятся аналогичным способом:

$$u_{n+1} = r u_n (1 - u_n/N_r) - \text{случаи выздоровления в } n+1\text{-ый день; } \quad (8)$$

$$v_{n+1} = d v_n (1 - v_n/N_d) - \text{смертельные случаи в } n+1\text{-ый день.}$$

Поскольку смертельные случаи и случаи выздоровления можно рассматривать, как особые случаи протекания болезни с инкубационным периодом, то для значений емкостей должно выполняться соотношение:

$$N = N_d + N_r \quad (9)$$

Кумулятивное число умерших и выздоровевших в конце эпидемии вычисляется так же по формуле (2).

Поскольку все заболевшие либо выздоравливают, либо умирают, то справедливо равенство:

$$\bar{y} = \bar{v} + \bar{u}, \text{ или } \left(\frac{\alpha-1}{\alpha}\right)N = \left(\frac{d-1}{d}\right)N_d + \left(\frac{r-1}{r}\right)N_r \quad (10)$$

Здесь \bar{y} , \bar{v} , \bar{u} – значения общего числа заболевших, умерших и выздоровевших в конце эпидемии, соответственно. С учетом баланса (9) из (10) получаем еще одно соотношение между параметрами уравнений:

$$\frac{N}{\alpha} = \frac{N_d}{d} + \frac{N_r}{r}. \quad (11)$$

Описывая с помощью модели общее число случаев заражения вирусом, общее число смертей и выздоровлений, мы можем рассчитать число активных случаев и сравнить со статистическими данными. Число активных случаев q_n в каждый день задается последовательностью:

$$q_n = y_n - v_n - u_n. \quad n=1, 2, \dots, (12)$$

Расчет числа активных случаев является дополнительным критерием, с помощью которого можно уточнить параметры уравнений (1), (8). Активные случаи должны хорошо описывать имеющиеся статистические данные и прогнозируемо стремиться к нулю в конце эпидемии.

Поскольку смертность от коронавируса невысокая, то сначала рассматривается модель для смертельных случаев, и для нее подбираются параметры. Далее рассматривается модель для общих случаев и для выздоровлений. Значение емкости для выздоровевших находится из формулы (9), и проверяется выполнение соотношения (7). Далее вычисляются по формуле (12) активные случаи и сопоставляются со статистическими данными. Если они описываются плохо, то подправляются параметры моделей для общих случаев и случаев выздоровлений. Это делается итерационно вручную. Как правило, различие между статистическими данными и расчетами по модели составляет не более 1%.

3. Модель распространения нескольких волн.

В работе [1] разработана методика для описания эпидемии, развивающуюся волнами. Для расчета распространения инфекции в виде нескольких волн используется несколько дискретных уравнений вида (5), описывающих каждую свою волну, со своей емкостью $N^{(i)}$, набором показателей $\alpha^{(i)}$, началом отсчета времени $t_0^{(i)}$ и начальным значением заболевших $x_0^{(i)} = y_0^{(i)}/N^{(i)}$:

$$x_{n+1}^{(i)} = \alpha^{(i)} x_n^{(i)} \left(1 - x_n^{(i)}\right), \quad x_0^{(i)} = \frac{y_0^{(i)}}{N^{(i)}}, \quad i = 1..M. \quad (13)$$

Общее число случаев в момент времени t_n определяется суммой всех заболевших в результате всех волн:

$$Y_n^{(i)} = \sum_{i=1}^M x_n^{(i)} N^{(i)} \quad (14)$$

Алгоритм определения параметров $j+1$ -ой локальной волны следующий. Пусть в модели уже рассчитано j волн для описания распространения инфекции. Суперпозиция этих волн в модели до

какого-то момента времени t_n хорошо описывала статистические данные $X_{s,n}$:

$$Y_n = \sum_{i=1}^j x_n^{(i)} N^{(i)} \approx X_{s,n}.$$

Затем расчетная суммарная j -я волна стала отставать от статистических данных. Тогда *разница* между статистическими и расчетными данными дает последовательность значений Z_n для определения параметров следующей локальной волны:

$$Z_n = X_{s,n} - Y_n, \quad n = n_1, n_1 + 1, n_1 + 2 \dots \quad (15)$$

Параметры уравнения для описания $j+1$ -й волны подбираются так же, как для первой волны.

Результаты моделирования

В работе был создан комплекс программ для моделирования и прогнозирования развития эпидемии COVID-19 в разных странах. Рассчитываются общие случаи, смертельные случаи, случаи выздоровления и активные. Статистические данные берутся с сайта Worldometer [2]. Покажем на примере Германии, как работает модель.

С начала первой вспышки распространения инфекции коронавируса в Германии в феврале 2020 года в стране наблюдается три большие волны. В модели они описаны в виде суперпозиции четырех локальных волн. Расчетные и фактические данные для случаев заражения коронавирусом, для смертельных случаев и случаев выздоровления представлены на рис. 1 а – д. Мы видим, что модель хорошо описывает статистические данные на отрезке наблюдения с 15.02.20 по 25.05.21. Для первой весенней вспышки заболевания, которая сильно спала в конце мая, прекрасно совпали фактические данные по общим случаям заражения (183 тыс. чел 29 мая) с расчетными данными (181 тыс.). Но окончательно эпидемия не затухла, а перешла в эндемическую стадию, которая продлилась два месяца. Для ее описания в модели мы использовали вторую локальную волну. В августе 2020 начался медленный прирост заболевших, который вылился в мощную осеннюю вспышку эпидемии. Это волна складывалась из нескольких локальных волн, которые дали плато длиною в три недели в ноябре и два локальных максимума в декабре и январе (рис. 1 а, б). В середине января эта волна пошла на спад. В модели ее удалось описать одной локальной третьей волной, с пиком 14 декабря. Спад третьей волны продолжался до середины февраля, после чего началась новая вспышка эпидемии. В модели она описывается четвертой волной. Пик этой волны был пройден в 15 апреля, и сейчас она уже месяц уверенно находится на спаде. Параметры модели, которые были подобраны 10 апреля прекрасно спрогнозировали развитие эпидемии до конца мая. По расчетам четвертая волна окончательно затухнет в августе. Всего заболевших к этому времени будет 3.771. Отдельно волны дали следующие количества заболевших: первая волна – 185 тыс.; вторая – 138.6 тыс., третья – 2.124 млн чел. четвертая – 1.323 млн чел.

Динамика прироста числа смертельных случаев и случаев выздоровления также хорошо описывается

четырьмя локальными волнами. Графики для смертельных случаев и случаев выздоровления сдвинуты вперед по отношению к общим случаям. Пики волн выздоровлений сдвинуты дней 16-19 дней по отношению к общим случаям. Смертельные случаи сдвинуты еще сильнее. Из-за этого сдвига часть смертельных случаев, заболевших в первой волне и в третьей волне отнесены ко второй волне и соответственно к четвертой волне (рис. 1 d).

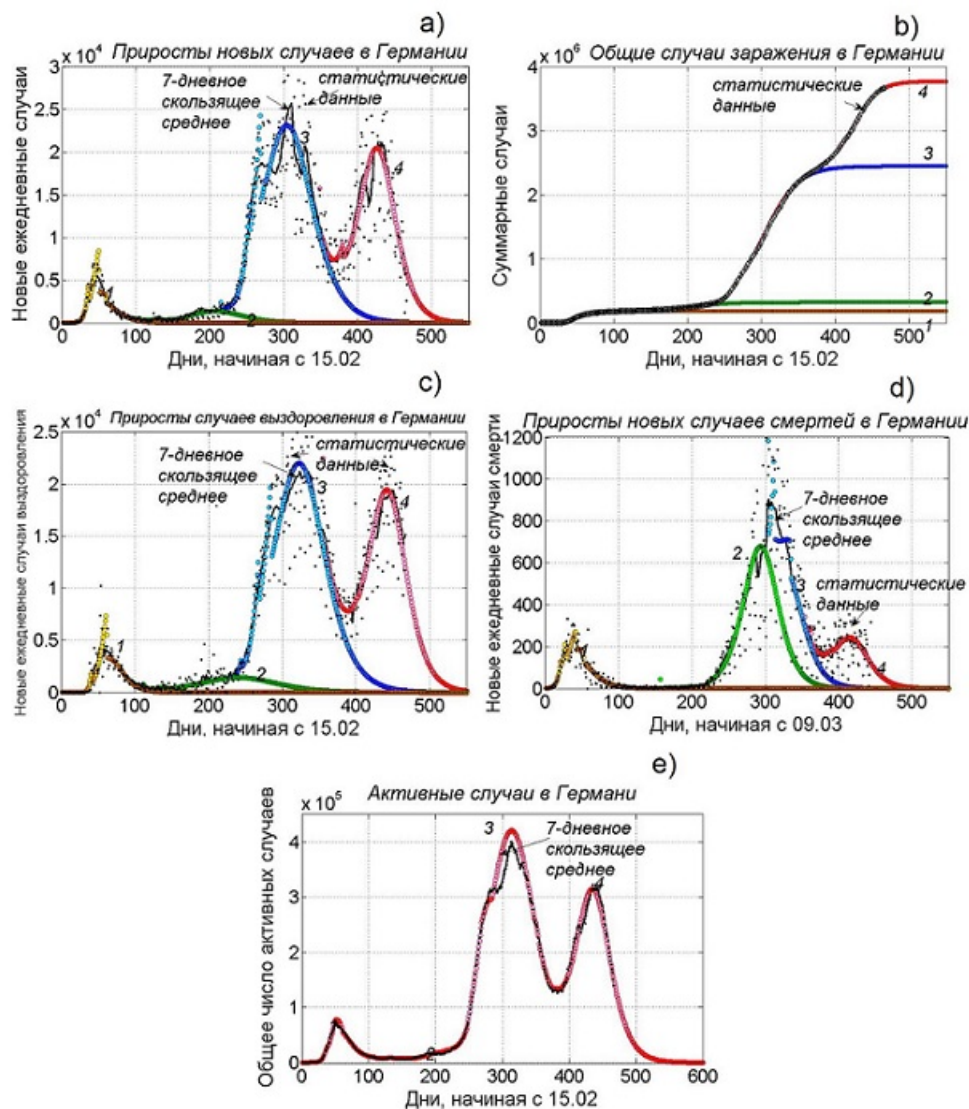


Рис. 1 a), c), d) – эпидемиологические кривые, b) – кумулятивная кривая распространения COVID-19 в Германии с 15.02.20 по 26.05.21. e) – Кривая активных текущих случаев болезни.

Заключение

Показано, что дискретное логистическое уравнение хорошо описывает сложную динамику распространения эпидемий в открытых неоднородных системах. Модель применяется для описания общих случаев заболевания, активных и разных исходов болезни: смертельных случаев и случаев выздоровления. Разработана методика подбора параметров модели, и создан комплекс программ. На примере Германии показано, что модель хорошо описывает все случаи заболевания и дает реалистичные прогнозы. Показано, что моделирование всех исходов и состояний болезни позволяет лучше подбирать параметры модели. Горизонт прогноза зависит от соблюдения

Соотношение (9) выполняется для суммы емкостей всех волн.

На рис. 1 e показано сравнение статистических данными с расчетами по модели активных случаев. Мы видим, модель хорошо описывает статистические данные и дает правильный прогноз по окончанию последней волны – число активных случаев стремится к нулю.

карантинных мер. Если они не соблюдаются, то инфекция приносится извне и возникает новая вспышка.

Список литературы

1. Куркина, Е. С., Кольцова Е. М. Математическое моделирование распространения волн эпидемии коронавируса COVID-19 в разных странах мира // Прикладная математика и информатика: Труды факультета ВМК МГУ им. М.В. Ломоносова. — 2021. — № 66. — С. 46-79.
2. COVID-19 CORONAVIRUS PANDEMIC. // Worldometer: [сайт]. — URL: <https://www.worldometers.info/coronavirus/> (дата обращения: 28.05.2021).

УДК 004.65

Казанова М.А., Савицкая Т.В.

РАЗРАБОТКА СТРУКТУРЫ БАЗЫ ДАННЫХ ДЛЯ ИНФОРМАЦИОННОЙ ПОДДЕРЖКИ ПРИ ПРОЕКТИРОВАНИИ МНОГОАССОРТИМЕНТНЫХ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ СИСТЕМ

Казанова Мария Анатольевна – магистрант 1-го года обучения кафедры кибернетики химико-технологических процессов; mashka-romashka2806@mail.ru.

Савицкая Татьяна Вадимовна – доктор технических наук, профессор кафедры кибернетики химико-технологических процессов; ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»,

Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

В статье рассмотрена актуальность проблемы информационной поддержки специалистов в области проектирования и оптимизации производств. Разработаны логическая и физическая модели базы данных результатов синтеза нескольких технологических структур. На основании моделей реализована структура базы данных в программе DBeaver7.2.3.

Ключевые слова: синтез химико-технологической системы, база данных, логическая модель, физическая модель, сущность, связь.

DEVELOPMENT OF A DATABASE STRUCTURE FOR INFORMATION SUPPORT IN THE DESIGN OF MULTIASSORTMENT CHEMICAL TECHNOLOGICAL SYSTEMS

M.A. Kazanova, T.V. Savitskaya

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

The article considers the relevance of the problem of information support for specialists in the field of projecting production optimization. Logical and physical models of the database of the results of the synthesis of several technological structures are developed. Based on the models, the database structure is implemented in the DBeaver7.2.3 program.

Key words: synthesis of a chemical-technological system, database, logical model, physical model, entity, relationship.

Введение

Информационная поддержка специалистов, занимающихся задачами оптимизации повышения эффективности производства, является актуальной проблемой сегодня. Повышение эффективности реконструирующихся действующих заводов и проектирующихся новых связано, в основном, с организацией выпуска большого ассортимента продуктов на едином оборудовании [1]. Информационная система (ИС) – система, реализующая автоматизированный сбор, обработку и манипулирование данными и включающая технические средства обработки данных, программное обеспечение и обслуживающий персонал [2].

Проектирование, базы данных (БД) является одним из этапов жизненного цикла информационной системы. К задаче разработки структуры БД любой информационной системы, прежде всего, подходят со стороны информационного (логического) моделирования: необходимо провести анализ предметной области с целью выявления всех информационных сущностей, их атрибутов, ограничений, и связей между ними. Результатом этого этапа проектирования является разработка концептуальных (логических) моделей, описывающих необходимый «разрез» предметной области, безотносительно к архитектуре системы управления БД [1].

Результаты, полученные на данном этапе, используются на следующих этапах проектирования структуры БД. Следующим этапом проектирования является разработка физической структуры БД. Физическая структура данных определяет то, каким именно образом необходимо адаптировать информационную модель к средствам описания, хранения и обработки данных, предоставляемым конкретной СУБД [1]. Основным методом проектирования структуры БД заключается в моделировании – создании логической и физической моделей данных. Наиболее широко для этого используются диаграммы типа «сущность - связь» или ER-диаграммы (Entity-Relationship Diagrams - ERD), наглядно показывающие атрибутивный состав и взаимоотношение между отдельными сущностями предметной области [1].

Синтез химико-технологических систем (ХТС) – это этап технологического проектирования, осуществляемый на основе предварительно разработанных математических моделей, конкретный вид которых зависит от количества производимых продуктов, числа и типов стадий, а также способа соединения аппаратурных стадий между собой [3]. Целью синтеза химико-технологических систем является определение наилучшей структуры и оптимальных размеров оборудования, обеспечивающих достижение желаемой цели на основе исходной информации о технологических процессах. Эксперимент заключался в создании

информационной системы, позволяющей пользователям определять и находить необходимую информацию для конкретной технологической структуры, как совмещенной, так и индивидуальной на основании результатов уже проведенного синтеза с использованием специализированного программного обеспечения.

Экспериментальная часть

Разработана логическая модель БД, содержащая данные о синтезе ХТС, выполненная в виде ER-диаграммы, включающая в себя 9 таблиц: «ХТС» описывает основные свойства технологической

схемы; «Вещества» содержит в себе информацию о веществах, участвующих в схемах; таблица «Результаты расчетов» содержит в себе данные о результатах расчетов той или иной технологической схемы; таблицы «Характеристики реакторов», «Характеристики фильтров», «Характеристики сушилок» хранят информацию о конкретном технологическом оборудовании, используемом на той или иной стадии в определенной схеме; таблица «Стадии ХТС» несет в себе информацию о каждой стадии каждой схемы; таблицы «Оборудование», «Промежуточное вещество» связующие (рисунок 1).

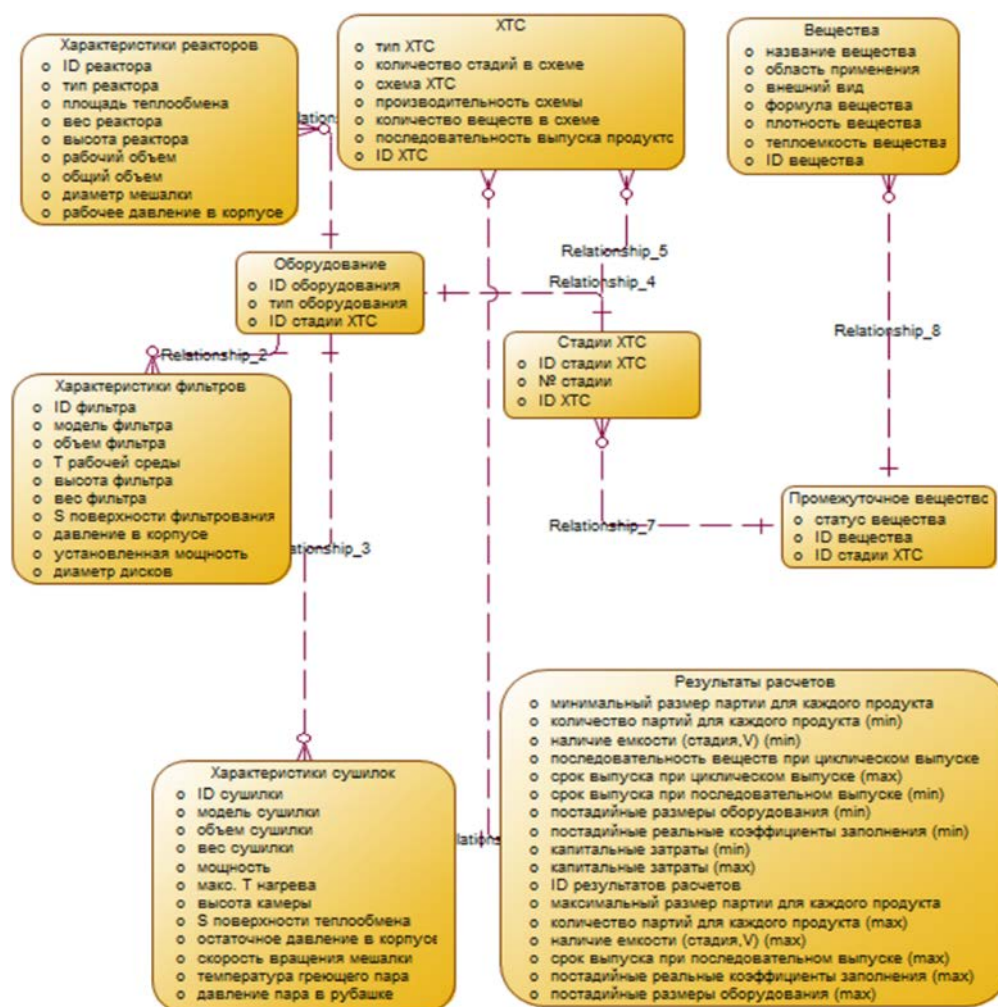


Рис.1. Логическая модель базы данных

Физическая модель, представленная на рисунке 2, является более полной. Кроме таблиц она содержит информацию о связях между ними и типами переменных. Разработанная модель содержит 2 типа связей: «Один-к-одному» и «Один-ко-многим». Связь типа «Один-к-одному» означает, что один экземпляр первой сущности связан с одним экземпляром второй сущности. Связь типа «Один-ко-многим» означает, что один экземпляр первой сущности связан с несколькими экземплярами второй сущности. В модели используются следующие типы переменных: varchar (текстовые строки переменной длины до 4000 байт); integer (число без десятичной точки); numeric (числовые данные); char (фиксированные текстовые

строки до 2000 байт). Также в физической модели приводится информация о ключах. В физической модели использовались следующие ключи: первичный ключ (pk) – поле или набор полей, однозначно идентифицирующий запись; внешний ключ (fk) – набор атрибутов одной таблицы, являющийся ключом другой таблицы, он используется для определения логических связей между таблицами.

Реализация структуры БД производилась в программе **DBeaver7.2.3**. DBeaver – это бесплатный универсальный инструмент баз данных с открытым исходным кодом для разработчиков и администраторов баз данных [4].

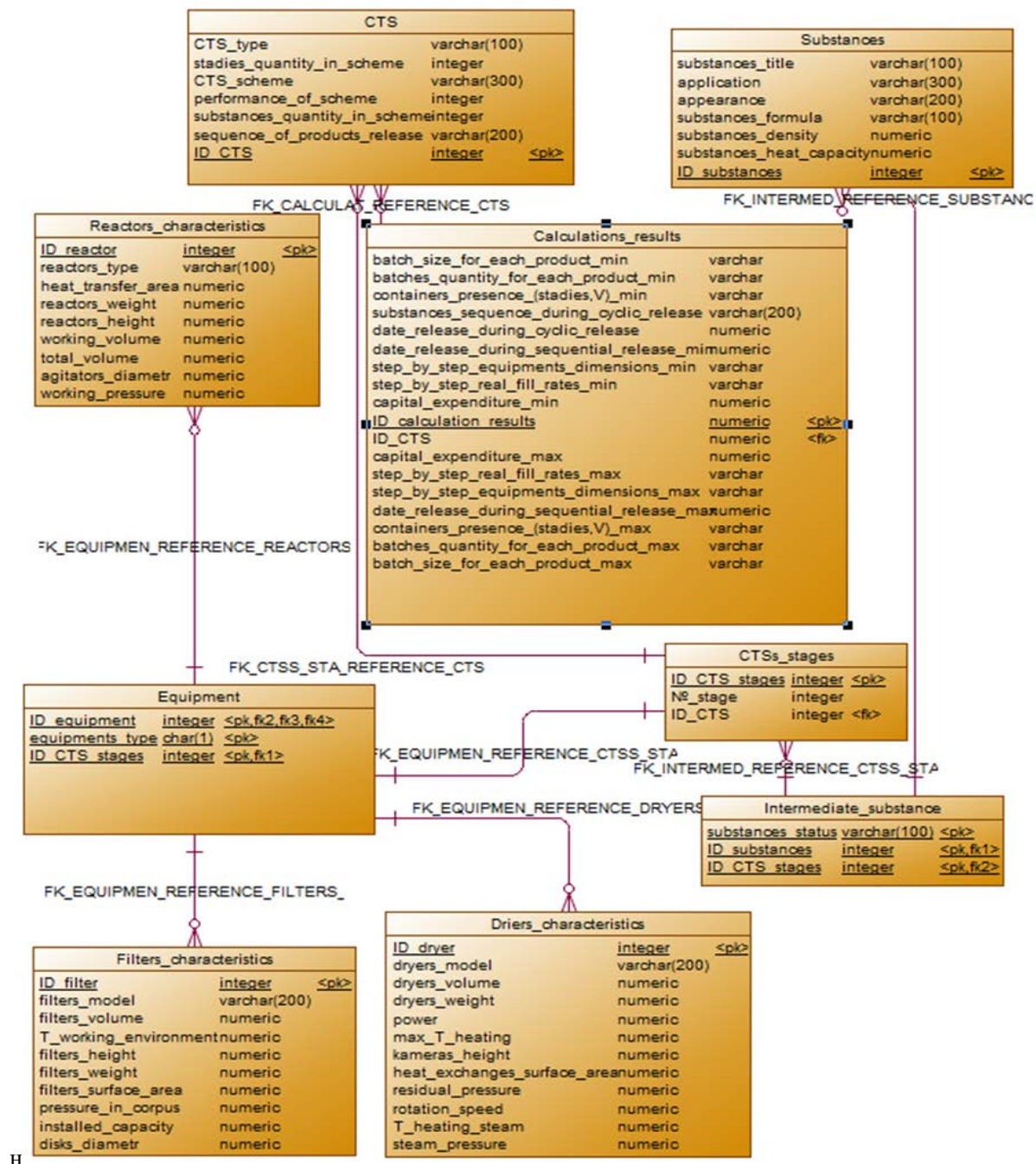


Рис.2. Физическая модель базы данных

Для реализации структуры базы данных в DBeaver использовались следующие функции:

- 1) Создание шаблона таблицы (рисунок 3);
- 2) Создание комментариев к таблице (рисунок 4);
- 3) Создание первичных и вторичных ключей соответственно (рисунок 5);

```
CREATE TABLE EQUIPMENT
(
  ID_EQUIP          INTEGER NOT NULL,
  EQUIP_TYPE       CHAR    NOT NULL,
  ID_CTS_STAGES    INTEGER NOT NULL
);
```

Рис.3. Созданий шаблона таблицы

```
COMMENT ON TABLE EQUIPMENT IS 'Таблица оборудования';
COMMENT ON COLUMN EQUIPMENT.ID_EQUIP IS 'ID оборудования';
```

Рис.4. Создание комментариев

```
ALTER TABLE EQUIPMENT
ADD CONSTRAINT EQUIPMENT PRIMARY KEY (ID_EQUIP, EQUIP_TYPE, ID_CTS_STAGES);

ALTER TABLE EQUIPMENT
ADD CONSTRAINT FK1_ID_CTS_STAGES FOREIGN KEY (ID_CTS_STAGES)
REFERENCES CTS_STAGES (ID_CTS_STAGE);
```

Рис.5. Создание ключей

4) Создание последовательностей (рисунок 6);

CREATE SEQUENCE SQ_CTS

Рис.6. Создание последовательности

5) Внесение данных в таблицу (рисунок 7);

INSERT INTO EQUIPMENT
(ID_EQUIP, EQUIP_TYPE, ID_CTS_STAGES)
VALUES
(29, 'R', 1)
COMMIT;

Рис.7. Внесение данных

Для использования базы данных создаются запросы. Примеры использования запросов представлены ниже:

```
SELECT C. STAD_QUANT_IN_SCHEME, CR.CAP_EXPEND_MIN, CR.CAP_EXPEND_MAX FROM CTS C
JOIN CALC_RESULTS CR ON C. ID_CTS=CR.ID_CTS WHERE C. STAD_QUANT_IN_SCHEME =
'27';
```

Таблица	1	STAD_QUANT_IN_SCHEME	CAP_EXPEND_MIN	CAP_EXPEND_MAX
	1	27	7 760	8 520

Рис.8. Код и результат запроса 1

```
SELECT SUM (CR. DATE_REL_DUR_CYC_REL) FROM CALC_RESULTS CR;
```

Таблица	1	SUM(CR.DATE_REL_DUR_CYC_REL)
	1	5 935

Рис.9. Код и результат запроса 2

```
SELECT COUNT(RC.ID_REACT), RC. REACT_TYPE FROM REACT_CHARACTER RC
GROUP BY RC.REACT_TYPE
HAVING COUNT(RC.ID_REACT) > 0;
```

Таблица	1	COUNT(RC.ID_REACT)	REACT_TYPE
	1	3	ENAMELLED STEEL REACTOR
	2	17	STEEL REACTOR
	3	6	ENAMELED REACTOR
	4	3	GLASS REACTOR

Рис.10. Код и результат запроса 3.

```
SELECT SUBST_TITLE AS Название_вещества, SUBST_STATUS AS Статус_вещества,
ID_CTS_STAGES AS ID_стадии_вещества FROM SUBSTANCES JOIN INTERMED_SUBST ON
SUBSTANCES.ID_SUBST = INTERMED_SUBST.ID_SUBST
WHERE ID_CTS_STAGES = '49';
```

Таблица	1	НАЗВАНИЕ_ВЕЩЕСТВА	СТАТУС_ВЕЩЕСТВА	ID_СТАДИИ_ВЕЩЕСТВА
	1	LIDOKAIN	продукт	49
	2	EMOKSIPIN	промежуточное вещество	49
	3	KARBAZOL	промежуточное вещество	49

Рис.11. Код и результат запроса 4

Как видно из запросов, разработанная БД понятна и удобна в использовании, что значительно экономит время пользователям.

Заключение

Разработанная структура базы данных позволяет специалистам находить конкретную информацию о той или иной технологической схеме, а именно: производительность схемы; продукты, выпускающиеся на схеме, а также последовательность их выпуска; время реализации схемы как при последовательном выпуске продуктов, так и при циклическом; капитальные затраты на схему, информацию об оборудовании и т.д.

Список литературы

1. Егоров А.Ф., Савицкая Т.В., Михайлова П.Г., Горанский А.В. Рекомендации по созданию и работе

1) Задача: вывести на экран минимальные и максимальные капитальные затраты для всех схем, в которых количество стадий = 27 (рисунок 8).

2) Задача: определить, сколько времени займет выпуск ассортимента на всех схемах (рисунок 9).

3) Задача: определить, какие и сколько реакторов каждого типа используется в составленных схемах (рисунок 10).

4) Задача: определить, в каком состоянии находятся вещества в Схеме №1 на 9 стадии (рисунок 11).

с базами данных учебно-методического комплекса по проблемам химической безопасности. М.: Издат. центр РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2011. 184с.

2. Хомоменко А.Д., Цыганков В.М., Мальцев М.Г. Базы данных: учеб. Для высших учебных заведений / под ред. Хомоменко А.Д. – 2-е издание, перераб. и доп. – СПб.: КОРОНА принт. – 2002. – 672с.

3. Савицкая Т.В., Бельков В.П. Синтез гибких химико-технологических систем (детерминированный и стохастический варианты): учебное пособие. М.: Издат. Центр РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2005. 119с.

4. Универсальный инструмент базы данных DBeaver [Электронный ресурс] – Режим доступа: <https://dbeaver.io/> (дата обращения 25.05.2021).

УДК 544.774.2

Демкин К.М., Комарова Д.С., Мочалова М.С., Ловская Д.Д.

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ЧАСТИЦ ХИТОЗАНОВЫХ АЭРОГЕЛЕЙ ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В МЕДИЦИНЕ

Демкин Кирилл Максимович – бакалавр 3-го года обучения кафедры кибернетики химико-технологических процессов; kirakss@yandex.ru.

Комарова Дарья Сергеевна – бакалавр 3-го года обучения кафедры кибернетики химико-технологических процессов; darya.komarowa2000@yandex.ru.

Мочалова Мария Сергеевна – магистрант 2-го года обучения кафедры кибернетики химико-технологических процессов; mochalova_mariya_sergeevna@muctr.ru.

«Международный учебно-научный центр трансфера фармацевтических и биотехнологий»,
123514, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20

Ловская Дарья Дмитриевна – к. т. н., старший научный сотрудник международного учебно-научного центра трансфера фармацевтических и биотехнологий.

«Международный учебно-научный центр трансфера фармацевтических и биотехнологий»,
123514, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20

В работе были проведены исследования структуры и свойств частиц аэрогеля на основе хитозана. Проведен анализ объема и среднего диаметра пор аэрогелей, удельной поверхности, сорбционной емкости частиц. Было выдвинуто предположение, что уменьшение сорбционной емкости частиц, размера и объема пор при повышении концентрации хитозана связано с утолщением стенок каркаса аэрогеля. На основе полученных данных был сделан вывод об эффективном использовании частиц с более низкой концентрацией хитозана, так как они имеют более высокую удельную поверхность и большую сорбционную емкость, что является важным фактором при использовании частиц аэрогеля хитозана в качестве гемостатического средства.

Ключевые слова: аэрогель, сверхкритическая сушка, хитозан, гемостатические средства, сорбционная емкость.

STUDY OF THE STRUCTURE AND PROPERTIES OF CHITOSAN AEROGEL PARTICLES FOR APPLICATION IN MEDICINE

Demkin K.M.¹, Komarova D.S.¹, Mochalova M.S.¹, Lovskaya D.D.¹

¹ Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

In this work, we studied the structure and properties of aerogel particles based on chitosan. The analysis of the volume and average pore diameter of aerogels, specific surface area, and sorption capacity of particles has been carried out. It was suggested that the decrease in the sorption capacity of particles, the size and volume of pores with an increase in the concentration of chitosan is associated with the thickening of the walls of the aerogel framework. Based on the data obtained, it was concluded that particles with a lower concentration of chitosan are efficiently used, since they have a higher specific surface area and a greater sorption capacity, which is an important factor when using chitosan aerogel particles as a hemostatic agent.

Key words: aerogel, supercritical drying, chitosan, hemostatic agents, sorption capacity.

Введение

В результате стремительного развития медицинской промышленности перед учеными возникает потребность поиска новых материалов, которые можно эффективно применять в медицине. В качестве таких инновационных материалов можно использовать аэрогели, которые обладают высокой удельной поверхностью, пористостью и низкой плотностью [1]. Одним из перспективных материалов для получения аэрогелей является хитозан - производное природного полисахарида хитина, получаемое из него промышленным способом. Хитозан за счет своей органической природы обладает высокой биологической активностью и совместимостью с тканями человека, животных и растений, а также не загрязняет окружающую среду, поскольку полностью разрушается ферментами микроорганизмов [2]. Помимо вышеперечисленных

достоинств, хитозан обладает регенеративными, гемостатическими, антиоксидантными и антибактериальными свойствами. Большое количество свободных аминогрупп в молекуле хитозана определяет его свойство приобретать избыточный положительный заряд, что позволяет притягивать компоненты крови, чья поверхность заряжена отрицательно. Данные характеристики делают хитозан крайне перспективным сырьем для медицинской промышленности [3]. Таким образом, совмещая свойства хитозана и структуру аэрогеля в одном материале, мы получаем наиболее подходящее для медицины гемостатическое средство, способное останавливать массивные наружные артериальные и венозные кровотечения [4]. Целью данной работы является всестороннее исследование того, как влияет изменение концентрации хитозана на структуру и свойства аэрогеля. Исследование является

актуальным, т.к. материала освящающего данную тему в научной литературе пока нет в достаточном количестве.

Экспериментальная часть

Аэрогель на основе хитозана получали следующим способом. При постоянном перемешивании готовились растворы с различной концентрацией полисахарида (1.2%, 1.4%, 1.6%, 1.8%) в 0.1М уксусной кислоте, после чего их прокапывали в раствор 1М гидроксида натрия, в котором полученные частицы выдерживали в течение минимум 24 часов для того, чтобы все химические реакции прошли в полном объеме. Для проведения сверхкритической сушки необходимо, чтобы используемый сушильный агент образовывал гомогенную смесь с растворителем, содержащимся внутри высушиваемого геля. С этой целью частицы отмывали до нейтрального pH, а позже ступенчато заменяли растворитель на изопропанол (10%-30%-50%-70%-90%-100%-100%-100%) для предотвращения деформации структуры полученного геля в процессе сверхкритической сушки. После чего частицы подвергали сверхкритической сушке способом, описанным в статье [5].

Был проведен анализ морфологии поверхности с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с использованием сканирующего электронного микроскопа JEOL 1610LV. На измерителе удельной поверхности ASAP 2020 V3.04H (Micromeritics, USA) с помощью метода БЭТ (метод Брюнера-Эммета-Теллера) была определена площадь удельной поверхности, методом БДХ (метод Баррета-Джойнера-Халенды) для каждого образца был найден средний размер пор и совокупный объем пор с диаметром 1.7нм – 300нм. Также в данной исследовательской работе было произведено измерение сорбционной емкости частиц по следующей методике. Частицы взвешивались, после чего переносились в определенный объем дистиллированной воды, по истечении 10 минут частицы вынимались из воды и ещё раз взвешивались. Сорбционная емкость рассчитывалась как отношение массы поглощенной воды к массе хитозана. Измерение удельной поверхности, среднего диаметра и совокупного объема пор, а также снимки СЭМ проводились в Центре коллективного пользования РХТУ им. Д.И.Менделеева.

Снимки внешней поверхности образцов, сделанные с помощью СЭМ представлены на рисунке (рис. 1).

Исходя из полученных снимков можно сказать, что все образцы имеют развитую морфологию поверхности. Структура аэрогеля представляет собой комбинацию глобул и волокон, с преобладанием вторых. При данных концентрациях хитозана структура не претерпевает существенных изменений.

Результаты всех остальных аналитических исследований представлены в таблице (Таблица 1).

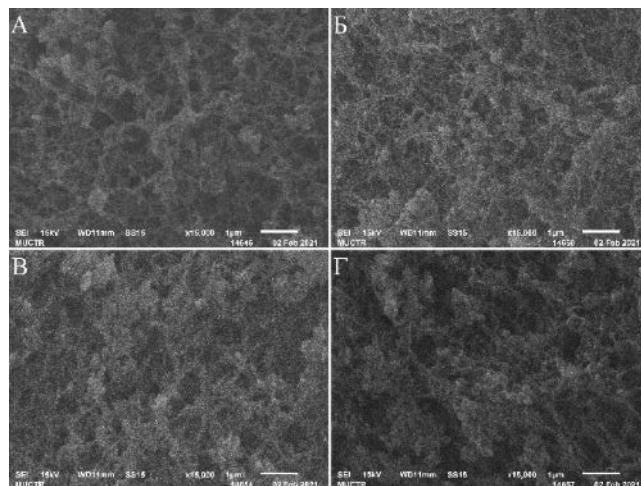


Рис. 1 Снимки поверхности частиц с концентрацией хитозана: А – 1.2%; Б – 1.4%; В – 1.6%; Г – 1.8%

Таблица 1. Результаты аналитических исследований

Схитозана, масс%	$S_{уд}$, м ² /г	$D_{пор}$, нм	$V_{пор}$, см ³ /г	δ , г/г
1.2	267	24	1.56	8.55
1.4	219	23	1.25	6.62
1.6	223	19	1.13	6.05
1.8	231	19	1.16	5.61

В ходе исследовательской работы была получена зависимость среднего диаметра пор от концентрации хитозана (рис. 2).

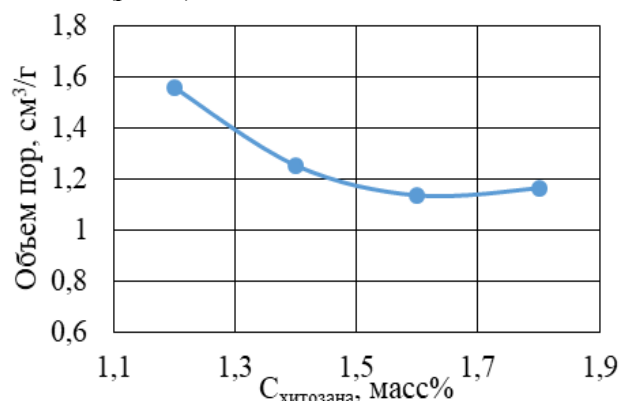


Рис. 2 Зависимость совокупного объема пор диаметра 1.7нм – 300нм от концентрации хитозана

Из графика следует вывод, что при повышении концентрации полисахарида происходит уменьшение размера пор, а также уменьшение совокупного объема пор диаметра 1.7нм – 300нм. Это может быть вызвано тем, что из-за увеличения концентрации хитозана каркас аэрогеля занимает несколько большую часть объема аэрогеля, чем образцы с более низкой концентрацией хитозана. Следствием этого является утолщение стенок пор, уменьшение их совокупного объема и уменьшение радиусов пор, что видно на интегральном распределении пор по их радиусам (рис. 3).

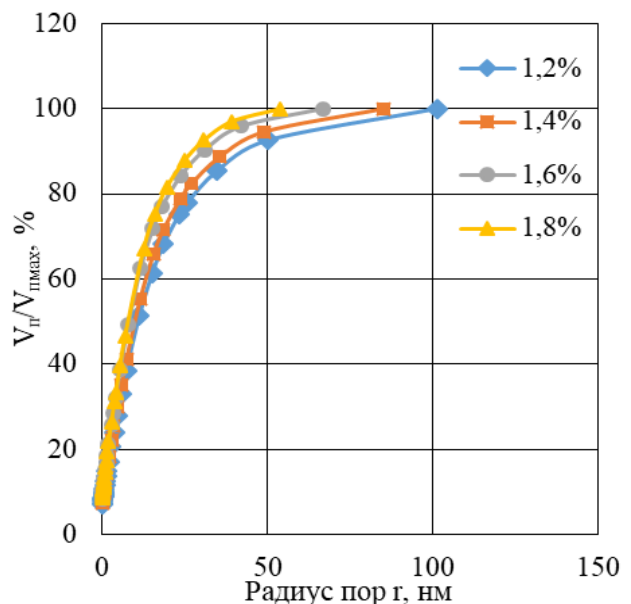


Рис. 3 Интегральная кривая распределения объема пор по радиусам

Исходя из данных о поверхности образцов, можно сказать, что все образцы имеют высокую удельную поверхность в интервале от $220\text{ м}^2/\text{г}$ до $270\text{ м}^2/\text{г}$, максимальное значение которой наблюдается у образца с концентрацией хитозана 1,2%. Результаты измерения сорбционной емкости показывают, что все образцы имеют высокую сорбционную емкость по воде, также можно сделать вывод о том, что сорбционная емкость частиц аэрогеля уменьшается с повышением концентрации хитозана, что коррелирует с данными о совокупном размере пор и удельной поверхности.

