

УДК 544.015

ИЗУЧЕНИЕ ЗАРОДЫШЕОБРАЗОВАНИЯ В ПЕРЕСЫЩЕННОМ ПАРЕ ИБУПРОФЕНА В ПРОТОЧНОЙ ДИФФУЗИОННОЙ КАМЕРЕ

© 2014 г. Г. Г. Коденев*, А. В. Самодуров**,***, М. Н. Балдин*, А. М. Бакланов***

*Институт нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука
Сибирского отделения РАН

630090 Новосибирск, проспект Академика Коптюга, 3

**Новосибирский государственный университет

630090 Новосибирск, ул. Пирогова, 2

***Институт химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского
Сибирского отделения РАН

630090 Новосибирск, ул. Институтская, 3

Поступила в редакцию 24.04.2013 г.

Экспериментально изучена изотермическая нуклеация пересыщенного пара ибупрофена-рацемата в проточной диффузионной камере при температуре 293.3 и 301.2 К. Измерены скорости нуклеации в зависимости от пересыщения в диапазоне от 10^4 до 10^9 см⁻³ с⁻¹. В соответствии с первой теоремой нуклеации для измеренных скоростей найдены числа молекул в критических зародышах, что позволило получить также скорости нуклеации и пересыщения в зависимости от размера критического зародыша. Сравнение результатов экспериментов с теоретическими предсказаниями показало, что измеренные скорости зародышеобразования в функции числа молекул в критических зародышах на 6–7 десятичных порядков превосходят скорости, предсказываемые классической теорией, и в пределах порядка согласуются со скоростями, предсказываемыми предложенной ранее в работе одного из авторов теорией, рассматривающей зародышевые кластеры как микроскопические объекты.

DOI: 10.7868/S0023291214010091

ВВЕДЕНИЕ

Гомогенное зародышеобразование (нуклеация) в пересыщенном паре является первым шагом конденсационного процесса, играющего важную роль как в атмосферных процессах, так и в различных промышленных технологиях. Несмотря на значительный прогресс, достигнутый за последние десятилетия в изучении нуклеации, следует признать, что существующие теории, основанные на термодинамике и использующие работу образования зародыша для описания процесса, не в состоянии предсказать скорость образования критических зародышей и их размер. Поэтому количественные сведения об объемной нуклеации реальных веществ могут быть почерпнуты только из экспериментов. Объектом исследования в данной работе служил ибупрофен (R,S-2-(4-изобутилфенил)-пропановая кислота). Являясь популярным нестероидным противовоспалительным препаратом, с одной стороны, и вызывающим побочные эффекты со стороны желудочно-кишечного тракта при длительном пероральном приеме в виде таблеток, с другой, ибупрофен требует разработки и исследования альтернативных способов его доставки в организм человека и жи-

вотных. Недавно было показано [1], что ингаляция наноаэрозоля мышам значительно снижает терапевтическую дозу лекарства по сравнению с пероральным приемом. Генерация наноаэрозоля ибупрофена путем объемной конденсации пересыщенного пара является наиболее подходящим способом приготовления и доставки данного лекарства, что и вызывает необходимость всестороннего исследования зародышеобразования в пересыщенных парах ибупрофена.

Целью настоящей работы было получение экспериментальных данных по нуклеации пересыщенного пара ибупрофена, таких как скорость нуклеации и число молекул в критических зародышах в зависимости от степени пересыщения (далее просто пересыщение) при заданных температурах и их сравнение с предсказаниями теории нуклеации. Для этого в разделе 1 рассмотрены методы создания пересыщения и реализующие их устройства для изучения стационарной изотермической нуклеации; показано, что наиболее подходящим для изучения нуклеации ибупрофена является метод проточной диффузионной камеры. Раздел 2 посвящен расчету полей температур, концентраций пара, пересыщений и скоростей

нуклеации в охладителе проточной диффузионной камеры; показано, как в эксперименте определяются температура, пересыщение и объем зоны нуклеации, как находится скорость изотермической нуклеации. В разделе 3 кратко проанализировано современное состояние теории нуклеации; оценены границы применимости термодинамических теорий; выбран вариант теории нуклеации для сравнения с данными опытов. В разделе 4 описана проточная диффузионная камера и процедура измерений. Экспериментальные данные в сравнении с предсказаниями теории представлены и обсуждаются в разделе 5.

