УДК: 532.5:66-93

РЕАЛІЗАЦІЯ МЕТОДУ ДІВЕ В ТЕХНОЛОГІЯХ ОТРИМАННЯ СТРУКТУРОВАНИХ СИСТЕМ

Ободович О.М., докт.техн.наук, Грабова Т.Л., канд.техн.наук, Посулько Д.В., Базєєв Р.Є.

Інститут технічної теплофізики НАН України, вул. Марії Канніст, 2а, Київ, 03680, Україна

<https://doi.org/10.31472/tpe.2.2021.2>

Проведено комплексне дослідження впливу гідродинамічних параметрів обробки в роторно-пульсацийних апаратах, розроблених в ІТТФ НАНУ, на характер течії та глибину процесу структуроутворення в високодисперсних системах. Запропоновано принципову схему та пілотну установку для отримання полікомпонентних систем з різними механізмами структуроутворення.

Проведено комплексное исследование влияния гидродинамических параметров обработки в роторно-пульсационных аппаратах, разработанных в ИТТФ НАНУ, на характер течения и глубину процесса структурообразования в высокодисперсных системах. Предложена принципиальная схема и разработана пилотная установка для получения поликомпонентных систем с различными механизмами структурообразования.

A comprehensive study of the influence of the hydrodynamic parameters of processing in rotary-pulsation devices, developed at the ITTF NASU, on the nature of the flow and the depth of the process of structure formation in highly dispersed systems is carried out. A schematic diagram has been proposed and a pilot plant has been developed for producing multicomponent systems with various mechanisms of structure formation.

Бібліографія 8, рис. 4, табл. 2.

Ключові слова: гідродинамічний вплив, течія, зсувне напруження, структуровані, полікомпонентна система.**Вступ**

В умовах епідеміологічної ситуації у світі все більш уваги приділяється санітарно-гігієнічним заходам і засобам. Пошук нових безпечних і в той же час ефективних засобів та технологій їх отримання є актуальним завданням сьогодення.

Сучасні фармацевтичні технології отримання лікарських засобів віддають перевагу такій формі як гелі, і такі засоби відносяться до структурованих дисперсних систем типу «тверде тіло-рідина» [1].

Технологічний процес при отриманні таких систем ускладнений тим, що дисперсна система в процесі обробки проходить широкий спектр станів – від істинно рідинних через структуровані рідини, гелі до твердоподібних систем. Виникнення структур і їх взаємні перетворення в дисперсних системах в значній мірі визначаються характером міжмолекулярних взаємодій у системі, просторовою будовою структурних одиниць, особливостями теплового руху частинок, інтенсивністю, часом і методами зовнішнього впливу [2-3].

Структурування у рідинних системах відбувається за рахунок утворення коагуляційних контактів між частинками дисперсної фази у рідинному середовищі. При досягненні критичної концентрації дисперсної фази у рідині утворюється просторова сітка (рис. 1а).

Інший спосіб отримання гелевих систем – використання полімерних структур. Все більшої популярності в різних технологіях набирає поліелектролітні полімери, зокрема, карбомери, перевагою яких є те, що вже при незначній концентрації (до 1-2%) відбувається процес структуроутворення, хоча і механізм цього процесу є значно складнішим (рис. 1б).

При попаданні частинок полімеру в дисперсійне середовище (стадія 1, рис. 1б) він починає набухати (стадія 2). Відбувається їх дисоціація з утворенням ланок макромолекул, що несуть заряд, і противоіонів. Відбувається відштовхування однойменно заряджених ланок просторової сітки один від одного, витягування ланцюгів. Завершення процесу є стадія нейтралізації (стадія 3). Крім того, сприяє набухання осмотичний тиск, що створюється противоіонами. Такі структуровані системи відносяться до зв'язано-дисперсних систем з коагуляційною структурою.

Достатньо розповсюдженим негативним явищем при отриманні гелів є так званий ефект «риб'ячого ока»: процес набухання агрегованих частинок карбомеру у дисперсійному середовищі починається на міжфазній границі і створює оболонку, яка утруднює дифузійне проникнення середовища у внутрішній простір агрегату. В результаті частина структури лишається незмоченою і не бере участь у процесах [1, 3, 4].

Рис. 1. Механізми структуроутворення у рідинних дисперсних системах:

а) концентрованих; б) з поліелектролітними структурами

Мета та задачі дослідження.