Высокая удельная поверхность и большая сорбционная емкость частиц представляют широкую возможность для их эффективного применения в медицине в качестве местных гемостатических средств.

Заключение

В ходе данной работы были получены частицы аэрогеля с различной концентрацией хитозана. Проведены всесторонние аналитические исследования полученных образцов. На основе

полученных результатов, можно сделать вывод, об эффективном использовании частиц с более низкой концентрацией хитозана, так как они имеют более высокую удельную поверхность и большую сорбционную емкость, что является важным фактором при использовании частиц аэрогеля хитозана в качестве гемостатического средства. Также можно сделать вывод о том, что, варьируя концентрацию хитозана, можно получать аэрогель с преобладанием пор требуемого размера.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования России, FSSM-2020-0003.

Список литературы

1. Мочалова М.С., Ловская Д.Д., Меньшутина Н.В. Исследование процесса получения частиц аэрогеля на основе хитозана для применения их в качестве кровоостанавливающих средств. // Успехи в химии и химической технологии. – 2020. – №8 – С. 95-97;
2. Камская В.Е. Хитозан: структура, свойства и использование // Научное обозрение. Биологические науки. – 2016. – №6 – С. 36-42;
3. Гладкова Е.В., Бабушкина И.В., Мамонова И.А., Норкин И.А., Пучиньян Д.М., Щуковский В.В. Особенности репаративной регенерации экспериментальных ран при использовании // Фундаментальные исследования. – 2014. – № 6-7. – С. 1397-1400;
4. Денисов А.В., Носов А.М., Телицкий С.Ю., Демченко К.Н., Юдин А.Б., Шперлинг И.А., Миляев А.В., Гребенюк А.Н. Экспериментальная оценка эффективности нового отечественного местного гемостатического средства на основе хитозана // Вестник Российской Военно-медицинской академии. – 2018. – № 3(63). – С. 159-163;
5. Меньшутина Н., Ловская Д., Лебедев А., Лебедев Е. Процессы получения частиц аэрогелей на основе альгината натрия с использованием сверхкритической сушки в аппаратах различного объема // Сверхкритические флюиды: Теория и практика. – 2017. – Т. 12, № 2. – С. 35-48.

УДК 378.145

Косс Е.Н., Белеевский К.А., Васецкий А.М.

СОЗДАНИЕ СЕРВЕРНОЙ ЧАСТИ ДЛЯ АВТОМАТИЗАЦИИ ФОРМИРОВАНИЯ РАСПИСАНИЯ УНИВЕРСИТЕТА

Косс Ева Николаевна, бакалавр 4 курса кафедры информационных компьютерных технологий;
Белеевский Кирилл Андреевич, бакалавр 4 курса кафедры информационных компьютерных технологий;
Васецкий Алексей Михайлович, старший преподаватель кафедры информационных компьютерных технологий;
e-mail: amvas@muctr.ru

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

Разработана серверная часть приложения, включающая в себя базу данных и API, которое выполняет запросы от интерфейса (клиентской части) к данным. Приложение содержит базу данных, характеризующую аудитории, время работы преподавателей, время начала и окончания занятий по дисциплинам и т.д. Обильное число характеристик и специально настроенное API позволяет выступить серверной части в качестве хорошей системы принятия решений для диспетчера расписания. Клиентская часть выполняет роль интерфейса для пользователей – преподавателей, сотрудников и учащихся университета.

Ключевые слова: расписание, базы данных, веб-приложение, API.

DESIGN AND DEVELOPMENT OF BACKEND APPLICATION FOR UNIVERSITY SCHEDULE FORMATION

Koss E. N., Beleevskii K. A., Vasetsky A. M.

Mendeleev University of Chemical Technology Moscow, Russian Federation

The article discusses a server part of application, which has been developed for a project to automate the formation of an educational institution's schedule at the level of the Faculty of Digital Technologies and Chemical Engineering. The server side has been developed, which includes a database and an API that performs requests from the interface (client side) to data. The application contains a database that characterizes the audience, the working hours of teachers, the start and end times of classes by discipline, etc. A plentiful number of characteristics and a specially tuned API allows the back end to act as a good decision-making system for the schedule manager. The client part acts as an interface for users – teachers and students of the university.

Keywords: schedule, databases, web application, API.

Введение

Одной из важнейших проблем качественной организации учебного процесса в высшем учебном заведении является задача создания автоматизированного учебного расписания. Правильно и точно составленное расписание обеспечивает равномерную загрузку студенческих групп и профессорско-преподавательского состава [1].

Задача построения оптимального расписания для крупных вузов является достаточно сложной и трудоемкой, поэтому автоматизация такого процесса является актуальной. Кроме этого, чем крупнее вуз, тем актуальность в автоматизации названного процесса выше [2].

Данная система планируется к работе с разрабатываемой в университете системой ЕИОС, по этой причине привлечение сторонних разработчиков затруднено. Практическая значимость работы данной работы можно обосновать потребностью в данной системе университета.

Экспериментальная часть

Разработано клиент-серверное приложение, процесс взаимодействия в сети между базой данных и интерфейсом автоматизированного расписания в компьютерной сети производится при помощи

программного интерфейса приложения, который соединяет «сервер» и «клиент» через HTTP протокол.

При помощи HTTP протокола браузер отправляет специальное HTTP сообщение, в котором указано какую информацию и в каком виде он хочет получить от сервера. Сервер, получив такое сообщение, посылает браузеру в ответ похожее по структуре сообщение (или несколько сообщений), где содержится нужная информация.

HTTP запрос состоит из трех основных частей, которые идут в определенном порядке. Между заголовками и телом сообщения находится пустая строка (в качестве разделителя), она представляет собой символ перевода строки:

1. Строка запроса (Request Line);
2. Заголовки (Message Headers);
3. Пустая строка (разделитель);
4. Тело сообщения (Entity Body) – необязательный параметр.

Строка запроса указывает метод передачи, URL-адрес, к которому нужно обратиться, и версию протокола HTTP.

Заголовки – это набор пар имя-значение, разделенных двоеточием. В заголовках передается различная служебная информация: кодировка сообщения, название и версия браузера, адрес, с которого пришел клиент, и так далее.

Сообщения, которые посылают клиенты, получили названия HTTP запросов. Запросы имеют специальные методы, которые говорят серверу о том, как обрабатывать сообщение. Сообщения же, которые посылает сервер, получили название HTTP ответов, они содержат, помимо полезной информации, еще и специальные коды состояния, которые позволяют браузеру узнать как сервер понял его запрос. Таким образом, происходит взаимодействие «серверной» и «клиентской» частями проекта.

Также стоит заметить, что в основе взаимодействия клиент-сервер лежит принцип того, что такое взаимодействие начинает клиент, сервер лишь отвечает клиенту и сообщает о том, может ли он предоставить услугу клиенту, и если может, то на каких условиях. Клиентское программное обеспечение и серверное программное обеспечение обычно установлено на разных машинах, но также они могут работать и на одном компьютере.

Данная концепция взаимодействия была разработана в первую очередь для того, чтобы разделить нагрузку между участниками процесса обмена информацией, а также для того, чтобы разделить программный код поставщика и заказчика. Ниже на рис.1 можно видеть упрощенную схему взаимодействия клиент - сервер.

СХЕМА РАБОТЫ ПРОЕКТА

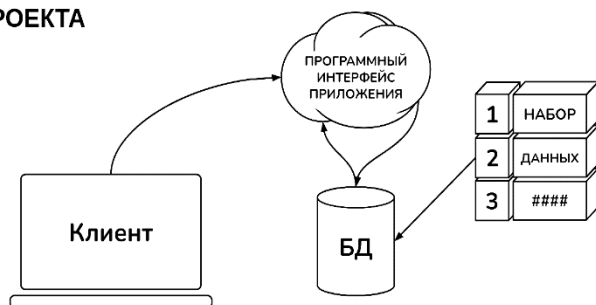


Рис. 1. Схематическое представление работы проекта

Цель работы состоит в разработке программного обеспечения для управления процессом автоматизации создания учебного расписания.

Для реализации целей были поставлены следующие задачи:

1. Разработать рабочую архитектуру базы данных на основе ORM Django и PostgreSQL для хранения информации об учебном расписании на уровне кафедры с потенциальной возможностью расширения на весь университет.
2. Описать и реализовать серверную часть для формирования учебного расписания, в результате которой реализуется API для взаимодействия клиентской части приложения с базой данных посредством запросов http, содержащих данные в формате JSON.

Для разработки использовались: СУБД PostgreSQL, язык программирования Python, фреймворки Django и Django REST.

Создание расписания – неотъемлемая часть образовательного процесса. На данный момент не реализована идея по исполнению данного процесса в виде информационного продукта, которая была бы доступна и достаточно легка в адаптации к технологической среде университета. В настоящее время расписание создается полностью вручную или с использованием электронных таблиц.

Задача реализации автоматизированного расписания – это процесс некоторого набора событий тогда уж за определенный промежуток времени в ресурсных условиях и других ограничений. Так как во многих вузах России расписание занятий создается в ручном режиме, необходимо реализовать данную идею в клиент-серверном приложении, как минимум, автоматизировать ввод и хранение информации о нем, с помощью веб-сервисов и баз данных.

Конечный пользователь взаимодействует с приложением через интерфейс пользователя, который предлагает автозаполнение полей и предупреждает о возможных ошибках, по факту являясь помощником. Существует несколько уровней доступа, которые предоставляют определенные права на просмотр, редактирование и изменение структуры базы данных: студент, преподаватель и диспетчер расписания.

В настоящий момент, как первая пробная модель, база данных работает на уровне одной кафедры, однако планируется ее расширение целиком на весь университет.

В инфологической модели базы данных на рис.2 представлены следующие таблицы: кафедра, направление, группа, подгруппа, предмет, аудитория, преподаватель, рабочее время преподавателя. Каждая таблица в достаточной мере характеризует свою сущность в архитектуре расписания и имеет логические связи и ключи с другими таблицами. Так у таблицы с предметом есть атрибут «Аудитория», который ссылается на таблицу, описывающую конкретную аудиторию с ее номером, вместимостью, типом и т.д.

Сущность – это любой объект, отличающийся от другого, информацию о котором необходимо сохранить. Связь – ассоциирование нескольких сущностей с целью отыскания одних из них по значениям других. Атрибут является характеристикой сущности, это может быть числовой характеристикой, классификацией, идентификацией. Его наименование должно быть уникальным для конкретного типа сущностей и может совпадать с атрибутами других сущностей. Ключ представляет собой минимальное количество атрибутов, с помощью которого можно отыскать необходимый экземпляр сущности [3].

Целью инфологического моделирования является обеспечение оптимального способа сбора и представления информации, хранимой в базе данных. Инфологическая модель данных строится в соответствии с естественным языком, который невозможно использовать в чистом виде ввиду сложности обработки текстов с помощью компьютера и неоднозначности естественного языка [4].

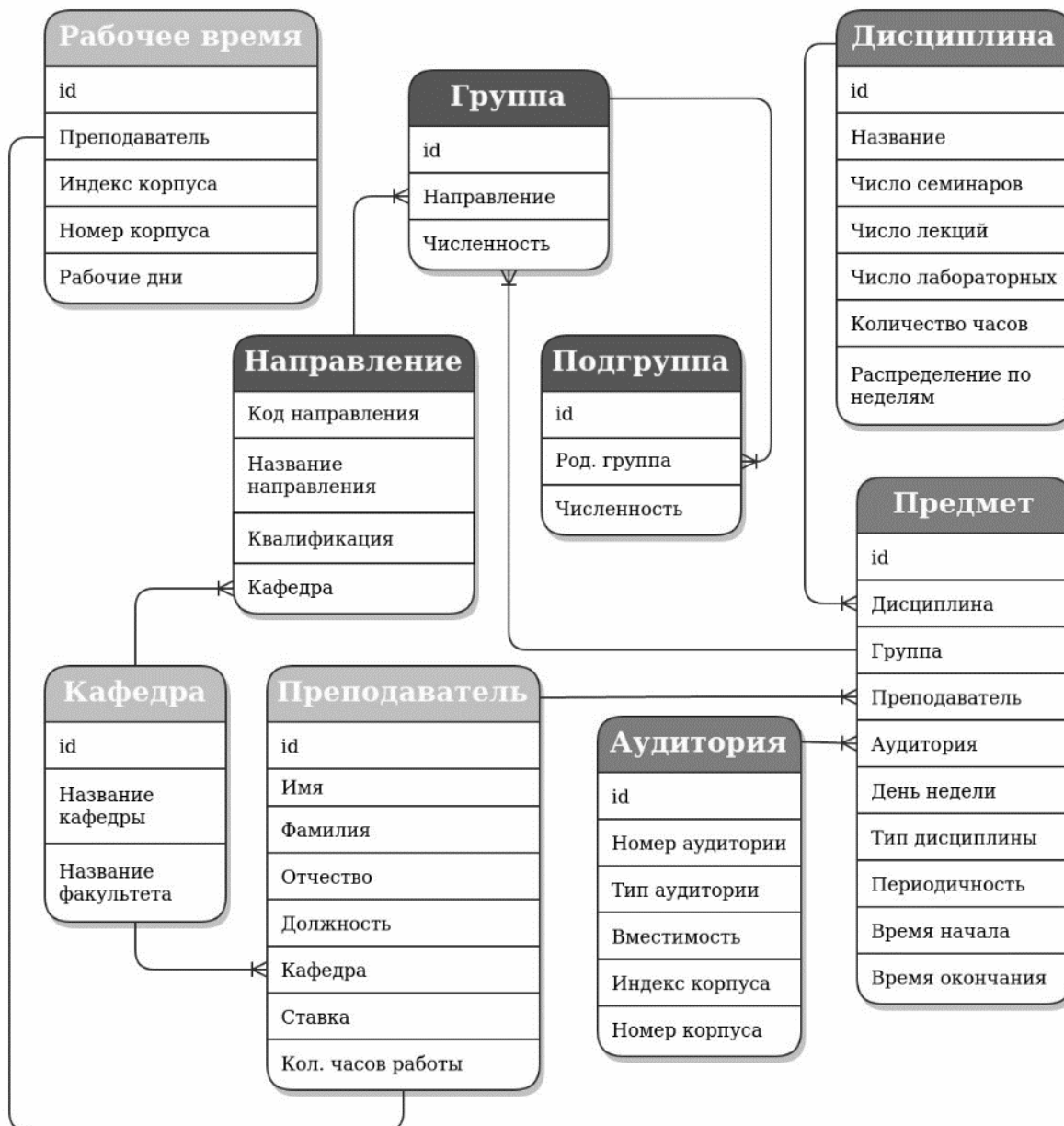


Рис. 2 Инфологическая модель базы данных

Заключение

По итогу работы была создана база данных на PostgreSQL с помощью Django моделей, содержащая в себе всю необходимую информацию для структуры расписания на уровне кафедры, а также создано API с помощью фреймворка Django REST, позволяющее связать базу данных и интерфейсную часть через запросы и выдачу ответа в формате JSON.

Список литературы

1. Аганина, Д. А. Проблемы автоматизированного расписания образовательного процесса / Д. А. Аганина. – Текст : непосредственный // Молодой ученый. – 2018. – № 42 (228). – С. 42-43.
2. Хабипов Р. И. Автоматизация построения

расписания. – Казань, изд-во КФУ, 2018, – 10 с. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://elbib.ru/article/view/480/559> (дата обращения: 24.05.2021 г.).

3. Дронов В.А. Django 3.0 Практика создания веб-сайтов на Python / В.А. Дронов. – СПб.: БХВ-Петербург, 2021. – 704 с.

4. Карпова И.П. Базы данных. Учебное пособие. – Московский государственный институт электроники и математики (Технический университет). – М., 2009.

5. Купер А., Рейман Р., Кронин Д. Алан Купер об интерфейсе. Основы проектирования взаимодействия. – Пер. с англ. – СПб.: Символ-Плюс, 2009. – 688 с.

УДК 004.946

Кулаков Д.Г., Иванов С.И.

ВИЗУАЛИЗАЦИЯ МОДЕЛИРУЕМОЙ СИСТЕМЫ С ПОМОЩЬЮ ГРАФИЧЕСКОГО ДВИЖКА UNITY

Кулаков Дмитрий Геннадьевич – бакалавр 2-го года обучения кафедры информационных компьютерных технологий, e-mail: dimacreator1998@gmail.com;

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

Иванов Святослав Игоревич – кандидат технических наук, руководитель отдела разработки #3 ООО «КристаллД»;

Москва, Россия 117630, Старокалужское шоссе, дом 62а, 604.

В данной работе рассматривается способ визуализации моделируемого процесса с помощью графического движка Unity, затрагиваются другие способы визуализации и их достоинства и недостатки, а также рассматриваются другие графические движки. Описывается способ применения подхода на примере моделируемой системы игры “Жизнь”.

Ключевые слова: Unity, моделирование, визуализация, графические движки, рендеринг.

VISUALIZATION OF THE SIMULATED SYSTEM USING THE UNITY GRAPHICS ENGINE

Kulakov D.G.¹, Ivanov S.I.²

¹ D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

² LLC "CrystallD"

This paper discusses a way to visualize a simulated process using the Unity graphics engine, discusses other visualization methods and their advantages and disadvantages, and also discusses other graphics engines. The method of application of the approach is described on the example of the simulated system of the game “Life”.

Keywords: Unity, modelling, visualization, graphics engines, rendering.

Введение

Частой задачей описания какого-либо процесса является компьютерное моделирование этого процесса с получением данных на различных этапах его выполнения и желательно чтобы эти данные отображались графически, показывая то, как наглядно выглядит процесс, а не только выводились в виде графиков и диаграмм. Существует много способов графической визуализации процесса, вот некоторые из них:

- Визуализация с помощью инструментов моделирования - во многих инструментах моделирования, таких как Matlab, уже есть встроенные инструменты визуализации, но проблема в том, что эти инструменты предназначены для конкретных и точечных задач.

- Визуализация с помощью графических библиотек - этот подход заключается в использовании таких графических библиотек как, OpenGL, DirectX, проблема подхода в том, что изначально нужно обучиться пользованию API данных библиотек.

- Визуализация с помощью графических движков - этот подход заключается в применении графических движков как, Unity, Unreal Engine, Source и подобных в целях графической визуализации процесса, именно этот подход будет рассмотрен в данной статье.

На рынке довольно много графических движков, далее будут перечислены самые популярные:

Unreal Engine - кроссплатформенный игровой движок от компании Epic Games, на нём разработаны такие игры, как Fortnite, Borderlands и много других,

в качестве языка программирования использует язык C++.

Source - игровой движок от компании Valve, на нём разработаны такие игры как CS GO, Dota 2 и Half Life, в качестве языка программирования использует язык C++.

Unity - кроссплатформенный движок от компании Unity Technologies, на нём разработаны такие игры, как Hearthstone, Escape from Tarkov, Fall Guys и много других, в качестве языка программирования использует язык C#, также в более ранних доступных версиях есть поддержка языка JavaScript. Рассматриваемый подход абсолютно не зависит от выбора движка, но для практического примера, описываемого в данной статье, был выбран движок Unity и язык C#. В качестве описываемого процесса выбрана одна из вариаций игры “Жизнь” “Зайцы и волки”.

Описание игры “Зайцы и волки”

В игре присутствует игровое поле, состоящее из клеток, трава, которая может находиться на клетках, но не занимать их, зайцы и волки, занимающие клетку, которые имеют показатели сытости, времени жизни и порог сытости необходимой для размножения.

Зайцы передвигаются по полю, максимум на две клетки за ход, если заяц оказывается на клетке с травой, то он поедает её, тем самым восстанавливая себе сытость до максимума, если у зайца достаточно сытости для размножения и рядом есть заяц с достаточной сытостью они размножаются.

Волки также передвигаются по полю, но максимум на одну клетку за ход, если они встают на клетку, занимаемую зайцем, то они его поедают, тем самым восстанавливая сытость, размножение происходит аналогичным с зайцем способом.

В начале каждого хода на поле поддерживается процентное количество травы.

Термины

- Сцена - пространство, в котором располагаются все объекты участвующие в визуализации

Проект - папка, где находится все файлы кода, ресурсы, используемые программой, а именно модели, картинки, звуки и так далее.

- Vector3 - структура данных, которая содержит 3 дробных числа, используется для описания пространства и положения объектов в сцене.

- Инспектор - окно Unity, которое содержит информацию об объекте в сцене. Компонент - некий код, который описывает логику поведения и который назначается какому-либо объекту с помощью инспектора.

- GameObject - класс, представленный библиотекой UnityEngine, который содержит методы и свойства для управления объектом в сцене из кода, содержит свойство transform, которое в свою очередь содержит свойства position, rotation и scale, которые отвечают за позицию, поворот и масштаб объекта в сцене.

- MonoBehaviour - класс, представленные библиотекой UnityEngine, от которого мы обязаны унаследовать наш класс, описывающий логику объекта, чтобы применить его как компонент для объекта в сцене.

- Префаб - заранее настроенный объект, который содержит какую-либо логику. Префаб можно сохранить в файлах проекта и использовать неограниченное количество раз.

Описание подхода

Для решения задачи будет использоваться MVC (model-view-controller) подход, по сути, консольная программа уже содержит в себе model – описание объектов, которые участвуют в системе и controller – логика взаимодействия объектов в системе. С помощью Unity остаётся реализовать view – способ отображения объекта, исходя из данных нашей системы.

В данном примере в качестве моделей взяты примитивные формы, которые доступны в Unity по умолчанию во вкладке GameObject -> 3D Object, и модели, сделанные с помощью Magica Voxel, но при желании можно использовать любые графические модели, созданные в программах 3D-моделирования (3dMax, Blender, Maya и др.) от того какие модели будут выбраны не изменится работа программы. Unity поддерживает модели в формате .fbx и .obj и чтобы их использовать их нужно просто добавить в папку проекта.

Реализация подхода

Для реализации view были в сцене были созданы объекты примитивов и сохранены как префабы, далее на рисунках 1,2,3,4 представлены получившиеся объекты.



Рис. 1. View для клетки без травы (примитив куба)

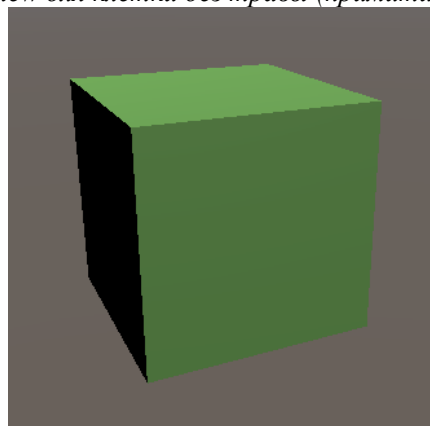


Рис. 2. View для клетки с травой (примитив куба)

Далее было описаны поля в классе животного и классе клетки, которые имеют тип GameObject и которые будут содержать в себе ссылку на сохранённые префабы.



Рис. 3. View для зайца (Модель)

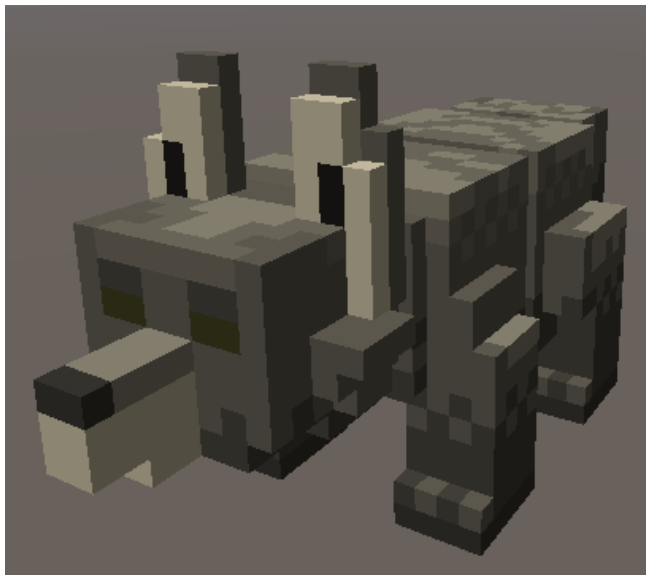


Рис. 4. View для волка (Модель)

Далее был описан класс Manager, который будет содержать настройки системы, он обязательно должен наследоваться от класса MonoBehaviour, так как впоследствии будет прикреплён к классу в сцене как компонент. Чтобы приватные поля были видны в инспекторе игрового объекта к полю нужно применить атрибут [SerializeField]. Для того, чтобы настраивать систему из сцены был создан пустой игровой объект GameObject -> Create Empty, которому через инспектор был установлен компонент Manager.

За создание игрового объекта в сцене из кода отвечает метод Object.Instantiate(GameObject prefab, Vector3 position, Quaternion rotation), где prefab — это ссылка на префаб нашего объекта, то, что нужно создавать, position — позиция объекта в сцене, rotation — это поворот объекта в сцене, обычно берётся Quaternion.identity, что не меняет поворот относительно префаба. Далее был добавлен вызов метода Object.Instantiate в конструкторы классов.

Чтобы уничтожать объекты в Unity предусмотрен метод Object.Destroy(GameObject gameObject), который принимает в себя аргумент GameObject, ссылку на объект, который нужно удалить из сцены, в данном случае это view, который в данный момент должен подвергнуться удалению, в случае съедания зайца волком или смерти от голода.

Далее в метод смерти у животного был добавлен вызов метода удаления объекта со сцены.

Перемещение объектов в сцене было реализовано с помощью изменения у них свойства transform.position. Для этого в методе перемещения позиции view модели задавалась позиция той клетки, на которую перемещался объект.

Далее, на рисунке 5, представлена сцена моделируемого процесса.

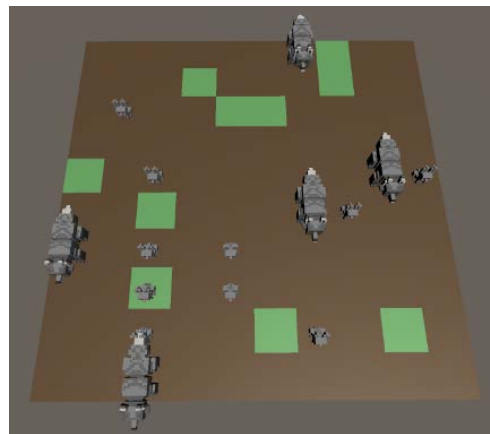


Рис. 5. Пример поля размером 10x10, 5 волков, 10 зайцев

Вывод

В данной статье был реализован подход к визуализации данных компьютерного моделирования на примере вариации игры “Жизнь” с помощью графического движка Unity. Данный подход применим для визуализации данных любого моделируемого процесса и абсолютно не зависит от моделируемой системы.

Ссылки

1. Код программы на C#: <https://github.com/DimasCreator/RabbitsAndWolves/tree/master>;
2. Проект на Unity: <https://github.com/DimasCreator/RabbitsAndWolvesUnity>

Список литературы

1. Официальная документация Unity [Электронный ресурс]; URL: <https://docs.unity3d.com/ScriptReference/>

УДК 544.774.2:621.3.032.35

Кунаев Д.А., Голубев Э.В., Сулова Е.Н., Лебедев А.Е.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ ТРИС(8-ОКСИХИНОЛЯТА) АЛЮМИНИЯ В АЭРОГЕЛЕ С ПРИМИНЕНИЕМ СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ ТЕХНОЛОГИЙ

Кунаев Данил Артемович – бакалавр 2 курса кафедры кибернетики химико-технологических процессов; e-mail: k_linad@mail.ru;

Голубев Эльдар Валерьевич – бакалавр 2 курса кафедры кибернетики химико-технологических процессов; Сулова Екатерина Николаевна – аспирант 1 года обучения направления подготовки 18.06.01 Химическая технология, ведущий инженер международного учебно-научного центра трансфера фармацевтических и биотехнологий РХТУ им. Д. И. Менделеева;

Лебедев Артем Евгеньевич – кандидат технических наук, старший научный сотрудник международного учебно-научного центра трансфера фармацевтических и биотехнологий РХТУ им. Д. И. Менделеева.

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия
125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д.20.

Описана методика получения люминофорных материалов на основе аэрогелей диоксида кремния. Получены аэрогели с внедренным металлорганическим соединением трис(8-оксихинолята) алюминия путем взаимодействия ионов алюминия с 8-оксихинолином на поверхности геля.

Ключевые слова: аэрогели на основе диоксида кремния с внедренными люминофорными материалами, люминесценция, сверхкритическая сушка, сверхкритическая адсорбция, 8-оксихинолин, трис(8-оксихинолят) алюминия.

RESEARCH OF THE PROCESS OF OBTAINING TRIS(8-HYDROXYQUINOLINE) ALUMINIUM IN AEROGEL USING SUPERCRITICAL TECHNOLOGIES

Kunaev D.A.¹, Golubev E.V.¹, Suslova E.N.¹, Lebedev A.E.¹

¹D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

A method for producing luminophore materials based silica aerogels is described. Aerogels with an embedded organometallic compound of aluminum tris(8-hydroxyquinolate) were obtained by reacting aluminum ions with 8-hydroxyquinoline on the gel surface.

Keywords: silica aerogels with embedded luminophore materials, photoluminescence, supercritical drying, 8-hydroxyquinoline, aluminum tris(8-hydroxyquinolate).

Введение

Люминофоры – это металлорганические комплексы, способные поглощать электромагнитное излучение и преобразовывать его в световое излучение. Для защиты от воздействия внешней среды при транспортировке люминофорные соединения внедряют в наноструктурные высокопористые материалы, такие как аэрогели. Неорганические аэрогели являются перспективными носителями для люминофорных материалов благодаря своим уникальным свойствам, таким как: низкая плотность, низкая теплопроводность и электропроводность, большая удельная поверхность, размер пор порядка нескольких нанометров [1–3]. Эти свойства подходят для носителя люминофора. Кроме того, внедрение позволяет использовать гибридные материалы в промышленности, производстве светодиодов, панелей плазменных дисплеев, энергосберегающих источников света, биосенсоров [4,5].

Экспериментальная часть

При получении люминофорных материалов можно выделить несколько основных стадий процесса: получение геля, внедрение ионов

алюминия в гель, сверхкритическая сушка и сверхкритическая адсорбция для получения металлорганического комплекса в объеме аэрогеля.

Этап получения геля осуществляется с помощью золь-гель метода, в ходе которого происходит поэтапное создание структуры. Для получения золь исходный прекурсор (тетраэтоксисилан – ТЭОС) смешивается с растворителем – изопропиловым спиртом (ИПС) с добавлением кислотного катализатора – 0,01М раствора соляной кислоты (HCl) в соотношениях 1: 7: 3,6 соответственно. Полученный раствор необходимо оставить на сутки при постоянном перемешивании для завершения всех реакций процесса. Для инициирования гелеобразования к полученному раствору необходимо добавить основной катализатор - 0,5М раствор аммиака (NH₃) в соотношении 1:2,7 к исходному прекурзору. Далее раствор необходимо поместить в пластиковые цилиндры и выдерживать в течение 24 часов для получения цилиндрических монолитов геля. Для удаления не вступивших в реакцию соединений сформированный гель помещается в изопропиловый спирт на сутки в объемном соотношении 1:4. Затем, для внедрения ионов алюминия на поверхность монолитов, гели

необходимо поместить в раствор 0,01% масс. $AlCl_3$ в ИПС. На рисунке 1 представлена схема реакции образования металлоорганического соединения Alq_3 .

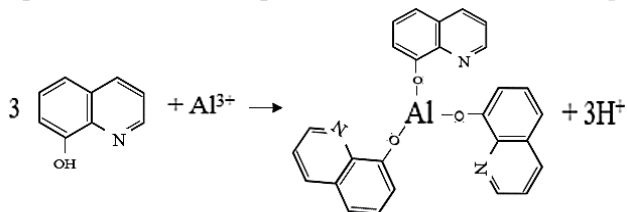


Рис. 1. Схема взаимодействия ионов алюминия и 8-оксихинолина

Объемное отношение гелей к растворам составило 1:4. Далее из полученных гелей с внедренными ионами Al^{3+} необходимо удалить растворитель для получения аэрогелей. Для этого используется установка для сверхкритической сушки.

При получении аэрогеля с помощью сверхкритической сушки происходит удаление растворителя из геля без нарушения структуры и формы его каркаса. Этот процесс можно разделить на 4 ключевых этапа: переход в сверхкритическое состояние системы, вытеснение растворителя, диффузионное замещение растворителя, изотермическое расширение (сброс давления). Схема установки представлена на рисунке 2.

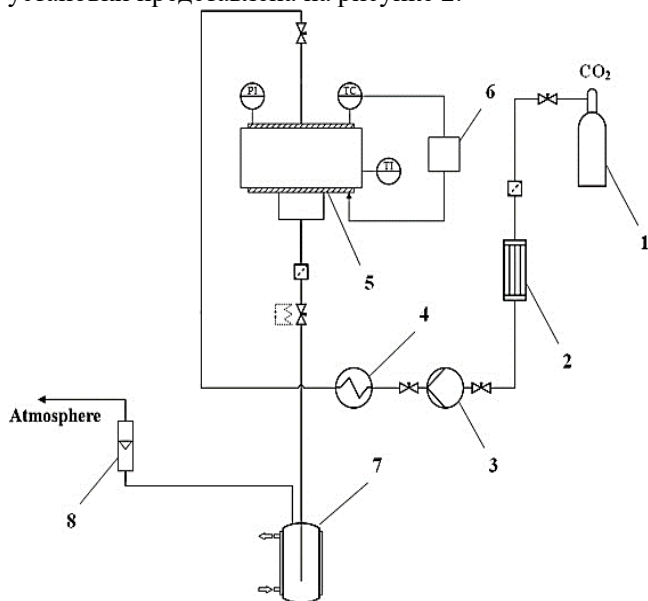


Рис. 2. Схема установки для сверхкритической сушки [6]

Гель помещают в автоклав, который герметично закрывают, затем достигается необходимое давление с помощью насоса и происходит нагрев до температуры, значение которой выше критических. Нагрев должен происходить постепенно во избежание образования трещин и усадки геля из-за термического расширения молекул растворителя

внутри пор. В ходе процесса углекислый газ в сверхкритическом состоянии сначала замещает растворитель в объеме автоклава, а после вытесняет растворитель в порах геля. Важно, чтобы произошло вытеснение всего растворителя. Далее производится постепенный сброс давления, чтобы избежать разности давления внутри пор и в реакторе.

Так как 8-оксихинолин хорошо смешивается с сверхкритическим диоксидом углерода (CO_2), который является сверхкритическим флюидом сверхкритических процессов, то возможно образование метал-органического комплекса с помощью сверхкритической адсорбции. Схема установки представлена на рисунке 3.

Аэрогель с внедренными ионами Al^{3+} поместили в аппарат для сверхкритической адсорбции вместе с 8-оксихинолином. Далее в системе было повышено давление до 200 бар и температура до 313 К. Процесс адсорбции проходит в течение 6 часов, после чего происходит сброс давления. В результате процесса адсорбции 8-оксихинолин вступает в реакцию с ионами алюминия на поверхности аэрогеля, что приводит к равномерному образованию люминофора Alq_3 в порах.

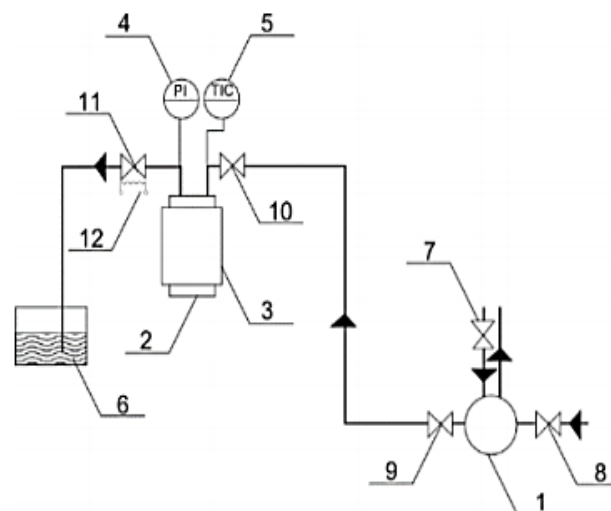


Рис. 3. Схема установки для сверхкритической адсорбции: 1 – жидкостной мембранный насос; 2 – реактор высокого давления; 3 – нагревательная рубашка; 4 – манометр; 5 – регулятор температуры с панелью оператора; 6 – емкость для сбора вещества; 7 – запорный вентиль охлаждения насоса; 8, 9 – запорные вентили насоса; 10 – вентиль на входе в реактор; 11 – вентиль на выходе из реактора; 12 – нагревательный элемент

Результаты и обсуждения

В результате вышеупомянутых действий были получены образцы на основе аэрогелей с внедренным металлоорганическим комплексом Alq_3 (рис. 4).

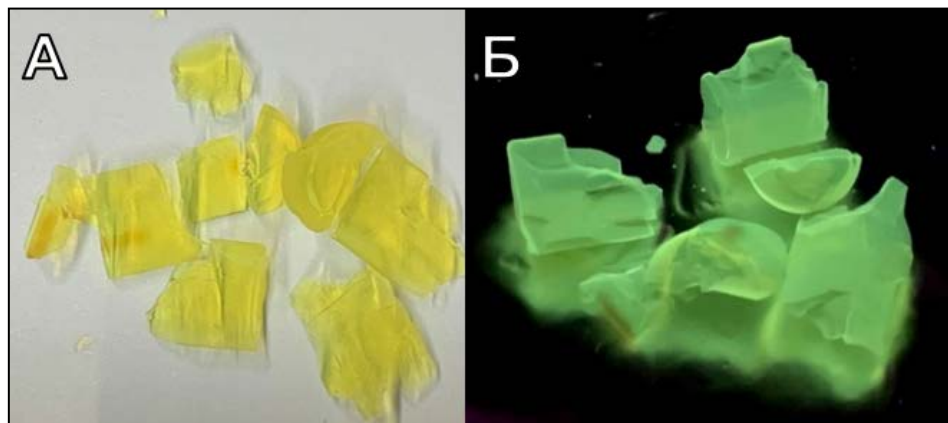


Рис. 4. Фотографические изображения люминофорных материалов на основе аэрогелей с внедренным Alq₃: А – при дневном освещении; Б – с ультрафиолетовой подсветкой

Как видно, полученные образцы обладают люминофорными свойствами в области длины волны около 400 нм при длине волны возбуждения порядка 380 нм. Данные исследования были проведены совместно с кафедрой химии и технологии кристаллов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования России, FSSM–2020–0003.

Список литературы

1. Conley B., Cruickshank C.A., Baldwin C. 2.24 Insulation Materials // Comprehensive Energy Systems / ed. Dincer I. Oxford: Elsevier, 2018. P. 760–795.
2. Buratti C., Moretti E. 10 - Silica nanogel for energy-efficient windows // Nanotechnology in Eco-Efficient Construction / ed. Pacheco-Torgal F. et al. Woodhead Publishing, 2013. P. 207–235.
3. Gopakumar D.A. et al. Chapter 14 - Nanocellulose-based aerogels for industrial applications // Industrial Applications of Nanomaterials / ed. Thomas S., Grohens Y., Pottathara Y.B. Elsevier, 2019. P. 403–421.
4. Zhang C. et al. Improved property in organic light-emitting diode utilizing two Al/Alq₃ layers // Microelectronics Journal. 2008. Vol. 39, № 12. P. 1525–1527.
5. Fukushima T., Kaji H. Green- and blue-emitting tris(8-hydroxyquinoline) aluminum(III) (Alq₃) crystalline polymorphs: Preparation and application to organic light-emitting diodes // Organic Electronics. 2012. Vol. 13, № 12. P. 2985–2990.
6. Lebedev A.E., Lovskaya D.D., Menshutina N.V. Modeling and scale-up of supercritical fluid processes. Part II: Supercritical drying of gel particles // The Journal of Supercritical Fluids. 2021. Vol. 174. P. 105238.

УДК 664

Лебедева Е.С., Артемьев А.И., Казеев И. В.

СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ АРАЛОЗИДОВ ИЗ АРАЛИИ МАНЬЧЖУРСКОЙ

Лебедева Елена Сергеевна – бакалавр 4 курса кафедры кибернетики химическо-технологических процессов; limonka1999@mail.ru.

Артемьев Артём Ильич – ведущий инженер международного учебно-научного трансфера фармацевтических и биотехнологий;

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Россия, Москва, 125480, ул. Героев Панфиловцев, 20.

Казеев Илья Владимирович – кандидат технических наук, старший научный сотрудник Российского онкологического научного центра;

ФГБУ «НМИЦ онкологии им. Н.Н. Блохина», Россия, Москва, 115478, Каширское ш., 23

В статье рассмотрены способы получения аралозидов из корней аралии маньчжурской: жидкостная экстракция, экстракция с помощью аппарата Сокслета и сверхкритическая экстракция. Описаны фармацевтические свойства, а также области применения аралозидов. Проведены эксперименты по получению аралозидов тремя вышеперечисленными способами.

Ключевые слова: сверхкритическая флюидная экстракция, жидкостная экстракция, экстракция Сокслета, аралия маньчжурская, аралозиды.