1. МЕТОДЫ И УСТРОЙСТВА ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ СТАЦИОНАРНОЙ ГОМОГЕННОЙ ИЗОТЕРМИЧЕСКОЙ НУКЛЕАЦИИ

Для исследования зародышеобразования применяются свыше 20 различных методов [2]. При изучении гомогенного стационарного изотермического зародышеобразования пересыщение пара создают, в основном, четырьмя способами: 1) быстрым адиабатическим расширением парогазовой смеси в приборах типа камеры Вильсона, 2) заданием градиентов температуры и концентрации пара в так называемых диффузионных камерах, 3) турбулентным смешением имеющих разную температуру потоков газа, более горячий из которых содержит насыщенный пар рабочего (конденсирующегося) вещества, 4) быстрым адиабатическим расширением парогазовой смеси в сверхзвуковых струях.

Если до 1970 года большая часть работ была выполнена с помощью камер Вильсона, то затем существенно возросла доля работ, проведенных на диффузионных камерах и в струях. Эксперименты в камерах Вильсона позволяют получать зависимости скорости зародышеобразования от пересыщения для легколетучих веществ в достаточно широком диапазоне, но зачастую содержат значительные систематические погрешности из-за наличия неконтролируемых примесей. Термодиффузионные камеры также работают с большим кругом относительно легколетучих веществ и в широком диапазоне условий, но способны к самоочищению от примесей. Это, а также отсутствие движущихся частей в диффузионных камерах привело к их распространению, несмотря на то, что они на первых порах давали сравнительно мало информации — позволяли измерять только критическое пересыщение.

С конца 70-тых годов прошлого века термодиффузионные камеры автоматизировали, снабдили вычислительными средствами, и эти приборы теперь измеряют не только критическое пересыщение, но и скорость зародышеобразования [3]. Получили развитие и камеры Вильсона.

Наряду с однопоршневыми были сконструированы более удобные в работе двухпоршневые камеры. Введение вычислительного комплекса в состав камеры Вильсона привело к улучшению качества измерений [4].

Метод турбулентного смешения потоков был развит для изучения зародышеобразования в пересыщенных парах, прежде всего, высококипящих веществ [5–7]. Реализуется метод устройствами типа КУСТ (конденсационный укрупнитель стандартного тумана), представляющими собой термостатированный диффузор — смеситель, начало которого через теплоизолирующую прокладку соединено с поддерживающимся при более высокой температуре испарителем. Газ-носитель, насыщаясь в испарителе паром исследуемого вещества, входит в диффузор, куда одновременно по периферии втекает поток чистого холодного газа с температурой диффузора и обычно с большим расходом. В результате турбулентного перемешивания в объеме диффузора возникает пересыщенный пар. Пересыщение задается температурами испарителя и смесителя и соотношением потоков. По достижении критического пересыщения в объеме диффузора начинается образование частиц аэрозоля, концентрация которых измеряется калиброванными нефелометрами или счетчиками аэрозольных частиц. Отметим следующие достоинства метода [8]. 1. Устройства способны к самоочищению от посторонних ядер конденсации. 2. В достаточно широком диапазоне пересыщений зоны образования зародышей и роста частиц пространственно разнесены. 3. Регистрируемый аэрозоль может быть сделан почти монодисперсным и крупным встраиванием в поток за измерительным устройством дополнительного конденсационного укрупнителя. 4. Прямо измеряются местоположение и усредненные параметры зоны зародышеобразования. Средние по времени температура и пересыщение в зоне легко рассчитываются, однако данный метод и устройство не получили широкого распространения для изучения нуклеации из-за сложности интерпретации экспериментальных данных. Измеряемая скорость нуклеации есть среднее от локальных скоростей, значения которых определяются быстро осциллирующими во времени локальными температурами и пересыщениями, и распределение которых неизвестно.