Метою роботи є визначення шляхів і способів реалізації процесів структуроутворення в полікомпонентних системах і точок біфуркації. Для досягнення поставленої мети необхідно провести комплекс експериментальних досліджень з:

- визначення ключових факторів, які впливають на структуроутворення;
- визначення впливу ключових факторів і параметрів процесів на якість вихідного продукту;
- запропонувати ефективний спосіб для отримання структурованих систем різної фізико-хімічної природи.

Матеріали та методи дослідження.

Враховуючи специфіку фізико-хімічних процесів, поверхневих явищ та тепломасообміну у системах, що досліджуються, в ІТТФ НАНУ розроблено і адапто-

вано проточні роторно-пульсаційні апарати дисково-циліндричного типу (ДЦА): вертикальний типу ЛДЦД ВМ-850 і горизонтальний типу ДЦД-4 (табл. 1). В запропонованих ДЦА реалізується низка гідродинамічних, гідроакустичних та механічних впливів на рідинне середовище, які притаманні принципу дискретно-імпульсного введення енергії (ДІВЕ).

Принцип ДІВЕ, започаткований фахівцями ІТТФ НАНУ під керівництвом академіка А.А. Долінського, найшли широке застосування в різних технологічних процесах. [5-8].

В рамках роботи розглянуто процеси структуроутворення у полікомпонентних системах, де в якості дисперсійного середовища взято суміш одноатомного і трьохатомного спиртів, рослинні екстракти, вода. В якості дисперсної фази використано пірогенний діоксид кремнію SiO_2 і карбомер.

Таблиця 1. Основні характеристики ДЦА і параметри процесу обробки

Тип ДЦА	Виконання	Кількість статорно-роторних ступенів, од.	Середній діаметр статорно-роторного простору, мм	Продуктивність (по воді), $\text{м}^3/\text{годину}$	Об'єм камери, л	Середня швидкість зсуву, с^{-1}
ЛДЦД ВМ-850	вертикальне	2	40	0,7...3,1	0,03	$18 \cdot 10^3 \dots 210 \cdot 10^3$
ДЦД-4	горизонтальне	4	118	1,1...2,9	0,65	$90 \cdot 10^3 \dots 200 \cdot 10^3$

Пірогенний діоксид кремнію SiO_2 – нанорозмірний (5-40 нм) порошок схильний до агрегування.

Карбомер є порошок з мезорозмірних (7-15 мкм) частинок і має властивості аніонного поліелектроліту.

Результати експериментальних досліджень та їх обговорення.

Проведено комплекс досліджень по визначенню ключових факторів, які впливають на процес набухання (стадія 1-2, рис.1б).

Зразки дисперсій «карбомер-вода» отримано двома способами: в об'ємі за допомогою перемішувача пристрою з частотою обертання 35 хв^{-1} та в режимі рециркуляції в ДЦА типу ЛДЦД ВМ-850 з частотою обертання роторів 5500 хв^{-1} . Оцінка повноти процесу набухання проводилась в порівнянні з еталонним зразком на фотоелектричному колориметрі КФК-2 (РФ).

Як показали експериментальні дослідження (рис. 2), інтенсифікуючим фактором процесу набухання є температура, але в певних межах.

При підвищенні температури з 25 до 40°C інтенсивність процесу сольватації зростає у 3-4 рази. Найбільш ефективний діапазон $40\ldots 55^\circ\text{C}$, при якому досягається максимальна інтенсивність. Але при подальшому збільшенні температури інтенсивність падає за рахунок того, що активізується процес сольватації, який випереджає за швидкістю процес гомогенізації і призводить до склеювання частинок.

Дослідження показали, що ефективність процесу сольватації частинок карбомеру вище в ЛДЦД ВМ-850,

ніж при використанні якірного перемішувача пристрою. Це пояснюється тим, обробка в динамічному режимі призводить до швидкого розвинення міжфазної поверхні і рівномірного розподілу фаз в об'ємі при контрольованій температурі.

Ще одним важливим фактором є вплив природи дисперсійного середовища і підбору нейтралізатора. У водо-спиртових сумішах інтенсивність процесу набухання падає і утворення просторової структури стрибкоподібно відбувається на стадії 3 (рис. 1 б).

Процес структуроутворення у системах, що досліджуються, є чутливим до зміни не тільки температури, рН, дисперсності твердої фази, а і до впливу зсувних напружень.