METHODS FOR PRODUCTION ARALOSIDES FROM ARALIA MANDSHURICA

Lebedeva E.S.¹, Artemyev A.I.¹, Kazeev I.V.²

¹D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

²Federal State Budgetary Institution «N.N. Blokhin National Medical Research Center of Oncology» of the Ministry of Health of the Russian Federation (N.N. Blokhin NMRCO)

The article discusses the methods for production aralosides from the roots of Aralia manchurica: solvent extraction, extraction using the Soxhlet apparatus and supercritical fluid extraction. The pharmaceutical properties, as well as the applications of aralosides, are described. Experiments were carried out to produce aralosides by the three methods listed above.

Key words: supercritical fluid extraction, solvent extraction, Soxhlet extraction, Aralia mandshurica, aralosides.

Введение

Экстракция – это один из методов разделения веществ, который основан на различной растворимости соединений в различных растворителях. В настоящее время этот процесс является востребованным во многих отраслях промышленности, например, в пищевой, косметической и фармацевтической, поэтому сейчас существует много различных способов экстрагирования и их модификаций.

В жидкостной экстракции из-за сравнительно высокой вязкости, низких коэффициентов диффузии и высокого поверхностного натяжения, жидкости плохо проникают даже в пористые матрицы.

В химических лабораториях для проведения процесса экстракции твёрдых веществ часто применяют аппарат Сокслета. Экстракция в этом случае протекает непрерывно, что позволяет ограниченным объёмом растворителя извлечь неограниченное количество экстрагируемого вещества, которое всё время обрабатывается чистым растворителем.

Широкий интерес представляет сверхкритическая флюидная экстракция (СКЭ), в которой в качестве растворителя выступает сверхкритический флюид. СКЭ является отличной альтернативой традиционным методам извлечения целевых компонентов. За счет сочетания уникальных свойств

сверхкритических флюидов, их применение в качестве растворителя позволяет уменьшить время проведения процесса и массу исходной загрузки, при этом повысить качество получаемого экстракта [1].

Исследование сверхкритических флюидов началось с опыта Каньяра де ла Тура, поставленного в 1822 году, однако их использование в промышленности началось лишь в 1980 годах. Сверхкритические флюиды соединяют в себе свойства и газов, и жидкостей. Они обладают текучестью и высокой растворяющей способностью, присущими жидкостям, но и могут сжиматься как газы. Это вещества с высоким коэффициентом диффузии и низкой вязкостью, ввиду отсутствия межфазного натяжения они легко проникают в поры малого диаметра в глубинных слоях экстрагируемого материала, осуществляя быстрый массоперенос [2][3]. Сверхкритические флюиды обладают минимальными значениями кинематической вязкости, за счёт чего наблюдаются высокие значения чисел Грасгофа и Рейнольдса, то есть большая интенсивность свободного и вынужденного форм движения в рабочих средах [1]. Плотностью сверхкритического флюида можно управлять изменением давления или температуры, что позволяет настраивать его растворяющую способность и контролировать селективность экстракции.

Самым популярным растворителем является сверхкритический CO₂, так как он обладает низкими критическими параметрами (Т_{кр} = 31°C, Р_{кр} = 7,3 МПа), что позволяет извлекать термолабильные соединения, также он является нетоксичным, пожаро- и взрывобезопасным, инертным и дешевым растворителем. Отдельным преимуществом является то, что в нормальных условиях CO₂ – газ, что упрощает стадию очистки целевых компонентов от растворителя до простого сброса давления. Сверхкритический диоксид углерода переходит в газ и улетучивается. Сверхкритические экстракционные процессы с замкнутым циклом относятся к экологически чистым процессам, так как используют диоксид углерода, являющийся побочным продуктом многих технологических производств, снижая таким образом общий выброс CO₂ в атмосферу.

Недостаток диоксида углерода, ограничивающий его применение в качестве растворителя в чистом виде, заключается в том, что, будучи неполярным, он является слабым растворителем для многих полярных соединений. Углеводороды и другие органические соединения с относительно низкой полярностью и молекулярной массой хорошо растворяются в сверхкритическом CO₂. Например, простые и сложные эфиры, альдегиды, кетоны легко им экстрагируются, поэтому процесс может осуществляться при более низких давлениях. Высокополярные вещества, содержащие карбоновые кислоты и три и более гидроксильные группы (например, сахара, дубильные вещества, белки, воски, каротиноиды) почти не растворимы в сверхкритическом диоксиде углерода.

Экстракция полярных соединений проводится с добавлением соразтворителей, таких как метанол, этанол, а также вода [4][5]. Этанол, является более удачным выбором, чем метанол, так как он менее токсичен. Окончательный выбор соразтворителя определяется с помощью предварительных экспериментов и зависит от характеристик самих извлекаемых компонентов и цели их использования.

В данной работе сравниваются различные способы разделения целевых компонентов из растительного сырья – аралии маньчжурской.

Аралия маньчжурская (*Aralia mandshurica Rupr. et Maxim.*) – небольшое лекарственное растение, распространённое на Дальнем Востоке – Приморье и Приамурье. Она является основным источником аралозидов А, В и С (рис. 1), содержащихся в корнях и коре растения, которые оказывают тонизирующее и иммуностимулирующее действие на организм. Настойка аралии по воздействию на центральную нервную систему более эффективна, чем большинство используемых настоек. Она снижает психологическую усталость, ощущается прилив сил, усиление мотивации и способности к концентрации внимания. Аралия обладает гипогликемическим эффектом, а также повышает тонус сердечной мышцы. Помимо настоек аралии входит в состав таких лекарственных средств, как «Сапарал», «Сафинор».

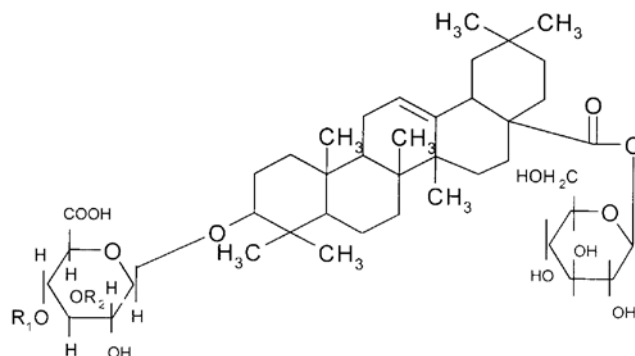


Рис. 1 Структурные формулы аралозидов А, В и С, где R1=L-арабиноза R2=H для Аралозида А R1=L-арабиноза R2=L-арабиноза для Аралозида В R1=D-галактоза R2=D-ксилоза для Аралозида С

Главные действующие вещества аралии – аралозиды – относятся к сапонинам, которые являются сложными по структуре полициклическими поверхностно активными веществами гликозидного характера. Сапонины – бесцветные аморфные полярные вещества, которые легко растворимы в воде и горячем 80-90% водном растворе этилового спирта. В организме человека они вступают во взаимодействие и образуют молекулярные комплексы со стеринами (холестерином), белками, липидами, танинами [6]. Препараты, в которых содержатся сапонины, принимаются только внутрь. В их присутствии легче всасываются другие лекарственные препараты. Стоит отметить, что тритерпены являются компонентами нашего рациона в силу их растительного происхождения, они обладают биодоступностью и низкой токсичностью [7]. Под действием минеральных кислот и специальных групп ферментов в водных растворах сапонины гидролизуются с выделением агликонов.

Агликоном аралозидов является олеаноловая кислота, которая применяется в качестве ингибитора онкогенеза. Перспектива использования препаратов, содержащих олеаноловую кислоту, в качестве противоопухолевых средств существует благодаря её избирательной цитотоксичности против малигнизированных клеток [7]. Помимо цитотоксичности, тритерпеновые соединения обладают и другими свойствами, способствующими в борьбе с опухолями: антиангиогенными, противовоспалительными, антиоксидантными, способствуют клеточной дифференциации [7].

Классическая схема экстракции аралии маньчжурской требует регенерации и утилизации большого количества растворителей и адсорбентов, так как включает токсичные экстрагенты и реагенты.

Экспериментальная часть

Для получения аралозидов из аралии маньчжурской были выбраны следующие методы экстракции: жидкостная экстракция, экстракция Сокслета, сверхкритическая флюидная экстракция. Для проведения экспериментов были взяты предварительно измельченные корни аралии маньчжурской, остаточная влажность растительного сырья составила 7,48%.

Жидкостная экстракция проводилась с предварительным термостатированием смеси измельченной аралии массой 10 г и водного раствора 33% этилового спирта массой 65,5 г. Термостатирование проводилось в течение двух суток при температуре 36 °С. С помощью вакуумного фильтрования был получен экстракт из смеси.

Установка для экстракции Сокслета изображена на рисунке 2. Навеска 10 г измельченной аралии в патроне из фильтровальной бумаги была помещена в экстрактор. В круглодонную колбу объемом 250 мл был помещен водный раствор 95% этилового спирта массой 240 г. Для нагрева растворителя использовался колбонагреватель LH 150 фирмы LOIP, температура нагрева составила 180 °С. Было проведено четыре экстракционных цикла в течение 3,5 часов.



Рис. 2 Установка для проведения экстракции Сокслета

СКЭ проводилась в аппарате высокого давления объемом 250 мл (рис. 3) – оригинальной разработке Международного учебно-научного центра трансфера фармацевтических и биотехнологий (МУНЦ).

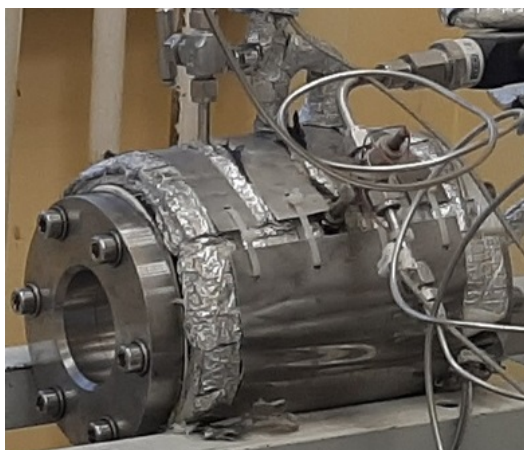


Рис. 3 Аппарат высокого давления

Растительное сырье массой 10 г помещали в водный раствор 33% этилового спирта массой 65,45 г. Затем исследуемую смесь помещали в аппарат высокого давления объемом 250 мл. После герметизации аппарата, с помощью насоса в систему подавался сверхкритический диоксид углерода. Экстракция проводилась в течение 90 минут при рабочих параметрах: давлении 17 МПа и температуре 50 °С. Для удаления остаточного растворителя применялся роторно-вакуумный испаритель.

Полученные образцы были переданы в лабораторию высокоэффективной жидкостной хроматографии для определения их состава.

Анализ полученных результатов показал, что сверхкритическая экстракция является наиболее эффективным способом получения аралозидов из аралии маньчжурской. Массовый выход аралозидов в экстрактах, полученных СКЭ выше, чем в экстрактах, полученных жидкостной экстракцией и с помощью аппарата Сокслета.

Дальнейшие исследования будут направлены на оптимизацию процесса экстракции.

Заключение

Были рассмотрены следующие способы получения аралозидов из корней аралии маньчжурской: жидкостная экстракция, экстракция с помощью аппарата Сокслета, сверхкритическая экстракция. Проведенные эксперименты показали, что наиболее эффективным способом получения аралозидов является сверхкритическая экстракция.

Список литературы

1. Покровский О. Пробоподготовка в химическом анализе методом сверхкритической флюидной экстракции // Аналитика – 2013 – №6. С. 22-27.
2. Катаевич А.М. Процессы получения высокопористых материалов в сверхкритическом флюиде [Текст]: дис. кандидата технических наук. – Москва, 2013
3. Гумеров Ф.М. Сверхкритические флюидные технологии. Экономическая целесообразность. – монография – Серия «Бутлеровское наследие». – Казань: Издательство Академии наук РТ, 2019. – 440с.
4. Solana, M., Boschiero, I., Dall'Acqua, S., & Bertucco, A. Extraction of bioactive enriched fractions from *Eruca sativa* leaves by supercritical CO₂ technology using different co-solvents // The Journal of Supercritical Fluids. – 2014. – Vol. 94. – P. 245–251.
5. Wrona O, Rafińska K, Walczak-Skierska J, Możeński C, Buszewski B. Extraction and Determination of Polar Bioactive Compounds from Alfalfa (*Medicago sativa* L.) Using Supercritical Techniques. *Molecules* // J. Molecules. – 2019. Vol. 24. – №24:4068.
6. С.А. Минина, И.Е. Каухова. Химия и технология фитопрепаратов. – М.: ГЭОТАР-МЕД, 2004. – 560 с.
7. Фролова Т.С. Исследование механизма цитотоксического действия тритерпеновых кислот урсанового ряда [Текст]: дис. кандидата биологических наук. – Новосибирск, 2017

УДК 519.688

Мохова Е.К., Гордиенко М.Г.

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ВАКУУМНОЙ СУБЛИМАЦИОННОЙ СУШКИ ГОМОГЕННЫХ И ГЕТЕРОГЕННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ПРИМЕРЕ АЛЬГИНАТА НАТРИЯ И ВСПЕНЕННОГО ЖЕЛАТИНА

Мохова Елизавета Константиновна – магистрант 1-го года обучения факультета цифровых технологий и химического инжиниринга; lizi5263@yandex.ru.

Гордиенко Мария Геннадьевна – доктор технических наук, доцент кафедры кибернетики химико-технологических процессов;

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия
125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д.20.

Разработан программный комплекс, который позволяет рассчитывать кинетические характеристики процесса вакуумной сублимационной сушки для гомогенных и гетерогенных материалов. При расчете изменения влагосодержания и температуры гомогенного материала в процессе сушки, делается допущение об однородности слоя, т.е. значения насыпной плотности, удельной теплоемкости и теплопроводности остаются постоянными по толщине материала. При расчете кинетических характеристик для гетерогенного материала, данные физико-химические свойства изменяются в зависимости от изменения влагосодержания материала.

Ключевые слова: математическое моделирование, сублимация, тепло- и массоперенос, режимы сушки, альгинат натрия, вспененный желатин

MATHEMATICAL MODELING OF VACUUM FREEZING DRYING OF HOMOGENEOUS AND HETEROGENEOUS MATERIALS ON THE EXAMPLE OF SODIUM ALGINATE AND FOAMED GELATIN

Mokhova E.K., Gordienko M.G.

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

A software package has been developed that allows calculating the kinetic characteristics of the vacuum freeze-drying process for homogeneous and heterogeneous materials. When calculating the change in moisture content and temperature of a homogeneous material during the drying process, an assumption is made about the homogeneity of the layer, i.e. the values of bulk density, specific heat and thermal conductivity remain constant throughout the thickness of the material. When calculating the kinetic characteristics for a heterogeneous material, these physical parameters change depending on the change in the moisture content of the material.

Keywords: mathematical modeling, sublimation, heat and mass transfer, drying modes, sodium alginate, foamed gelatin

Введение

В настоящее время наиболее перспективным способом получения высокопористых материалов является вакуумная сублимационная сушка. В отличие от других способов сушки, данный процесс обезвоживания материалов протекает при отрицательной температуре и низком давлении [1]. Такие условия процесса позволяют сохранить форму и размеры высушиваемых объектов, предотвратить денатурацию белков и сохранить биологическую активность веществ [2].

Благодаря ряду преимуществ, процесс вакуумной сублимационной сушки широко применяется в различных областях науки и промышленности. Так, например, процесс лиофилизации востребован в биотехнологии при работе с клетками, микроорганизмами, вирусами, плазмой крови и белками; в фармацевтическом производстве при получении лекарственных форм, биологически активных веществ, ферментативных и гормональных препаратов, а также в пищевой промышленности при сушке продуктов растительного и животного происхождения [1, 2].

Для снижения энергетических и временных затрат на осуществление процесса сушки,

целесообразным является подбор наиболее подходящих режимов процесса на математической модели с последующей их реализацией на технологическом оборудовании. Поэтому одной из актуальных задач в области исследования процесса вакуумной сублимационной сушки является разработка математических моделей. Данные модели строятся на описании тепло- и массообмена процесса сушки, выраженного с помощью дифференциальных уравнений. В результате решения системы дифференциальных уравнений могут быть получены кинетические характеристики процесса сушки, а именно: изменение температуры и влагосодержания материала [2, 3].

Целью данной работы являлся подбор технологического режима вакуумной сублимационной сушки для гомогенных и гетерогенных материалов. В качестве условно гомогенного материала рассматривалась гемостатическая губка на основе альгината натрия, а в качестве гетерогенного материала – вспененный желатин. Для реализации поставленной цели в интегрированной среде Visual Studio Community был разработан программный комплекс на языке программирования C#. С помощью разработанного

программного продукта осуществлялся расчет кинетики вакуумной сублимационной сушки для выше перечисленных материалов, а также подбор подходящих технологических режимов.

Описание модели

При составлении математической модели вакуумной сублимационной сушки для гомогенного и гетерогенного материалов за основу была принята описанная в предыдущей работе математическая

модель [3]. Однако, для гетерогенного материала математическое описание усложнялось функциональными зависимостями для насыпной плотности, удельной теплоемкости и теплопроводности от изменения влагосодержания материала в процессе сушки. На рисунке 1 схематически представлены гемостатическая губка на основе альгината натрия и вспененный желатин.

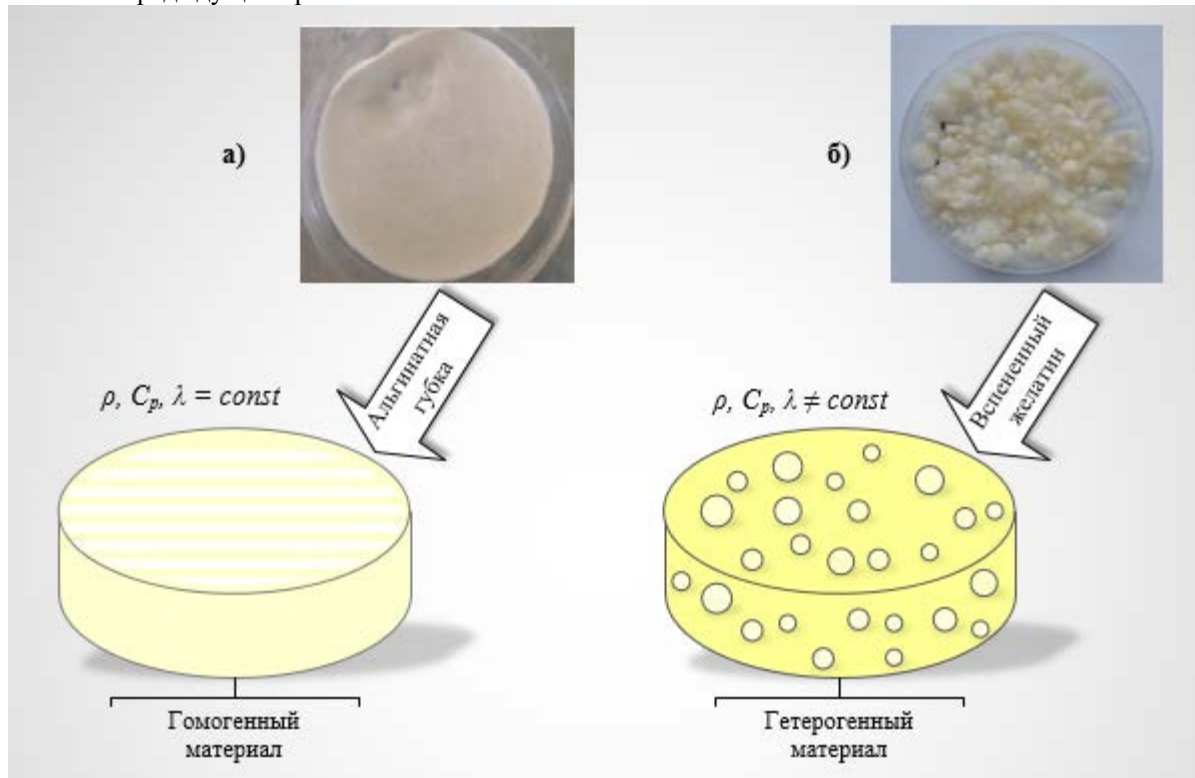


Рис. 1. Схематическое представление гомогенного и гетерогенного материалов: а – альгинатная губка, б – вспененный желатин

Далее для вспененного желатина будут представлены уравнения (1), (2) и (3), описывающие зависимости насыпной плотности, удельной теплоемкости и теплопроводности от изменения влагосодержания материала соответственно.

$$\rho = \frac{1 - \varepsilon}{\sum_j \frac{x_j}{\rho_j}} \quad (1)$$

где ρ – насыпная плотность, $\text{кг}/\text{м}^3$;

ε – порозность материала;

x_j – массовая доля;

j – количество компонентов материала.

$$C_p = \sum_j (x_j C_{pj}) \quad (2)$$

где C_p – удельная теплоемкость, $\text{Дж}/(\text{кг}\cdot\text{K})$.

$$\lambda = \frac{1}{j} \left[\sum_j (x_{vj} \lambda_j) + \frac{1}{\sum_j \frac{x_{vj}}{\lambda_j}} \right] \quad (3)$$

где λ – теплопроводность материала, $\text{Вт}/(\text{м}\cdot\text{K})$;

x_{vj} – объемная доля.

Коэффициент температуропроводности рассчитывался по формуле (4):

$$a = \frac{\lambda}{\rho C_p} \quad (4)$$

где a – коэффициент температуропроводности, $\text{м}^2/\text{с}$.

Результаты и обсуждения

Для осуществления расчета кинетики сушки в разработанной программе задавались физико-химические свойства материалов, а также температурно-временные режимы нагревательных полок. Условием завершения расчета является истечение заданного времени режима сушки.

В ходе работы для альгинатной губки и вспененного желатина были рассчитаны следующие температурно-временные режимы, представленные в таблице 1.

На основании результатов расчета, представленных в таблице 1, можно сделать вывод, что для губки на основе альгината натрия при работе в режиме 2 значение влагосодержания меньше на 0,4 % по сравнению с режимом 1. Для вспененного желатина при работе в режиме 2 значение влагосодержания также снижается, и составляет 5,4 %, что на 0,7 % меньше, чем при работе в режиме 1. Поэтому, из двух представленных режимов, режим 2 может быть рекомендован в качестве

предпочтительного. Однако стоит отметить, что различия в значениях влагосодержания для альгинатной губки и вспененного желатина не значительны, и определяются сделанными допущениями при разработке математических описаний для данных материалов.

На рисунке 2 представлены рассчитанные профили влагосодержания и температуры для альгинатной губки и вспененного желатина, полученные в результате работы в режиме 2.

Таблица 1. Температурно-временные режимы для гомогенного и гетерогенного материалов

Режим 1			
$T_{\text{полки}}, \text{K}$	273,15		293,15
$\tau_{\text{режима}}, \text{c}$	0-22700		22700-54600
Альгинатная губка	Остаточное влагосодержание материала 5,2 %; $T_{\text{материала}} = 291,89 \text{ K}$		
Вспененный желатин	Остаточное влагосодержание материала 6,1 %; $T_{\text{материала}} = 293,09 \text{ K}$		
Режим 2			
$T_{\text{полки}}, \text{K}$	273,15	283,15	293,15
$\tau_{\text{режима}}, \text{c}$	0-20000	20000-35000	35000-60000
Альгинатная губка	Остаточное влагосодержание материала 4,8 %; $T_{\text{материала}} = 291,57 \text{ K}$		
Вспененный желатин	Остаточное влагосодержание материала 5,4 %; $T_{\text{материала}} = 293,04 \text{ K}$		

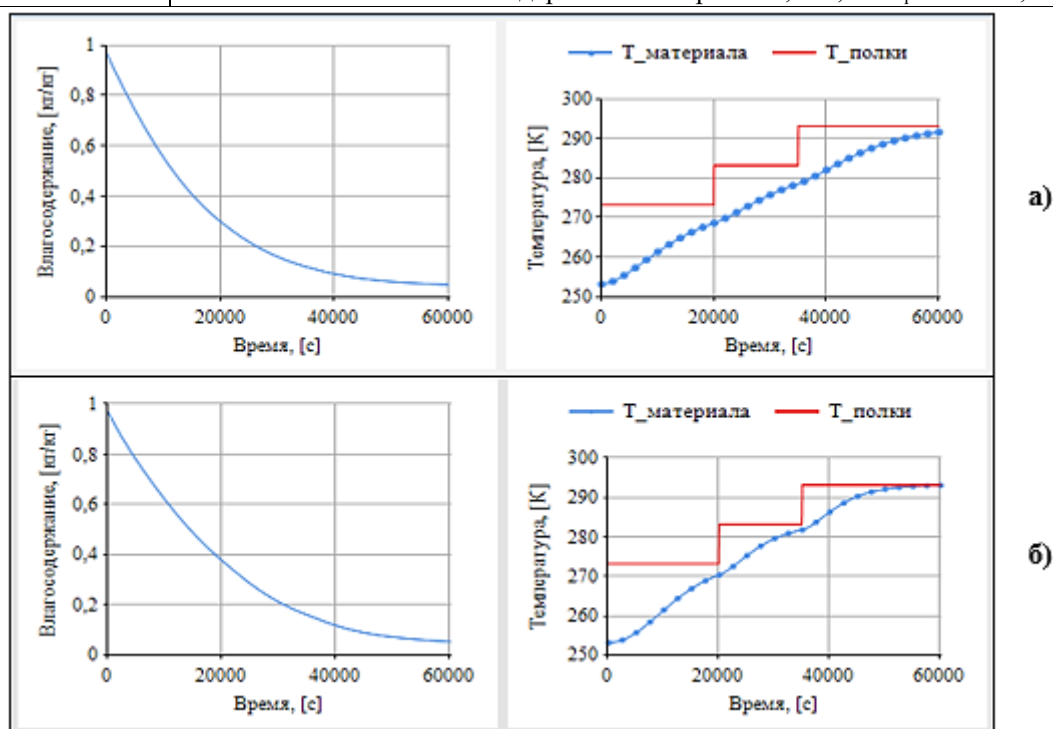


Рис. 2. Кинетические характеристики (режим 2): а – для альгинатной губки, б – для вспененного желатина

Заключение

В заключении стоит отметить, что благодаря разработанному программному комплексу был осуществлен расчет кинетики вакуумной сублимационной сушки для гомогенного (гемостатическая губка на основе альгината натрия) и гетерогенного (вспененный желатин) материалов. Для обоих материалов были рассчитаны два технологических режима, из которых в качестве предпочтительного был выбран режим 2, т.к. данный температурно-временной режим обеспечивает наименьшие показания влагосодержания как для альгинатной губки, так и для вспененного желатина.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования России, FSSM-2020-0003.

Список литературы

- Семенов Г.В., Краснова И.С., Петков И.И. Выбор режимных параметров вакуумной сублимационной сушки сухих термолабильных материалов с заданным уровнем качества // Вестник Международной академии холода. - 2017. - №1. - С. 18-24.
- Диденко А.А., Ершова А.Н., Гордиенко М.Г., Меньшутина Н.В. Моделирование вакуумной сублимационной сушки // Программные продукты и системы. 2011. № 4. С. 170–173.
- Е. К. Мохова, В. В. Пальчикова, М. Г. Гордиенко. Математическое моделирование тепло- и массообмена в процессе вакуумной сублимационной сушки // Успехи в химии и химической технологии. 2020. № 6. С. 130–133.

УДК 544.022.8220

Окишева М.К., Абрамов А.А., Цыганков П.Ю.

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЧАСТИЧНО СШИТОГО АЛЬГИНАТА НАТРИЯ ДЛЯ РЕАЛИЗАЦИИ ПРОЦЕССА ЭКСТРУЗИОННОЙ 3D-ПЕЧАТИ

Окишева Мария Константиновна – бакалавр 2-го курса кафедры кибернетики химико-технологических процессов; mashok.mo@gmail.com.

Абрамов Андрей Александрович – магистрант 1-го года обучения кафедры кибернетики химико-технологических процессов;

Цыганков Павел Юрьевич – к.т.н., научный сотрудник Международного учебно-научного центра трансфера фармацевтических и биотехнологий РХТУ им. Д. И. Менделеева;

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

Изучены реологические особенности гелевых материалов на основе альгината натрия. Выявлены тиксотропные свойства полимера, необходимые для реализации процесса экструзионной 3D-печати. Изучено влияние концентрации сшивающего агента на вязкость и тиксотропные свойства гелевых материалов.

Ключевые слова: вязкость, 3D-печать, альгинат натрия, сшивающий агент, тиксотропные свойства.

STUDY OF THE RHEOLOGICAL PROPERTIES OF PARTLY CROSS-LINKED SODIUM ALGINATE FOR EXTRUSION-BASED 3D-PRINTING

Okisheva M.K., Abramov A.A., Tsygankov P.Y.

Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

The rheological properties of sodium alginate gel materials have been studied. The thixotropic properties of the polymer necessary for extrusion-based 3D-printing has been revealed. The effect of the concentration of the crosslinking agent on the viscosity and thixotropic properties of gel materials has been studied.

Keywords: viscosity, 3D printing, sodium alginate, crosslinking agent, thixotropic properties.

Введение

3D-печать – это процесс получения трехмерного объекта по его цифровой модели путём послойного нанесения исходного материала. На сегодняшний день аддитивные технологии успешно используются во многих сферах деятельности: авиационной и автомобильной промышленности, строительстве и архитектуре, медицине и фармацевтике, образовании и науке.

Наиболее перспективно использование аддитивных технологий в фармацевтической промышленности и медицине. С помощью аддитивных технологий возможно получение персонализированных имплантатов, скаффолдов, протезов, которые будут учитывать все анатомические особенности конкретного пациента [1]. При должном уровне освоения технологии это поможет решить проблемы очередей на пересадку органов, восстановления после чрезвычайных происшествий и других ситуаций, в которых необходимо вмешательство хирурга. 3D-технологии могут найти широкое применение и в стоматологии. Технологии 3D-сканирования позволяют получить высокоточные диагностические модели челюсти, по которым впоследствии возможно изготовление протезов, брекетов и имплантатов. Помимо этого, 3D-печать позволяет реализовывать принцип индивидуального подбора компонентов лекарственного препарата и их дозирования в зависимости от потребности пациента [2]. Немаловажными преимуществами использования 3D-технологий является высокая точность изготавливаемых объектов, экономичность, доступность и сокращение расхода материалов.

Огромный интерес в медицине и фармацевтике вызывает экструзионная 3D-печать гелевыми материалами. Эта технология позволяет производить послойное формирование трехмерного объекта из гелевого материала путем его экструзии на рабочую область. Реологические свойства определяют возможность использования материала в качестве «чернил» для реализации процесса экструзионной 3D-печати. Гелевый материал должен быть достаточно вязким, чтобы сохранять трехмерную форму объекта в процессе послойного нанесения, но в то же время вязкость материала не должна препятствовать его продавливанию через сопло экструдера 3D-принтера [3].

Особый интерес в качестве гелевого материала для реализации процесса 3D-печати представляет альгинат натрия – соль альгиновой кислоты. Альгиновая кислота – гетерополимер, образованный двумя остатками полиуроновых кислот (D-маннурановой и L-гулурановой) и получаемый из красных, бурых и некоторых зелёных водорослей. В отличие от нерастворимой альгиновой кислоты альгинат натрия в воде образует коллоидные растворы. Добавление альгината натрия в растворы, содержащие низкие концентрации двух- или трехвалентных катионов металлов (ионов кальция, магния, марганца, алюминия или железа), приводит к гелеобразованию органического полимера и образованию частично сшитых гидрогелей альгината. При этом растворы многовалентных катионов выступают в роли гелеобразующих или сшивающих агентов. Таким образом, важным преимуществом использования гелевых материалов на основе альгината натрия в

качестве материала для 3D-печати является возможность варьирования их вязкостных характеристик путем изменения концентраций как самого органического полимера, так и сшивающих агентов. Помимо этого, конечные изделия, полученные в результате экструзионной 3D-печати с использованием гелевых материалов на основе альгината натрия, обладают такими свойствами как биосовместимость, биodeградируемость и отсутствие токсичности.

Экспериментальная часть

В данной работе были получены гелевые материалы на основе 2 масс.% альгината натрия с добавлением различных концентраций сшивающего агента (0; 0,1; 0,2 масс.%) для изучения реологических особенностей полученных растворов. В качестве сшивающего агента был выбран хлорид кальция. Приготовление материалов проводилось с использованием роторно-статорного гомогенизатора для равномерной «сшивки» полимера в растворе гелеобразующего агента и образования гомогенного раствора.

Реологические свойства полученных материалов исследовались с использованием ротационного реометра AntonPaar MCR302. Измерение вязкости заключается в приложении к испытываемому образцу регулируемой скорости сдвига с целью измерения свойств текучести и свойств материала под воздействием сдвиговых напряжений. Необходимость исследования реологических свойств на реометре обуславливается схожестью процессов, протекающих при измерении вязкости и в экструдере 3D-принтера при проведении процесса трехмерной печати.

Для определения типа течения жидкости измерения проводились при постепенном увеличении скорости сдвига с минимальной ($\dot{\gamma} = 0,01 \text{ c}^{-1}$) до максимальной ($\dot{\gamma} = 100 \text{ c}^{-1}$). По экспериментальным данным для каждого образца построены графики зависимости вязкости от скорости сдвига (рис. 1).

Представленные графики демонстрируют, что все исследуемые материалы проявляют псевдопластичный характер течения, то есть их вязкость снижается при возрастании скорости сдвига. Однако у чистого альгината натрия снижение вязкости наблюдается только после преодоления плато Ньютона, в то время как у образцов, содержащих низкие концентрации сшивающего агента, даже при небольшом увеличении скорости сдвига наблюдается резкое уменьшения вязкости, и при высоких скоростях сдвига они имеют достаточно низкую вязкость для реализации процесса экструзии. Эти свойства частично сшитого полимера обуславливают возможность продавливания материалов в процессе экструзионной 3D-печати.

Для осуществления процесса экструзии материала на рабочую область 3D-принтера материал при воздействии сдвиговых напряжений должен обладать вязкоупругим поведением, но в то же время при послыном формировании трехмерного объекта, то есть при отсутствии сдвиговых напряжений, материал должен обладать свойствами упруго-деформируемого тела. Для определения типа поведения исследуемых материалов измерения проводились при постепенном

увеличении деформации сдвига. На рисунке 2 представлены результаты зависимости модуля накопления (G') и модуля потерь (G'') от деформации сдвига.

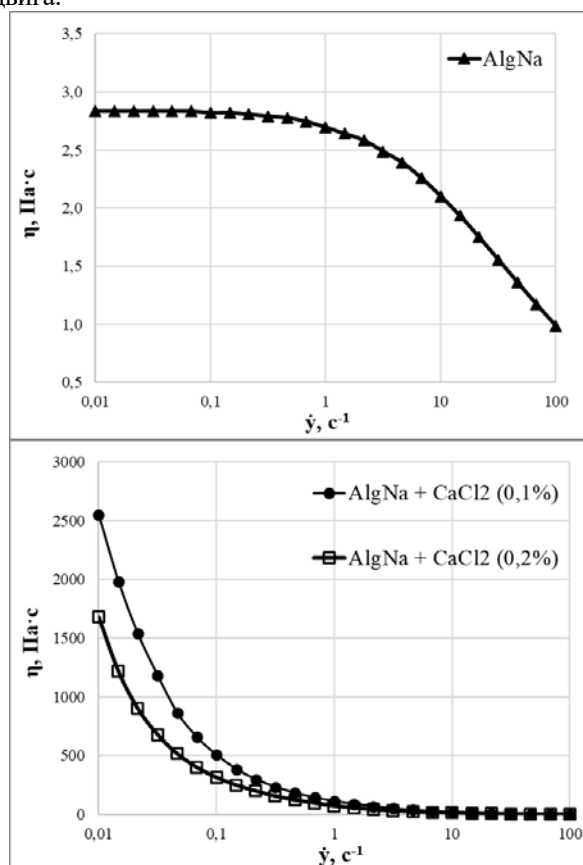


Рис.1 Зависимость вязкости (η) от скорости сдвига ($\dot{\gamma}$)

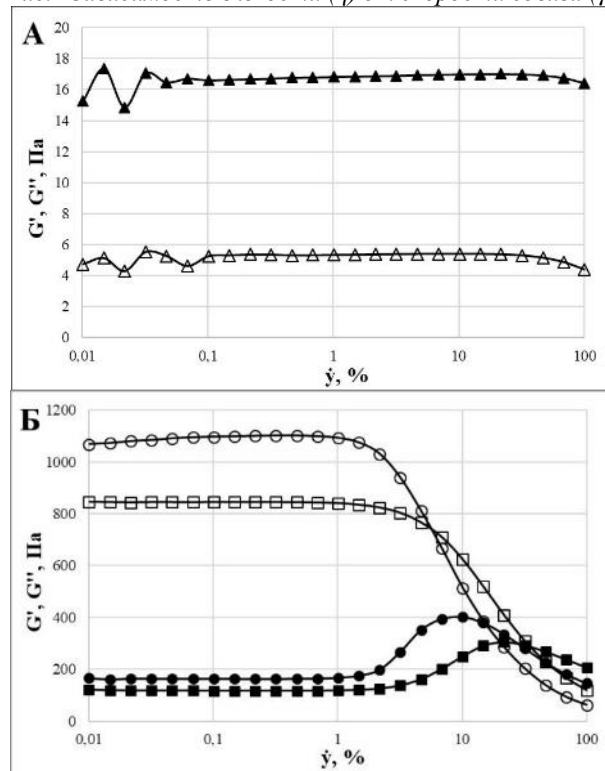


Рис.2 Зависимость G' - модуля накопления (пустой символ) и G'' - модуля потерь (закрашенный символ) от скорости сдвига ($\dot{\gamma}$): А – для чистого альгината натрия, Б – для частично сшитого альгината натрия с концентрацией 0,1 масс.% (■) и 0,2 масс.% (●) сшивающего агента

Чистый альгинат натрия проявляет свойства вязкоупругой жидкости на всем анализируемом диапазоне значений деформации сдвига, в то время как у образцов, содержащих 0,1 масс.% и 0,2 масс.% сшивающего агента, при высоких значениях деформации сдвига наблюдается переход от упруго-деформируемого тела к вязкоупругой жидкости, что на графике определяется наличием точки текучести – точки пересечения кривых модуля накопления и модуля потерь. Такой переход обусловлен разрушением структуры частично сшитого полимера при воздействии сдвиговых напряжений. Таким образом, далее рассматриваются только материалы на основе частично сшитого альгината натрия, поскольку они обладают подходящими свойствами для их экструзии и послойного формирования трехмерного объекта в процессе прямой гелевой 3D-печати. Материал на основе альгината натрия без добавления сшивающего агента не является пригодным для реализации процесса трехмерной печати, поскольку не может обеспечить сохранение трехмерной формы изделия.

Как было сказано ранее, в процессе 3D-печати гелевыми материалами структура частично сшитого полимера разрушается под воздействием сдвиговых напряжений, возникающих в экструдере 3D-принтера. Поэтому материал, пригодный для реализации трехмерной печати, должен обладать тиксотропными свойствами, то есть способностью к уменьшению вязкости при воздействии сдвиговых напряжений и восстановлению своей начальной вязкости после их снятия. Исследование тиксотропии образцов частично сшитого альгината натрия, результаты которого представлены на рисунке 3, проводилось в три этапа. Первый этап измерений проводился при скорости сдвига $0,01 \text{ c}^{-1}$ в течение 120 секунд (область I). Этот этап необходим, чтобы определить вязкость материала в емкости с материалом перед процессом 3D-печати, то есть в состоянии покоя. Далее измерения проводились при скорости сдвига 100 c^{-1} в течение 30 секунд (область II). Высокая скорость сдвига имитирует состояние материала во время его продавливания через сопло экструдера 3D-принтера, то есть непосредственно во время печати. Третий этап измерений проводился в тех же условиях, что и первый ($\dot{\gamma} = 0,01 \text{ c}^{-1}$), в течение 60 с (область III), что соответствует состоянию материала после снятия сдвиговых напряжений, то есть после его экструзии на рабочую область 3D-принтера.

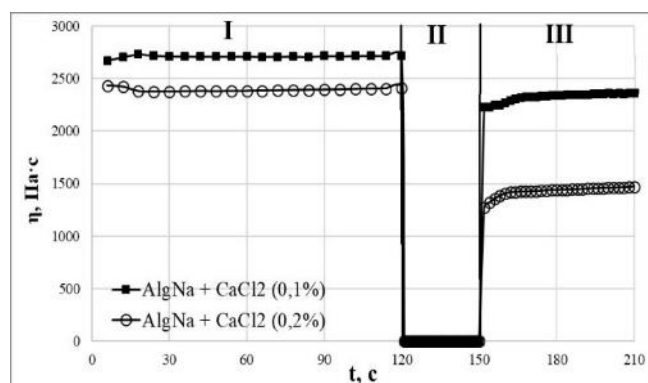


Рис. 3 Зависимость вязкости частично сшитого альгината натрия от времени

Исследуемые материалы обладают тиксотропными свойствами и быстрой скоростью восстановления начальной вязкости. Для определения тенденции к увеличению вязкости с течением времени после снятия воздействия сдвиговых напряжений использовалось уравнение (1).

$$\Delta\eta = \frac{\eta_{210} - \eta_{152}}{\eta_{152}} \cdot 100\% \quad (1)$$

где, η_{210} – вязкость материала на 210 с измерения (последняя экспериментальная точка в области III), η_{152} – вязкость материала на 152 с измерения (первая экспериментальная точка в области III).