При выполнении настоящей работы был выбран метод создания пересыщения в ламинарном потоке неконденсирующегося газа (газа-носителя), впервые осуществленный в 1972–74 гг. и удачно сочетающий достоинства методов диффузионной камеры и турбулентного смешения [9, 10]. Реализуется метод в так называемых проточных диффузионных камерах (flow diffusion chambers) [11, 12], состоящих из термостатированных испарителя, содержащего рабочее вещество, и охладителя.

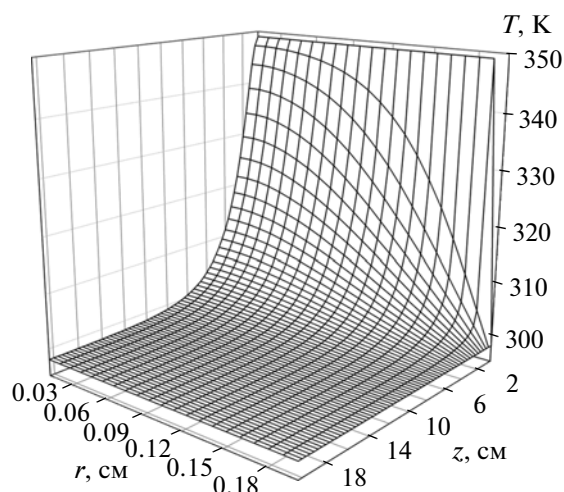


Рис. 1. Рассчитанное поле температур в охладителе. $T_0 = 298$ К, $T_1 = 349$ К.

Поток очищенного неконденсирующегося газа (гелия, аргона, азота, воздуха и др.), проходя испаритель, в изотермических условиях насыщается паром рабочего вещества и входит в трубу охладителя, находящегося при постоянной более низкой, чем испаритель, температуре. Ламинарный поток газа остывает за счет теплообмена со стенкой трубы охладителя. Так как давление насыщенного пара экспоненциально уменьшается с понижением температуры, а коэффициенты взаимной диффузии обычно порядка или меньше коэффициента температуропроводности, то на некотором удалении от входа в трубу охладителя создается пересыщение, где и происходит объемная конденсация пара.

2. РАСЧЕТ ПРОЦЕССОВ В ОХЛАДИТЕЛЕ ПРОТОЧНОЙ ДИФфуЗИОННОЙ КАМЕРЫ. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАРАМЕТРОВ ЭКСПЕРИМЕНТА

Расчет полей температур $T(r, z)$ и концентраций пара $n(r, z)$ в трубе охладителя сводится к решению стационарных уравнений теплопроводности и молекулярной диффузии:

$$\begin{aligned} \frac{\partial T}{\partial z} &= \frac{\kappa}{2\bar{v}r \left(1 - \frac{r^2}{R^2}\right)} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial T}{\partial r} \right), \\ \frac{\partial n}{\partial z} &= \frac{D}{2\bar{v}r \left(1 - \frac{r^2}{R^2}\right)} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial n}{\partial r} \right), \end{aligned} \quad (1)$$

где r, z — текущие радиус и длина от начала трубы; $v(r)$ и \bar{v} — локальная и средняя скорости потока соответственно; R — радиус трубы, D — коэффициент диффузии пара в газе-носителе, $\kappa = \lambda/c_p\rho$ —