В рамках роботи приділено увагу експериментальним дослідженням впливу напружень зсуву в ДЦА для систем «0,5 мас.% карбомер - водоспиртова суміш рослинних екстрактів» та «20 мас.% SiO_2 - водоспиртова суміш рослинних екстрактів» на межі переходу систем від вільно-дисперсного стану до зв'язано-дисперсного.

Максимальне зсувне поле для систем виникає в статрно-роторному просторі ДЦА і збурюється накладанням високочастотних гідродинамічних пульсацій потоку. Значення швидкості зсуву, частоти пульсацій і тривалості впливу знаходиться у прямій залежності від частоти обертання роторів і реологічних показників системи в момент обробки, а останні залежать від глибини і характеру процесу структуроутворення (табл. 2).

Експериментально встановлено, що для системи «карбомер - екстракт» найбільш ефективним є режим

Рис. 2. Тривалість процесу набухання частинок карбомера (0,5 М%) у воді в залежності від температури:

- 1) якірний перемішувачий пристрій;
- 2) в режимі рециркуляції в ЛДЦД ВМ-850

Таблиця 2. Основні параметри потоку системи при варіюванні частотою обертання роторів

частота обертання роторів, хв. ⁻¹	середня швидкість циркуляції, м/с	частота пульсацій, кГц	середнє значення напруження зсуву в в дисперсних системах, кПа	
			«карбомер-екстракт»	«SiO ₂ - екстракт»
ЛДЦД ВМ 850				
1000	2,3	0,4	8	5
2500	4,6	1,0	19	12
4000	5,8	1,6	30	20
5500	6,7	2,2	41	27
7000	7,3	2,8	52	34
8500	7,8	3,4	64	42,2
10000	8,2	4,0	75	49
ДЦД-4				
2880	0,3-0,5	3,45	0,6...125,5	0,4...23

обробки в ЛДЦД ВМ-850 з частотою обертання роторів 5500 хв.⁻¹, при якому максимально узгоджено вплив зсувних напружень і пульсацій потоку на суміщення процесів розвинення міжфазної поверхні карбомеру і процесу сольватації без утворення агрегатованих частинок.

Величини зсувних напружень, які виникають у концентрованій системі «SiO₂ - екстракт» при обробці в апараті ЛДЦД ВМ-850 недостатньо, щоб забезпечити плинність системи. Це пов'язано з тим, що за проміжок часу обробки відбувається одночасно розвинення міжфазної поверхні і встигають виникнути в системі нові коагуляційні контакти між дисперсними частинками. При обробці такої системи в апараті ДЦД-4 створено гідродинамічні умови для ефективного вирішення цих проблем.

Вивчення реологічних властивостей систем. Інформація про реологічну поведінку середовища необхідна як для оптимізації технологічних процесів, так і для оцінки якості або функціональних властивостей цільових продуктів.

Структурно-механічні властивості вивчалися на ротаційних віскозиметрах типу “RHEOTEST 2.0” у режимі неперервної деформації. Дослідження проводили при ступеневому збільшенні швидкості зсуву. Час експозиції визначався виходячи зі специфіки систем, що досліджувались. Результати досліджень представлено у вигляді реограм напруження деформації і структурної в'язкості від швидкості зсуву.

Вивчено реологічна поведінка двох бінарних систем з частинками різної морфології і природи: дисперсія 20 мас.% діоксид кремнію SiO₂ у суміші рослинних екстрактів та дисперсія 0,5 мас.% карбомера у суміші рослинних екстрактів, які є складовими цільової композиції.

Кожній дисперсії притаманний коагуляційний тип структури, але характер взаємодії між структурними одиницями системи неоднаковий через те, що SiO₂ має сферичні структурні одиниці (рис. 3а), а карбомер у дисперсійному середовищі – анізотропні (рис. 3б). Тому така система має особливості з точки зору структурно-механічних властивостей.

Криві течії для двох дисперсій (рис. 3 в) ідентичні. Дисперсія з наноструктурами SiO₂ у порівнянні з іншою системою набуває плинності при швидкостях зсуву на два порядки вище.

При зростанні швидкості зсуву у діапазоні, що досліджується, напруження зсуву для обох дисперсій зростає на два порядки, а структурна (ефективна) в'язкість знижується на порядок. Причому в'язкість дисперсії з карбомером на порядок вища за в'язкість іншої дисперсії.