Для образца с концентрацией сшивающего агента 0,1 масс.% $\Delta\eta \approx 6,06\%$, для образца с концентрацией сшивающего агента 0,2 масс.% $\Delta\eta \approx 15,70\%$. Таким образом, у частично сшитого альгината натрия с добавлением 0,2 масс.% сшивающего агента выявлены наилучшие тиксотропные свойства и тенденция к увеличению вязкости с течением времени после снятия воздействия сдвиговых напряжений. Эти реологические особенности обеспечивают сохранение геометрической формы изделия при послойном нанесении гелевого материала в процессе 3D-печати без разрушения и растекания.

Заключение

Данное исследование продемонстрировало, что материалы на основе альгината натрия с добавлением низких концентраций сшивающего агента позволяют реализовать процесс экструзионной 3D-печати, поскольку они в процессе экструзии способны осуществлять переход от упруго-деформируемого тела к вязкоупругой жидкости, а тиксотропные свойства материалов обеспечивают сохранение формы изделия в процессе 3D-печати. Изменение концентрации сшивающего агента влияет на вязкость материала и его тиксотропные свойства, что позволяет изменять характеристики частично сшитого полимера в зависимости от устройства экструзии 3D-принтера. Изученные реологические особенности материалов позволяют сделать вывод о том, что оптимальным для проведения процесса 3D-печати является 2 масс.% альгинат натрия с добавлением 0,2 масс.% сшивающего агента.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования России, FSSM-2020-0003.

Список литературы

1. Bose S., Vahabzadeh S., Bandyopadhyay A. Bone tissue engineering using 3D printing // *Materials today*. – 2013. – Т. 16, № 12. – С. 496-504.
2. Pietrzak K., Isreb A., Alhnan M. A. A flexible-dose dispenser for immediate and extended release 3D printed tablets // *European journal of pharmaceutical biopharmaceutics*. – 2015. – Т. 96. – С. 380-387.
3. Paxton N., Smolan W., Böck T., Melchels F., Groll J., Jungst T. Proposal to assess printability of bioinks for extrusion-based bioprinting and evaluation of rheological properties governing bioprintability // *Biofabrication*. – 2017. – Т. 9, № 4.

УДК 544.774.2

Пашкин Е.А., Кислинская А.Ю., Цыганков П.Ю.

РАЗРАБОТКА МЕТОДОВ ПОЛУЧЕНИЯ ПОРИСТЫХ КОМПОЗИТОВ С SiC ЧАСТИЦАМИ КАК МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ НАКОПИТЕЛЕЙ ЭНЕРГИИ

Пашкин Евгений Алексеевич – бакалавр 2-го года обучения кафедры кибернетики химико-технологических процессов; pashkin.ea2001@mail.ru.

Кислинская Алина Юрьевна – магистр 2-го года обучения кафедры кибернетики химико-технологических процессов.

Цыганков Павел Юрьевич – кандидат технических наук, научный сотрудник Международного Учебно-научного Центра трансфера фармацевтических и биотехнологий;

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

В данной статье представлена методика получения пористых композитов с различным содержанием SiC частиц (10 и 80 масс.%) с использованием распылительной форсунки. Были проведены исследования методом лазерной дифракции – для определения распределения SiC частиц по размерам. Результаты исследований физико-химических характеристик показали, что полученные материалы обладают высокой электрической проводимостью (3,57 и 8,33 См·см) и удельной площадью поверхности (134 и 50 м²/г).

Ключевые слова: накопители энергии, аэрогель, карбид кремния, распылительные форсунки.

DEVELOPMENT OF METHODS FOR PRODUCING POROUS COMPOSITES WITH SiC PARTICLES AS MATERIALS FOR ENERGY STORAGE

Pashkin E., Kislinskaya A., Tsygankov P.

Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

This article presents a method for producing porous composites with different SiC particle contents (10 and 80 wt.%) using a spray nozzle. Laser diffraction studies were carried out to determine the size distribution of SiC particles. The results of studies of physical and chemical characteristics showed that the materials obtained have a high electrical conductivity (3.57 and 8.33 Cm·cm) and a specific surface area (134 and 50 m²/g).

Keywords: energy storage, aerogel, silicon carbide, spray nozzles.

Введение

В современном мире все больше возрастают потребности в энергии, однако снижение запасов невозобновляемых источников энергии (НВИЭ) способствует созданию новых более экологически безопасных источников энергии и технологий их использования. К ним относят как возобновляемые источники энергии, так и устойчивые технологии хранения. Значительные достижения в области создания электромобилей, портативных электронных устройств и возобновляемых источников энергии привели к увеличению спроса на высокоэнергетические, мощные, долговечные литий-ионные аккумуляторы, обладающие высокой ёмкостью и высокой плотностью энергии по сравнению с другими видами аккумуляторов. Однако разработка литий-ионных аккумуляторов представляет собой серьезную задачу, особенно с точки зрения подбора исходных материалов, а также получения и внедрения новых материалов с заданными структурными характеристиками, которые будут удовлетворять главные требования, предъявляемые к накопителям энергии: большая ёмкость, долговечность, токопроводность [1].

На сегодняшний день самым распространенным материалом для анода в литий-ионных аккумуляторах является графит. Ёмкость данных аккумуляторов ограничивается максимальной ёмкостью графита, которая составляет 372 мАч/г. Кроме этого недостатком графитовых анодов является

уменьшение ёмкости аккумулятора с каждым циклом заряда-разряда.

Наиболее перспективным материалом для использования в анодах литий-ионных аккумуляторов является кремний и его соединения, которые обладают большой теоретической ёмкостью – 4140 мАч/г. Однако, Si имеет существенный недостаток: при зарядке происходит значительное изменение его объёма (~ 300-400%) за счёт внедрения ионов лития, что приводит к быстрой деградации анода и уменьшению ёмкости, тем самым затрудняя его практическое применение. Одним из способов решения этой проблемы является создание пористых SiC композитов с полый структурой между SiC частицами и углеродной оболочкой [2]. Полая структура и наличие пор в материалах обеспечивает приспособление к изменениям объёма без разрушения внешнего углеродного слоя. Углеродная оболочка обеспечивает высокую электропроводность, механическую прочность материала, улучшенное формирование границы раздела частица – электролит и структурную целостность всего композита.

В данной работе была разработана методика получения пористых композитов с SiC частицами для использования в качестве материала анода в литий-ионных аккумуляторах. В качестве исходного материала используется SiC, а не чистый Si, поскольку карбид кремния имеет высокое значение электропроводности, ускоряющее перенос

электронов. Также SiC обладает высокой удельной площадью поверхности, пористой структурой, высоким коэффициентом диффузии Li^+ , обеспечивая быстрый транспорт Li^+ , что положительно сказывается на характеристиках анода и работе аккумулятора.

Экспериментальная часть

В качестве исходного материала использовались SiC частицы. Интегральный и дифференциальный график распределения исходных SiC частиц по размерам представлены на рис. 1. Средний размер частиц – 17,5 мкм.

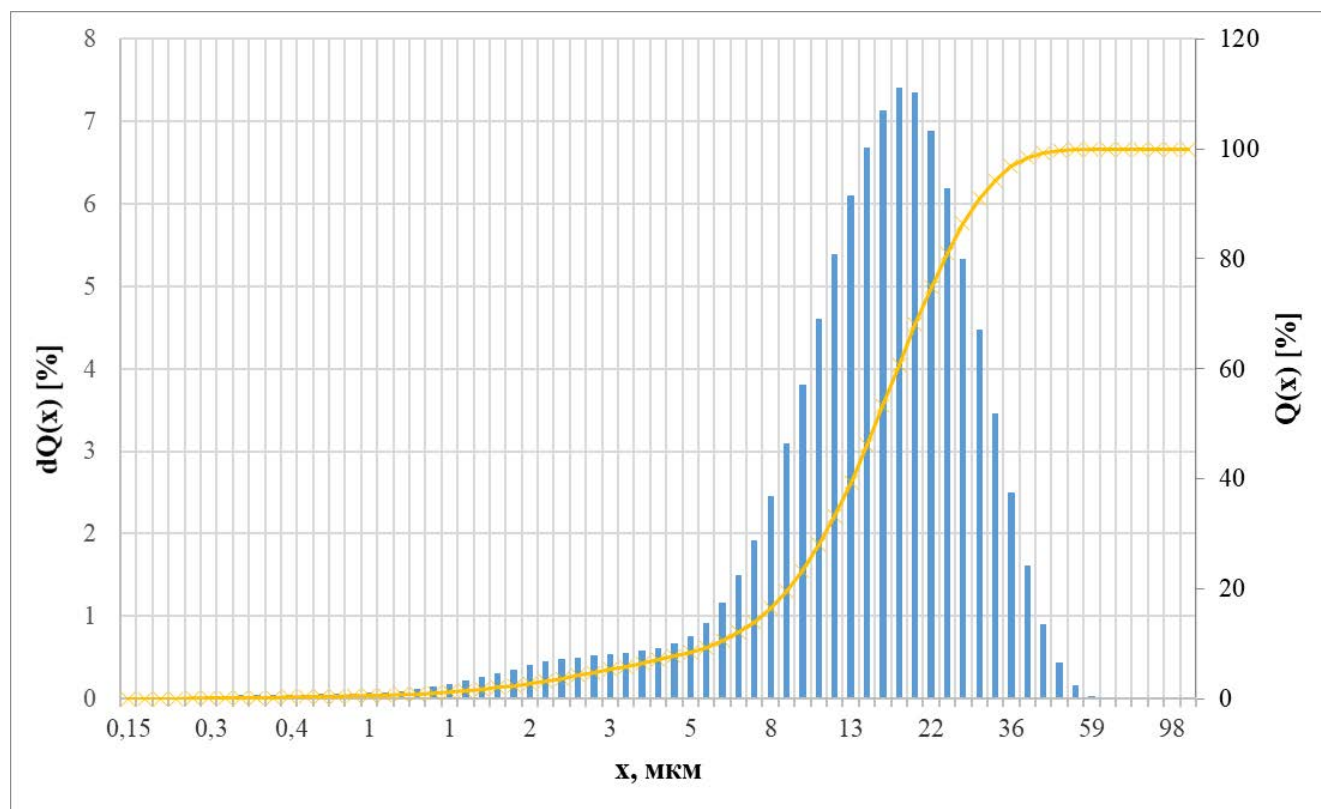


Рис. 1 Распределение частиц SiC по размерам.

Разработанная методика получения пористых композитов с SiC частицами с использованием распылительной форсунки включает в себя следующие этапы.

Первым этапом является приготовление дисперсии. Для этого на 50 мл воды добавляется 0,05 г ПАВ SPAN 80 и 1 г частиц SiC и ставится в ультразвук на 15 мин. С помощью УЗ обработки SiC частицы диспергируются в воде. Далее в полученную дисперсию порционно добавляется альгинат натрия 0,25 г и перемешивается в течение 24 часов.

Далее проводится процесс распыления через форсунку фирмы Glatt при давлении воздуха на форсунку 0,1 бар. Распыление осуществляется в 1% раствор CaCl_2 при постоянном перемешивании на магнитной мешалке.

Следующим этапом является ступенчатая замена растворителя. Водный раствор CaCl_2 заменяется на 20 масс.% изопропиловый спирт. Замена растворителя на изопропиловый спирт проводится в несколько стадий. Микрочастицы выдерживаются в спирте в течение 6 часов. На каждой стадии увеличивается концентрация изопропилового спирта (40-60-80-100-100 масс.%).

После замены растворителя проводится процесс сверхкритической сушки: температура 40°C, давление в пределах от 120 до 140 атм., расход диоксида углерода 0,2 кг/ч в течение 6 часов.

Далее проводится пиролиз в инертной среде (аргон) при температуре 700°C. При пиролизе органическая часть гибридных аэрогелей сгорает и остается углеродный каркас.

Пористая углеродная оболочка, благодаря своей механической прочности и хорошей электропроводности выполняет функции проводящего каркаса и защитного барьера [3]. Наличие пор в материалах на основе SiC обеспечивает пустое пространство, необходимое для приспособления к изменениям объема (т.е. расширение/сжатие), а также хороший доступ для быстрого транспорта ионов Li^+ .

В ходе исследования были проведены измерения электрической проводимости, удельной площади поверхности и истинной плотности полученных пористых композитов с SiC частицами, исходных SiC частиц и углеродного аэрогеля без частиц (Таблица 1). Также был произведен элементный анализ пористых композитов с SiC частицами и углеродного аэрогеля (Таблица 2).

Таблица 1. Результаты исследования физико-химических свойств полученных материалов

	Углеродный аэрогель	SiC/C	SiC/C	SiC
Содержание SiC, масс.%		10	80	
Удельная площадь поверхности, м ² /г	284	134	50	16
Удельная электрическая проводимость, См/см	1,89	3,57	8,33	20
Истинная плотность, г/см ³	2,14	2,20	2,24	2,25

Значение удельной площади поверхности для полученных пористых композитов составляет 134 м²/г и 50 м²/г для материалов с 10 и 80 масс.% содержанием SiC 10 и 80 масс.%. Это больше удельной площади поверхности чистых SiC частиц (16 м²/г), но меньше удельной площади поверхности углеродного аэрогеля (284 м²/г). Высокая площадь поверхности (более 200 м²/г) повышает вероятность необратимых поверхностных реакций с ионами лития, что приводит к ухудшению свойств анода [4]. Полученные материалы обладают развитой удельной мезопористой поверхностью, обеспечивающей высокую проницаемость для ионов лития.

Значения удельной электрической проводимости полученных материалов с содержанием SiC 10 и 80 масс.% составляют 3,57 и 8,33 См/см, соответственно. Полученные SiC/C структуры обладают достаточным значением удельной электрической проводимости для применения в качестве материала анода в накопителях энергии.

Таблица 2. Результаты элементного анализа полученных композитов...

	Углеродный аэрогель	SiC/C, 10 масс.%
Содержание С, масс.%	36,15	75,84
Содержание Н, масс.%	2,831	0,413
Содержание N, масс.%	0,25	0,06

Большее значение электрической проводимости пористого композита с 10% содержанием SiC по сравнению чистым углеродным аэрогелем

объясняется большим содержанием углерода в пористом композите.

Заключение

Разработанная методика позволяет получать SiC/C пористые композиты, обладающие высокой электрической проводимостью и развитой удельной мезопористой поверхностью. Нанесение проводящей углеродной оболочки позволяет повысить электропроводность и механическую прочность полученных композитов. Такие материалы соответствуют структурным, электрохимическим и механическим характеристикам для использования в анодах литий-ионных аккумуляторов. В дальнейшем планируется разработать методику нанесения SiO₂ слоя регулируемой толщины, что позволит получать пористые SiC/C композиты с заданным размером полости между SiC частицами и углеродной оболочкой.

Список литературы

1. Yoshino A. Development of the lithium-ion battery and recent technological trends //Lithium-ion batteries. – Elsevier, 2014.
2. Li X. et al. Hollow core-shell structured porous Si-C nanocomposites for Li-ion battery anodes //Journal of Materials Chemistry. – 2012. – V. 22, №. 22. – P. 11014-11017.
3. Lu J. et al. High-performance anode materials for rechargeable lithium-ion batteries //Electrochemical Energy Reviews. – 2018. – V. 1, №. 1. – P. 35-53.8.
4. Nitta N., Yushin G. High-capacity anode materials for lithium-ion batteries: choice of elements and structures for active particles //Particle & Particle Systems Characterization. – 2014. – V. 31, №. 3. – P. 317-336.

УДК 004.942

Пилюян А.Р., Абрамов А.А., Цыганков П.Ю.

ПРОГНОЗИРОВАНИЕ РИСКОВ РАЗВИТИЯ АНЕВРИЗМЫ НА УЧАСТКЕ СОННОЙ АРТЕРИИ С ПОМОЩЬЮ МАТЕМАТИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

Пилюян Анастасия Рафаэлевна, бакалавр 2 курса факультета цифровых технологий и химического инжиниринга РХТУ имени Д.И. Менделеева, Россия, Москва, donotworrybehappy1@yandex.ru;

Абрамов Андрей Александрович, магистрант 1 курса факультета цифровых технологий и химического инжиниринга РХТУ имени Д.И. Менделеева;

Цыганков Павел Юрьевич, к.т.н., научный сотрудник Международного учебно-научного центра трансфера фармацевтических и биотехнологий РХТУ им. Д. И. Менделеева;

Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева, Москва, Россия 125047, Москва, Миусская пл., д. 9

Разработана математическая модель сонной артерии, описывающая гидродинамику крови. Получен рельеф распределения давления кровотока на внутренние стенки артерии. Определена область, наиболее подверженная риску возникновения аневризмы.

Ключевые слова: математическое моделирование, цереброваскулярные заболевания, аневризма.

PREDICTING THE RISKS OF ANEURYSM DEVELOPMENT IN THE AREAS OF THE CAROTID ARTERY USING MATHEMATICAL MODELING

Piloyan A.R., Abramov A.A., Tsygankov P.Y.

Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

A mathematical model of the carotid artery describing the hydrodynamics of blood is developed. The relief of the distribution of blood flow pressure on the internal arteries was obtained. The area most at risk for aneurysm has been identified.

Keywords: mathematical modeling, cerebrovascular diseases, aneurysm.

Введение

На современном этапе развития трансплантационной и регенеративной медицины особое внимание уделяется методам лечения сердечно-сосудистых заболеваний. В настоящее время традиционные методики являются недостаточными для решения проблем, связанных с индивидуальными особенностями строения организма. Использование процессов математического моделирования позволит разработать улучшенные методики лечения пациентов с нарушениями в работе сердечно-сосудистой системы.

Одной из наиболее востребованных медицинских процедур является процедура замены сосудов [1], которая направлена на восстановление нефункциональных или деформированных кровеносных сосудов при ишемической болезни сердца, инсультах, тромбозах, атеросклерозе и, в том числе, аневризмах. Развитие аневризмы вызвано ослаблением и расширением артериальной стенки под давлением кровотока, образованием выпуклости, подверженной угрозе разрыва [2]. В случае образования аневризмы на жизненно важных артериях (сонной, брюшной) следствием разрыва является летальный исход с вероятностью 80-90 %.

Прогнозирование рисков развития аневризмы в условиях индивидуальности строения сердечно-сосудистой системы пациента может осуществляться при помощи математического моделирования [3]. Целью разработки математической модели является более полное понимание патогенеза данного

заболевания, установление критериев образования аневризмы и выявление участков цереброваскулярной системы, наиболее подверженных истощению стенок и развитию аневризмы.

В данном исследовании был разработан математический аппарат для моделирования потока крови с целью выявления участков сердечно-сосудистой системы, наиболее подверженных развитию аневризмы. В качестве рассматриваемого сосуда был выбран участок сонной артерии человека, который представлен на рисунке 1. Математическое моделирование проводилось с помощью программного обеспечения Ansys Fluent.

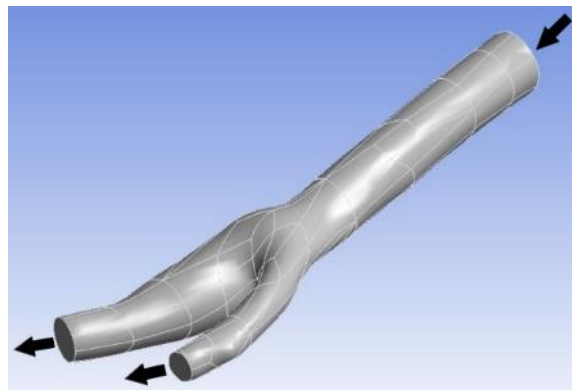


Рис. 1. Цифровая модель сонной артерии человека

Экспериментальная часть

В данной модели поступление крови в артерию происходит через вход диаметром 6.3 мм. Выход потоков крови осуществляется через два отверстия диаметром 4.5 и 3 мм соответственно. Плотность крови составляет 1060 кг/м^3 . Поскольку кровь является неньютоновской жидкостью, ее вязкость непостоянна и зависит от сдвиговых напряжений. Для определения вязкости крови используется модель Каро (1).

$$\mu_{eff}(\dot{\gamma}) = \mu_{inf} + (\mu_0 + \mu_{inf})(1 + (\lambda\dot{\gamma})^f)^{\frac{n-1}{f}} \quad (1)$$

где, μ_{eff} - эффективная вязкость,

μ_0 - вязкость при нулевой скорости сдвига,

μ_{inf} - вязкость при бесконечной скорости сдвига;

$\dot{\gamma}$ - скорости сдвига,

f - показатель, определяющий форму перехода между ньютоновским плато при малых скоростях сдвига и псевдопластичным поведением с ростом скорости сдвига $\dot{\gamma}$,

λ - параметр, определяющий скорость сдвига, при которой ньютоновское плато переходит в область снижения вязкости;

n - показатель мощности.

Следует обратить внимание, что вязкость μ не является константой, а функцией скорости сдвига. По мере увеличения скорости сдвига кровь становится менее вязкой.

В рассматриваемой задаче поток крови подчиняется фундаментальным определяющим уравнениям неразрывности и Навье-Стокса (2).

$$\rho \left(\frac{du}{dt} + u * u \Delta \right) = -\Delta p + \nu \Delta^2 u + f \quad (2)$$

где, $\frac{du}{dt}$ - скорость изменения скорости жидкости в точке,

$u * u \Delta$ - перемещение жидкости в пространстве,

ρ - коэффициент плотности жидкости,

$-\Delta p$ - давление, оказываемое на частицу,

f - внешние силы, применяемы к жидкости.

В основе уравнения неразрывности лежит закон сохранения массы, однако, поскольку кровь является несжимаемой жидкостью, уравнение принимает упрощенный вид (3).

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \rho \vec{v} = 0 \quad (3)$$

где, $\frac{\partial \rho}{\partial t}$ - локальная производная плотности по времени, $\nabla \rho \vec{v}$ - плотность потока.

Поток крови в артерии носит пульсирующий и циклический характер, поэтому величина скорости на входе зависит от времени. Пульсация крови в каждом периоде является комбинацией двух фаз: систолической и диастолической. Во время систолической фазы синусоидальная волна имеет максимальную скорость $0,5 \text{ м/с}$ и минимальную - $0,1 \text{ м/с}$. Исходя из предположения, что частота сердечных сокращений - 120 ударов/мин , продолжительность каждого периода составляет $0,5 \text{ с}$. На основе модели пульсирующего потока, представленной в литературе [4], получен рисунок профиля в течение двух периодов (рис. 2).

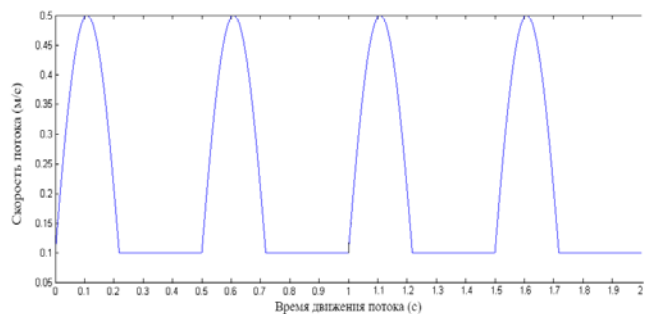


Рис. 2. Профиль скорости потока крови на входе в артерию

Систолическое давление здорового человека составляет около 120 мм рт. ст. , а диастолическое давление 80 мм рт. ст. Таким образом, давление кровотока на выходе было определено постоянным и равным 100 мм рт. ст. (13332 Па).

На первом этапе разработки математической модели была наложена сетка на участок сонной артерии с размером ячеек $1,0 \text{ мм}$, установлен центр координат, определены входы и выходы в цифровом объекте, обозначена толщина стенок артерии (рис. 3).

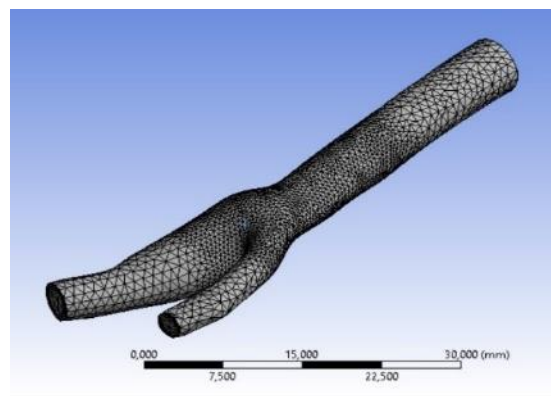


Рис. 3. Расчетная сетка

Следующий шаг - построение математической модели процесса. В ходе работы подключена UFD-функция - пользовательская функция, разработанная в соответствии с необходимыми требованиями и встраиваемая в программу. При помощи UFD-функции задана величина скорости потока крови на входе в артерию. Установлено манометрическое давление на выходах из артерии, равное 13332 Па . Рассчитано сопротивление путем интегрирования сдвига и давления на стенке артерии. Далее, вычислен коэффициент сопротивления путем обезразмеривания сопротивления.

На этапе установления расчетных процессов подключен файл «CFD-Post Compatible», позволяющий визуализировать и анализировать результаты вычислений. Произведен расчет 10 секунд движения крови. Результаты вычислений скорости потока крови на входе в артерию представлены на рисунке 4. Характер зависимости соответствует представленному математическому описанию, что позволяет сделать вывод о правильном задании функции изменения скорости потока крови.

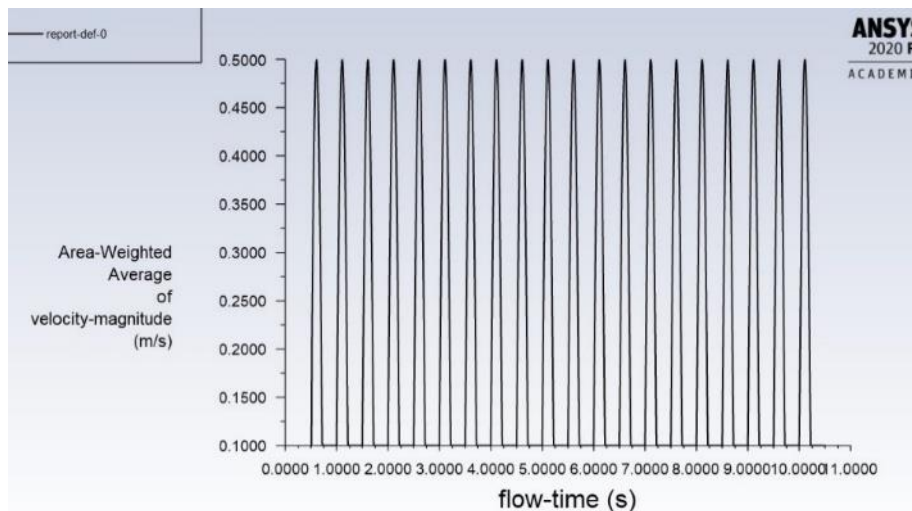


Рис. 4. Рассчитанная скорость потока крови на входе в артерию

Далее, произведен анализ полученных данных. Построен профиль напряжений на стенке сонной артерии, позволяющий сделать вывод о распределении давления кровотока (Рис. 5). Наибольшему давлению подвержена область на участке разветвления сонной артерии, из чего следует, что на данном участке повышен риск истончение стенки, ее выпячивания и образования аневризмы.

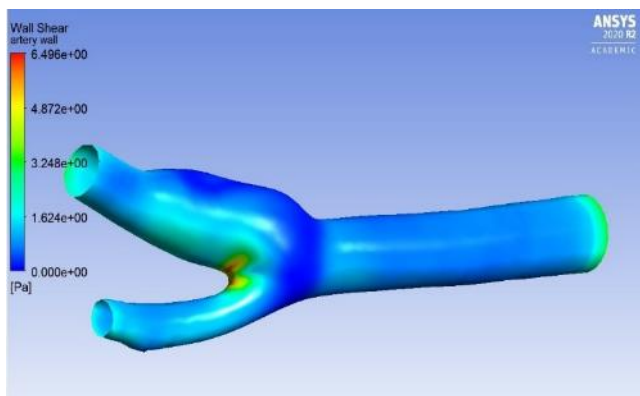


Рис.5. Профиль напряжений на стенке сонной артерии

Заключение

Таким образом, в ходе исследования была разработана математическая модель сонной артерии. Получен профиль напряжений на внутренние стенки артерии. Определена область, наиболее подверженная риску возникновения аневризмы. Результаты исследования могут лечь в основу решения проблем развития cerebrovasкулярных заболеваний.

Список литературы

1. Jun Li, Yin Long, Fan Yang, Hao Wei, Ziyi Zhang, Yizhan Wang, Jingyu Wang, Cheng Li, Corey Carlos, Yutao Dong, Yongjun Wu, Weibo Cai, and Xudong Wang. Multifunctional Artificial Artery from Direct 3D Printing with Built-In Ferroelectricity and Tissue-Matching Modulus for Real-Time Sensing and Occlusion Monitoring // *Advanced functional materials.* – 2020. – Vol. 30. – Issue 39. – P. 1-10.
2. P. N. Watton, N. A. Hill & M. Heil. A mathematical model for the growth of the abdominal aortic aneurysm // *Biomechanics and Modeling in Mechanobiology* – 2004. – Vol. 3. – P. 98-113.
3. Chenxi Huang, Yisha Lan, Sirui Chen, Qing Liu, Xin Luo, Gaowei Xu, Wen Zhou, Fan Lin, Yonghong Peng, Eddie Y. K. Ng, Yongqiang Cheng, Nianyin Zeng. Patient-Specific Coronary Artery 3D Printing Based on Intravascular Optical Coherence Tomography and Coronary Angiography // *Complexity.* – 2019. – Vol. 19. – P. 1-10.
4. SINNOTT, Matthew. CLEARLY, Paul W. & PRAKASH, Mahesh. An investigation of pulsatile blood flow in a bifurcating artery using a grid-free method // *Fifth International Conference on CFD in the Process Industries CSIRO* – 2006. – Vol. 1. – Issue 1. – P. 1-6.

УДК 004.942

Рогожина А.Ю., Меркулова М.А., Гусева Е.В.

РАСЧЕТ РАЗМЕРА ПОЛИМЕРНЫХ КАПЕЛЬ ПРИ ИХ ОБРАЗОВАНИИ В КАНАЛАХ МИКРОФЛЮИДНОГО ЭЛЕМЕНТА

Рогожина Анастасия Юрьевна, студент 2 курса магистратуры факультета цифровых технологий и химического инжиниринга;

e-mail: rogzhinanas@mail.ru

Меркулова Мария Андреевна, инженер-исследователь РХТУ им. Д.И. Менделеева;

Гусева Елена Владимировна, к.т.н., доцент кафедры кибернетики химико-технологических процессов.

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

Использование микрофлюидных технологий для получения капель является перспективным направлением, так как образуемые капли применяются для доставки лекарственных веществ, что является актуальной задачей. При образовании капель необходимо точное дозирование лекарственного средства или химического реагента, что можно осуществить в микрофлюидном реакторе из-за возможности точного контроля над размером капель.

Ключевые слова: микрофлюидный элемент, формирование капель, математическое моделирование.

CALCULATION OF THE SIZE OF POLYMER DROPLETS DURING THEIR FORMATION IN THE CHANNELS OF A MICROFLUIDIC ELEMENT

Rogozhina A.U., Merkulova M.A., Guseva E.V.

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

The use of microfluidic technologies to obtain drops is a promising direction, since the formed drops are used to deliver medicinal substances, which is an urgent task. When droplets are formed, precise dosage of a drug or chemical reagent is required, which can be carried out in a microfluidic reactor due to the possibility of precise control over the droplet size.

Keywords: microfluidic element, droplet formation, mathematical modeling.

Получение капель при помощи микрофлюидных технологий, которые основаны на работе с объемами потоков жидкости порядков микро- и нанолитра, является перспективным направлением и имеет широкий спектр применения в таких областях науки, как «лаборатория-на-чипе», химический, биологический синтезы и синтез наноструктурированных материалов. Преимущества применения микрофлюидных технологий над объемными устройствами – это точное дозирование потоков в каналы микрофлюидного элемента, низкий расход реагентов, достижение более точных результатов исследования и безопасное протекание экспериментов [1].

Формирование капель эмульсии при получении полимерных наночастиц методом эмульгирования-испарения является сложным процессом, так как требуется анализ процессов, происходящих в каналах микрофлюидного чипа, изучение механизма образования капли в канале, изучение влияния соотношения скоростей дисперсной и непрерывной фаз и состава этих контактирующих фаз на формирование капель. Для точного описания процесса и подбора условий его проведения используется математическое моделирование.

Математическая модель даёт количественное представление процессов, основываясь на фундаментальных законах физики, гидравлики, динамики, химии и на инженерных знаниях [2].

В процессе формирования капли можно выделить три стадии (рисунок 2) [3]:

1) Стадия 1 – сразу после отделения капли поверхность раздела возвращается в канал, в который поступает дисперсная фаза;

2) Стадия 2 – поток дисперсной фазы проникает в поперечно текущий поток непрерывной фазы, и гидродинамические силы деформируют поток дисперсной фазы;

3) Стадия 3 – поток дисперсной фазы подавляется силами, что приводит к отрыванию и образованию капли.

Анализ трех стадий образования капель позволяет предположить, что закон, описывающий размер капель, имеет вид:

$$V_{\text{капли}} = V_1 + V_2 + V_3, \quad (1)$$

где $V_{\text{капли}}$ – объем капли, мкм^3 ;

V_1 – это объем, добавленный на стадии 1, мкм^3 ;

V_2 – объем, добавленный на стадии 2, мкм^3 ;

V_3 – объем, добавленный на стадии 3, мкм^3 .

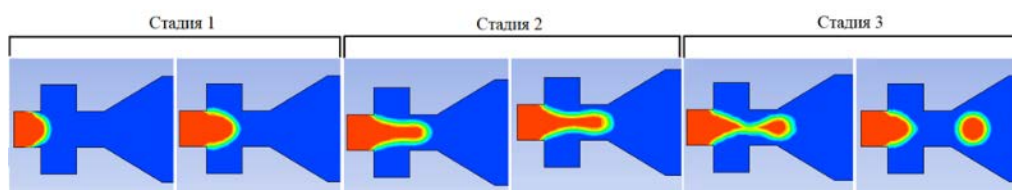


Рис. 1. Стадии образования капли в микрофлюидном чипе ψ -типа

1. **Стадия 1.** Сразу после отделения капли поверхность раздела возвращается в канал, в который поступает дисперсная фаза, на расстояние L_1 . Как только поток восстанавливается, он движется вперед, пока не достигнет входа в основной канал. Объем этого восстановленного потока представляет собой долю от общего объема, которую вносит стадия 1 (рисунок 2).

Основываясь на геометрическом представлении, показанном на рисунке 2 объем стадии 1 определяется выражением:

$$V_1 = \pi r^2 L_1. \quad (2)$$

2. **Стадия 2.** Стадия 1 заканчивается, когда шейка капли начинает сжиматься к центру ψ -образного соединения (рисунок 3).

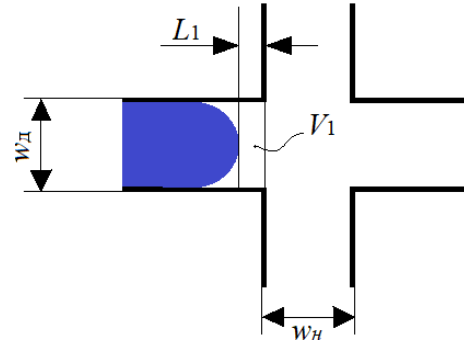


Рис. 2. Геометрическое описание стадии 1

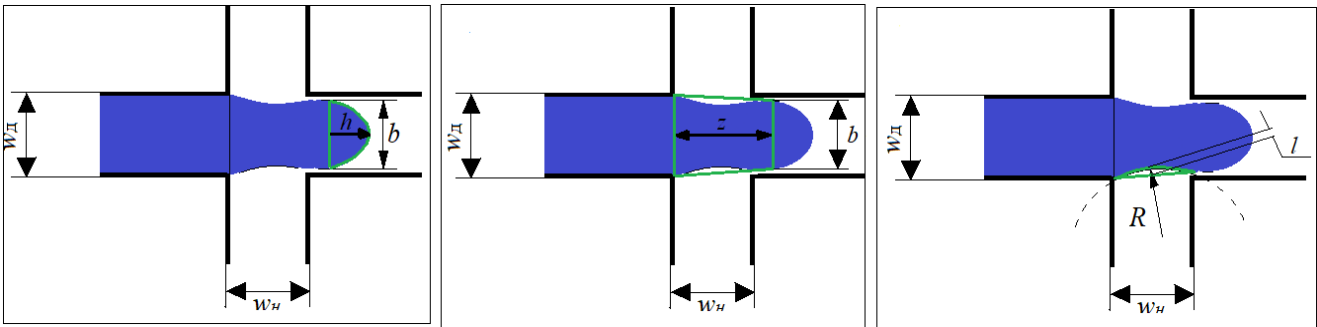


Рис. 3. Геометрическое описание стадии 2

$$V_2 = \frac{2}{3} \pi b^2 h_1 + \pi r^2 h_2 - 2 \cdot \pi h_2^3 \left(r - \frac{1}{3} h_2^3 \right). \quad (3)$$

3. **Стадия 3.** Во время протекания стадии 3 образующаяся капля увеличивает свой объем, а границы шейки капли сближаются и в конце концов схлопываются (рисунок 4).

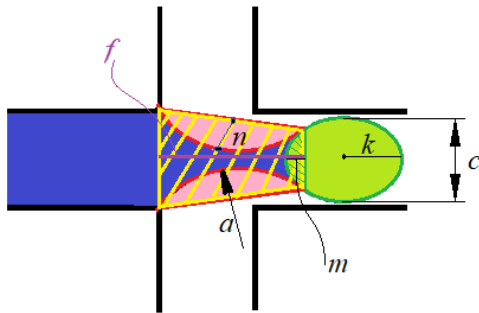


Рис. 4. Геометрическое описание стадии 3

$$V_3 = \left[\frac{4}{3} \pi \left(\frac{c}{2} \right)^2 k - \pi m \left(\frac{c}{2} - \frac{1}{3} m \right) \right] + \frac{1}{3} \pi f \left(r^2 + r \cdot \frac{c}{2} + \left(\frac{c}{2} \right)^2 \right) - 2 \cdot \pi n \left(a - \frac{1}{3} n \right). \quad (4)$$

Определив все необходимые значения, были вычислены объемы трех стадий и общий объем капли, равный $825,9 \cdot 10^3$ мкм³.

Диаметр капли был определен по формуле 5 и составил 92,4 мкм.

$$d_{\text{капли}} = \sqrt[3]{\frac{3V_{\text{капли}}}{\pi}}, \quad (5)$$

где $d_{\text{капли}}$ – диаметр капли, мкм;

$V_{\text{капли}}$ – объем капли, мкм³.

Расчет диаметра наночастиц происходит по следующим формулам:

$$m_{p/NP} = \rho \left(\frac{\pi}{6D_{NP}^3} \right), \quad (6)$$

$$m_{p/Drop} = c \left(\frac{\pi}{6D_{drop}^3} \right), \quad (7)$$

$$A = \frac{m_{p/NP}}{m_{p/Drop}} = \frac{\rho}{c \left(\frac{D_{drop}}{D_{NP}} \right)^3}, \quad (8)$$

где A – коэффициент агрегации;

$m_{p/NP}$ – масса полимера в частицах, мг;

$m_{p/Drop}$ – масса полимера в каплях, мг;

ρ – плотность полимера в наночастицах, мг/см³;

c – концентрация полимера в дисперсной фазе, мг/мл;

D_{drop} – средний диаметр капли, мкм;

D_{NP} – средний диаметр наночастицы, мкм.

Из уравнения 8 средний диаметр наночастицы равен:

$$D_{NP} = \sqrt[3]{\frac{D_{drop}^3 \cdot c \cdot A}{\rho}}. \quad (9)$$

В таблице 1 представлены значения параметров, необходимых для расчета диаметра наночастицы.

Таблица 1. Параметры для расчета диаметра наночастицы

Параметр	Значение
D_{drop} , мкм	92,4
c , мг/мл	2
ρ , мг/см ³	$1,33 \cdot 10^3$
A [4]	$4 \cdot 10^{-6}$

Тогда, средний диаметр наночастиц с учетом найденного диаметра капли и параметров, представленных в таблице 1 равен:

$$D_{NP} = \sqrt[3]{\frac{(92,4)^3 \cdot 2 \cdot 4 \cdot 10^{-6}}{1,33 \cdot 10^3}} \cdot 1000 = 168,042 \text{ нм.}$$

Погрешность между значением диаметра наночастицы, полученного в эксперименте, и диаметра наночастицы, полученной в расчете, равна:

$$\delta = \frac{d_{\text{эксп}} - d_{\text{расч}}}{d_{\text{эксп}}} \cdot 100\% = 7,6\%.$$

Таким образом, был произведен расчет размера полимерных капель при их образовании в каналах микрофлюидного элемента с точностью до 92,4%.