коэффициент температуропроводности (неконденсирующегося) газа-носителя, λ — коэффициент его теплопроводности, c_p — теплоемкость при постоянном давлении и ρ — плотность газа-носителя. При расчете поля температур в потоке используются параметры чистого газа, т.е. игнорируется присутствие пара. Это оправдывается тем, что влияние примесей на теплофизические характеристики газа имеет место в том случае, если их содержание составляет более 1% плотности газа-носителя, в нашем же случае концентрация пара всегда мала, меньше 0.01%, что позволяет также не учитывать нагрев зародышевых кластеров за счет тепла, выделяющегося при фазовом переходе. Находили решения задачи при следующих граничных условиях:

$$\begin{aligned} T(r, 0) &= T_1, \quad n(r, 0) = n_\infty(T_1), \quad 0 \leq r \leq R, \\ T(R, z) &= T_0, \quad n(R, z) = n_\infty(T_0). \end{aligned} \quad (2)$$

Здесь T_0 — температура трубы охладителя, T_1 — температура испарителя и, соответственно, температура входящего в охладитель газового потока, $n_\infty(T)$ — концентрация насыщенного пара при температуре T . Уравнения решали численно методом прогонки [13] с зависящими от температуры коэффициентами температуропроводности и диффузии, для чего при расчете поля температур значения температуропроводности на рассчитываемом слое брали при температурах предыдущего слоя.

Для расчета скорости нуклеации J использовали известное выражение классической теории Беккера—Деринга—Зельдовича [14, 15]:

$$J = n_{g^*} \beta \times 4\pi r^{*2} Z(g^*), \quad (3)$$

в котором число молекул в критическом зародыше g^* и его радиус r^* связаны с пересыщением $S = n/n_\infty(T)$ формулой Томсона

$$r^* = r_0 g^{*1/3} = \frac{2\sigma v}{kT \ln S} = \frac{2\alpha r_0}{3kT \ln S}, \quad (4)$$

где $r_0 = \left(\frac{3v}{4\pi}\right)^{1/3}$, $\alpha = 4\pi r_0^2 \sigma$, v — объем, приходящийся на молекулу в жидкости, k — постоянная Больцмана, $\sigma(T)$ — коэффициент поверхностного натяжения жидкости, $n_{g^*} = n \exp\left(g^* \ln S - \frac{\alpha g^{*2/3}}{kT}\right)$ — счетная плотность критических зародышей, $\beta = n \sqrt{\frac{kT}{2\pi m}}$ — число столкновений молекул пара с единицей поверхности, $Z(g^*) = \sqrt{\frac{1}{2\pi} \left(\frac{\partial^2 \ln n_{g^*}}{\partial g^2}\right)_{g=g^*}}$ — фактор Зельдовича.

В качестве примера на рис. 1–4 приведены результаты расчетов для нуклеации ибупрофена в

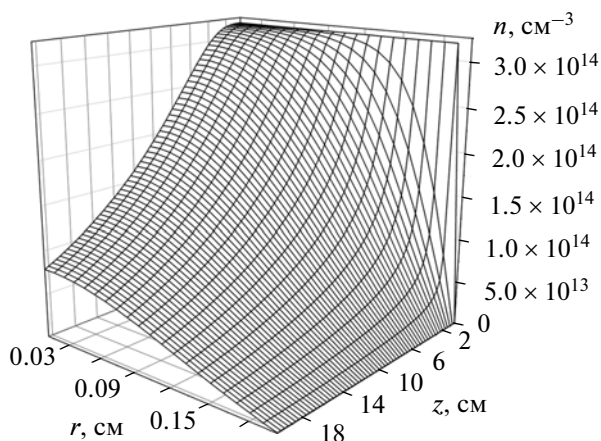


Рис. 2. Рассчитанное поле концентраций пара в охладителе. $T_0 = 298$ К, $T_1 = 349$ К.