Зовсім інший характер течії для системи, яка є композицією двох дисперсій (рис. 3г). Початок руйнування структур починається при напруженні при 760 Па. Реологічна поведінка такої системи складна, так як в різних діапазонах швидкостей деформації

існують різні режими течії. В діапазоні низьких швидкостей спостерігається знакозмінні напруження зсуву у вигляді S-подібних ділянок на кривій, зі збільшенням швидкості зсуву течія стабілізується і переходить до більш стабільної зсувної течії.

Характер течії таких систем є близьким до течії псевдопластичних рідини, але вимагає достатнього зусилля зсуву, щоб перевести дисперсію в стан плинину. Отримані системи мають властивостями тиксотропії в незначній мірі за рахунок відновлення коагуляційних контактів між частинками SiO_2 .

Практична реалізація результатів досліджень. За результатами комплексу експериментальних і аналітичних досліджень визначено основні точки біфуркації у технологіях отримання полікомпонентних структурованих систем: по-перше, це перехід від вільно-дисперсної системи до зв'язано-дисперсної, тобто узгодження процесів диспергування і агрегування; по-друге, послідовність технологічних операцій для систем зі складним механізмом структуроутворення.

Авторами запропоновано принципову схему та пілотну установку для отримання полікомпонентних структурованих систем з високими показниками якості (рис. 4).

Відпрацьовано технологічні параметри процесів отримання засобів пролонгованої дії і передано на тестування дослідно-промислові партії: аплікаційного лікарського засобу і санітарно-гігієнічного засобу.

Отриманий аплікаційний засіб має високі біоадгезивні властивості, що дозволяє поліпшити біодоступність до активних лікарських речовин і збільшити тривалість впливу.

Санітарно-гігієнічний засіб призначений для гігієнічної та хірургічної обробки рук, дезінфекції неушкодженої шкіри операційного та ін'єкційного поля. Засіб має пролонговану бактерицидну і фунгіцидну дію, інактивує патогенну флору (за 30 сек. знижує кількість транзитної мікрофлори шкіри в 100 тис. разів).

Рис. 3. СЕМ-зображення вихідних компонентів дисперсної фази: наноструктури SiO_2 (а), мезоструктури карбомера (б); та повні реологічні криві у подвійних логарифмічних координатах і схематичне представлення структур у дисперсіях: двох бінарних дисперсій компонентів на основі рослинних екстрактів (в), дисперсія композиції на основі рослинних екстрактів (з)

Рис. 4. Зовнішній вид (а) та принципова схема установки (б) для отримання полікомпонентних структурованих продуктів:

1 - реактор (P1) з "сорочкою"; 2 - перемішувачий пристрій (ПП) з варіатором частоти обертання (В1); 3 - дисково-циліндричний апарат типу ДЦД-4 (ДЦА1); 4 - реактор (P2) з апаратом типу ЛДЦД ВМ-850 (ДЦА2); 5 - циркуляційний насос (Н1); 6 - нагрівач у системі циркуляції теплоносія (НВ); 7 - шафа керування (ШК)

Висновки

Аналіз експериментальних досліджень показав, що полікомпонентні системи проявляють емерджентні властивості. І точка біфуркації при отриманні якісних функціональних продуктів залежать від узгодженості цілої низки параметрів процесів, які лежать в основі технологій.

Застосування ДІВЕ-технології в запропонованій пілотній установці дозволяє інтенсифікувати тепло- і масообмінні та фізико-хімічні процеси при отриманні структурованих спиртовмісних систем, що призводить до скорочення тривалості виробничого циклу в 2 рази й сприяє вирішенню ряду технологічних проблем, крім того, дозволяє поліпшити якість готового продукту.

ЛІТЕРАТУРА

1. *Фармацевтическая отрасль*: [Website]. 2016-2020. <http://promoboz.com/archive> (viewed on: 23.01.2021).
2. *Урьев Н. Б.* Физико-химическая динамика дисперсных систем в процессах получения структурированных сорбентов и катализаторов // Журнал физической химии. – 2007. – Т. 81, № 3. – С. 391–398.
3. *Ляпунов Н.А., Воловик Н.В. Ляпунов Н.А.* Создание мягких лекарственных средств на различных основах. Сообщение 2. Исследование реологических свойств гелей, образованных карбомерами // Фармаком. – 2001. – № 2. – С. 52-61
4. *Грабова Т.Л.* Применение метода дискретно-импульсного ввода энергии для получения структурированных спиртосодержащих систем // Промислова теплотехніка. – 2010. – Т. 32, №. 3. – С. 80-86.