Список литературы

1. Karnik R., Gu F., Basto P., Cannizzaro C et al. Microfluidic platform for controlled synthesis of polymeric nanoparticles //Nano letters. – 2008. – V. 8, №. 9. – С. 2906-2912.
2. Olenskyj A.G., Feng Y., Lee Y. Continuous microfluidic production of zein nanoparticles and correlation of particle size with physical parameters determined using CFD simulation //Journal of Food Engineering. – 2017. – V. 211. – P. 50-59.
3. Glawdel T., Elbuken C., Ren C.L. Droplet formation in microfluidic T-junction generators operating in the transitional regime. II. Modeling //Physical Review E. – 2012. – V. 85, №. 1. – С. 016323.
4. Ekanem E.E. et al. Structured biodegradable polymeric microparticles for drug delivery produced using flow focusing glass microfluidic devices //ACS applied materials & interfaces. – 2015. – V. 7, №. 41. – P. 23132-23143.

УДК 378.147

Савельева М.В., Гусева Е.В.

СОЗДАНИЕ СИСТЕМЫ ТЕСТИРОВАНИЯ И ВИРТУАЛЬНОГО ЛАБОРАТОРНОГО ПРАКТИКУМА ПО КУРСУ «МЕМБРАНЫ. МОДЕЛИРОВАНИЕ И ПРИМЕНЕНИЕ» В СРЕДЕ MOODLE

Савельева Марина Владиславовна, студент 4 курса бакалавриата факультета цифровых технологий и химического инжиниринга;

e-mail: sm0601151@yandex.ru.

Гусева Елена Владимировна, к.т.н., доцент кафедры кибернетики химико-технологических процессов. Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия.

В данной статье затрагивается использование дистанционного образования, проводится анализ специальных инструментальных средств для создания курсов дистанционного обучения. Рассматривается информационно-образовательный ресурс по курсу «Мембраны. Моделирование и применение». Приведены основные элементы курса, варианты тестов и лабораторных работ.

Ключевые слова: дистанционное обучение, модульная объектно-ориентированная среда Moodle, тестирование, виртуальный лабораторный практикум.

CREATING A TESTING SYSTEM AND A VIRTUAL LABORATORY WORKSHOP FOR THE COURSE «MEMBRANES. MODELING AND APPLICATION» IN THE MOODLE ENVIRONMENT

Saveleva Marina Vladislavovna, Guseva Elena Vladimirovna.

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

This article touches upon the use of distance education, analyzes special tools for creating distance learning courses. An informational and educational resource for the course «Membranes. Modeling and application». The main elements of the course, options for tests and laboratory work are given.

Keywords: distance learning, modular object-oriented environment Moodle, testing, virtual laboratory workshop.

Информационные технологии XXI века оказали огромное влияние на работу университетов по всему миру. В последний год это спровоцировала эпидемиологическая ситуация в мире, в связи с которой многие сферы жизни претерпели изменения. Так, вследствие пандемии к 25 марта 2020 г. 150 стран мира закрыли учебные заведения по всей территории, что затронуло более 80 % мирового студенчества, и экстренно перешли в дистанционный формат обучения.

В свою очередь быстрому развитию электронного образования поспособствовала соответствующая нормативная база, основу которой заложил федеральный закон от 29.12.2012 N 273-ФЗ (ред. от 30.04.2021) "Об образовании в Российской Федерации". С помощью дистанционного образования, можно изучать самые различные дисциплины, благодаря своей доступности, гибкости и разнообразию форм и способов. [1]

Дистанционное обучение ничуть не уступает традиционным формам, так как студенты также могут взаимодействовать с преподавателями, а также другими студентами на протяжении всего учебного процесса. Система управления образованием - (LMS – Learning Management System) является важным компонентом университетской инфраструктуры электронного обучения. Использование LMS для создания, управления, и проведения образовательных и учебных программ позволяет учебным заведениям создавать мультимедийный контент, который является всеобъемлющим и практичным.

В настоящее время для разработки дистанционных курсов существует множество программных средств,

обладающих как преимуществами, так и недостатками. Наиболее оптимальным инструментальным средством для вузов является LMS Moodle, благодаря: гибкой архитектуре, отсутствию лицензионных ограничений, не требует дополнительных программных обеспечений для работы, подходит для любого браузера, дает легкое отслеживание успеваемости студентов по курсу, а также предлагает многообразие интерактивных элементов: тесты, задания, чаты и др.

Одним из важнейших направлений модернизации системы образования является совершенствование контроля. Тестирование одна из форм проверки знаний, которая выполняет диагностическую, обучающую и воспитательную функции. Диагностическая функция выявляет уровень знаний учащегося. Обучающая функция мотивирует студента к усиленной работе по предмету. Воспитательная функция дисциплинирует и помогает устранять пробелы в учебном материале.

Очевидно, что у тестирования, как формы контроля знаний, есть свои плюсы и минусы.

К плюсам тестов относятся:

- справедливый метод, все учащиеся в равных условиях, как во время тестирования, так и в процессе оценки;
- оптимизация затрат по времени учебного занятия, поскольку проведение тестирования в группе, например, из 20 человек занимает около часа, тогда как устный или письменный контроль – не менее 4х часов;

- точный метод, есть шкала оценивания и нет человеческого фактора, потому что компьютер устать не может;
- объёмный инструментальный метод, так как тест может включать в себя вопросы по всем темам курса.

К минусам относятся:

- длительный и трудоёмкий процесс создания качественного «банка вопросов», хоть и имеет разовый характер;
- фактор случайности, когда студент неправильно отвечает на простой вопрос, и правильно на сложный, возможно угадывание ответа, что приводит к неправильной информации о пробелах в знаниях учащегося.

В модульной объектно-ориентированной среде Moodle реализована система контроля знаний по курсу «Мембраны. Моделирование и применение». Для получения доступа к тестированию, студенту понадобится индивидуальный логин и пароль, которые находятся в Едином личном кабинете РХТУ им. Д.И. Менделеева.

После прохождения авторизации при выборе курса «Мембраны. Моделирование и применение» студент попадает на главную страницу ресурса, где размещены элементы курса по темам, такие как лекции, презентации, лабораторный практикум и тесты. Курс содержит 16 тем, 16 презентаций, 20 тестовых вопросов по каждой теме. (рис.1)

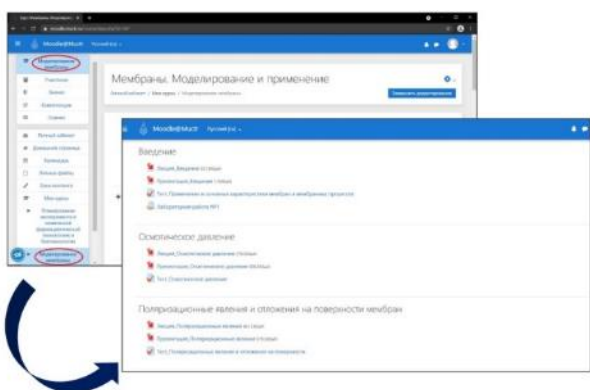


Рис. 1. Главная страница курса

Технология создания теста в Moodle включает два этапа:

1. Разработка вопросов;
2. Разработка теста (настройка условий тестирования, отбор и упорядочивание вопросов).

Система Moodle предлагает 19 типов вопросов, они включают как вопросы открытого типа, так и закрытого. При создании вопросов необходимо использовать несколько типов, это позволит разнообразить тест и обеспечит его валидность.

Типы вопросов:

- множественный выбор (необходимо выбрать от одного до нескольких правильных ответов из предоставленного списка) (рис.2);

- верно/неверно (упрощенная форма вопроса «Множественный выбор», в которой есть только 2 варианта ответа: «верно» или «неверно»);
- короткий ответ (требует в качестве ответа ввести одно или несколько слов, ответ сравнивается с разными образцами ответов заложенных в базу);
- числовой ответ (сравнивает предоставленный числовой ответ с ответами, заложенными в базу с учетом возможных погрешностей и учетом единиц измерения);
- на соответствие (ответ на каждый из нескольких вопросов должен быть выбран из списка возможных)
- на упорядочение (расположить перемешанные элементы в правильном порядке).

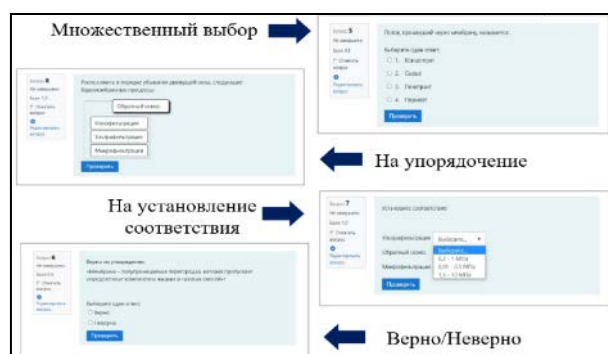


Рис. 2. Примеры типов вопросов

После завершения прохождения теста появляется результат тестирования с подробным анализом. Таким образом, использование элемента курса «Тест», реализованный в модульной объектно-ориентированной среде Moodle, позволяет эффективно организовывать самостоятельную работу студентов, целью которой является усвоение и закрепление пройденного учебного материала, а также организация компьютерного тестирования в LMS Moodle вызывает большой интерес у студентов по сравнению с традиционными формами организации тестирования.

Наиболее трудоемкой задачей для реализации виртуального комплекса, стала модернизация лабораторного практикума. Возможным решением, кроме тривиального – исключение лабораторных работ, стало применение имитационного моделирования, когда заменяется натурный эксперимент с помощью компьютерных программ.

В модульной объектно-ориентированной среде Moodle систематизирован лабораторный практикум по курсу «Мембраны. Моделирование и применение». На главной странице курса с помощью элемента «Задание» размещены исходные данные с рекомендациями к лабораторным работам по темам. (рис.3)

Для выполнения лабораторного практикума, на примере лабораторной работы № 1, студенту потребуется не только индивидуальное задание с рекомендациями, но и установить специальное программное обеспечение, реализующее симуляцию реального эксперимента – IMSDesign. (рис.4)

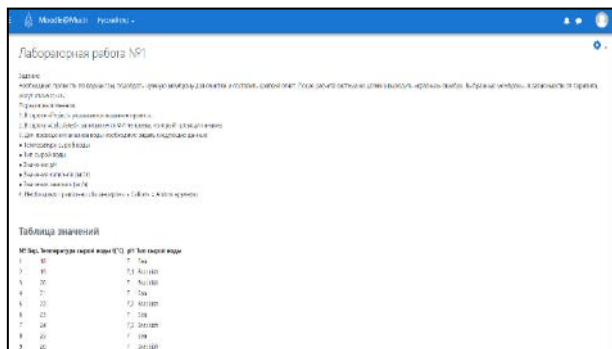


Рис. 3а. Окно с заданием к лабораторной работе №1

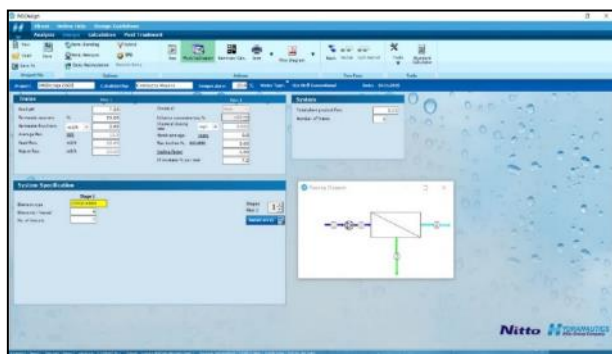


Рис. 4. Этап проектирования в IMSDesign

IMSDesign (разработчик фирма Hydranauticsa Nitto Denko Corporation) - это программное обеспечение, которое отвечает самым высоким требованиям в

сфере мембранных технологий. Предназначена для расчёта установок обратного осмоса, ультрафильтрации и нанофильтрации с применением мембранных элементов фирмы Hydranauticsa. [2]

Таким образом виртуальный лабораторный практикум является неотъемлемой частью учебного курса и представляет собой активно развивающийся вид проведения лабораторных работ. Одна из главных задач, реализуемых лабораторным практикумом – это создание правдоподобной симуляции работы с реальными объектами.

Вследствие этого, можно сделать вывод, что использование элемента «Гест» и виртуального лабораторного практикума эффективно влияет на усвоение учебного материала и мотивацию студентов по сравнению с традиционным обучением, что говорит о целесообразности совершенствования электронных обучающих систем.

Список литературы

1. Об образовании в Российской Федерации [Электронный ресурс]; 2. Федеральный закон от 29.12.2012 №273-ФЗ (ред. от 30.04.2021). Доступ из справ.-правовой системы "КонсультантПлюс"
2. Hydranautics Nitto Denko Corporation // Solutions. 2020. URL: <https://membranes.com/solutions/software-imsdesign/> (дата обращения: 16.05.2021 г.).

УДК 004.589:66.028:64.06,64.066

Мурашев П.М., Санаева Г.Н., Пророков А.Е., Вицентий А.В., Тоичкин Н.А., Богатиков В.Н.

ПРИМЕНЕНИЕ ДЕРЕВЬЕВ ЛОГИЧЕСКОГО ВЫВОДА ДЛЯ РЕАЛИЗАЦИИ ПРЕДИКАТИВНОЙ ДИАГНОСТИКИ СОСТОЯНИЙ

Мурашев Павел Михайлович – аспирант кафедры информационных систем

ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет»

Россия, г. Тверь, 170024, пр-т. Ленина, д. 25

Санаева Галина Николаевна – старший преподаватель кафедры «Автоматизация производственных процессов»; gsanaeva@nirhtu.ru

Пророков Анатолий Евгеньевич – кандидат технических наук, доцент кафедры «Вычислительная техника и информационные технологии»

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Новомосковский институт

Россия, Тульская область, 301665, г. Новомосковск, ул. Дружбы, д. 8

Вицентий Александр Владимирович – кандидат технических наук, доцент кафедры информатики и вычислительной техники

Тоичкин Николай Александрович – кандидат технических наук, доцент кафедры информатики и вычислительной техники

ФГБОУ ВО «Мурманский арктический государственный университет»

Россия, Мурманская область, 184209, г. Апатиты, ул. Лесная, д. 29

Богатиков Валерий Николаевич – доктор технических наук, профессор, профессор кафедры информационных систем

ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет»

Россия, г. Тверь, 170024, пр-т. Ленина, д. 25

В статье рассмотрено решение фундаментальной проблемы создания систем интеллектуального принятия решений в задачах управления технологической безопасностью промышленных систем. При выработке решения по управлению безопасностью технологического процесса и диагностике его состояния предлагается использование деревьев логического вывода для реализации предикативной диагностики состояний

Ключевые слова: диагностика состояний, принятие решений, интеллектуальная система

APPLICATION OF DETERMINATION TREES FOR IMPLEMENTING PREDICTIVE DIAGNOSIS OF CONDITIONS

Murasev P.M.¹, Sanaeva G.N.², Prorokov A.E.², Vicentiy A.V.³, Toichkin N.A.³, Bogatikov V.N.¹

¹ Tver State Technical University, Tver, Russian Federation

² D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Novomoskovsk Branch, Russian Federation

³ Apatity Branch of Murmansk State Technical University, Russian Federation

The article discusses the solution to the fundamental problem of creating intelligent decision-making systems in the tasks of managing the technological safety of industrial systems. When developing a solution for managing the safety of a technological process and diagnosing its state, it is proposed to use inference trees to implement predictive diagnostics of states

Key words: diagnostics of conditions, decision making, intelligent system

Введение

На сегодняшний день задача обеспечения безопасного функционирования потенциально опасных технологических объектов является важным направлением в организации промышленного производства в целом. В основе современных автоматизированных систем обеспечения технологической безопасности (ТБ) обычно можно выделить подсистемы оценки состояний (технологического процесса (ТП), оборудования, системы управления) и подсистему принятия решений по управлению ТП в сложившихся условиях функционирования. Особенно важно в таких системах обеспечить выявление зарождающихся отказов, чтобы не допустить их дальнейшего развития и перехода ТП в нештатные состояния, при которых

может возникать угроза причинения ущерба персоналу, оборудованию и окружающей среде.

Успешность и своевременность устранения неисправностей в сложных ХТС в большой степени определяется возможностью их диагностирования. Распознавание неисправностей и аварийных состояний, в соответствии с принципом иерархичности, начинается с изучения режима протекания процесса в аппарате и определения его состояния, с целью выяснения наличия потенциальных угроз. Для этого используется метод разделения состояний [1].

Экспериментальная часть

В соответствии с принципом декомпозиции в химических процессах обычно выделяют четыре подсистемы: реактор процесса; гидравлические связи, по которым перемещаются жидкие среды; газовые

связи, по которым перемещаются газовые среды; измерительные и управляющие цепи АСУ ХТП.

По методу разделения состояний следует рассмотреть основные режимы протекания технологического процесса в аппаратах и определить его состояния. На основе этих данных строятся основные соотношения по каждому из выделенных аппаратов в цепочке ХТС и системы ограничений для каждого режима функционирования.

На втором уровне иерархии распознавания неисправностей определяются технологические узлы и гидравлические или газовые потоки (связи), подозреваемые на наличие в них неисправного элемента. Вывод о наличии или вероятности отказа в одной или нескольких технологических связях осуществляется на основе анализа состояний диагностируемых процессов.

Разбиение ХТС, удовлетворяющее названным условиям, является во многом задачей, решаемой при помощи экспертов. В общем случае, работоспособность технологического агрегата описывается множеством состояний, которые определяются количеством диапазонов технологических режимов работы измеряемых и неизмеряемых переменных состояния. Эти переменные состояния называют диагностическими переменными.

В настоящее время для целей диагностики и обнаружения зарождающихся отказов широко применяются методики, основанные на применении диагностических графов и деревьев логического вывода. Так как качество диагностики на производстве может сильно зависеть от квалификации персонала, то существует необходимость программной реализации рассматриваемой методики для целей диагностики и поддержки принятия решений по управлению технологической безопасностью.

Современные информационные системы технологической безопасности являются сложными иерархически организованными человеко-машинными системами. В этих системах можно выделить подсистему оценки состояний технологии и организационно-технологическую подсистему управления безопасностью. Ядром таких информационных систем является система анализа зарождения и развития опасностей.

Создание таких систем требует дальнейшего развития методов прогноза состояний с учетом неопределенности функционирования технологического процесса, алгоритмов поиска источников нарушений, математических моделей используемых в решении задач определения состояний, а также разработки новых систем поддержки принятия решений на основе применения новых информационных технологий.

Трудность создания систем управления технологической безопасностью объясняется сложностью организации производственных комплексов и современных промышленных технологий. Вследствие этого постоянно повышаются время и трудозатраты на выполнение диагностических процедур, поиска источника возникающих нарушений, что в итоге приводит к ухудшению качества принимаемых решений. Это вызывает необходимость создания специальной системы оценки состояний и диагностики нарушений для целей прогнозирования нештатных и предаварийных ситуаций [2].

Далее будут рассмотрены основные модели и алгоритмы, составляющие методику диагностики неисправностей ХТС на основе нечетких деревьев логического вывода. Обобщенная структура системы, обеспечивающей реализацию методики, представлена на рис. 1.

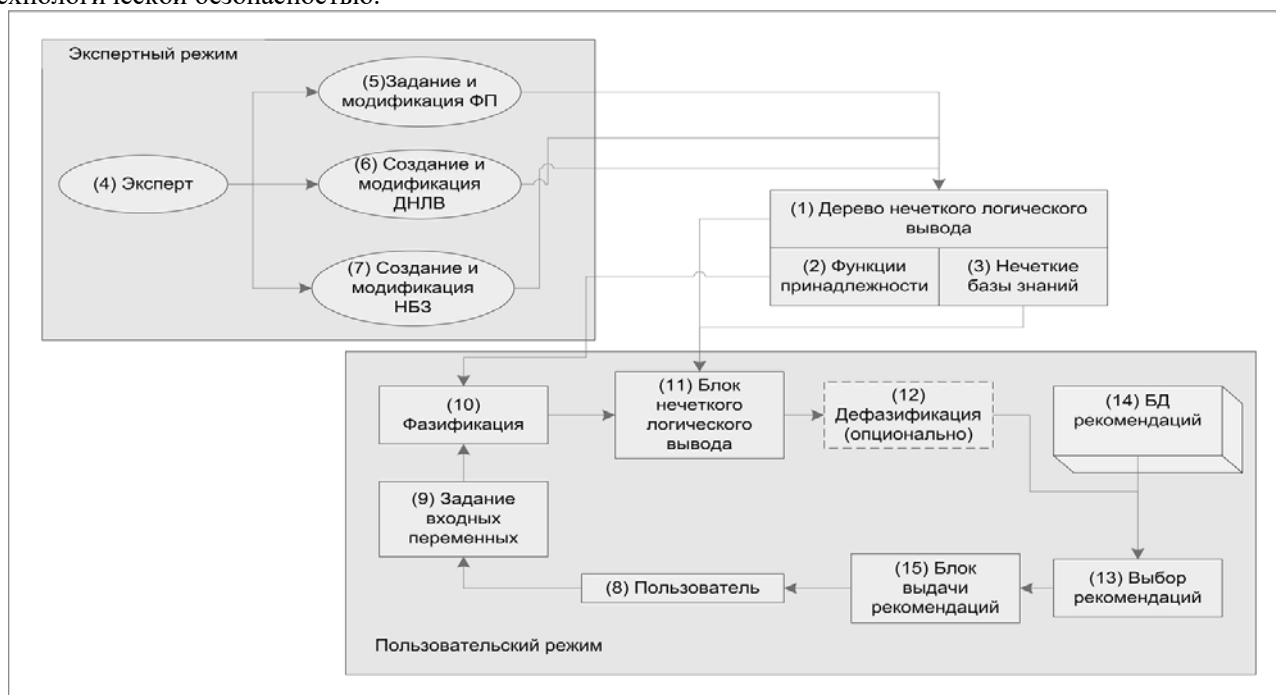


Рис. 1 Обобщенная структура системы диагностики неисправностей

Алгоритм работы по данной методике диагностики можно представить следующим образом:

1. Определение характеристик системы. На этом шаге выводится информация о назначении системы, определяется выходная диагностируемая переменная рассматриваемого ХТП или объекта.

2. Формирование дерева логического вывода. Дерево логического вывода формируется путем последовательного выполнения операций добавления или удаления узлов. При добавлении нового узла запрашивается информация о его имени (например, температура), обозначении (например, t), количестве термов для оценки и названиях этих термов (например, <низкая>, <нормальная>, <высокая>).

3. Определение функций принадлежности лингвистических термов. На этом шаге определяются модели функций принадлежности, используемые для формализации термов – оценок переменных.

4. Определение экспертных правил ЕСЛИ-ТО, описывающих поведение объекта. Экспертные правила ЕСЛИ-ТО вносятся в соответствующие матрицы знаний, которые могут быть сохранены и собраны в базы знаний (БЗ).

Структура базы данных отражает варианты расчёта для показателей безопасности

функционирования технологической системы (табл. 1).

На основе сформированной базы данных вычисляются субъективные оценки идеала. При этом учитываются ущербы, возникающие в процессе функционирования системы. На основе того же механизма вычислений определяется индекс оценки риска:

$$In_{Risk}(\tilde{S}^*) = \{In(\tilde{S}_p^*, \tilde{S}_d^*)\},$$

где $In(\tilde{S}_p^*)$ – индекс технологической безопасности; $In(\tilde{S}_d^*)$ – индекс ущерба [3].

Для определения индекса риска текущего состояния процесса необходимо сравнить на нечёткое равенство входную нечёткую ситуацию \tilde{S}^* с нечёткой ситуацией, которая характеризует центр безопасности \tilde{S}_0 . При этом степень их нечёткого равенства будем называть индексом риска технологического процесса:

$$In(\tilde{S}_p^*) = v(\tilde{S}_p^*, \tilde{S}_p^{*0}) \& v(\tilde{S}_p^{*0}, \tilde{S}_p^*).$$

Индекс риска достигает своего минимального значения при совпадении рабочей точки процесса с центром технологической безопасности $B(\tilde{S}_0) = 0$.

Таблица 1. Обобщённая структура базы знаний и базы данных

Исходный шаг начала работы программы системы управления													
Сбор информации по технологическим параметрам. Подготовительные расчёты функций принадлежности													
Номер состояния	p ₁			...	p _n			d ₁		...	d _m		
	T ₁	T ₂	T ₃	...	T ₁	...	T _k	T ₁	T ₂	...	T ₁	T ₂	T ₃
1	$\mu_{11}(p_1)$	$\mu_{12}(p_1)$	$\mu_{13}(p_1)$...	$\mu_{11}(p_n)$...	$\mu_{1k}(p_n)$	$\mu_{11}(d_1)$	$\mu_{12}(d_1)$...	$\mu_{1n}(d_m)$	$\mu_{12}(d_m)$	$\mu_{13}(d_m)$
2	$\mu_{21}(p_1)$	$\mu_{22}(p_1)$	$\mu_{23}(p_1)$...	$\mu_{21}(p_n)$...	$\mu_{2k}(p_n)$	$\mu_{21}(d_1)$	$\mu_{22}(d_1)$...	$\mu_{2n}(d_m)$	$\mu_{22}(d_m)$	$\mu_{23}(d_m)$
...
v	$\mu_{v1}(p_1)$	$\mu_{v2}(p_1)$	$\mu_{v3}(p_1)$...	$\mu_{v1}(p_n)$...	$\mu_{vk}(p_n)$	$\mu_{v1}(d_1)$	$\mu_{v2}(d_2)$...	$\mu_{v1}(d_m)$	$\mu_{v2}(d_m)$	$\mu_{v3}(d_m)$
Коррекция параметров модели – нейро-нечёткая сеть (Adaptive Neuro-Fuzzy Inference System - ANFIS-сети)													
1 этап													
Расчет индекса технологической безопасности и индекса ущерба – $In(\tilde{S}_p^*), In(\tilde{S}_d^*)$ по отдельным параметрам (правило Мамдани)													
	p ₁			...	p _n			d ₁		...	d _m		
1	$In_1(\tilde{S}_{p1})$...	$In_1(\tilde{S}_{pn})$			$In_1(\tilde{S}_{d1})$...	$In_1(\tilde{S}_{dm})$		
...		
v	$In_v(\tilde{S}_{p1}^*)$...	$In_v(\tilde{S}_{pn}^*)$			$In_v(\tilde{S}_{d1})$...	$In_v(\tilde{S}_{dm})$		
2 этап													
Расчет индекса технологической безопасности и индекса ущерба – $n(\tilde{S}_p^*), In(\tilde{S}_d^*)$ по отдельным аппаратам													
1	$In_1(\tilde{S}_{p(1-n)})$						$In_1(\tilde{S}_{d(1-m)})$						
...						
v	$In_v(\tilde{S}_{p(1-n)})$						$In_v(\tilde{S}_{d(1-m)})$						
3 этап													
Расчет индекса риска – $In_{Risk}(\tilde{S}^*) = \{In(\tilde{S}_p^*, \tilde{S}_d^*)\}$ в дискретные моменты времени													
1	$In_{Risk1}(\tilde{S})$												
...	...												
v	$In_{Riskv}(\tilde{S})$												
Определение нагрузки на систему по природному газу и кислороду (правило Мамдани)													
Переход на исходный шаг начала работы программы системы управления процессом													

При удалении рабочей точки процесса от центра технологической безопасности индекс риска увеличивается. При выходе рабочей точки из области регламентного (безопасного) состояния либо при достижении одной из границ этой области $In_{Risk}(\tilde{S}^*) = 1$.

В результате нечеткого логического вывода получаются функции принадлежности выходной переменной и оценка диагностируемого параметра ХТС.

Рассмотрим пример диагностики некоторого параметра по методике диагностики неисправностей ХТС на основе дерева логического вывода [3].

В качестве технологического процесса для построения нечеткого дерева вывода рассмотрим процесс производства ацетилена окислительным пиролизом природного газа.

Производство ацетилена представляет собой сложный, потенциально опасный технологический процесс. Анализ показал, что отделение пиролиза несет в себе значительную часть опасностей, связанных с получением ацетилена как конечного продукта вследствие протекания процесса в условиях высоких температур при повышенной взрыво- и пожароопасности процесса [4].

На первом шаге необходимо выделить неполадки, подлежащие диагностике, и параметры, которые могут их вызвать. Основные неполадки для процесса окислительного пиролиза следующие:

d_1 – не поступает природный газ в реактор;

d_2 – не поступает природный газ на горелку подогревателя;

d_3 – не поступает кислород в реактор;

d_4 – повысилась температура газа пиролиза после реактора;

d_5 – повысилось содержание природного газа в газе пиролиза;

d_6 – повысилось содержание кислорода в газе пиролиза.

При диагностике неисправностей будем оценивать следующие основные параметры:

x_1 – неисправность трубопровода природного газа на реакцию окислительного пиролиза;

x_2 – низкий расход природного газа на горелку подогревателя;

x_3 – засорение форсунок подачи воды на «закалку» газа пиролиза;

x_4 – неисправность горелки подогревателя;

x_5 – закоксовывание газораспределительной решётки;

x_6 – излишнее количество кислорода;

x_7 – неисправность трубопровода природного газа на горелку;

x_8 – воспламенение сажи в реакторе;

x_9 – не удается отрегулировать содержание ацетилена;

x_{10} – низкий расход воды на «закалку» газа пиролиза;

x_{11} – низкая температура природного газа на реакцию;

x_{12} – низкая температура кислорода на реакцию.

Перечисленные параметры могут быть измерены непосредственно в ходе работы ТП или выявляться персоналом. Задача диагностики состоит в том, чтобы каждому сочетанию значений параметров поставить в соответствие одно из решений: d_j ($j=1..6$).

Далее следует построить нечеткую базу знаний. Для этого параметры x_1 – x_{12} будем рассматривать как нечеткие (лингвистические) переменные. Для удобства диагностирования эти переменные можно отнести к некоторым классам:

1. Опасности неисправности оборудования (e): x_1, x_3, x_4, x_5, x_7 .

2. Опасности несоблюдения технологии ХТП (p): $x_2, x_6, x_8, x_{10}, x_{11}, x_{12}$.

3. Опасности неисправности системы управления (s): x_9 .

Тогда структура модели дифференциальной диагностики ХТС будет отвечать соотношениям: $d=f_d(e,p,s)$; $e=f_e(x_1, x_3, x_4, x_5, x_7)$; $p=f_p(x_2, x_6, x_8, x_{10}, x_{11}, x_{12})$; $s=f_s(x_9)$

Обобщенная структура модели диагностики имеет вид, представленный на рис. 2.

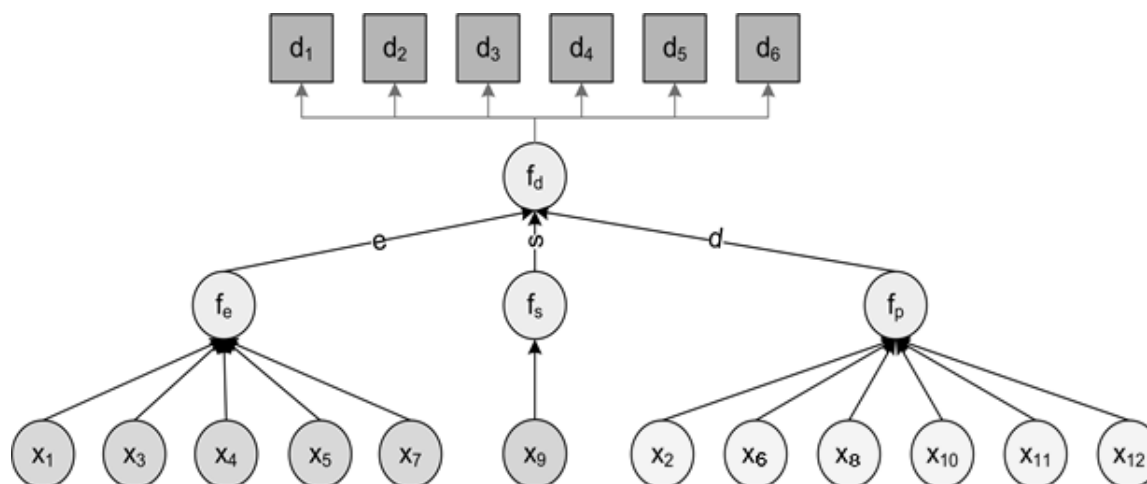


Рисунок 2. Обобщенная структура дерева логического вывода

Для оценки значений лингвистических переменных x_1 – x_{12} будем использовать единую шкалу термов: Н – низкий, Нм – нормальный, В – высокий. Каждый из этих термов представляет нечеткое множество, заданное с помощью соответствующей функции принадлежности. Эти функции могут быть трапециевидными, треугольными, колоколообразными и экспоненциальными. Для данного случая использовались трапециевидные функции принадлежности [5].

$$\begin{aligned} \mu^{d^1}(d) &= [\mu^H(e) \wedge \mu^H(p) \wedge \mu^H(s)] \vee [\mu^H(e) \wedge \mu^H(p) \wedge \mu^{HM}(s)] \vee [\mu^H(e) \wedge \mu^{HM}(p) \wedge \mu^B(s)], \\ \mu^H(p) &= [\mu^H(x_2) \wedge \mu^H(x_6) \wedge \mu^{HM}(x_8) \wedge \mu^H(x_{10}) \wedge \mu^H(x_{11}) \wedge \mu^B(x_{12})] \vee \\ &\vee [\mu^{HM}(x_2) \wedge \mu^{HM}(x_6) \wedge \mu^{HM}(x_8) \wedge \mu^H(x_{10}) \wedge \mu^{HM}(x_{11}) \wedge \mu^{HM}(x_{12})] \vee \\ &\vee [\mu^B(x_2) \wedge \mu^{HM}(x_6) \wedge \mu^{HM}(x_8) \wedge \mu^H(x_{10}) \wedge \mu^B(x_{11}) \wedge \mu^H(x_{12})] \\ \text{где } \mu^H(e) &= [\mu^H(x_1) \wedge \mu^{HM}(x_3) \wedge \mu^H(x_4) \wedge \mu^H(x_5) \wedge \mu^H(x_7)] \vee [\mu^H(x_1) \wedge \mu^{HM}(x_3) \wedge \mu^H(x_4) \wedge \mu^{HM}(x_5) \wedge \mu^B(x_7)] \vee \\ &\vee [\mu^{HM}(x_1) \wedge \mu^{HM}(x_3) \wedge \mu^H(x_4) \wedge \mu^B(x_5) \wedge \mu^{HM}(x_7)]; \\ \mu^{HM}(p) &= [\mu^{HM}(x_2) \wedge \mu^H(x_6) \wedge \mu^{HM}(x_8) \wedge \mu^B(x_{10}) \wedge \mu^{HM}(x_{11}) \wedge \mu^H(x_{12})] \vee \\ &\vee [\mu^{HM}(x_2) \wedge \mu^{HM}(x_6) \wedge \mu^{HM}(x_8) \wedge \mu^B(x_{10}) \wedge \mu^{HM}(x_{11}) \wedge \mu^{HM}(x_{12})] \vee \\ &\vee [\mu^H(x_2) \wedge \mu^H(x_6) \wedge \mu^{HM}(x_8) \wedge \mu^B(x_{10}) \wedge \mu^B(x_{11}) \wedge \mu^{HM}(x_{12})]; \\ \mu^H(s) &= \mu^H(x_9); \\ \mu^{HM}(s) &= \mu^{HM}(x_9); \\ \mu^B(s) &= \mu^B(x_9). \end{aligned}$$

Нечеткие логические уравнения такого вида вместе с функциями принадлежности нечетких термов позволяют принимать решение о неисправности в ХТС по следующему алгоритму:

1. Зафиксируем значения параметров состояния ХТС:

$$X^* = (x_1^*; x_2^*; x_3^*; x_4^*; x_5^*; x_6^*; x_7^*; x_8^*; x_9^*; x_{10}^*; x_{11}^*; x_{12}^*).$$

2. Определим значения функций принадлежности $\mu^j(x_i^*)$ при фиксированных значениях параметров x_i^* , $i=1..12$.

3. Используя логические уравнения, вычислим значения функций принадлежности $\mu^j(x_i^*)$ при векторе состояния X^* для всех диагнозов d_1 – d_6 . При этом, логические операции И (\wedge) и ИЛИ (\vee) над функциями принадлежности заменяются операциями \min и \max : $\mu(a) \wedge \mu(b) = \min(\mu(a), \mu(b))$; $\mu(a) \vee \mu(b) = \max(\mu(a), \mu(b))$.

$$\begin{aligned} \text{Определим решение } d_j^* \text{ для которого:} \\ \mu^{d_j^*}(x_1^*, x_2^*, x_3^*, x_4^*, x_5^*, x_6^*, x_7^*, x_8^*, x_9^*, x_{10}^*, x_{11}^*, x_{12}^*) = \\ = \\ \max_{j=1..12} [\mu^{d_j^*}(x_1^*, x_2^*, x_3^*, x_4^*, x_5^*, x_6^*, x_7^*, x_8^*, x_9^*, x_{10}^*, x_{11}^*, x_{12}^*)] \end{aligned}$$

Заключение

Таким образом, номер диагноза с максимальным значением $\mu^{d_j^*}$ покажет наиболее вероятный отказ в ХТС, а само значение $\mu^{d_j^*}$ – степень уверенности в поставленном диагнозе.

Используя $\&(\wedge)$ (И - min) и \vee (ИЛИ - max), можно записать систему нечетких логических уравнений, связывающих функции принадлежности диагнозов и входных переменных для каждого из возможных диагнозов d_1 – d_6 . Общий вид записи функции принадлежности для диагноза d_1 можно представить как:

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант 20-07-00914).

Список литературы

1. Мелихов А.Н., Бернштейн Л.С., Коровин С.Я. Ситуационные советующие системы с нечеткой логикой. М.: Наука, 1990. – 272 с.
2. Вент Д.П., Лопатин А.Г., Брыков Б.А., Богатиков В.Н., Пророков А.Е. Диагностика состояний и управление динамическими процессами в слабоструктурированных и плохоформализуемых средах / ФГБОУ ВО РХТУ им. Д.И. Менделеева, Новомосковский институт (филиал). Новомосковск, 2018. - 199 с.
3. Яхьяева, Г.Э. Нечеткие множества и нейронные сети / Г.Э. Яхьяева. – М.: Интернет-университет информационных технологий, 2014. – 320 с.
4. Вент Д.П., Ерофеев В.И., Богатиков В.Н., Лопатин А.Г., Пророков А.Е., Иляхинский А.В., Санаева Г.Н., Брыков Б.А., Мурашев П.М. Управление технологической безопасностью промышленных процессов на основе нечетко-определенных моделей/ ФГБОУ ВО РХТУ им. Д.И. Менделеева, Новомосковский институт (филиал). Новомосковск, 2019. – 209 с.
5. J. M. Maciejowski, Predictive Control with Constraints. Harlow, England: Prentice Hall, 2002. – 331 p.

УДК 681.515.6 : 510.644.4

Сарандаев Г.К., Лопатин А.Г., Брыков Б.А.

РАЗРАБОТКА И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ НЕЧЕТКОГО ПД КОНТРОЛЛЕРА СИСТЕМЫ УПРАВЛЕНИЯ АСТАТИЧЕСКИМ ОБЪЕКТОМ

Сарандаев Герман Константинович – студент 3 курса кафедры автоматизации производственных процессов; Лопатин Александр Геннадиевич – кандидат технических наук, доцент, заведующий кафедрой автоматизации производственных процессов;

Брыков Богдан Александрович – магистр, старший преподаватель кафедры автоматизации производственных процессов; brybogdan@yandex.ru

ФГБОУ ВО «Новомосковский институт РХТУ им. Д.И. Менделеева»,
Россия, Тульская область, Новомосковск, 301665, ул. Дружбы, 8.

В статье рассматривается вопрос автоматизации технологического объекта управления вида «бак». Особенность этого вида объектов является астатический характер их переходной характеристики, следствием чего является целесообразность отказа от классического ПИД закона управления и переход к ПД законам. Целью является синтез и последующее исследование нечеткого ПД подобного регулятора для управления вышеуказанным объектом. Приведена структура контроллера и поставлен ряд исследований для качественного анализа работы контроллера.

Ключевые слова: нечеткая логика, астатический объект, ПД регулятор, система управления.

DEVELOPMENT AND EXPERIMENTAL RESEARCH OF A FUZZY PD CONTROLLER OF AN ASTATIC OBJECT CONTROL SYSTEM

Sarandaev G.K., Lopatin A.G., Brykov B.A.

Novomoskovsk institute of MUCTR, Novomoskovsk, Russian Federation

The article discusses the issue of automation of a technological control object of the "tank" type. The peculiarity of this type of objects is the astatic nature of their transient characteristics, the consequence of which is the expediency of abandoning the classical PID control law and the transition to the PD laws. The aim is to synthesize and subsequently study a fuzzy PD similar controller to control the above-mentioned object. The structure of the controller is given and a number of studies are set to analyze a quality of that controller.

Key words: fuzzy logic, astatic object, PD controller, control system.

Введение

Существует ряд технологических объектов управления (ТОУ), управление которыми по ПИД закону не оптимально. Объекты такого рода называют астатическими. Классическим примером объекта такого рода является технологическая емкость (бак), у которого имеется входной трубопровод с клапаном для подачи жидкости и выходной трубопровод с подключенным насосом, вследствие чего жидкость принудительно удаляется из бака. Задачей управления баком является поддержание заданного уровня воды в условиях ее постоянного отбора. Для эффективного решения задачи целесообразен отказ от ПИД регулятора и переход к ПД регулятору. Причинами этого служит факт наличия интегральной составляющей в передаточной функции объекта, что компенсирует отсутствие её в законе управления регулятора. Наличие же интегральной составляющей в законе управления повышает порядок астатизма при управлении астатическим объектом, что приводит к ухудшению качества регулирования.