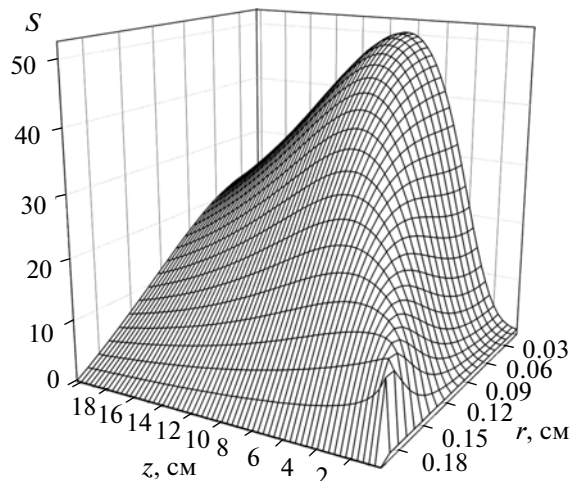


Рис. 3. Рассчитанное поле пересыщений в охладителе. $T_0 = 298$ К, $T_1 = 349$ К.

аргоне при температурах испарителя 349 К и охладителя 298 К. На рисунках показаны поля температур $T(r, z)$, концентраций пара $n(r, z)$, пересыщений $S(r, z)$, а также количество частиц аэрозоля $\Delta N_a(r, z)$, образующихся в кольцевых элементах объема $2\pi r \Delta r \Delta z$ за единицу времени. Вычисляли также измеряемые в эксперименте средние концентрации частиц, сформировавшихся на разных расстояниях от начала трубы охладителя:

$$N_a(z) = \frac{\int_0^z \int_0^R J(r, z) \times 2\pi r dr}{w}, \quad (5)$$

где $w = \pi R^2 \bar{v}$ – расход газа-носителя и конечная концентрация частиц,

$$N_f = \frac{\int_0^\infty \int_0^R J(r, z) \times 2\pi r dr}{w}. \quad (6)$$

Физико-химические характеристики ибупрофена-рацемата и аргона, использовавшиеся в расчетах, приведены в таблице. Значения теплопроводности λ , теплоемкости при постоянном давлении c_p и плотности ρ газа-носителя взяты из справочников [16, 17]; коэффициент диффузии $D(T)$ получен расчетом в соответствии с рекомендациями [18]. Давление насыщенного пара над поверхностью твердого ибупрофена-рацемата взято из работы [19]; плотность насыщенного пара над жидким ибупрофеном и коэффициент поверхностного натяжения были измерены в [20].

Численный расчет позволяет сделать следующие выводы о процессе объемной нуклеации пересыщенного пара ибупрофена в трубе охладите-

ля (рис. 1–4), справедливые также и для других веществ, имеющих такие же или близкие отношения $D/\kappa < 1$ (см. рис. 1–4).

1. Стационарное распределение пересыщения в трубе охладителя подобно пламени свечи. В начале трубы наибольшее пересыщение в поперечном сечении охладителя возникает вблизи стенки и с ростом длины возрастает и быстро смещается к оси трубы, где и достигается абсолютный максимум пересыщения. Далее наибольшие по сечению пересыщения остаются на оси трубы и затухают с длиной.

2. Зародышеобразование происходит в приосевой области трубы в практически остывшем пото-

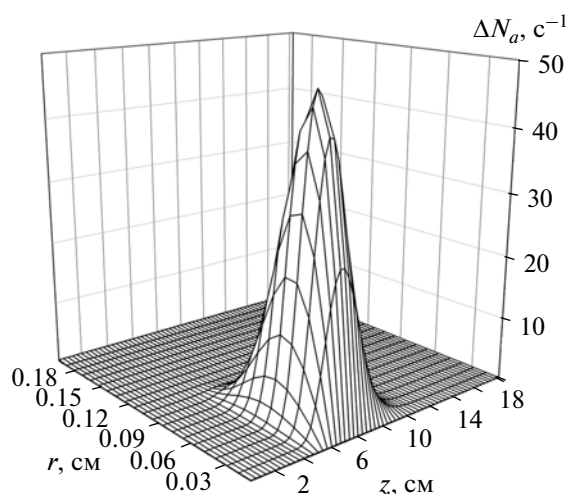


Рис. 4. Число частиц, образующихся в кольцевых элементах объема охладителя в единицу времени, $\Delta N_a(r, z) = J \times 2\pi r \Delta r \Delta z$. $T_0 = 298$ К, $T_1 = 349$ К.