5. Грабов Л.Н., Мерцій В.И., Посулько Д.В. Диспергирование многокомпонентных гетерогенных систем // Промислова теплотехніка. – 2008. – Т. 30, №2 – С. 27-32.

6. Микро- и наноразмерные процессы в технологиях ДИВЭ: Тематический сборник статей / под. ред. академика НАНУ А.А. Долинского. – К.: Академперіодика, 2015. – 464 с.

7. Долінський А.А., Грабова Т.Л., Степанова О.Є. Створення та впровадження ефективних технологій та устаткування для виробництва лікарських засобів. Частина 1 // Промислова теплотехніка. – 2015. – Т. 37, №. 4. – С. 31-43.

8. Патент UA 20698, МПК B01F 7/00. Реактронний гомогенізатор / Л.М. Грабов, В.І. Мерцій, В.Т. Жилєєв.; заявник і патентовласник ІТТФ НАНУ. – № 97020627; опубл. 15.04.02, Бюл. № 4.

IMPLEMENTATION OF THE DPIE METHOD IN TECHNOLOGIES OF OBTAINING STRUCTURED SYSTEMS

Obodovich O.M., Grabova T.L., Posunko D.V., Bazieiev R.E.

Institute of Engineering Thermophysics of the National Academy of the Sciences of Ukraine, vul. M. Ravnist, 2, Kyiv, 03680, Ukraine

<https://doi.org/10.31472/tpe.2.2021.2>

Within the framework of the work, experimental and laboratory studies of a complex of heat and mass transfer processes in multicomponent disperse systems that exhibit emergent properties have been carried out.

The aim of the work is to determine the key factors that affect the properties of the final product, and bifurcation points for complex dispersed systems in terms of the mechanisms of structure formation.

The authors determined the influence of key parameters such as the process temperature and shear stresses that arise in systems during processing in rotary-pulsating devices of the disk-cylindrical type.

For systems with polyelectrolyte structures, the temperature ranges have been determined at which the intensity of the solvation process is maximum.

The investigated multicomponent systems are sensitive to shear stress and the duration of its exposure. The limiting shear stresses are determined at which the destruction of structures begins and the system becomes fluid.

Based on the results of the complex of works, a schematic diagram and a pilot plant for obtaining polycyclic structured systems were proposed. Batches of bactericidal sanitary-hygienic means and application medical-prophylactic means were obtained at the proposed installation and transferred for testing.

References 8, figures 4, tables 2.

Key words: hydrodynamic influence, flow, shear stress, structured, multicomponent system.

1. *Pharmaceutical Industry Review*: 2016-2019. <http://promoboz.com/archive> (viewed on: 23.05.2019).

2. Uriev N.B. [Physicochemical dynamics of dispersed systems in the processes of obtaining structured sorbents and catalysts] // [Journal of physical chemistry]. – 2007. – V. 81, No. 3. – P. 391–398. (Rus.)

3. Lyapunov N.A., Volovik N.V. Lyapunov N.A. [Creation of soft medicines on various bases. Communication 2. Investigation of the rheological properties of gels formed by carbomers] // [Farmakom]. – 2001. – № 2. – P. 52-61]. (Rus.)

4. Grabova T.L. [Application of the method of discrete-pulse energy input to obtain structured alcohol-containing systems] // *Industrial Heat Engineering*. – 2010. – V. 32, № 3. – P. 80-86. (Rus.)

5. Grabov L.N., Mershchiiy V.I., Posunko D.V. [Dispersion of multicomponent heterogeneous systems] // *Industrial Heat Engineering*. – 2008. – V. 30, №2 – P. 27-32. (Rus.)

6. [Micro- and nano-level processes in DIVE technologies: Thematic collection of articles] / [under. ed. acad. of NASU] A.A. Dolinsky. – K.: Akademperiodika, 2015. – 464 p. (Rus.)

7. Dolinsky A.A., Grabova T.L., Stepanova O.E. [The creation and implementation of effective technologies and installation for the production of licenses. Part 1] // *Industrial Heat Engineering*. – 2015. – V. 37, № 4. – P. 31-43 (Ukr.)

8. Patent UA 20698, IPC B01F 7/00. [Reactron homogenize] / L.M. Grabov, V.I. Mershchiiy, V.T. Zhileev; applicant and patent holder of ITTF NASU. – No. 97020627; publ. 04.15.02, Bul. No. 4.

Отримано 05.02.2021

Received 05.02.2021