С учетом вышесказанного, вызывает интерес возможность синтеза нечеткого контроллера, подобного ПД регулятору и способного дополнительно улучшить качество управления астатическим объектом.

Экспериментальная часть

Переходная характеристика вышеуказанного объекта управления может быть с достаточной степенью точности аппроксимирована кривой, которой соответствует астатическое звено 2 порядка с транспортным запаздыванием. Передаточная функция этого звена имеет вид (1):

$$W_{\text{ТОУ}}(s) = \frac{K}{T_1 \cdot s^2 + T_2 \cdot s} e^{-\tau \cdot s} \quad (1)$$

где K – коэффициент усиления объекта управления ($K = 2.1$), T_1 и T_2 – постоянные времени объекта управления ($T_1 = 32$ сек, $T_2 = 15$ сек), τ – время транспортного запаздывания ($\tau = 1.8$ сек).

Для сравнительного анализа качества работы синтезируемого нечеткого ПД регулятора необходимо также разработать классическую систему автоматического управления (КСАР) с ПД регулятором и тем же объектом управления (1). Определим параметры ПД регулятора с помощью встроенного в Simulink блока «PID Controller» [1]. Таким образом, получаем ПД регулятор с передаточной функцией (2):

$$W_{\text{ПД}}(s) = K_p + T_d \cdot s \quad (2)$$

где K_p – коэффициент усиления пропорциональной части регулятора ($K_p = 1.05$), T_d – время дифференцирования ($T_d = 0.5$ сек).

Структурная схема КСАР приведена на рис. 1а, а нечеткой системы автоматического регулирования (НСАР) – на рис. 1б.

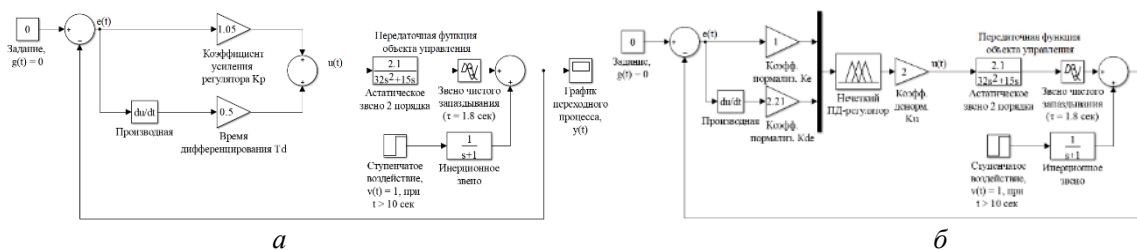


Рис.1 Структурная схема систем управления: а – классическая; б – нечеткая

$g(t)$ – уставка (задание), $e(t)$ – ошибка рассогласования, $u(t)$ – сигнал управления, $v(t)$ – внешнее возмущение, $y(t)$ – значение регулируемой величины; K_e – коэффициент нормализации ошибки рассогласования, K_{de} – коэффициент нормализации производной ошибки рассогласования, K_i – коэффициент денормализации сигнала управления

Рассмотрим подробнее структуру предлагаемого нечеткого ПД регулятора.

Как видно из рис. 2, у этого регулятора имеется две входные переменные и одна выходная. Входные переменные представляют собой сигналы ошибки регулирования и её производной, причем эти сигналы перед фаззификацией в нечетком регуляторе приводятся к нормированному диапазон изменения $[-1;1]$. Процедура нормализации выполняется для того, чтобы не перенастраивать внутреннюю структуру нечеткой системы вывода при изменении параметров ТОУ. Коэффициенты нормализации подбираются для каждого объекта управления с помощью алгоритмов минимизации функции цели (алгоритм отжига, генетический алгоритм и т.д.).

Надо отметить, что функционал MATLAB позволяет выполнить процедуру подбора коэффициентов нормализации с помощью встроенной программы `optimtool` [2]. Для ТОУ (1) при минимизации интегрального квадратичного критерия вида (3)

$$\int_0^t (e(t))^2 dt \rightarrow \min \quad (3)$$

значения коэффициентов нормализации имеют вид: $K_e = 1$, $K_{de} = 2.21$.

Денормализация сигнала управления с помощью коэффициента K_i здесь необходима по той же причине, чтобы не было необходимости перенастраивать внутреннюю структуру системы нечеткого вывода под новый ТОУ, диапазон изменения выходной переменной у неё $[-1;1]$.

Рассмотрим подробнее устройство системы нечеткого вывода.

Лингвистическое описание всех трёх переменных включает три терма (рис. 2).

Входные переменные именуется *Input1* и *Input2* соответственно для нормированных значений ошибки рассогласования и её производной, а выходная переменная – *Output*, она представляет собой нормированный сигнал управления.

Главный компонент любой системы нечеткого вывода – её база знаний, в главной степени определяющая алгоритм работы регулятора. В данном случае за основу была взята известная база знаний [3], записанная для линейного нечеткого ПИ подобного

регулятора (таблица 1), однако для синтеза нечеткого ПД подобного регулятора общее число правил сократили с 49 до 9 штук вследствие особенностей лингвистического описания переменных (рис.2).

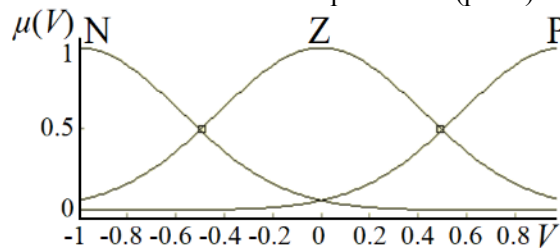


Рис.2 Лингвистическое описание каждой из переменных системы нечеткого вывода:

V – значение переменной, $\mu(V)$ – степень принадлежности переменной – отрицательный, Z (zero) – ноль, P (positive) – положительный

Такое существенное упрощение структуры нечеткого регулятора было обосновано в работе [4], где проводились исследования о необходимом количестве функций принадлежности для переменных регулятора. Правила в базе знаний записываются по принципу (4):

$$\text{ЕСЛИ } Input1 = \dots \text{ И } Input2 = \dots \text{ ТО } Output = \dots \quad (4)$$

Таблица 1. База знаний нечеткого ПД регулятора

		Input 1		
		N	Z	P
Input 2	N	N	N	Z
	Z	N	Z	P
	P	Z	P	P

Проведем сравнительный анализ устойчивости НСАР и КСАР по методике, апробированной в работе [5]. В ней предполагается расчет таких параметров ТОУ, при которых КСАР окажется на границе устойчивости. Если при этих же параметрах НСАР останется устойчивой, то можно говорить о наличии свойства робастности в НСАР – т.е. сравнительно малой её чувствительности к изменениям параметров ТОУ.

Найдем критическое значение коэффициента усиления ТОУ K_{kr} , применив следствие из частотного критерия устойчивости Найквиста [6], согласно

которому, если амплитудно-фазовая частотная характеристика (АФЧХ) разомкнутой КСАР на комплексной плоскости пройдет через точку с координатами $(-1; j0)$, значит замкнутая КСАР при этих же параметрах ТОО находится в колебательном режиме.

$$W_{\text{разомнк}}(\omega) = (K_p + T_d j\omega) \left(\frac{K}{-T_1 \omega^2 + T_2 j\omega} \right) (\cos(\tau\omega) - j \sin(\tau\omega)) \quad (5)$$

2. Избавимся от иррациональности в знаменателе путем умножения числителя и знаменателя выражения (5) на комплексно сопряженный множитель $(-T_1 \omega^2 - T_2 j\omega)$ и получим выражение комплексной передаточной функции разомкнутой КСАР.

$$Re(\omega) = \frac{-\omega^3 K T_1 T_d \sin(\tau\omega) - \omega^2 K K_p T_1 \cos(\tau\omega) + \omega^2 K T_d T_2 \cos(\tau\omega) - \omega K K_p T_2 \sin(\tau\omega)}{T_1^2 \cdot \omega^4 + T_2^2 \cdot \omega^2} \quad (6)$$

$$Im(\omega) = \frac{-\omega^3 K T_1 T_d \cos(\tau\omega) + \omega^2 K K_p T_1 \sin(\tau\omega) - \omega^2 K T_d T_2 \sin(\tau\omega) - \omega K K_p T_2 \cos(\tau\omega)}{T_1^2 \cdot \omega^4 + T_2^2 \cdot \omega^2} \quad (7)$$

4. Решим алгебраическую систему уравнений (8) относительно значения K :

$$\begin{cases} Re(\omega) = -1 \\ Im(\omega) = 0 \end{cases} \quad (8)$$

Таким образом, для ТОО (1) критическое значение коэффициента усиления, при котором КСАР окажется на границе устойчивости $K_{kr} = 11.32$.

Проверим правильность теоретических расчетов, проведя имитационное моделирование. Получим графики переходных процессов для КСАР и НСАР при условии, что $K = 2.1$ (рис. 3) и $K = 11.32$ (рис. 4).

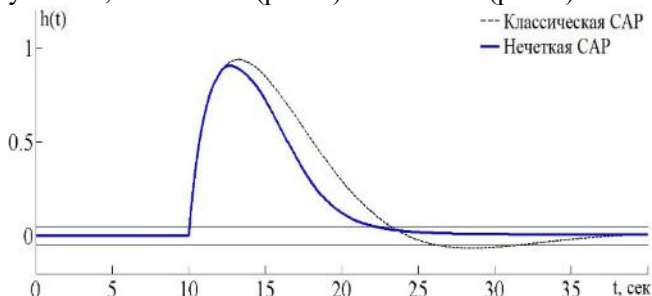


Рис.3 Графики переходных процессов КСАР и НСАР при $K = 2.1$

Полученный результат наглядно показывает, что НСАР с нечетким ПД регулятором демонстрирует отличный результат при управлении астатическим объектом: при номинальных параметрах ТОО (рис. 3) НСАР дает лучший переходный процесс по сравнению с КСАР по таким показателям качества, как:

- время регулирования $t_{\text{рег}} = 22$ сек у НСАР и $t_{\text{рег}} = 31$ сек у КСАР;
- динамическое отклонение $Y_{\text{дин}} = 0.905$ у НСАР и $Y_{\text{дин}} = 0.938$ у КСАР;
- перерегулирование $\sigma = 0\%$ у НСАР и $\sigma = 7\%$ у КСАР.

При критическом значении коэффициента усиления ТОО (рис. 4) КСАР действительно вышла на режим незатухающих колебаний, что в полной мере соответствует теории; в то же время, НСАР осталась

Методика расчета критического значения коэффициента усиления ТОО K_{kr} :

1. Путем замены s на $j\omega$ (j – мнимая единица) в звеньях (1) и (2) и разложения звена транспортного запаздывания в звене (2) по формуле Эйлера получим выражение комплексной передаточной функции разомкнутой КСАР (5):

3. Из полученного $W_{\text{разомнк}}(\omega)$ выделим вещественную $Re(\omega)$ (6) и мнимую $Im(\omega)$ (7) частотные характеристики:

устойчива. Показатели качества переходного процесса для НСАР: $t_{\text{рег}} = 25$ сек, $Y_{\text{дин}} = 0.876$, $\sigma = 41\%$.

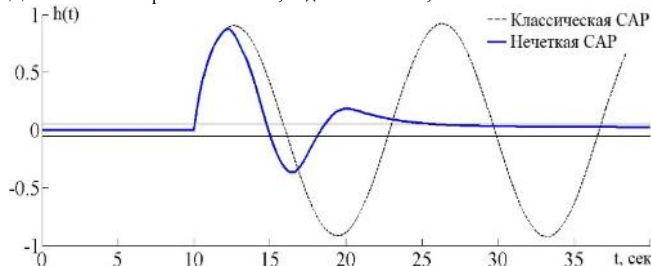


Рис.4 Графики переходных процессов КСАР и НСАР при $K = 11.32$

Проведем анализ устойчивости НСАР на основе критерия Попова, согласно которому «если статическая характеристика нелинейности лежит в границах сектора, определяемого прямой kx , то коэффициент нелинейности не больше значения k , следовательно, если устойчива соответствующая линейная система со статической характеристикой kx , то будет устойчива и нелинейная система» [6-8]. В НСАР нелинейным элементом является нечеткий ПД регулятор. Построим его статическую характеристику и выделим сектор нелинейности (рис. 5).

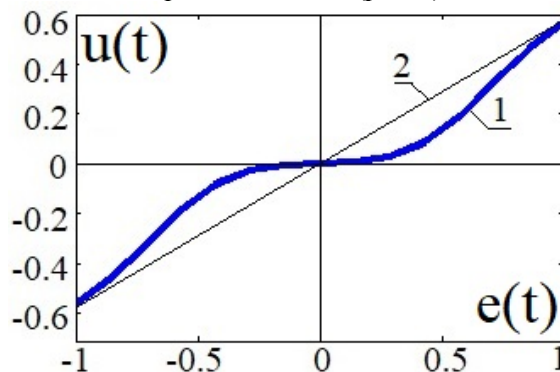


Рис.5 Статическая характеристика нечеткого ПД подобного регулятора (1) и её сектор нелинейности (2)

Для статической характеристики (рис. 4), сектор нелинейности ограничен прямой kx , где $k = 0.58$. Если построить обычную $W_{\text{ТОУ}}(j\omega)$ и модифицированную $W'_{\text{ТОУ}}(j\omega)$ АФЧХ ТОУ (рис. 6), то можно определить запас устойчивости НСАР, т.е. понять, при каком

значении K НСАР окажется на границе устойчивости, т.е. при каком K АФЧХ ТОУ будут пересекать точку $(-1/k; j0)$. Выражения $W_{\text{ТОУ}}(j\omega)$ и $W'_{\text{ТОУ}}(j\omega)$ имеют вид (9) и (10):

$$W_{\text{ТОУ}}(j\omega) = \frac{-\omega^2 K T_1 \cos(\tau\omega) - \omega K T_2 \sin(\tau\omega)}{T_1^2 \cdot \omega^4 + T_2^2 \cdot \omega^2} + j \frac{-\omega^2 K T_1 \sin(\tau\omega) - \omega K T_2 \cos(\tau\omega)}{T_1^2 \cdot \omega^4 + T_2^2 \cdot \omega^2} \quad (9)$$

$$W'_{\text{ТОУ}}(j\omega) = \frac{-\omega^2 K T_1 \cos(\tau\omega) - \omega K T_2 \sin(\tau\omega)}{T_1^2 \cdot \omega^4 + T_2^2 \cdot \omega^2} + j \omega \frac{-\omega^2 K T_1 \sin(\tau\omega) - \omega K T_2 \cos(\tau\omega)}{T_1^2 \cdot \omega^4 + T_2^2 \cdot \omega^2} \quad (10)$$

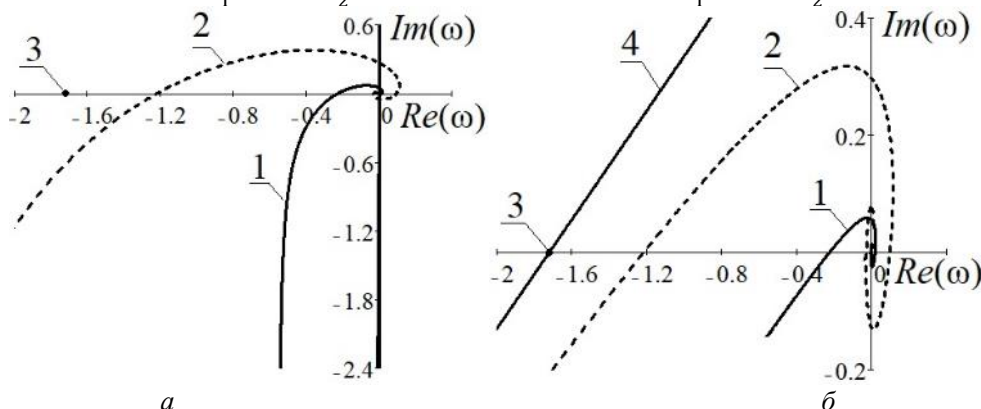


Рис. 6 АФЧХ объекта управления: а – обычная, б – модифицированная

1 – АФЧХ ТОУ с номинальным значением $K = 2.1$, 2 – АФЧХ ТОУ с критическим значением $K = 11.32$, 3 – точка с координатами $(-1/k; j0)$ при $k = 0.58$, 4 – прямая, проходящая через точку $(-1/k; j0)$

Проанализируем полученные результаты. Для предлагаемой в работе НСАР выполняются как необходимое, так и достаточное условие критерия Попова – т.е. график модифицированной АФЧХ ТОУ даже при критическом значении K проходит справа от прямой 4 (рис. 6б). Также, график обычной АФЧХ (рис. 6а) при критическом K не охватывает точку $(-1/k; j0)$, что подтверждает полученный на рис. 4 результат имитационного моделирования.

Так, согласно полученным графикам, для того, чтобы обычная АФЧХ ТОУ пересекла точку $(-1/k; j0)$, а модифицированная касалась прямой 4 (показана на рис. 6б), необходимо, чтобы коэффициент усиления ТОУ K был равен 16.08. Иными словами, система управления с нечетким ПД подобным регулятором выдерживает изменение параметров ТОУ на 42% больше, чем классическая система управления без дополнительной настройки.

Заключение

Методика анализа устойчивости нечеткой системы управления, представленная в этой работе, представляет собой существенный практический интерес, т.к. с её помощью легко определить критические значения параметров ТОУ, при которых уже нечеткая САР окажется на границе устойчивости. Эти данные удобно учитывать при настройке масштабирующих коэффициентов нечетких регуляторов, а также при синтезе их базы знаний и других частей их внутренней структуры.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ. Проект № 20-07-00914

Список литературы

1. PID Controller Tuning in Simulink [Электронный ресурс] – URL: <https://www.mathworks.com/help/slcontrol/gs/automated-tuning-of-simulink-pid-controller-block.html> (Дата обращения: 20.05.2021).
2. MATLAB Optimization Toolbox [Электронный ресурс] – URL: <http://www.cs.nthu.edu.tw/~cherung/teaching/2009cs5321/link/MatlabOpt.pdf> (Дата обращения: 20.05.2021).
3. Управление технологической безопасностью промышленных процессов на основе нечетко-определенных моделей / Д. П. Вент, В. И. Ерофеев, В. Н. Богатиков и др. Монография — Новомосковский институт (филиал) РХТУ им. Д.И. Менделеева, г. Новомосковск, 2019. — 208 с.
4. Сарандаев Г. К., Соколов И. С., Брыков Б. А. Об особенностях синтеза нечетких систем управления астатическими объектами // XXIII научно-техническая конференция молодых ученых, аспирантов, студентов. — Химические и технические науки. — НИ (ф) ФГБОУ ВО РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2021. — С. 76.
5. Брыков Б. А., Лопатин А. Г., Вент Д. П. Анализ устойчивости робастной системы управления с нечетким регулятором // Успехи в химии и химической технологии. — 2017. — Т. 31, № 8. — С. 13–15.
6. Бесекерский В.А., Попов Е.П. Теория систем автоматического управления. СПб.: Профессия, 2003. 752с.
7. Частотный метод В.М. Попова [Электронный ресурс] – URL: <https://helpiks.org/3-66514.html> (Дата обращения: 21.05.2021)
8. Пегат А. Нечеткое моделирование и управление. 4-е изд. Лаборатория знаний. – 2020. – 800 с.

УДК 544.022.8220

Серета О.А., Абрамов А.А., Цыганков П.Ю.

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССОВ ПОЛУЧЕНИЯ МАТРИКСОВ СО СЛОЖНОЙ ГЕОМЕТРИЕЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ АДДИТИВНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ

Серета Ольга Александровна – бакалавр 2-ого года обучения факультета биотехнологии и промышленной экологии; olga.a.sereda@yandex.ru;

Абрамов Андрей Александрович – магистр 1-ого года факультета цифровых технологий и химического инжиниринга РХТУ имени Д.И. Менделеева;

Цыганков Павел Юрьевич – к.т.н., научный сотрудник Международного учебно-научного центра трансфера фармацевтических и биотехнологий РХТУ им. Д. И. Менделеева;

Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева, Москва, Россия 125047, Москва, Миусская пл., д. 9

Изучены процессы получения матриксов со сложной геометрией на основе альгината натрия с использованием аддитивных технологий. Изучено влияние концентрации сшивающего агента на характеристики матриксов со сложной геометрией после проведения процесса сверхкритической сушки.

Ключевые слова: аддитивные технологии, 3D-печать, матриксы для культивирования клеток, альгинат натрия.

STUDY OF THE PROCESSES OF OBTAINING MATRICES WITH COMPLEX GEOMETRY USING ADDITIVE TECHNOLOGIES

Sereda Olga Aleksandrovna, Abramov Andrey Aleksandrovich, Tsygankov Pavel Yuryevich.

Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia 125047, Moscow, Miusskaya pl., 9

The use of additive technologies to produce matrices with complex geometry based on sodium alginate is investigated. The influence of crosslinking agent concentration on the properties of matrices with complex geometry after the supercritical drying process is studied.

Keywords: additive manufacturing, 3D printing, matrices for cell culturing, sodium alginate.

Введение

Трехмерная печать, также известная как аддитивные технологии или быстрое прототипирование – это процесс получения изделий со сложной геометрией путем послойного нанесения материала [1]. Данное направление является перспективным в области биотехнологии, так как с использованием аддитивных технологий могут быть получены матриксы со сложной геометрией для культивирования бактериальных клеток и сложные трехмерные структуры содержащие иммобилизованные клетки микроорганизмов. Такие структуры в дальнейшем могут быть использованы во многих сферах. Например, в работе [3] было показано, что процесс синтеза метаболитического продукта бактерий происходит эффективнее при культивировании в мембранном реакторе, в случае если бактериальные клетки были предварительно нанесены на нейлоновый носитель со сложной трехмерной геометрией. Бактерии способны синтезировать карбонат кальция, магнетиты и биополимеры, что в совокупности с технологиями иммобилизации и аддитивными технологиями может быть применено при получении новых типов биоминерализованных материалов, биопластиков и материалов для биомедицинских применений [4]. Также получение трехмерных структур с иммобилизованной бактериальной культурой позволит получить новые топливные элементы [5] и биосенсоры [6] за счет обеспечения механической стабильности клеток в материале [7]. Преимущество

аддитивных технологий заключается в том, что для каждого отдельного применения может быть легко разработана индивидуальная геометрия модели. При использовании одного и того же оборудования могут быть получены изделия различной геометрией и различной внутренней структурой, за счет построения 3D-объекта в системах автоматизированного проектирования и за счет использования различных материалов для печати.

Подложки со сложной геометрией для культивирования микроорганизмов могут быть получены с использованием трехмерной печати. В качестве материалов для печати перспективны гидрогелевые материалы на основе хитозана или альгината. Они нетоксичны, биосовместимы, обладают большой адсорбционной способностью [8]. Кроме того, материалы на основе альгината натрия и хитозана способны образовывать сложную трехмерную структуру в растворах сшивающих агентов.

Для лучшей адгезии клеток микроорганизмов к матрице перспективно контролировать ее внутреннюю структуру. Наличие высокопористой структуры позволяет увеличить площадь поверхности материала и тем самым увеличить количество клеток, закрепленных на поверхности матрикса. Кроме того, наличие макропор в сочетании с наличием мезопористой структуры увеличивает скорость притока питательных веществ к клеткам и скорость выхода из матрикса продуктов метаболизма микроорганизмов.

При получении матриц для культивирования микроорганизмов с использованием альгината натрия возможно контролировать внутреннюю структуру материала за счет варьирования концентрации растворов сшивающего агента и способа сушки. В данной работе изучено влияние концентрации сшивающего агента на характеристики матриц со сложной геометрией, полученных с использованием аддитивных технологий и процессов сверхкритической сушки.

Экспериментальная часть

Процесс 3D-печати осуществлялся с использованием разработанного состава, частично сшитого альгината натрия и 3D-принтера FlyingBear P905, устройство которого было модернизировано для осуществления подачи гелевых материалов через сопло экструдера различного диаметра.

В системах автоматизированного проектирования был разработан ряд моделей матриц со сложной геометрией. Далее с использованием специализированного программного обеспечения RepetierHost модели были подготовлены для проведения процесса 3D-печати. Была произведена нарезка на слои: толщина слоя 1 мм, установлены скорости перемещения экструдера 5 мм/с и скорость перемещения поршня экструдера 1 мм/с. Подача материала осуществлялась через сопло экструдера с внутренним диаметром 0,41 мм. Результат процесса трехмерной печати представлен на рисунке 1.

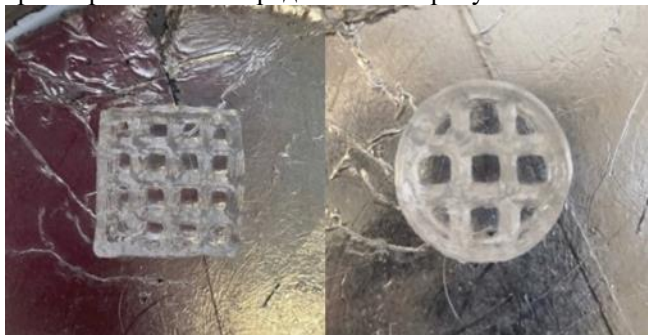


Рис. 1. Образцы, полученные с использованием процесса 3D-печати.

После завершения процесса трехмерной печати полученные материалы были погружены в растворы хлорида кальция различных концентраций (1 масс.%, 3 масс.%, 5 масс.%). Данный этап необходим для образования устойчивой гидрогелевой структуры. В

результате протекания реакции гелеобразования наблюдается набухание исследуемых материалов, которое может быть обусловлено образованием полупроницаемой мембраны на поверхности структуры, вызванной химической сшивкой полимера. Возникает разница осмотических давлений на поверхности и внутри структуры, которая является движущей силой осмоса. Предположительно образовавшаяся мембрана имеет высокую проницаемость для воды, размеры молекул которой сравнительно меньше размеров молекул хлорида кальция (Рис.2).

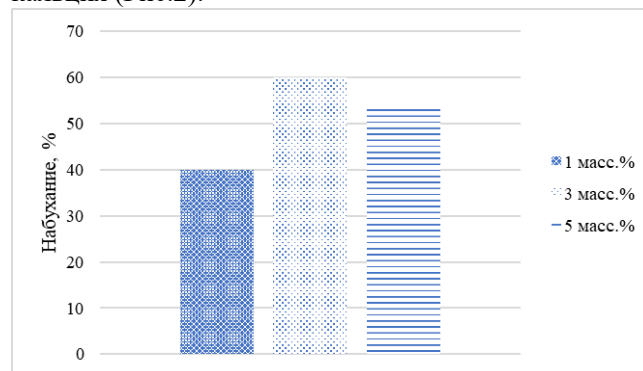


Рис. 2. Набухание гидрогелей со сложной геометрией, полученных с использованием процесса 3D-печати и выдержанных в растворе сшивающего агента различной концентрации

Образцы выдерживались в сшивающем агенте в течении 24 часов. После завершения процесса гелеобразования полученные материалы были подвергнуты ступенчатой замене растворителя для подготовки к проведению процесса сверхкритической сушки. Вода, находящаяся в структуре материала, влияет на конечные характеристики, так как чем больше воды содержится в структуре, тем больше градиент капиллярного давления в порах при ступенчатой замене растворителя. Кроме того, при проведении сушки в среде сверхкритического флюида, содержание воды может ухудшить внутреннюю структуру. Данную зависимость подтверждают дальнейшие аналитические исследования.

На Рис. 3 представлены изображения поверхности аэрогелей полученных с использованием процесса 3D-печати и выдержанных в растворах хлорида кальция различной концентрации.

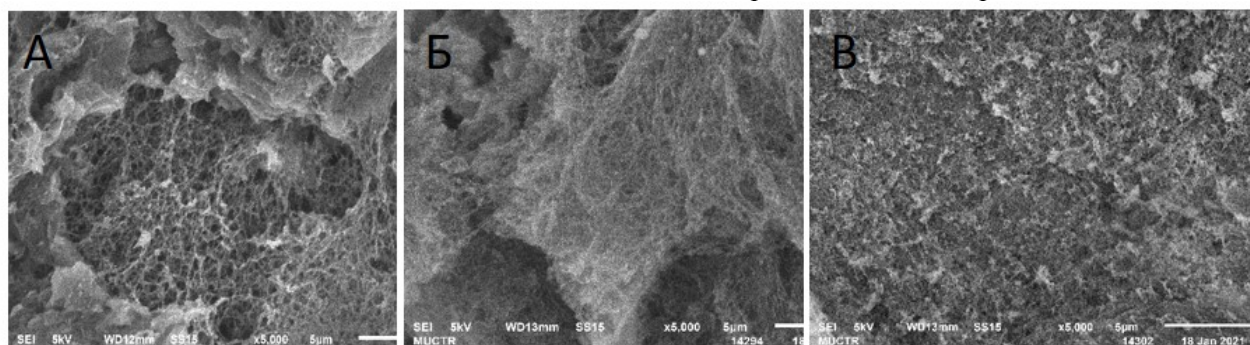


Рис. 3. Изображения поверхности аэрогелей выдержанных в растворах сшивающего агента различной концентрации, полученные при помощи сканирующей электронной микроскопии. ((А) – 1 масс.%; (Б) – 3 масс.%; (В) – 5 масс.%)

Из представленных фотографий сканирующей электронной микроскопии можно заметить, что при концентрации сшивающего агента 3% наблюдается изменение поверхности материала и, как следствие, уменьшение пористости материала. Данную зависимость подтверждают изотермы адсорбции-десорбции азота при 77К (Рис. 4).

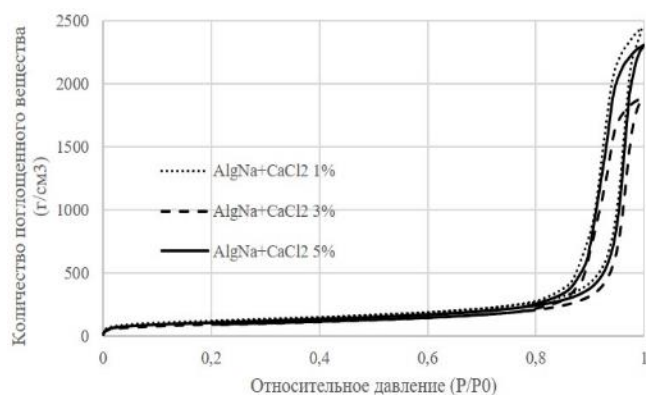


Рис. 4. Изотермы адсорбции-десорбции при 77 К, измеренные для аэрогелей со сложной геометрией на основе альгината натрия

При концентрации сшивающего агента равной 3% наблюдается уменьшение адсорбции азота, что свидетельствует об уменьшении общего объема пор. Представленные на рисунке 4 изотермы соответствуют типу IV по классификации IUPAC. Данный тип изотерм характерен для мезопористых тел, для которых наблюдается капиллярная конденсация.

Свойства полученных аэрогелей со сложной геометрией на основе альгината натрия альгинатного аэрогеля сложной геометрией представлены в таблице 1 (удельная поверхность (S_{sp}), удельный объем пор (V_t), удельный объем мезопор (V_m)).

Таблица 1. Свойства полученных аэрогелей со сложной геометрией на основе альгината натрия

	S_{sp} , м ² /г	V_t , см ³ /г	V_m , см ³ /г
AlgNa+CaCl ₂ 1%	422	3,78	0,03
AlgNa+CaCl ₂ 3%	325	2,92	0,015
AlgNa+CaCl ₂ 5%	382	3,57	0,019

Данные, представленные в таблице, показывают, что увеличение концентрации сшивающего агента приводит к уменьшению удельной площади поверхности и удельного объема пор. Это связано с особенностями структурообразования. Увеличение концентрации сшивающего агента увеличивает скорость протекания реакции гелеобразования, что в свою очередь обуславливает формирование более

прочной и, как следствие, менее пористой структурой.

Заключение

В данной работе проведено получение матриц со сложной геометрией с использованием процесса 3D-печати и сверхкритической сушки. Проведено изучение влияния концентрации сшивающего агента на характеристики аэрогелей со сложной геометрией на основе альгината натрия. Показано, что полученные материалы характеризуются высокой площадью удельной поверхности (325-422 м²/г) и высоким объемом пор (2,92-3,78 см³/г). Таким образом, проведенное исследование показывает, что получение матриц со сложной геометрией с использованием аддитивных технологий и частично сшитого альгината натрия позволяет контролировать структуру материала на макро- и наноуровне.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования России, FSSM-2020-0003.

Список литературы

1. Wohlers T. Wohlers Report: Additive manufacturing and 3D printing state of the industry //Fort Collins. Wohlers Associates Inc.. ICED15. – 2013. – Т. 12.
2. Attaran M. The rise of 3-D printing: The advantages of additive manufacturing over traditional manufacturing //Business Horizons. – 2017. – Т. 60. – №. 5. – С. 677-688.
3. dos Santos Belgrano F. et al. Cell immobilization on 3D-printed matrices: A model study on propionic acid fermentation //Bioresource technology. – 2018. – Т. 249. – С. 777-782.
4. Schaffner M. et al. 3D printing of bacteria into functional complex materials //Science advances. – 2017. – Т. 3. – №. 12. – С. eaao6804.
5. Logan B. E. et al. Microbial fuel cells: methodology and technology //Environmental science & technology. – 2006. – Т. 40. – №. 17. – С. 5181-5192.
6. Su L. et al. Review: Microbial biosensors //Biosens. Bioelectron. – 2011. – Т. 26. – №. 5. – С. 1788-1799.
7. Cassidy M. B., Lee H., Trevors J. T. Environmental applications of immobilized microbial cells: a review //Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology. – 1996. – Т. 16. – №. 2. – С. 79-101.
8. Guvendiren M., Lu H. D., Burdick J. A. Shear-thinning hydrogels for biomedical applications //Soft matter. – 2012. – Т. 8. – №. 2. – С. 260-272.

УДК 004.02

Смирнова А.А., Савицкая Т.В.

РАЗРАБОТКА БАЗЫ ДАННЫХ ПО ЭВАКУАЦИИ ПРИ ПОЖАРЕ ИЗ ПРОИЗВОДСТВЕННЫХ ЗДАНИЙ

Смирнова Алина Андреевна – магистрант 1-го года обучения кафедры кибернетики химико-технологических процессов; alina_smirnov@icloud.com.

Савицкая Татьяна Вадимовна – доктор технических наук, профессор кафедры кибернетики химико-технологических процессов; ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»,

Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

В статье рассмотрена физическая модель базы данных по эвакуации при пожаре из производственных зданий. Рассмотрены примеры заполнения информации справочными данными по свойствам веществ, поиска информации в базе данных. База данных предназначена для информирования персонала по определению путей эвакуации.

Ключевые слова: база данных, физическая модель, программный комплекс DBeaver, MySQL.

DEVELOPMENT OF A DATABASE ON EVACUATION IN CASE OF FIRE FROM BUILDINGS WITH FIRE-HAZARDOUS SUBSTANCES

A.A. Smirnova, T.V. Savitskaya

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

The article discusses the physical model of the database on fire evacuation from industrial buildings. Examples of filling in information with reference data on the properties of substances, searching for information in the database are considered. The database is designed to inform personnel on the identification of escape routes.

Key words: database, physical model, DBeaver software package, MySQL.

Введение

Цель работы заключалась в создании информационной системы, позволяющей информировать пользователей по определению пути эвакуации, в результате пожара, рассматривать помещения, в которых могли находиться опасные химические вещества, а также учитывать наличие средств по предотвращению пожара.

Исходными данными в разрабатываемой БД были: пожар в определенном месте здания (в помещении), с учетом нахождения в них воспламеняющихся и самовоспламеняющихся веществ; с характеристиками, такими как дата, время, причина пожара, площадь пожара, предполагаемое время эвакуации людей. Для разработки базы данных проведен анализ и изучение: различных моделей пожаров в зданиях различного назначения; нормативных, производственных документов; поиск программного средства.

При разработке логической и физической структур баз данных использовались рекомендации [1].

Для реализации физической модели базы данных использовалось клиентское приложение DBeaver. Оно использует программный интерфейс JDBC (Java DataBase Connectivity — соединение с базами данных на Java) для взаимодействия с реляционными БД через драйвер JDBC.

DBeaver является комплексным программным решением, ориентированным на разработчиков и администраторов баз данных, которым необходимо управлять и организовывать таблицы, триггеры, представления и хранимые процедуры из нескольких баз данных [2].

Независимо от базы данных, с которой нужно работать, ссылаясь на MySQL, SQLite, PostgreSQL, Oracle, Microsoft SQL Server, IBM DB2 и Firebird, приложение может быть полезно для пользователей, которым необходимо обрабатывать несколько соединений, таким образом организуя и редактируя различные объекты баз данных, включая индексы, учетные записи пользователей и скрипты.

Учитывая основную цель, для которой инструмент был разработан, DBeaver поставляется с редактором SQL, который позволяет быстро редактировать и выполнять запросы. Кроме того, можно загрузить существующий SQL-скрипт, а также проверить или просто проанализировать выбранный запрос [3].

Экспериментальная часть

В первой части разработана база данных (БД) по эвакуации в результате пожара, на объекте с химическими веществами, с учётом всех необходимых характеристик объекта (дата, время, причина пожара, площадь пожара, предполагаемое время эвакуации, датчики, звуковое оповещение, количество этажей, смежных комнат и коридоров, место, где начался пожар и количество людей в данном помещении) и свойств пожароопасных веществ, находившихся в помещении, указывается распространение пожара. Исходные данные включали: основные таблицы («Результаты пожара», «Общая информация об объекте», «Характеристики объекта»); таблицу с типами пожароопасных веществ («Химические вещества»); таблицу с типами пожароопасных веществ («Химические свойства»); прочие таблицы («Результаты и характеристики»,

«Помещение с химическими веществами», «Параметры и датчики», «Датчики»).

Физическая модель БД включает 9 таблиц. Описание таблиц физической модели базы данных представлено далее. Каждая таблица состоит из трех колонок и включает перечень полей в таблицах БД (левая колонка); типы переменных: INTEGER (целочисленный тип данных), NUMBER (число с

фиксированной и плавающей точкой), VARCHAR2 (символьные данные переменной длины), CHAR (символьные данные фиксированной длины), DATE, LONG VARCHAR, представленные в средней колонке. В правой колонке приводятся названия полей, комментарии к полям, уникальный номер (первичный ключ) и связи через внешние ключи с другими таблицами БД.