Физико-химические характеристики ибупрофена-рацемата и газа-носителя аргона. M – молекулярная масса, $P_{S\infty}$, $P_{l\infty}$ – давление насыщенного пара над твердой и жидкой поверхностью соответственно, $P_{A\infty}$ – давление насыщенного пара ибупрофена, заданное формулой Антуана [18] и соответствующее $P_{l\infty}$, ρ – плотность жидкого ибупрофена, D , σ , λ , κ – коэффициенты диффузии, поверхностного натяжения, тепло- и температуропроводности соответственно, c_p – теплоемкость при постоянном давлении

Ибупрофен	Аргон
$M = 206.3$ г/моль $\ln P_{S\infty} = 42.7 - 13927/T$, дин/см ² $\ln P_{l\infty} = 27.3 - 8596/T$, дин/см ² $\ln P_{A\infty} = 21.4 - 4750/(T - 94.2)$, дин/см ² $\rho = 1.015 - 0.008143(T - 293.15)$, г/см ³ $\sigma = 53 - 0.09T$, дин/см $D = 4.1 \times 10^{-2}(T/293.15)^{1.5}$, см ² /с	$M = 39.9$ г/моль $\lambda = 1734$ эрг/(с см К) при 20°С $\kappa = 1.91 \times 10^{-1}(T/289.15)^{1.8}$, см ² /с $c_p = 5.19 \times 10^6$ эрг/(г К)

ке (рис. 1, 4); температура в зоне нуклеации на 2–5 К превышает температуру стенки охладителя.

3. При повышении (понижении) температуры горячего потока с паром рабочего вещества на 4–5 К температура в зоне нуклеации возрастает (понижается) не более чем на 0.15–0.4 К. При этом концентрация пара в зоне нуклеации прямо пропорциональна концентрации пара в испарителе, несмотря на то, что, вообще говоря, коэффициент диффузии пара зависит от температуры. Это объясняется очень быстрой релаксацией температурного поля по сравнению с концентрационным. Процесс выравнивания концентрации пара идет практически в одном и том же поле температур.

Следует отметить, что подбором газа-носителя для любого органического соединения можно достичь того, чтобы коэффициент диффузии был заметно меньше коэффициента температуропроводности, $D < \kappa$, то есть реализовать описанную выше ситуацию.

Поскольку температура и пересыщение в зоне образования зародышей в ламинарном потоке не являются постоянными, следует определиться с тем, что подразумевается под этими параметрами при изучении изотермической нуклеации в наших опытах. В [11], например, считалось, что при заданных температурах испарителя и охладителя зародышеобразование происходит при температуре T_{\max} и пересыщении S_{\max} , существующих в точке максимума скорости нуклеации. Объем зоны нуклеации V_z находили из равенства числа частиц, образующихся в охладителе в единицу времени, и классической скорости образования зародышей при определенных выше температуре и пересыщении в объеме зоны: $N_{jw} = J(T_{\max}, S_{\max})V_z$. Полученный таким образом объем зоны, очевидно, мал, и использование его при обработке результатов экспериментов приводит к завышению в разы измеренных скоростей нуклеации.

В данной работе зоной нуклеации считался объем V_z , в котором при заданных температурах испарителя и охладителя расчетная скорость образования

зародышей, согласно классической теории, была больше или равна половине скорости зародышеобразования в максимуме: $V_z = \int_{J > 0.5J_{\max}} dV$ (см. рис. 3).

Температурой нуклеации считалась средняя по

зоне температура: $T_z = \frac{\int_{V_z} T dV}{V_z}$. Пересыщение S_z

выбиралось таким, что при температуре T_z в объеме V_z в единицу времени, согласно соотношению (3), образовывалось такое же количество частиц, что и в трубе охладителя: $J(S_z, T_z)V_z = N_{jw}$. При заданной температуре охладителя описанное определение параметров зоны производится только в одной точке, скажем, при начальной температуре испарителя $T_{1,0}$ на участке измерений. Далее при изменении температуры испарителя T_1 объем и температура зоны нуклеации считаются неизменными, пересыщение же изменяется пропорционально концентрации пересыщенного пара ибупрофена в испарителе:

$$S_z(T_1) = S_z(T_{1,0}) \frac{n_{\infty}(T_1)}{n_{\infty}(T_{1,0})}. \quad (7)$$

Для того чтобы понять, насколько заданная таким способом изотермическая нуклеация описывает ситуацию в охладителе, проводили следующие численные эксперименты. Рассчитывали непосредственно в соответствии с уравнением (6) количество частиц, образовавшихся в единицу времени в охладителе, N_{jw} , в зависимости от температуры испарителя T_1 и при постоянной температуре охладителя. Результаты расчетов в логарифмическом масштабе показаны на рис. 5. Для сравнения здесь же приведено количество частиц, образующихся в объеме V_z при температуре T_z , определенных при начальной температуре испарителя, и пересыщении S , рассчитанном по формуле (7). Кривые на рис. 5 совпадают, как, впрочем, и в расчетах для других температур охладителя, что несколько удивительно, поскольку небольшое нагревание зоны с ростом температу-

ры испарителя все же происходит (0.37 К при изменении температуры испарителя на 5 К). Это должно приводить к $\approx 6\%$ -ному уменьшению логарифма скорости нуклеации по сравнению с чисто изотермическим случаем. Анализ показал, что это снижение компенсируется точно таким же ростом объема зоны нуклеации. Так как в реальном эксперименте полная компенсация может и не достигаться, то данную систематическую погрешность, проявляющуюся в изменении на несколько процентов производной логарифма скорости нуклеации (до 2–3%), следует иметь в виду.

3. О СОСТОЯНИИ ТЕОРИИ СТАЦИОНАРНОЙ ИЗОТЕРМИЧЕСКОЙ НУКЛЕАЦИИ

В настоящее время не существует завершенной теории образования зародышей жидкой фазы в пересыщенном паре. Используемые обычно для описания этого процесса классическая теория нуклеации (соотношения (3), (4)), классическая теория с самосогласованной поправкой, а также более современная теория Диллманна–Майера основаны на положениях термодинамики и не вполне подходят для предсказания скорости образования реальных зародышей, состоящих из 10–100 молекул. Как отметил еще Зельдович [15], правильное выражение для распределения зародышей по размеру и для скорости нуклеации может быть получено только методами статистической физики. Статистическая физика позволяет достаточно легко записать это распределение, но выражается оно не через привычные термодинамические величины зародышей, а через их статистические суммы [21–24]:

$$n_g = \frac{1}{kT} \exp\left[\frac{g\mu_1 - \chi_g(T)}{kT}\right] = \frac{\exp\left(-\frac{\chi_g^{(t)} + \chi_g^{(r)}}{kT}\right)}{kT} \exp\left[\frac{g\mu_1 - \chi_g^{(v)}}{kT}\right], \quad (8)$$

здесь n_g – счетная плотность кластеров, состоящих из g молекул; $\chi_g = \chi_g^{(t)} + \chi_g^{(r)} + \chi_g^{(v)} = -kT \times \ln(kTZ_g^{(t)}Z_g^{(r)}Z_g^{(v)}) = -kT \ln kTZ_g$, где $Z_g^{(t)}$, $Z_g^{(r)}$, $Z_g^{(v)}$ – статистические суммы по поступательным, вращательным и колебательным степеням свободы кластера (g -мера) соответственно, Z_g – полная статсумма зародышевого кластера; μ_1 – химический потенциал пара. Ввиду того, что расчет статистических сумм кластеров является весьма трудной задачей, не разрешенной в общем случае в настоящее время, для достижения количественных результатов прибегают к так называемой процедуре замены [22, 24, 25], состоящей в не вполне законном приравнивании функции $\chi_g(T)$ +