Таблица 1. Таблица БД «The results of the fire» (Последствия и характеристика пожара)

Атрибут	Тип данных	Пояснение
ID_RESULTS_FIRE	INTEGER	Идентификация результата пожара (первичный ключ <pk>)
ID_CHEMICALS	INTEGER	Идентификатор химических веществ (внешний ключ <fk>)
NUMBER_VICTIMS	VARCHAR (10)	Количество жертв (число)
MATERIAL_DAMAGE	VARCHAR(50 CHAR)	Материальный ущерб (средняя статистика пожаров в РФ-число в денежном эквиваленте)
TIME_EXTINGUISHING_FIRE	INTEGER	Время тушения пожара
FIRE_APPLIANCES	VARCHAR (50 CHAR)	Количество пожарной техники (число)
FIRE_WORKERS	VARCHAR (50 CHAR)	Количество пожарных рабочих (число)

Таблица 2. Таблица БД «General information about the object» (Таблица общих характеристик объекта)

Атрибут	Тип данных	Пояснение
ID_GENERAL_INFORMATION	INTEGER	Уникальный номер для общей информации (первичный ключ <pk>)
GEN_DATE	DATE	Дата
ADRESS	VARCHAR (100 CHAR)	Адрес
CAUSE_OF_FIRE	VARCHAR (100 CHAR)	Причина пожара
FIRE_AREA	NUMBER	Площадь пожара (м ²)
ESTIMATED_TIME_OF_EVACUATION	NUMBER	Время эвакуации людей (сек)

Таблица 3. Таблица БД «Characteristics of the object» (Характеристики объекта)

Атрибут	Тип данных	Пояснение
ID_CHARACTERISTICS_OF_THE_OBJECT	INTEGER	Идентификация характеристик объекта (первичный ключ <pk>)
ID_GENERAL_INFORMATION	INTEGER	Уникальный номер для общей информации (внешний ключ <fk>)
SOUND_NOTIFICATION	LONG VARCHAR	Пиктограмма звукового оповещения (Звуковой сигнализации)
SENSORS	NUMBER	Наличие датчиков в помещении (1-Да)
NUMBER_OF_FLOORS	NUMBER	Количество этажей
ADJACENT_ROOMS	VARCHAR (30 CHAR)	Количество смежных помещений
ADJACENT_CORIDORS	VARCHAR (30 CHAR)	Количество смежных коридоров
PLACE_FIRE	VARCHAR (50 CHAR)	Месторасположение пожара
NUMBER_OF_PEOPLE_PER_ROOM	VARCHAR (10 CHAR)	Количество людей, которые находились в помещении

Таблица 4. Таблица БД «Chemicals» (Химические вещества)

Атрибут	Тип данных	Пояснение
ID_CHEMICALS	INTEGER	Номер вещества (первичный ключ <pk>)
NAME	VARCHAR (100 CHAR)	Название химического вещества (были выбраны химические вещества с различными классами опасности)
FORMULA	VARCHAR (100 CHAR)	Формула химического вещества

Таблица 5. Таблица БД «Chemical properties» (Химические свойства)

Атрибут	Тип данных	Пояснение
ID_PROPERTIES	INTEGER	Номер химических свойств веществ (первичный ключ <pk>)
ID_CHEMICALS	INTEGER	Название вещества, имеющее повышенный класс опасности (внешний ключ <fk>)
PROPENSITY_TO_CATCH_FIRE	VARCHAR (30 CHAR)	Склонность к возгоранию (присутствует)
CONCENTRATION_OF_LIMITS_LOWER	NUMBER	Минимальный концентрационный предел для пожароопасных химических веществ
CONCENTRATION_OF_LIMITS_TOP	NUMBER	Максимальный концентрационный предел для пожароопасных химических веществ
FLASH_TEMPERATURE	NUMBER	Температура вспышки (°C). Возможные единицы измерения: К, F
DENSITY	NUMBER	Плотность (г/см ³)
TEMPERATURE_OF_IGNITION	NUMBER	Температура воспламенения (°C). Возможные единицы измерения: К, F
SELF_IGNITION_TEMPERATURE	NUMBER	Температура самовоспламенения (°C). Возможные единицы измерения: К, F

Таблица 6. Таблица БД «Sensors» (Датчики)

Атрибут	Тип данных	Пояснение
ID_SENSORS	INTEGER	Идентификация датчика уникальным номером (первичный ключ <pk>)
SENSORS_TYPE	VARCHAR2(30 CHAR)	Типы датчиков (Список- Датчик движения или Датчик типа MQ)

Таблица 7. Таблица БД «Parameters, sensors» (Параметры и датчики)

Атрибут	Тип данных	Пояснение
ID_SENSORS	INTEGER	Идентификация датчика уникальным номером (первичный ключ <pk>, внешний ключ <fk2>)
ID_CHARACTERISTICS_OF_THE_OBJECT	INTEGER	Идентификация характеристик объекта (первичный ключ <pk>, внешний ключ <fk2>)

Таблица 8. Таблица БД «The room with the chemicals» (Помещение с химическими веществами)

Атрибут	Тип данных	Пояснение
ID_CHEMICALS	INTEGER	Название вещества, имеющее повышенный класс опасности (первичный ключ <pk>, внешний ключ <fk2>)
ID_CHARACTERISTICS_OF_THE_OBJECT	INTEGER	Идентификация характеристик объекта (первичный ключ <pk>, внешний ключ <fk2>)

Таблица 9. Таблица БД «Results and Characteristics» (Результаты и характеристики)

Атрибут	Тип данных	Пояснение
ID_RESULTS_FIRE	INTEGER	Идентификация результата пожара (первичный ключ <pk>, внешний ключ <fk2>)
ID_CHARACTERISTICS_OF_THE_OBJECT	INTEGER	Идентификация характеристик объекта (первичный ключ <pk>, внешний ключ <fk2>)
FIRE_ROAD	INTEGER	Путь огня (через последовательность помещений)

Ниже представлена, полученная физическая модель БД (рис. 1), в которой: таблица «Characteristics of the object» (табл. 3) связана с таблицей БД «General information about the object» (табл. 2) внешним ключом; таблица «Chemicals» (табл. 4) связана с таблицей БД «The results of the fire» (табл. 1) внешним ключом; таблица «Chemical properties» (табл. 5) связана с таблицей БД «Chemicals» (табл. 4) внешним ключом; таблица «Sensors» (табл. 6) связана с таблицей БД «Parameters, sensors» (табл. 7) внешним ключом; таблица «Parameters, sensors» (табл. 7)

связана с таблицами БД «Sensors» (табл. 6) и «Characteristics of the object» (табл. 3)- связью многие ко многим; таблица «The room with the chemicals» (табл. 8) связана с таблицами БД «Chemicals» (табл. 4) и «Characteristics of the object» (табл. 3) - связью многие ко многим; таблица «Results and Characteristics» (табл. 9) связана с таблицами БД «The results of the fire» (табл. 1) и «Characteristics of the object» (табл. 3) - связью многие ко многим.

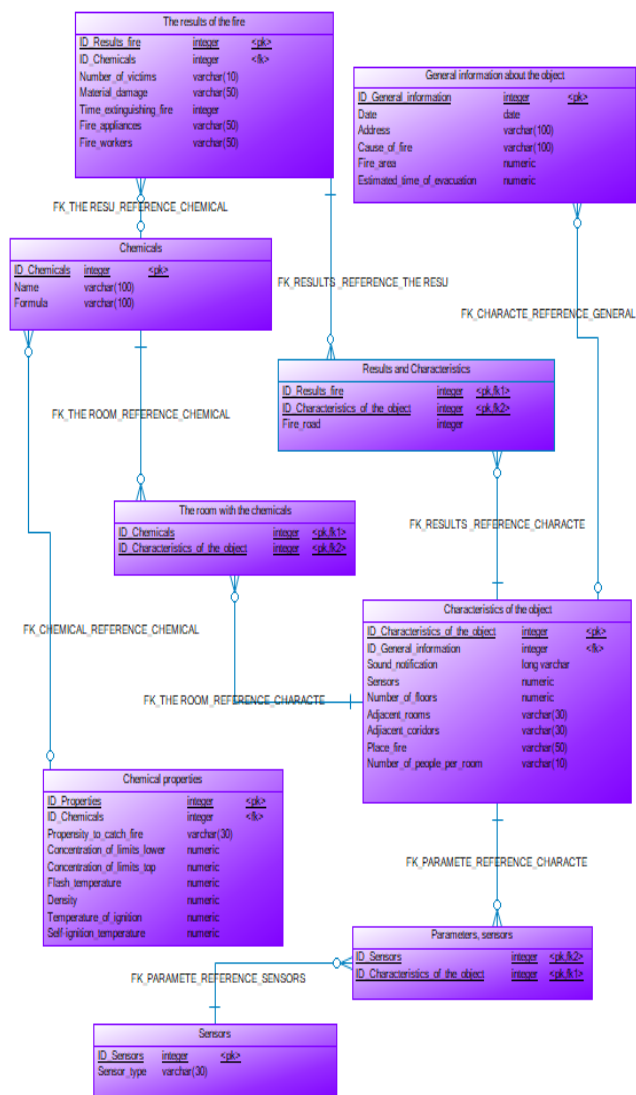


Рисунок 1. Физическая модель БД

Во второй части исследования выполнялось заполнение базы данных, а также проверялись различные запросы в программном комплексе «DBeaver». Был выполнен запрос на наличие химических лабораторий, которые располагаются на 1 или 2 этажах, с помощью функции BETWEEN (Рис.2). Полученный результат: на втором этаже находится «Химическая лаборатория 2». На первом этаже лаборатории отсутствуют.

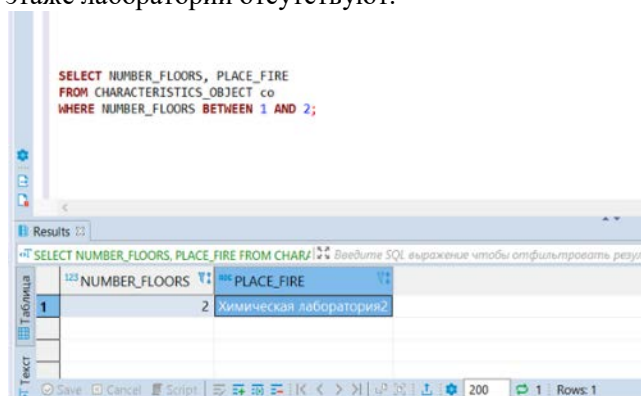


Рисунок 2. Реализация функции BETWEEN

Определили формулы возможных химических веществ, идентификационный номер (ID), которых в заполненной базе данных будет выше 3. Ими оказались метанол, натрий и белый фосфор. Такой запрос может быть полезным для поиска химических веществ в больших базах данных (Рис.3).

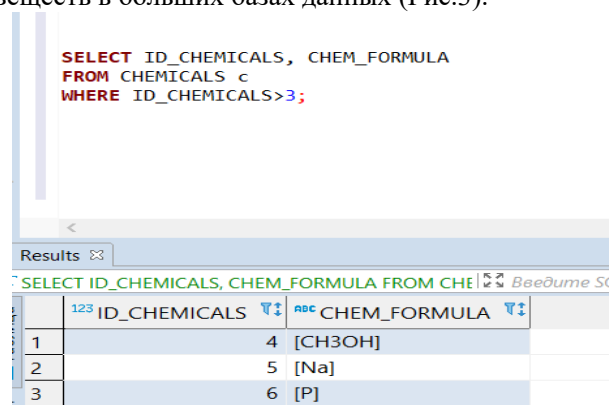


Рисунок 3. Список формул химических веществ

Также выполнена функция join для нахождения места и последовательности распространения пожара, с помощью объединения двух таблиц, а именно «Results and Characteristics» и «Characteristics of the object».

Заключение

В ходе изучения методических пособий и другой соответствующей литературы на заданную тему, разработана физическая база данных по заданной теме. С помощью программного комплекса «DBeaver» были заполнены таблицы для БД и реализованы некоторые функции. Созданная БД носит рекомендательный характер для определения путей эвакуации людей в производственных зданиях. Далее планируется более широкое информационное наполнение базы данных.

Список литературы

1. А.Ф. Егоров, Т.В. Савицкая, П.Г. Михайлова, А.В. Горанский//Рекомендации по созданию и работе с базами данных учебно-методического комплекса по проблемам химической безопасности// Методическое пособие №4759, 2011г. URL: https://lib.muctr.ru/digital_library_book/1182 (дата обращения: 21.05.2021).
2. Программный комплекс DBeaver// Национальная библиотека имени Н.Э. Баумана. 2020г. URL: <https://ru.bmstu.wiki/DBeaver> (дата обращения: 20.05.2021).
3. MySQL: сайт. — URL: <https://www.mysql.com/> (Дата обращения: 07.05.2021).
4. MsAccess. Microsoft: сайт. — URL: <https://www.microsoft.com/ru-ru/microsoft-365/access> (Дата обращения: 07.05.2021).

УДК 544.774.2

Фаустова А.К., Платонов Д.И., Худеев И.И., Лебедев А.Е.

ПОЛУЧЕНИЕ ГИБРИДНЫХ АЭРОГЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ АЛЮМИНИЯ И ЦИНКА

Фаустова Анастасия Константиновна, студентка 2 курса бакалавриата факультета цифровых технологий и химического инжиниринга, e-mail: fauststar2033@yandex.ru;

Платонов Данила Игоревич, студент 2 курса бакалавриата факультета цифровых технологий и химического инжиниринга;

Худеев Илларион Игоревич, младший научный сотрудник Международного учебно-научного центра трансфера фармацевтических и биотехнологий;

Лебедев Артем Евгеньевич, к.т.н, старший научный сотрудник Международного учебно-научного центра трансфера фармацевтических и биотехнологий;

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»,
Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

В работе получены гибридные аэрогели на основе оксидов алюминия и цинка в форме монолитов. Гибридные аэрогели получали путем приготовления гелей, с помощью золь-гель технологии, с последующей сверхкритической сушкой в среде диоксида углерода. В качестве прекурсоров использовались простые неорганические соли – гексагидрат хлорида алюминия и гексагидрат нитрата цинка. В работе исследовалось влияние мольного соотношения прекурсоров на конечные структурные характеристики материала. Представленные аэрогели являются перспективными материалами для применений в качестве высокотемпературной теплоизоляции, катализаторов и носителей катализаторов.

Ключевые слова: аэрогели, сверхкритические технологии, методы получения, физические свойства.

PRODUCTION OF HYBRID AEROGELS BASED ON ALUMINUM AND ZINC OXIDES

Faustova A.K., Platonov D.I., Khudeev I.I., Lebedev A.E.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

The article discusses the production of hybrid aerogels based on zinc and aluminium oxides. Hybrid aerogels were synthesized by preparing gels using a sol-gel technology, followed by supercritical drying in carbon dioxide. Simple inorganic salts, aluminum chloride hexahydrate and zinc nitrate hexahydrate, were used as precursors. The work investigated the influence of the molar ratio of precursors on the structural characteristics of the material. These aerogels are promising materials for applications as high-temperature thermal insulation, catalysts, and catalyst carriers.

Keywords: aerogels, supercritical technologies, production methods, physical properties

Введение

Аэрогели являются высокопористыми твердыми материалами со следующими характеристиками: развитая площадь удельной поверхности, большой объем пор, низкая плотность, высокое термическое сопротивление, низкий показатель преломления. Благодаря этому аэрогели находят широкое применение в абсорбции, фильтрации, катализе, термо- и звукоизоляции, электродах для аккумуляторов, конденсаторах, а также в оптике и световых колодцах [1].

Аэрогели на основе оксидов металлов получают путем приготовления гелей, с помощью золь-гель технологии, с последующей сверхкритической сушкой в среде диоксида углерода. Золь-гель процесс может быть реализован с применением двух различных способов. Первый предполагает использование алколюлятов металлов в качестве прекурсоров. Во втором способе прекурсорами являются простые неорганические соли, такие как нитраты и хлориды, а в качестве инициаторов золь-гель процесса используются эпоксиды [2].

В данной работе получали гибридные аэрогели на основе оксидов алюминия и цинка. В качестве прекурсоров использовали соли соответствующих металлов ($\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$),

инициатором гелеобразования являлся эпихлоргидрин (ЭХГ), реакции гидролиза и конденсации проводили в среде воды и этанола. В работе исследовалось влияние мольного соотношения прекурсоров на конечные структурные характеристики материала. Процесс сверхкритической сушки гелей проводили в среде диоксида углерода на установке собственной конструкции.

Экспериментальная часть

Для получения гибридных гелей на основе оксидов алюминия и цинка использовалась следующая методика. Соли $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ растворяли в этаноле и воде при перемешивании на магнитной мешалке в течение 24 ч. После чего проводили реакцию конденсации путем постепенного добавления ЭХГ в раствор солей. Раствор перемешивался на магнитной мешалке в течение часа для равномерного распределения ЭХГ по объему. После чего полученный раствор помещался в цилиндрические формы на 24 часа для образования гелей. В ходе реакции конденсации образовывается связанная структура гелей на основе алюминия и цинка [3, 4]. Затем гели помещали в этанол для завершения реакций гидролиза и конденсации, объемное соотношение гелей к спирту

= 1:4. После чего проводили замену этанола на изопропанол 4 раза через каждые 24 часа для удаления остаточного содержания воды в гелях, объемное соотношение гелей к спирту также составляло 1:4. Замена этанола на изопропанол проводилась, так как при получении гелей использовался 95 % этанол, а вода практически не растворяется в сверхкритическом диоксиде углерода

[5]. Следует отметить, что использование изопропанола позволяет получать аэрогели с незначительной усадкой и высокой пористостью по сравнению с другими растворителями [6]. Мольные соотношения исходных компонентов, используемых для получения гелей, представлены в таблице 1.

Таблица 1. Мольные соотношения компонентов

Образец	AlCl ₃ ·6H ₂ O, моль	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O, моль	ЭХГ, моль	Этанол, моль	Вода, моль
1Al-0Zn	1	0	10	20	20
0.75Al-0.25Zn	0.75	0.25	10	20	20
0.5Al-0.5Zn	0.5	0.5	10	20	20

Гели в изопропанол помещали в аппарат высокого давления, представленный на рис.1, аппарат герметизировали. Затем в аппарат подавали диоксид углерода и устанавливали параметры ведения процесса: 40 °С и 120 бар. Далее через аппарат подавали сверхкритический диоксид углерода с постоянным расходом 15 л/мин. В ходе процесса происходит замещение растворителя в геле на сверхкритический диоксид углерода. Для полного удаления изопропанола из гелей процесс проводили в течение 10 ч. После окончания процесса в аппарате изотермически понижали давление до атмосферного со скоростью не более 4 бар/мин. Далее аэрогели извлекали из аппарата.

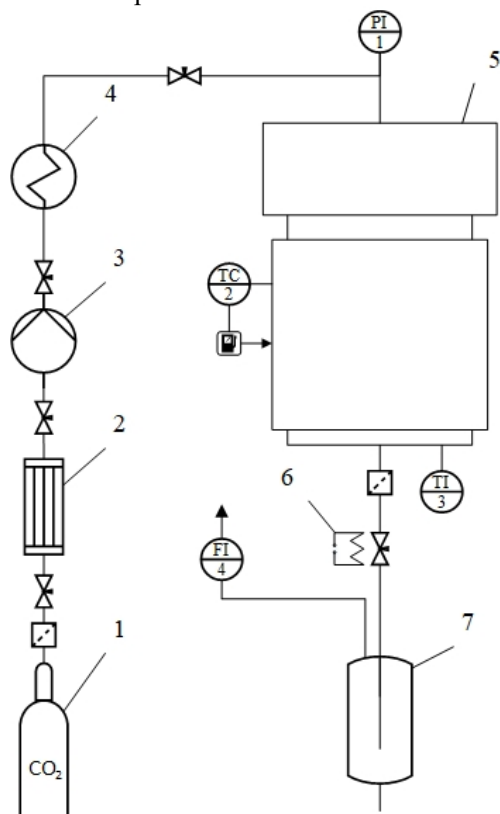


Рис.1 Принципиальная схема установки сверхкритической сушки: 1 – баллон диоксида углерода (60 бар); 2 – конденсатор; 3 – насос; 4 – теплообменник; 5 – аппарат высокого давления объемом 2 л; 6 – нагревательный элемент; 7 – сепаратор; PI – манометр; ТС – регулятор температуры; TI – датчик температуры; FI – ротаметр

После процесса сверхкритической сушки была измерена усадка (1) и кажущаяся плотность аэрогелей (2)

$$L = \left(1 - \frac{D_a}{D_g}\right) \cdot 100 \quad (1)$$

где L – усадка аэрогеля, %;

D_g – диаметр монолита геля, см;

D_a – диаметр аэрогеля, см.

$$\rho_{\text{каж}} = \frac{\sum_{i=1}^N m_i}{\sum_{i=1}^N V_i} \quad (2)$$

где $\rho_{\text{каж}}$ – кажущаяся плотность, г/см³;

m_i – масса i -го образца, г;

V_i – объем i -го образца, см³.

Морфологию образцов 1Al-0Zn исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа JEOL 1610LV (JEOL, Япония). Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) выполнялась на оборудовании Центра коллективного пользования РХТУ им. Д.И. Менделеева.

Результаты и обсуждения

На рис. 2 представлены фотографии полученных образцов аэрогелей.

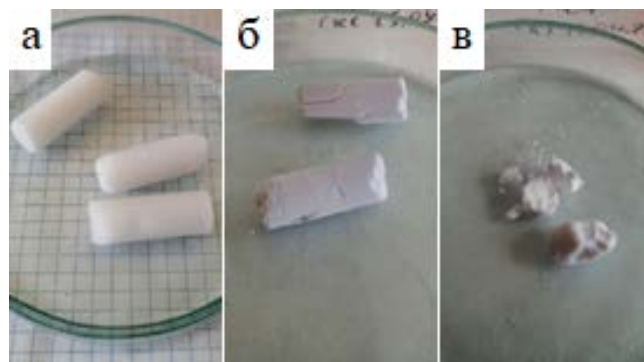


Рис. 2 Фотографии полученных аэрогелей: а) 1Al-0Zn; б) 0.75Al-0.25Zn; в) 0.5Al-0.5Zn

Увеличение содержания цинка приводит к уменьшению прочности образцов.

На рис. 3 представлены снимки СЭМ аэрогелей на основе оксида алюминия 1Al-0Zn.

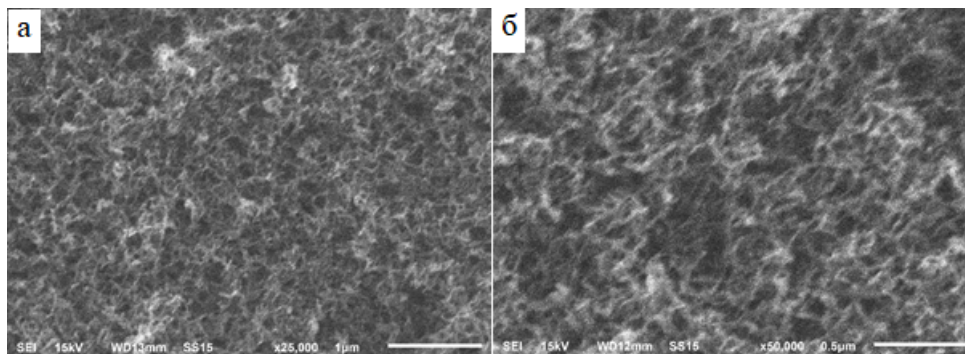


Рис. 3 Снимки СЭМ аэрогелей на основе оксида алюминия 1Al-0Zn

Из представленных данных видно, что структура аэрогелей на основе оксида алюминия состоит из пластинчатых наночастиц, связанных между собой в единую разветвленную сеть.

Усадка и кажущаяся плотность полученных образцов представлена в таблице 2.

Таблица 2. Характеристики гибридных аэрогелей

Образец	1Al-0Zn	0.75Al-0.25Zn	0.5Al-0.5Zn
L, %	9.2	3.0	-
$\rho_{\text{каж}}$, Г/см ³	0.050	0.065	-

Для образцов 0.5Al-0.5Zn измерение кажущиеся плотности и усадки не представлялось возможным ввиду их разрушения. С увеличением содержания цинка в аэрогелях усадка образцов уменьшается, а кажущаяся плотность увеличивается. Вероятнее всего такие изменения связаны с особенностями образования внутренней структуры гибридных гелей в ходе реакций гидролиза и конденсации.

Заключение

В работе представлена методика получения гибридных аэрогелей на основе оксидов алюминия и цинка с использованием золь-гель технологии. Полученные образцы обладают низкой плотностью. Внутренняя структура образцов 1Al-0Zn состоит из пластинчатых наночастиц, связанных между собой в единую разветвленную сеть. Представленные гибридные аэрогели являются перспективными материалами для применений в качестве

высокотемпературной теплоизоляции, катализаторов и носителей катализаторов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования России, FSSM-2020-0003.

Список литературы

1. Rula M. Allaf1 and Louisa J. Hope-Weeks. Synthesis of ZnO-CuO Nanocomposite Aerogels by the Sol-Gel Route; // *Journal of Nanomaterials*. 2014. P 1-9.
2. Artem E. Lebedev, Natalia V. Menshutina, Illarion I. Khudeev, Roman A. Kamyshinsky. Investigation of alumina aerogel structural characteristics at different «precursor-water-ethanol» ratio; // *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2020. P 1-9.
3. Stephen J. Juhl, Nicholas J.H. Dunn, Mary K. Carroll, Ann M. Anderson, Bradford A. Bruno, José E. Madero, Michael S. Bono Jr. Epoxide-assisted alumina aerogels by rapid supercritical extraction // *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2015. P 141-149.
4. J. Livage, M. Henry and C. Sanchez. SOL-GEL CHEMISTRY OF TRANSITION METAL OXIDES// *Progress in Solid State Chemistry*, Vol. 18, No. 4. 1988. P 259-342.
5. M. B. King, A. Mubarak, J. D. Kim, and T. R. Bott. The Mutual Solubilities of Water with Supercritical and Liquid Carbon Dioxide // *Journal of Supercritical Fluids*. 1992. P 296-302.
6. Aegerter Michel A., Leventis Nicholas, Koebel Matthias M // *Aerogels Handbook*, 2011. 800 с.

УДК 004.9: 303.732.4: 625.75: 625.768.6

Приоров Г.Г., Глушко А.Н., Бессарабов А.М.

АВТОМАТИЗИРОВАННЫЕ CALS-СИСТЕМЫ МАТЕРИАЛОВ ДОРОЖНОЙ ХИМИИ

Приоров Георгий Германович – младший научный сотрудник; priorov@irea.org.ru.

Глушко Андрей Николаевич – к.т.н., заместитель директора;

Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт» - ИРЕА,

Россия, Москва, 107076, ул. Богородский Вал, д. 3.

Бессарабов Аркадий Маркович – д.т.н., профессор, заместитель директора по науке, bessarabov@nc-mtc.ru;

АО Научный центр «Малотоннажная химия»,

Россия, Москва, 107564, ул. Краснобогатырская, д. 42.

На основе информационной CALS-технологии были разработаны автоматизированные системы компьютерного менеджмента качества для аналитического мониторинга химических противогололедных материалов; экологического мониторинга влияния противогололедных реагентов на компоненты окружающей среды и аналитического мониторинга пропиточных составов для дорожных покрытий

Ключевые слова: автоматизированные системы, CALS-технологии, компьютерный менеджмент качества, противогололедные материалы, дорожные пропитки

AUTOMATED CALS-SYSTEMS OF ROAD CHEMICAL MATERIALS

Priorov G.G.¹, Glushko A.N.¹, Bessarabov A.M.²¹ NRC «Kurchatov Institute» – IREA, Moscow, Russia² R&D Centre "Fine Chemicals", Moscow, Russia

On the basis of information CALS-technology, automated computer quality management systems were developed for analytical monitoring of chemical anti-icing materials; environmental monitoring of the effect of deicing reagents on environmental components and analytical monitoring of impregnating compositions for road surfaces

Keywords: automated systems, CALS-technologies, computer quality management, anti-icing materials, road impregnations

Непрерывный рост автомобильного парка, увеличение объема грузооборота и перевозок пассажиров предъявляют высокие требования к содержанию автомобильных дорог. Решение этих проблем связано с двумя комплексами задач: борьба с зимней скользкостью с применением противогололедных материалов и поддержание дорожных покрытий в оптимальном состоянии с помощью специализированных пропиток [1, 2]. Для реализации этих задач впервые разрабатываются теоретические и практические основы компьютерного менеджмента качества химических противогололедных реагентов (ППР) и дорожных пропиток. На основе информационных CALS-технологий [3] создается комплекс из четырех проблемно-ориентированных систем компьютерного менеджмента качества (КМК-системы): аналитического мониторинга химических противогололедных материалов; экологического мониторинга влияния противогололедных реагентов на компоненты окружающей среды; аналитического мониторинга пропиточных составов для дорожных покрытий и специализированных гидрофобизирующих пропиток.

По первому направлению разработана КМК-система противогололедных реагентов. В процессе разработки предложены и проанализированы специфические для ППР подходы и методы по 4-м показателям верхнего уровня: анализируемое вещество, показатели качества, методы анализа и аналитическое оборудование. Разработана автоматизированная база данных по важнейшим для мониторинга ППР методам анализа и аналитическим

приборам, с выделением важнейших узлов и характеристик, необходимых пользователю для оптимального выбора ресурсосберегающего аналитического оборудования. Разработан программный комплекс CALS-системы компьютерного менеджмента качества ППР с соответствующими специализированными словарями и справочниками.

По второму направлению для снижения негативных последствий применения ППР проведен экологический мониторинг состояния объектов окружающей среды по 4-м важнейшим экологическим кластерам: снег и водные объекты, почвенный покров, зеленые насаждения и атмосферный воздух [4]. В результате проведенного системного анализа разработана архитектура КМК-системы для оценки экологического воздействия ППР на окружающую среду. В качестве критериев верхнего уровня (рис. 1) были выбраны вышеприведенные объекты окружающей среды: снежный покров и водные объекты (категория № 1); почвенный покров (№ 2); зеленые насаждения (№ 3) и атмосферный воздух (№ 4). Необходимо отдельно рассматривать воздействие на окружающую среду большого объема основных компонентов ППР и сопутствующих им наиболее потенциально опасных примесей. Для этого на втором уровне разработанной системы рассматриваются основные группы химических ППР: хлориды, ацетаты, карбамиды и нитраты. На рисунке представлен элемент CALS-проекта для подкатегории № 1.1. «Хлориды». В рассматриваемой подкатегории, в свою очередь, выделено 3 подкатегории 2-го уровня, представляющие собой наименования химических

веществ – основных компонентов ПГР: хлориды кальция, магния и натрия. Для каждого соединения в систему занесены 6 индикаторов качества, характеризующих степень воздействия противогололедных реагентов на выбранный объект окружающей среды (рис. 1): массовая доля растворимых солей (подкатегория № 1), массовая доля

нерастворимых в воде веществ (№ 2), водородный показатель (№ 3), удельная эффективная активность естественных радионуклидов (№ 4), массовая доля примесей (№ 5) и коррозионная активность на металл (№ 6).

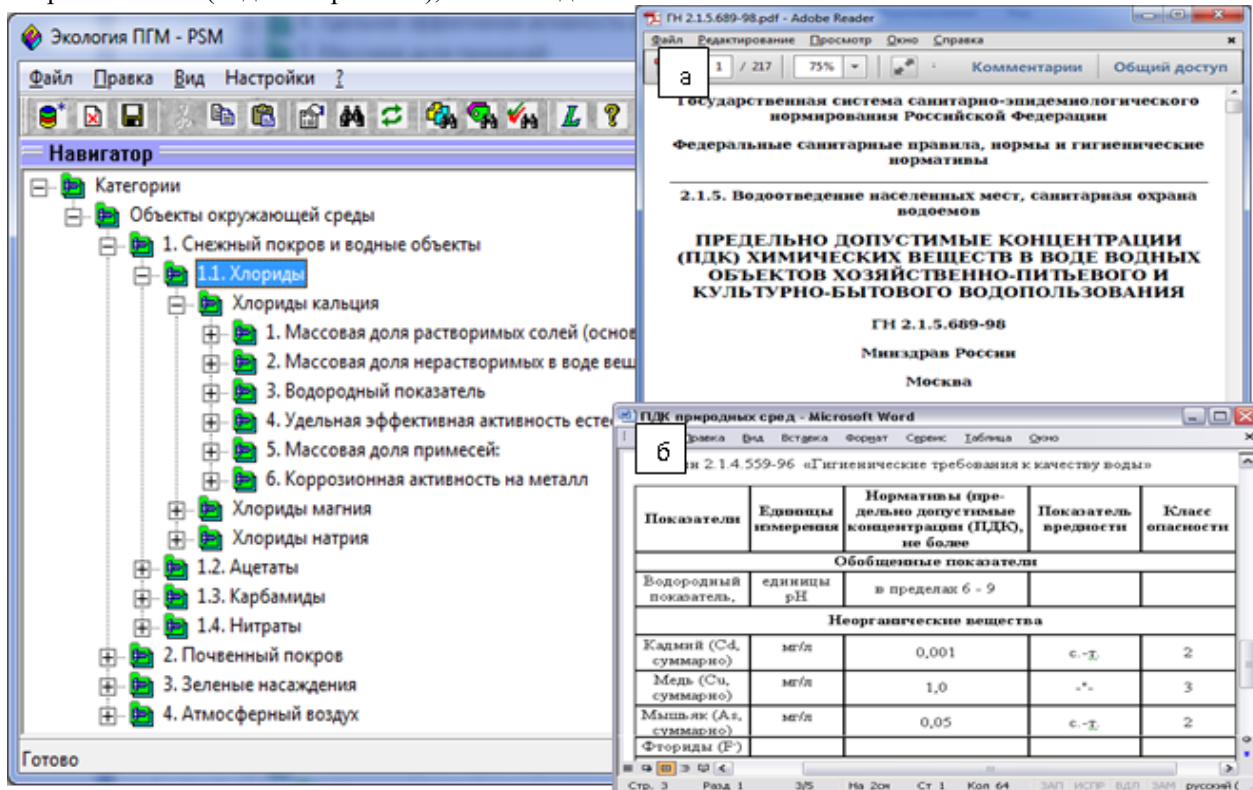


Рис. 1 CALS-проект «Экологический мониторинг ПГР». «Снег, водные объекты». «Хлориды»: а – гигиенические нормы; б – таблица ПДК для воды

При рассмотрении показателя качества № 4 «удельная эффективная активность естественных радионуклидов» учитывается, что воздействие каждого радионуклида на окружающую среду и на живые организмы, в частности, различно. Так, поглощённая доза зависит от средней энергии ионизирующего излучения радионуклида, передаваемого объекту, а для рассматриваемых видов излучения введены взвешивающие коэффициенты. Поэтому на сегодняшний день наиболее распространены методы, при которых проводится оценка воздействия конкретных радионуклидов, а не совокупного излучения. Тем не менее, в некоторых случаях нормативные требования предписывают определение суммарного воздействия нуклидов, являющихся источниками какого-либо вида излучения (например, альфа).

По третьему направлению для аналитического мониторинга дорожных пропиток разработана автоматизированная КМК-система научных исследований [2]. На верхнем уровне разработанной системы пропиточные составы классифицированы по назначению. Было выделено две основные категории: восстанавливающие (омолаживающие) составы и составы для защиты асфальтобетонных покрытий. В обеих рассмотренных группах пропиточные составы

объединены по виду основы: нефтяной битум, глина и индустриальные нефтяные масла.

На основании проведенного анализа для каждой пропитки нами выделено несколько групп показателей качества: органолептические, физико-химические, физико-механические, технологические, экологические и эксплуатационные. В каждой группе рассмотрено несколько основных индикаторов качества, определяемых в соответствии с ГОСТ или другими нормативными документами для каждой пропитки.

В подкатегории «Органолептические показатели» объединены показатели, не имеющие количественной оценки (внешний вид, цвет и запах), а в подкатегорию «Физико-химические показатели» нами были выделены следующие позиции: условная вязкость, содержание вяжущего компонента с эмульгатором, массовая доля нелетучих веществ и температура вспышки.

В подкатегории «Физико-механические показатели» представлены наиболее важные контролируемые индикаторы качества дорожных пропиток: температура размягчения по кольцу и шару, растяжимость, однородность и температура хрупкости. В подкатегории «Технологические показатели» представлены основные индикаторы качества, характеризующие взаимодействие пропитки с

дорожным покрытием: время высыхания пленки на поверхности, летучесть, коэффициент эффективности, сцепление с минеральными материалами и глубина проникания иглы. Для каждого показателя в систему компьютерного менеджмента качества занесены данные о методе определения и используемом приборе.

На основании проведенных работ по анализу эффективности дорожных пропиток разработаны и запатентованы новые материалы. Для Департамента ЖКХ и благоустройства г. Москвы с помощью разработанных систем компьютерного менеджмента качества проведены теоретические и экспериментальные исследования по договорам на НИР и Государственным контрактам.

По четвертому направлению материалов дорожной химии при создании КМК-системы «Гидрофобизирующие покрытия» нами рассматриваются два типа составов: для гранитной плитки и для бетонной плитки. В подгруппе «Покрытия для бетонной плитки» рассматривают 5 гидрофобизирующих составов разных производителей: Гидрофобизирующая композиция ТПР-01/07 (НИЦ «Курчатовский институт» - ИРЕА), «ЕСОПРАН» (ООО «ПрофЛайн»), «Аквастоп-МР» (АО «ГНИИХТЭОС»), Пропиточный состав для защиты цементобетонных покрытий «РАВИХ ССС100» (ООО «Компания Би Эй Ви»), Гидрофобный (противообледенительный) реагент для обработки дорожных покрытий (АО «ОХК» «УРАЛХИМ»). Для каждого гидрофобизирующего состава в КМК-систему введены 6 основных показателей качества: водопоглощение методом Карстена, выделение соли на поверхности покрытия, капиллярное водонасыщение плитки, коэффициент сцепления, краевой угол смачивания на поверхности образца (плитки), а также прочность на отрыв «примороженного» образца.

Для подкатегории «Капиллярное водонасыщение плитки» в СALS-систему добавлено 3 основные подгруппы в зависимости от проводимых аналитических исследований. Это измерение капиллярного водонасыщения плитки после воздействия 3-х циклов попеременного замораживания-оттаивания, после воздействия УФ-излучения и после обработки гидрофобизирующим составом. Для каждого элемента 2-го подуровня в систему занесены все необходимые данные о методах и приборах. Влагоперенос в бетоне является сложным и малоизученным процессом. Это обусловлено многими факторами, влияющими на функционирование транспортных механизмов в сочетании с различными типами пор, которые, как правило, пронизывают бетоны.

Для подкатегории «Краевой угол смачивания на поверхности образца» в СALS-систему компьютерного менеджмента качества добавлено два элемента нижнего подуровня, в каждом из которых рассматривается возможность измерения показателя качества при помощи различных приборов: тензиометр DSA-30 или тензиометр OCA 15Pro. Определение краевого угла смачивания проводится

методом анализа фотоизображения «сидячей» капли. Часто краевой угол измеряют широко известным методом сидячей капли, когда каплю воды помещают на горизонтальную твердую поверхность, фотографируют и по профилю капли определяют краевой угол. Однако полученные таким образом статические углы не являются, строго говоря, углами оттекания или натекания воды. В случае, когда подвесная капля окружена второй жидкостью, а не воздухом, межфазное натяжение между двумя жидкостями может быть выведено из формы капли. Для оптического анализа наружная жидкость должна быть прозрачной.

На сегодняшний день, по всем приведённым показателям качества, рассматриваемые гидрофобизирующие материалы находятся на переднем крае развития технологий защитной обработки цементобетонных и других капиллярно-пористых изделий. Использование современных гидрофобных материалов дает возможность обеспечить надёжную защиту от воздействия агрессивных компонентов окружающей среды и продлевает срок службы дорожных покрытий.

Разработанные КМК-системы позволяют: улучшить аналитический контроль качества продукции; гарантирует оперативное предоставление корректной лабораторной информации и интегрированных данных в диспетчерские системы и системы планирования ресурсов; повышает эффективность использования ресурсов лаборатории (персонала, приборов, и реагентов); сокращает время выполнения аналитических исследований, автоматизируя расчет методик измерения, формирование отчетности и составление документов о качестве.

Работа проводилась при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (РФФИ) по проекту № 20-03-00515.

Список литературы

1. Danilov V.P., Kondakov D.F., Frolova E.A., Demina L.I., Sveshnikova L.B., Nikiforova G.E. Granulated anti-icing reagent on the basis of dehydrated magnesium and calcium nitrates // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. — 2019. — Т. 53, № 4. — С. 609-611.
2. Priorov G., Bessarabov A., Glushko A. Development of industrial production of impregnating compositions for road coatings based on the concept of СALS // Chemical Engineering Transactions. — 2019. — V. 76. — P. 457-462.
3. Lobanova A.V., Stepanova T.I., Bulatitsky K.K., Bessarabov A.M. СALS-based systemic metrological studies // Russian Journal of General Chemistry. — 2015. — V. 85, № 10. — P. 2431-2440.
4. Glushko A., Priorov G., Bessarabov A. СALS-system of ecological monitoring of road anti-icing materials on the major environmental components // Chemical Engineering Transactions. — 2018. — V. 70. — P. 451-456.

УДК 004.9: 303.732.4: 628.16: 661.11

Радецкая А.С., Трохин В.Е., Дикарева Ю.М., Бессарабов А.М.

ДЕКОМПОЗИЦИЯ ВОДНОГО ХОЗЯЙСТВА ПРЕДПРИЯТИЯ МАЛОТОННАЖНОЙ ХИМИИ

Радецкая Анна Сергеевна – инженер.

Трохин Василий Евгеньевич – к.х.н., директор.

Дикарева Юлия Михайловна – к.т.н., заведующий отделом.

Бессарабов Аркадий Маркович – д.т.н., профессор, заместитель директора по науке, bessarabov@nc-mtc.ru;

АО Научный центр «Малотоннажная химия»,

Россия, Москва, 107564, ул. Краснобогатырская, д. 42.

Проведена декомпозиция задачи обеспечения водными ресурсами промышленного предприятия. На основе CALS-технологии разработана типовая интегрированная система водного хозяйства предприятия малотоннажной химии, включающая в себя 7 локальных подсистем: оборотного водоснабжения; генерации пара, сбора и обработки конденсата; получения обессоленной воды; получения высокочистой воды; сбора и обработки загрязненных вод; очистки технической воды; горячего водоснабжения

Ключевые слова: малотоннажная химия, водное хозяйство, техническая документация, декомпозиция, CALS-технология

DECOMPOSITION OF THE WATER SECTOR OF THE ENTERPRISE OF FINE CHEMISTRY

Radetskaya A.S., Trokhin V.E., Dikareva Ju.M., Bessarabov A.M.

R&D Centre "Fine Chemicals", Moscow, Russian Federation

The decomposition of the problem of providing an industrial enterprise with water resources has been carried out. On the basis of CALS-technology, a typical integrated water management system of a fine chemistry enterprise has been developed, which includes 7 local subsystems: circulating water supply; steam generation, collection and processing of condensate; obtaining demineralized water; obtaining high-purity water; collection and treatment of contaminated waters; purification of industrial water; hot water supply

Keywords: fine chemistry, water management, technical documentation, decomposition, CALS-technology

Декомпозиция водного хозяйства страны позволяет выделить следующие 6 задач: водообеспечение населения – обеспечение населения водными ресурсами в количестве, достаточном для удовлетворения потребностей; водообеспечение экономики, в т.ч. промышленных предприятий; защита населения от водных катастроф и их регулирование; изучение, учёт и охрана водных ресурсов от истощения и загрязнения; борьба и предотвращение негативного воздействия вод; восстановление водных объектов до состояния, обеспечивающего экологически благоприятные условия жизни населения [1].

Обеспечение водой промышленных предприятий (ПП) является одной из важнейших народнохозяйственных задач. При этом вопросы оптимизации водообеспечения, энерго- и ресурсосбережения решаются по следующим 5 направлениям [2]:

1. Системы водоснабжения, водоотведения и очистки сточных вод должны рассматриваться в совокупности как единая система водного хозяйства ПП, направленная на подготовку воды до норм оборотного водоснабжения.

2. Создание замкнутых и бессточных систем водного хозяйства предприятий с заменой прямоточного водоснабжения и сложных многостадийных схем очистки на локальные (которые будут являться основными звеньями оборотных систем водного хозяйства ПП) с утилизацией ценных веществ и доведением образующихся отходов до

товарного продукта или до вторичного сырья при минимизации материальных и энергетических затрат.

3. Для технического водоснабжения ПП нужно использовать только очищенные производственные и доочищенные городские (бытовые) сточные воды, а также поверхностный сток с территории предприятий. Вода питьевого качества и из подземных источников должна применяться только для особых целей и восполнения безвозвратных ее потерь в системах оборотного водоснабжения.

4. Создание замкнутых систем водного хозяйства не отдельных предприятий, а промышленных районов или территориально-производственных комплексов с последовательным использованием очищенных стоков в различных технологических процессах одного предприятия или передачей их для систем промводоснабжения соседей.

5. Технология обработки промстоков на локальных сооружениях (в зависимости от требований, предъявляемых к технической воде) в большинстве случаев, вероятно, должна основываться на различных комбинациях физико-химических методов очистки: тонкослойного отстаивания; электрофлотокоагуляции; коалесцирующего фильтрования; фильтрования через плавающие загрузки; сорбции; мембранного фильтрования (ультро-, нано- и гиперфильтрации); ионного обмена; корректирования pH; нейтрализации диоксидом углерода и др.

На промышленных предприятиях вода используется в технологических процессах производства и от качества работы систем водного

хозяйства зависит не только качество и себестоимость конечной продукции, но и сроки эксплуатации оборудования, и уровень промышленной безопасности. Причем, количество воды, непосредственно поступающей в технологию в качестве действующего вещества (реагента) существенно меньше, чем используемой в различных вспомогательных процессах [3].

Большинство систем водного хозяйства промышленных предприятий к настоящему времени существенно изношены. Перед организациями, эксплуатирующими такие системы, встает ряд вопросов: стоит ли ремонтировать существующую инфраструктуру, как сделать работу водооборотных систем, систем водоподготовки и очистных сооружений наиболее эффективной с минимальными затратами. Технический аудит водного хозяйства позволяет определить фактическое состояние водного хозяйства предприятия, оценить максимально возможную эффективность его работы и разработать концепцию реконструкции водного хозяйства [4].

Показано, что в целях оптимизации водного хозяйства предприятий требуется создание на них замкнутых и бессточных систем с заменой прямоточного водоснабжения и сложных многостадийных схем очистки на локальные схемы с утилизацией ценных веществ и доведением образующихся отходов до товарного продукта или до вторичного сырья при минимизации материальных и энергетических затрат [2]. Этим подходам соответствует разработанная для завода малотоннажной химии АО «ЭКОС-1» (Ст. Купавна, Московская область) энерго- и ресурсосберегающая интегрированная система водного хозяйства предприятия (ИСВХП). Она охватывает все технологические и вспомогательные процессы предприятия, в которых используются водные ресурсы. В структуру разработанной на модульном принципе типовой ИСВХП входят 7 локальных подсистем [5]: оборотного водоснабжения; генерации пара, получения обессоленной воды; получения высокочистой воды; сбора и обработки конденсата; сбора и очистки загрязненных вод; очистки технической воды; горячего водоснабжения:

- подсистема оборотного водоснабжения состоит из емкостей (бассейнов) исходной воды, охладителей (градирен), насосных станций, емкостей теплой воды, оборудования для очистки, коррекции состава и химической обработки воды;
- подсистема генерации пара, сбора и обработки конденсата включает в себя генерирующее оборудование (котельные, парогенераторы), подсистемы подготовки питающей воды, сбора, коррекции, химической обработки и возврата конденсата;
- подсистема получения обессоленной воды для нужд производства (технологии, систем генерации пара, обеспечения дальнейшей очистки воды) включает обратноосмотические, ионно-обменные, дистилляционные установки, комплексы накопления и

распределения воды, установки химической обработки воды, очистки и регенерации оборудования;

- подсистема получения высокочистой воды для нужд технологии и обеспечения лаборатории включает оборотно-осмотические установки, сорбционные, ионообменные, фильтрационные и дистилляционные установки, емкости накопления и распределения воды, накопления дренажных и других стоков, химической обработки и регенерации оборудования;
- подсистема сбора и обработки загрязненных вод (промышленный сток) включает промежуточные накопительные емкости, насосные станции, локальные очистные сооружения для химической обработки, отстаивания, очистки, перекачивания к внешним приемникам или использования на предприятии;
- подсистема получения технической воды для приема и подготовки сторонней или артезианской воды включает в себя приемные, магистральные, распределительные трубопроводы, насосные станции, специализированное оборудование для водоподготовки (усреднения, умягчения, обессоливания, обезжелезивания, дезинфекции и др.);
- подсистема горячего водоснабжения для обеспечения производственных и вспомогательных помещений горячей водой включает систему бойлеров, накопительных емкостей и перекачивающих станций, предназначенных для удовлетворения бытовых нужд предприятия и обогрева горячей водой теплообменного и вспомогательного технологического оборудования.

Разработка системы водного хозяйства предприятия осуществлялась на базе наиболее современной и перспективной системы компьютерной поддержки – CALS-технологии (Continuous Acquisition and Life cycle Support – непрерывная информационная поддержка жизненного цикла продукта) [6]. В основе концепции CALS лежит комплекс единых информационных моделей, стандартизация способов доступа к информации и ее корректной интерпретации. Это позволило повысить качество исследовательских и конструкторских работ, а также обеспечило полное компьютерное сопровождение всех этапов жизненного цикла.

При разработке интегрированной модульной системы на основе информационного CALS-стандарта ISO 10303 STEP был создан типовой протокол применения для постоянного технологического регламента (рис. 1). В основе информационной структуры лежит «Положение о технологических регламентах производства продукции на предприятиях химического комплекса» [7].

В типовую схему CALS-проекта технологического регламента интегрированной системы водного хозяйства занесены следующие 14 основных категорий верхнего уровня (рис. 1): общая характеристика производств; характеристика производимой продукции; характеристика исходного сырья, материалов, полупродуктов и энергоресурсов; описание технологического процесса и схемы; материальный баланс; нормы расхода основных видов сырья, материалов и энергоресурсов; нормы

образования отходов производства; контроль производства и управление технологическим процессом; возможные неполадки в работе и способы их ликвидации; охрана окружающей среды;

безопасная эксплуатация производства; перечень обязательных инструкций; чертеж технологической схемы производства (рис. 1а); спецификация основного технологического оборудования.

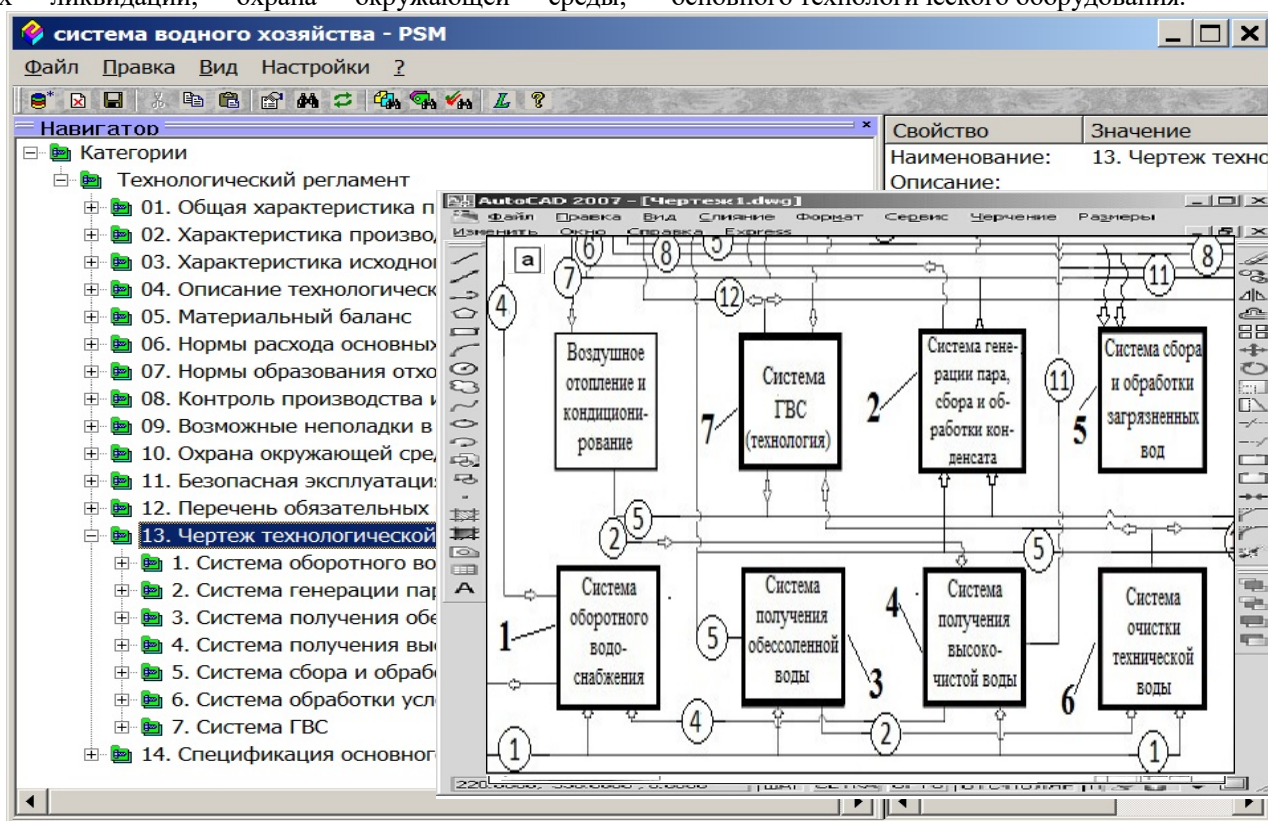


Рис. 1 CALS-проект технологического регламента интегрированной СВХП (а – блок-схема системы)

Проведены исследования и в раздел № 5 (материальный баланс) технологического регламента занесены результаты по основным 12 видам потоков воды: магистральная вода, концентрат, оборотная вода (прямая), оборотная вода (возвратная), обессоленная вода, насыщенный пар, конденсат с технических аппаратов, бытовые стоки, промышленные стоки, высокочистая вода, горячая вода.

Сбалансированная работа всех подсистем водного хозяйства предприятия позволяет добиться снижения потребления воды предприятием в целом до 20%, а энергии до 15%. Созданная на АО «ЭКОС-1» типовая интегрированная система характеризуется: уменьшением потери воды, промышленных и условно-жестких стоков, а также негативного воздействия предприятия на окружающую среду; повышением эффективности и безопасности производства.

Работа проводилась при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (РФФИ) по проекту № 20-03-00515 «Системные исследования жизненного цикла разработки и производства в технологии материалов особой чистоты».

Список литературы

1. Данилов-Данильян В.И. Водные ресурсы России: состояние, использование, охрана, проблемы управления // Экономика. Налоги. Право. — 2019. — Т. 12, № 5. — С. 18-31.

2. Прохоров Е.И., Нечаев И.А. Совершенствование водного хозяйства промышленных предприятий // Водоснабжение и санитарная техника. — 2009. — № 1. — С. 11-17.

3. Прохоров Е.И., Нечаев И.А. Совершенствование водного хозяйства промышленных предприятий // Водоснабжение и санитарная техника. — 2009. — № 1. — С. 11-17.

4. Семенихин В.И., Догадина Л.М. Технический аудит водного хозяйства промышленных предприятий // Водоочистка. Водоподготовка. Водоснабжение. — 2013. — № 8 (68). — С. 4-7.

5. Bessarabov A., Trokhin V., Stepanova T. Energy- and resource-saving system of water management for fine chemistry // Chemical Engineering Transactions. — 2018. — V. 70. — P. 523-528.

6. Гродзенский С.Я., Гродзенский Я.С., Калачева Е.А. CALS-технологии - ресурс повышения качества и конкурентоспособности наукоемкой продукции // Стандарты и качество. — 2014. — № 5 (923). — С. 90-93.

7. Трохин В.Е., Бессарабов А.М., Щендрякова А.В., Вендило А.Г., Стоянов О.В. Интегрированная система водного хозяйства в малотоннажной химии // Ремонт, восстановление, модернизация. — 2016. — № 8. — С. 26-36.

УДК 665.6

Федоров А.В., Глебов М.Б.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ЭКСТРАКЦИИ НИКЕЛЯ И ВАНАДИЯ ИЗ РАЗБАВЛЕННОГО БИТУМА С ПРИМЕНЕНИЕМ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ

Федоров Артём Вадимович – магистр 1-го года обучения кафедры кибернетики химико-технологических процессов; artem.fedorov7799@mail.ru.

Глебов Михаил Борисович – д.т.н., профессор;

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»,

Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

В статье рассмотрены методы селективного извлечения металлов из разбавленного битума с применением ионной жидкости DIMCARB. Были сделаны выводы о целесообразности применения комплексного метода извлечения Ni и V с применением H₂SO₄ и DIMCARB.

Ключевые слова: нефть, битум, ионные жидкости, экстракция, никель, ванадий.

SIMULATION OF NICKEL AND VANADIUM EXTRACTION FROM DILUTE BITUMEN USING IONIC LIQUIDS

Fedorov A.V., Glebov M.B.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

The article discusses methods of selective extraction of metals from dilute bitumen using DIMCARB ionic liquid. Conclusions were made about the advisability of using a complex method for the extraction of Ni and V using H₂SO₄ and DIMCARB.

Key words: oil, bitumen, ionic liquids, extraction, nickel, vanadium.

Введение

Нефть является одним из наиболее распространённых ресурсов, добываемых человечеством. Из-за значительных объёмов добычи нефти сформировалась потребность в её очистке от тяжёлых металлов, которые негативно воздействуют на оборудование нефтеперерабатывающей отрасли. Наибольшее количество ценных металлов содержится в битуме. Битум – твёрдое или смолистое вещество, состоящее из углеводородов и их производных. Целью данной работы было моделирование процессов экстракции никеля и ванадия из разбавленного битума (~170 г V/т и ~70 г Ni/т) с использованием ионных жидкостей. По результатам моделирования одностадийное извлечение металла из битумсодержащей фазы, как правило, составляло < 20 г V/т и < 5 г Ni/т.

В работе было проведено моделирование процессов экстракции разбавленного битума в экстракционной колонне для десяти ступеней разделения. В результате проведённого моделирования была проверена гипотеза о целесообразности применения ионных жидкостей в качестве экстрагента, а также рассмотрены процессы непрерывной экстракции в экстракционной колонне.

Ионные жидкости – расплавы солей, температура плавления которых ниже 100 °С. На сегодняшний день ионные жидкости (ИЖ) вызывает значительный интерес мирового научного сообщества. В первую очередь это связано с экологичностью реагентов, которая является мировым трендом последнего десятилетия, а также их способностью к регенерации [1]. Было синтезировано более 1000 ионных жидкостей, при этом в данной области существует огромный потенциал для новых открытий. Это подтверждается множеством возможных комбинаций

органических катионов с анионами для синтеза новых ионных жидкостей.

Для высоковязких фракций нефти характерно повышенное содержание таких металлов, как никель и ванадий. Важно отметить, что нефть с высоким содержанием металлов может быть непригодна для дальнейшей переработки, из-за чего возникает необходимость облагораживания. Анализ мировых технологий, применяемых при переработке нефтепродуктов выявил проблему, связанную с отсутствием этапов селективного извлечения ценных металлов, содержащихся в нефти.

В настоящее время основные технологии, применяемые для очистки тяжёлых фракций нефти основаны на обработки тяжёлых фракций нефти сильными кислотами, в результате чего происходит деметаллирование металлпорфиринов с последующим переходом в кислотную фазу. Наилучшие показатели достигаются при использовании серной кислоты, однако для повышения степени извлечения предлагается рассмотреть комбинированное использование серной кислоты с последующей экстракцией с применением ионных жидкостей в качестве регенерируемого экстрагента [1].

Нефтегазовая отрасль заинтересована в поиске новых подходов в области нефтепереработки с применением технологий извлечения ценных металлов. Важно отметить, что при селективном удалении металлов из нефти минимизируется их негативное воздействие на технологические процессы нефтепереработки. Металлсодержащие соединения, содержащиеся в тяжёлых фракциях нефти могут осаждаться на внутренних стенках оборудования в виде твердых материалов. Именно поэтому важно достичь максимальной степени извлечения [2].

Благодаря своим свойствам ионные жидкости можно рассматривать как потенциальные экстракционные растворители для жидко–жидкостной экстракции, целью которой является извлечение ванадия и никеля из разбавленного битума.

Расчетно-экспериментальная часть

В качестве примера был рассмотрен ресурсный потенциал канадского нефтесодержащего битума, содержащего 166 г/т и 65 г/т ванадия и никеля, соответственно [3]. Такие концентрации ценных металлов становятся перспективными для селективного извлечения при анализе производственных мощностей нефтепереработки. Например, при мощности нефтеперерабатывающего комплекса 100 000 барр./сут. потенциальные объёмы добычи никеля составят 2,6 т/день, а ванадия - 1 т/день. При оценочной стоимости никеля и ванадия - 1 275 000 руб. и 2 475 000 руб. за 1 тонну, формируется необходимость извлечения ценных металлов не только с точки зрения улучшения свойств битума, но и с целью извлечения этих металлов в качестве побочных продуктов. Потребность в дополнительной очистке нефти особенно актуальна при производстве авиакеросина, в котором содержание тяжелых металлов неприемлемо [4].

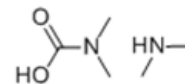
Стратегия извлечения металлов, исследуемая в этой работе - удаление никеля и ванадия с использованием многоступенчатой жидко-жидкостной экстракции с ионной жидкостью в качестве второй фазы с её последующей регенерацией (рис. 1). Для моделирования процессов многоступенчатой экстракции использовались экспериментальные данные, полученные из научной работы [5].



Рис. 1 Технологическая схема ионно-жидкостной экстракции разбавленного растворителем битума

Для извлечения ванадия и никеля были рассмотрены восемь различных ионных жидкостей: DIMCARB, NMIM-Cl, EMIM-Cl, EMIM-HSO₄, EMIM-Acetate, EMIM-SCN, EMIM-DEP, EMIM-Tf₂N. Согласно проанализированным экспериментальным данным, наилучшие показатели селективного извлечения были выявлены у диметиламмоний-диметилкарбамата (DIMCARB), структурная формула которого представлена на рис. 2 [3]. Поэтому дальнейшее моделирование процессов экстракции будет произведено при использовании DIMCARB в качестве экстрагента. Отличительная черта DIMCARB заключается в том, что она легко синтезируется в результате взаимодействия N,N-диметиламина и

углекислого газа, а также может быть восстановлена путём термического разложения [6].



DIMCARB

Рис. 2 Структурная формула DIMCARB

Так как битум представляет из себя твердое вещество, то для проведения экстракции из него был изготовлен парафиновый дилбит. Дилбит – это смесь битума с растворителем, благодаря чему значительно упрощаются процессы его обработки и транспортировки. Парафиновый дилбит получали путем добавления к битуму 30 мас.% парафинового разбавителя, состоящего из смеси n-пентана и n-гексана с соотношением 7:10. В результате анализа и обработки экспериментальных данных были проведены расчёты, результаты которых отображены в таблице 1.

Для повышения степени извлечения было проведено моделирование процессов экстракции в многоступенчатой экстракционной колонне. Массовое соотношение ионной жидкости к дилбиту поддерживалось на уровне 1:1. Расчёты велись на основе обработанных экспериментальных данных, полученных из научной статьи [5].

В расчётах проводимых для первых трёх ступеней экстракции использовались экспериментальные данные, полученные при экстракции Канадского нефтесодержащего дилбита ионной жидкостью DIMCARB [5]. В качестве исходных данных использовались степени извлечения металлов на каждом этапе экстракции, а также исходное содержание каждого металла в 1 тонне дилбита.

Основываясь на полученных данных рассчитывались концентрации металлов на каждом этапе экстракции (1).

$$C_i = C_{i-1} - C_{i-1} \cdot R_i / 100 \quad (1)$$

где, C_i – концентрация металла на i -ой стадии экстракции,

R_i – степень извлечения металла из дилбита на i -ой стадии экстракции.

Расчёт концентрации ванадия на 1-ой стадии экстракции рассчитывали следующим образом:

$$C_1 = 166 - 149 \cdot \frac{10,1}{100} = 150,95 \text{ г/т}$$

В табл. 1 и табл. 2 представлены результаты расчётов концентрации металлов в дилбите для 3-ёх стадий экстракции.

Условные обозначения:

C_i – концентрация металла в дилбите на ступени i , г/т;

R_i – степень извлечения металла на ступени i , масс. %.

Таблица 1. Результаты расчетов для ванадия с использованием DIMCARB

C_i	г/т	R_i	%
C_0	166	R_0	0
C_1	150,95	R_1	10,1
C_2	138,42	R_2	8,3
C_3	135,37	R_3	2,2
Извлечено: 30,63 г		Извлечено: 18,44%	

Таблица 2. Результаты расчетов для никеля с использованием DIMCARB

C_i	г/т	R_i	%
C_0	65	R_0	0
C_1	60,71	R_1	6,6
C_2	57,13	R_2	5,9
C_3	55,36	R_3	3,1
Извлечено: 9,64 г		Извлечено: 14,83%	

Построим модель процесса экстракции и определим показатели C_i и R_i для экстракционной колонны, включающей 10 ступеней разделения, используя программу Microsoft Excel (табл. 3, 4).

Таблица 3. Результаты расчетов концентраций ванадия по ступеням разделения с использованием DIMCARB в качестве экстрагента

C_i	г/т	R_i	%
C_0	166	R_0	0
C_1	150,95	R_1	10,1
C_2	138,42	R_2	8,3
C_3	135,37	R_3	2,2
C_4	121,58	R_4	10,19
C_5	113,79	R_5	6,41
C_6	105,37	R_6	7,40
C_7	94,58	R_7	10,24
C_8	86,475	R_8	8,57
C_9	76,87	R_9	11,11
C_{10}	67,4225	R_{10}	10,19
Извлечено: 98,58 г		Извлечено: 59,36 %	

Таблица 4. Результаты расчетов концентраций никеля по ступеням разделения с использованием DIMCARB в качестве экстрагента

C_i	г/т	R_i	%
C_0	65	R_0	0
C_1	60,71	R_1	6,6
C_2	57,13	R_2	5,9
C_3	55,36	R_3	3,1
C_4	51	R_4	7,27
C_5	48	R_5	5,88
C_6	45	R_6	6,25
C_7	41,5	R_7	7,78
C_8	38,5	R_8	7,23
C_9	35,25	R_9	8,44
C_{10}	32	R_{10}	9,22
Извлечено: 33 г/т		Извлечено: 50,77 %	

По результатам многоступенчатой экстракции при использовании ионной жидкости DIMCARB степень извлечения ванадия и никеля после 10-ой

ступени составила 59,36 мас. % и 50,77 мас. % соответственно, что приравнивается к снижению концентрации металлов на 98,58 г V/т и 33 г Ni/т. При необходимости можно увеличить количество ступеней экстракции, что приведёт к последующему повышению степени извлечения металлов из битума. При указанной ранее стоимости металлов дополнительная прибыль от извлечения ванадия и никеля из тонны битума составит 244 руб. и 42,08 руб. соответственно. При условии значительных объёмов переработки нефтепродуктов можно сделать заключение об экономической целесообразности селективного извлечения металлов из битума. Однако для повышения степени извлечения рекомендуется использовать комплексный подход с первичной обработкой битума серной кислотой.

Заключение

Большой интерес нефтеперерабатывающей отрасли направлен на поиск наиболее перспективных методов извлечения металлов, что является целесообразным с точки зрения дополнительной добычи ценных металлов, к тому же существует проблема, связанная с необходимостью облагораживания тяжёлых фракций нефти, которые в последствии становятся пригодными для дальнейшей нефтепереработки. На сегодняшний день проблема извлечения металлов из нефти может быть решена при использовании ионных жидкостей. К основным достоинствам использования ионных жидкостей при селективном извлечении металлов следует отнести их способность к регенерации.

Согласно полученным данным, можно сделать вывод, что извлечение ценных металлов целесообразно проводить в два этапа: первоначально проводится обработка тяжёлых фракций нефти серной кислотой, а затем – экстракция ионной жидкостью DIMCARB. Таким образом, применение комбинированного метода позволяет добиться повышения селективности извлечения тяжёлых металлов.

Список литературы

1. Омербаев И. К. Разработка способа извлечения ванадия и никеля из тяжёлых нефтяных остатков // Crossref. – 2018. – С.1 – 5.
2. Rana, M. S., Sámano, V., Ancheyta, J., Diaz, J. A. I. A review of recent advances on process technologies for upgrading of heavy oils and residua // Fuel. – 2007. – Т. 86. – P. 1216–1231.
3. Strausz, O. P.; Lown, E. M. The chemistry of Alberta oil sands, bitumen and heavy oils; Alberta Energy Research Institute: Calgary, AB. - 2003.
4. Investing.com [Электронный ресурс] // Цены на металлы: сайт. – URL: <https://ru.investing.com/commodities/metals>.
5. Garima C., Arno de Klerk. Extraction of Vanadium and Nickel from Diluted Bitumen and Partially Deasphalted Oil using Ionic Liquids". – 2020.
6. Ali, M. F., Abbas, S. A review of methods for the demetallization of residual fuel oils. Fuel Process. Technol. – 2006. - V. 87, № 7. - P. 573–584.

УДК 004.9: 303.732.4: 338.2: 661.11

Черных Е.Е., Трохин В.Е., Заремба Г.А., Бессарабов А.М.

УПРАВЛЕНИЕ НАУЧНО-ПРОМЫШЛЕННЫМ КОМПЛЕКСОМ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКТИВОВ И ОСОБО ЧИСТЫХ ВЕЩЕСТВ

Черных Екатерина Евгеньевна – инженер.

Трохин Василий Евгеньевич – к.х.н., директор.

Заремба Галина Александровна – научный сотрудник.

Бессарабов Аркадий Маркович – д.т.н., профессор, заместитель директора по науке, bessarabov@nc-mtc.ru;

АО Научный центр «Малотоннажная химия»,

Россия, Москва, 107564, ул. Краснобогатырская, д. 42

Рассмотрены цели и задачи при объединении науки и производства в научно-промышленные кластеры. Проанализированы основные структуры управления для научно-промышленного комплекса по производству химических реактивов и особо чистых веществ, созданному на основе завода АО «ЭКОС-1» и научной организации АО НЦ «Малотоннажная химия»

Ключевые слова: научно-промышленный комплекс, система управления, малотоннажная химия, химические реактивы, особо чистые вещества

MANAGEMENT OF THE SCIENTIFIC AND INDUSTRIAL COMPLEX OF CHEMICAL REAGENTS AND HIGHLY PURE SUBSTANCES

Chernykh E.E., Trokhin V.E., Zarembo G.A., Bessarabov A.M.

R&D Centre "Fine Chemicals", Moscow, Russian Federation

The goals and objectives of combining science and production into scientific and industrial clusters are considered. The main management structures for the scientific and industrial complex for the production of chemical reagents and highly pure substances were analyzed, created on the basis of the plant JSC "ECOS-1" and the scientific organization R&D Centre "Fine Chemicals"

Keywords: scientific and industrial complex, control system, fine chemistry, chemical reagents, highly pure substances

Химические реактивы и особо чистые вещества являются важнейшим и наиболее наукоемким классом продукции малотоннажной химии [1]. Одним из перспективных направлений обеспечения экономики продукцией малотоннажной химии является более тесное объединение науки и производства в соответствующие кластеры [2]. Научно-производственные кластеры — это объединенные между собой организации и предприятия, расположенные недалеко друг от друга и выпускающие инновационную продукцию. Для формирования научно-производственного кластера должен быть соблюден ряд условий: территориальная близость организаций и предприятий; наличие крупных предприятий, а также лидера среди них, который будет определять основные направления деятельности кластера, пути его развития; возможность привлечения научного потенциала; обеспеченность высококвалифицированными кадрами; объединение материально-технических, финансовых, производственных, трудовых ресурсов, а также информации о новых технологиях и научно-исследовательских разработках; наличие экономических субъектов, заинтересованных в развитии кластера и повышения его конкурентоспособности [3].

Главной целью создания научно-производственных кластеров является сосредоточение научного потенциала, финансовых, материальных и трудовых ресурсов на приоритетных направлениях развития как региональной, так и национальной экономики [4]. Для того чтобы научно-производственный кластер развивался, осуществлял

задуманные планы, необходимо создать эффективную управленческую структуру. Управление кластером представляет собой сложную систему взаимодействия руководящих лиц с наемными работниками, а также с иными лицами, которые влияют на деятельность кластера [3]. Именно грамотное управление кластером позволяет сосредоточивать имеющиеся ресурсы, реализовывать бизнес-планы, добиваться повышения прибыли, увеличения конкурентоспособности производимых товаров, а также развивать экономику на региональном уровне.

В качестве примера объединения науки и производства продукции малотоннажной химии рассматривается совместная работа промышленного предприятия АО «ЭКОС-1» и созданного на его основе АО Научный центр «Малотоннажная химия» (рис. 1). Получившийся научно-производственный кластер является лидером российского рынка химических реактивов и особо чистых веществ [5].

Стабильное качество продукции АО «ЭКОС-1» обеспечивается благодаря современному многопрофильному оборудованию и высокой квалификации сотрудников. В штате предприятия работает много докторов и кандидатов наук. Создана развитая производственная инфраструктура и система логистики. Продукция поставляется как на территории Российской Федерации, так и на экспорт. Специалисты АО «ЭКОС-1» непрерывно работают над развитием новых перспективных направлений, увеличением зоны регионального присутствия, повышением уровня сервиса, оптимизацией структуры управления. В структуре управления предприятием (рис. 1) большое место занимают функциональные подразделения.

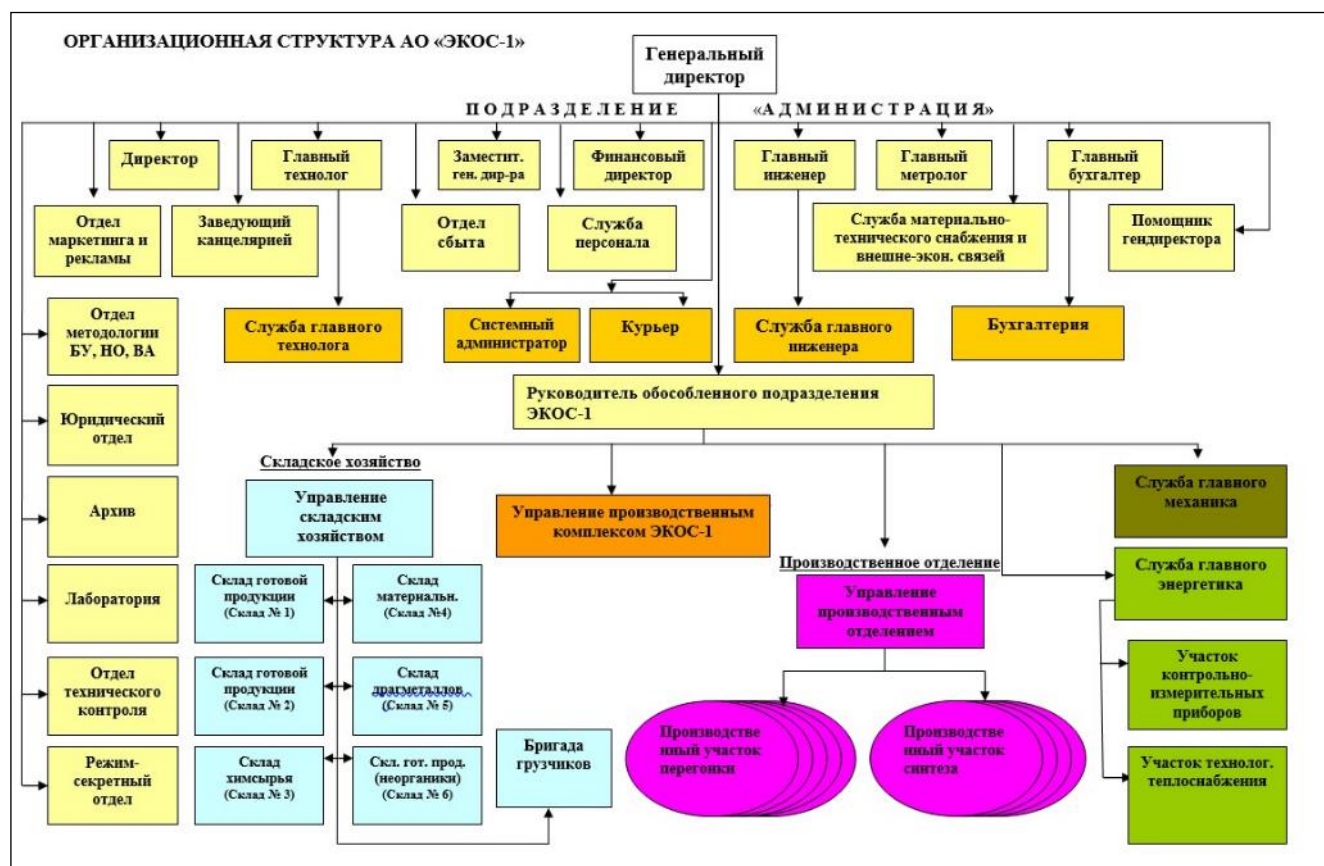


Рис. 1 Структура управления промышленным предприятием АО «ЭКОС-1»

Одно из основных направлений деятельности АО «ЭКОС-1» – производство высокочистых органических растворителей (более 400 марок), реактивов для хроматографии, ИК-, УФ-спектроскопии, специализированных реактивов для различных областей применения, в том числе на заказ. На предприятии организован непрерывный лабораторный контроль от поставки сырья до отгрузки готовой продукции. С 27 ноября 2020 года действует сертификат соответствия системы менеджмента качества АО «ЭКОС-1» требованиям стандарта ГОСТ Р ИСО 9001 – 2015, выданный органом по сертификации систем менеджмента качества ООО «Русский Эксперт». (сертификата № RUSEXP-RU-000125, действителен до 27.11.2023 года).

Через 23 года после создания АО «ЭКОС-1» на его основе в 2012 г. был организован Научный центр «Малотоннажная химия», который осуществляет разработку полного жизненного цикла химических реактивов и особо чистых веществ: от идеи и научных исследований до внедрения технологических решений на производстве. Лаборатории научного центра оснащены новейшими исследовательскими приборами, разработанные технологии защищены многочисленными патентами на изобретение. Научный центр разрабатывает инновационные материалы, создает химические композиции и технологии, контролирует качество продукции и проводит аналитические исследования. Специалисты центра занимаются научными разработками для микроэлектроники, фармацевтики, авиационно-

космической отрасли и военно-промышленного комплекса.

В системе управления научно-промышленного комплекса (НПК) используются основные организационные структуры. Верхний уровень управления представляет линейно-штабную структуру, базирующуюся на строгой подчиненности низшего звена управления высшему (жесткая иерархия). В систему входят специальные подразделения с функциональными специализациями (отдел кадров, плановый, маркетинговый, бухгалтерия и др.). Эти подразделения не могут принимать решения, и созданы для качественного выполнения обязанностей линейного руководителя. В развитие линейной структуры введены штабы – группы советников (научно-технический и ученый советы, координационный орган).

Входящие в линейно-штабную систему функциональные структуры управления нацелены на выполнение постоянно повторяющихся рутинных задач (кадры, финансы и др.), не требующих оперативного принятия решений. Недостаток этой структуры связан с тем, что сотрудники не выходят за пределы своих функций и не ориентированы на цели и задачи всей системы управления.

Для выполнения важнейших проектов в НПК широко используются матричные структуры управления. Элементы матричной структуры выражаются в возникновении дополнительных горизонтальных связей между специалистами различных подразделений в рамках команд проектов. Ключевым преимуществом такого подхода к

построению организационных структур управления является улучшение взаимодействия между подразделениями в целях реализации того или иного проекта или эффективного решения определенной проблемы.

Таким образом, при необходимости управления проектами в рамках существующей линейно-функциональной структуры целесообразно внедрение элементов матричной организационной структуры. Это позволяет повысить эффективность реализации проектов в НПК и сохранить текущие практики осуществления операционной деятельности при незначительном видоизменении структуры управления. В отличие от линейной структуры специалисты находятся в подчинении двух руководителей. Функциональный руководитель отвечает за качество отдельных этапов работы, а руководитель проекта – за выполнение проекта от начала до конца. Одним из характерных примеров является разработка важнейшей выходной документации – технологических регламентов. В матричной структуре все 14 разделов регламента распределены по 6 основным акторам: главный инженер, начальник производства, отдел охраны труда и техника безопасности, отдел стандартизации, отдел производственных процессов, отдел контрольно-измерительных приборов и автоматизации.

В службе сбыта НПК используется дивизионально-продуктовая структура управления. При этом полномочия, связанные со сбытом конкретных групп важнейшей продукции, передаются конкретным ведущим специалистам, которые становятся ответственными за соответствующий ассортимент выпускаемых АО «ЭКОС-1» материалов. Остальные руководители функциональных служб предоставляют детальную отчетность по рассматриваемой линейке продукции. Дивизиональная организационная структура управления применена в службах снабжения и сбыта НПК и ориентирована непосредственно на важнейших поставщиков и потребителей, вокруг которых формируется группировка подразделений, обеспечивающая оптимальное взаимодействие. Такая структура управления предусматривает максимальную эффективность и индивидуальный подход к важнейшим контрагентам для достижения высокого результата.

Организационное развитие, связанное с управлением изменениями, базируется на двух методах Гарвардской школы бизнеса (Michael Beer, Nitin Nohria): «Теория E» и «Теория O» [6]. При выборе для практического применения той или иной теории (метода управления изменениями) учитываются следующие факторы: характер и масштаб проблемы; личностные характеристики сотрудников организации; характер и содержание работы в организации; ценностные ориентации руководства и стиль лидерства.

В системе управления АО «ЭКОС-1» используется наиболее распространенный в России первый метод (E). В его основе содержится жесткий «механистический» подход и осуществление перемен

«сверху – вниз», что приносит быструю финансовую отдачу. В настоящее время начинает выходить на первое место «Теория O». Она основана на большей роли в процессах преобразования человеческого фактора. Это связано с обучением и развитием сотрудников, совершенствованием корпоративной культуры управления, проведением изменений «снизу – вверх».

В настоящее время организация управления АО «ЭКОС-1» и АО Научный центр «Малотоннажная химия» совершенствуется на базе нового концептуального подхода «Теория O», основанного на выделении самостоятельных подсистем развития [6]. Эти подсистемы реализуют следующие взаимосвязанные функции: анализ эффективности организационной структуры управления; проектирование новой организационной структуры; разработка штатного расписания; формирование новой организационной структуры, основанное на рекомендациях по развитию и адаптации стиля и методов руководства.

Работа проводилась при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (РФФИ) по проекту № 20-03-00515 «Системные исследования жизненного цикла разработки и производства в технологии материалов особой чистоты».

Список литературы

1. Клевцов А.А., Трохин В.Е., Бессарабов А.М., Стоянов О.В. Разработка стратегии координирующего органа для эффективного управления производством продукции малотоннажной химии в РФ // Вестник технологического университета. — 2019. — Т. 22, № 11. — С. 141-145.
2. Фролова А.В., Лопаткин Д.С. Создание инновационного научно-технологического центра развития малотоннажной химии и особо чистых веществ (на примере инновационного научно-технологического центра "Долина Менделеева") // Успехи в химии и химической технологии. — 2019. — Т. 33, № 12. — С. 31-33.
3. Кудряшов В.С. Особенности формирования и функционирования научно-производственных кластеров в региональной экономике // Управленческое консультирование. — 2017. — № 3 (99). — С. 84-91.
4. Васильев П.Э., Куликова Н.В., Стариков М.А. Формирование научно-производственных кластеров как основа инновационного развития экономики // Современные тенденции развития науки и технологий. — 2017. — № 3-12 (24). — С.24-26.
5. Заремба Г.А., Трохин В.Е., Бессарабов А.М. Система управления качеством научно-производственного комплекса малотоннажной химии // Успехи в химии и химической технологии. — 2020. — Т. 34 № 6. — С. 163-165.
6. Дюндик К.А. Эффективная система управления интегрированной промышленной компанией // МИР (Модернизация. Инновации. Развитие). — 2015. — Т. 6, № 3. — С. 136-140.

**Российский химико-
технологический
университет
имени Д.И. Менделеева**



При поддержке

**Российского химического
общества им. Д. И. Менделеева**



ООО «БИНАКОР-ХТ»



Научное издание

УСПЕХИ В ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

Том XXXV

№ 10 (245)

Компьютерная верстка: Зверева О.В.
Текст репродуцирован с оригиналов авторов

Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева
Студенческое трансферное агентство разработок и технологий (С.Т.А.Р.Т)

Адрес университета: 125047, г. Москва,

Миусская пл., д. 9