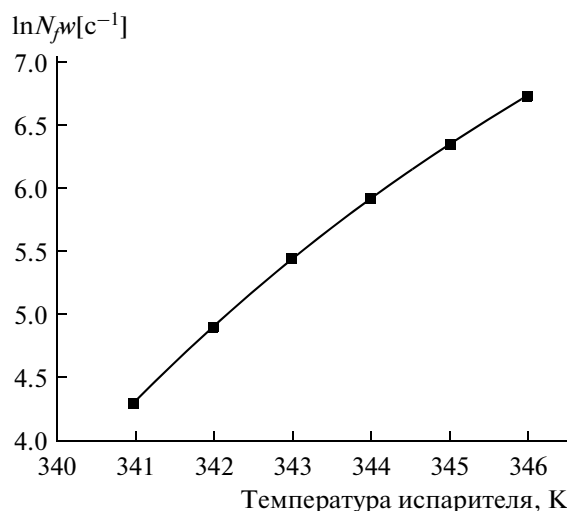


Рис. 5. Зависимости числа частиц, образующихся в охладителе, от температуры испарителя T_1 , полученные прямым расчетом (точки) и с помощью изотермической модели (сплошная линия). $T_0 = 290$ К.

+ $kT \ln kT$, соответствующей статистической сумме по всем степеням свободы кластера, его свободной энергии F_g :

$$F_g = -kT \ln Z_g = \chi_g(T) + kT \ln kT. \quad (9a)$$

В макроскопическом пределе при $g \rightarrow \infty$, где, собственно, и справедливо соотношение (9a), свободную энергию тела (капли) $F_g = ag + bg^{2/3}$, представляющую собой сумму объемного и поверхностного членов, можно также приравнять и к функции $\chi_g^{(v)} = -kT \ln Z_g^{(v)}$, определяемой только внутренними степенями свободы капли, и к суммам функций: $\chi_g^{(v)} + \chi_g^{(t)} + kT \ln kT$ или $\chi_g^{(v)} + \chi_g^{(r)}$:

$$F_g = \chi_g^{(v)} = \chi_g^{(v)} + \chi_g^{(t)} + kT \ln kT = \chi_g^{(v)} + \chi_g^{(r)}. \quad (9б)$$

Дело в том, что вклад от 3 или 6 внешних степеней свободы в свободную энергию просто ничтожен по сравнению с вкладом огромного, порядка 10^{23} , числа колебательных степеней свободы, и потому все соотношения (9) являются строгими. Ситуация, однако, кардинально изменяется при уменьшении числа молекул в капле. Свободная энергия быстро, степенным образом, уменьшается, в то время как вклад внешних степеней свободы $\chi_g^{(t)}$ и $\chi_g^{(r)}$, зависящих от g логарифмически, убывает очень медленно, так что его доля в свободной энергии относительно возрастает. Когда число молекул в капле становится столь малым, что вклад от внешних степеней становится сопоставимым со свободной энергией тела, соотношения (9) нарушаются, свидетельствуя о том, что мы имеем дело уже с микроскопическим объектом. Таким образом, сравнивая вклад внешних степе-

ней свободы $\chi_g^{(i)} + \chi_g^{(r)}$ с наиболее медленно изменяющимся поверхностным членом свободной энергии $bg^{2/3}$, можно найти область применимости термодинамики к задаче нуклеации. Оказывается, что этот вклад равен $(0.0005-0.0015)bg^{2/3}$ при $g = 10^6$, составляет около 1–3% при $g = 10^4$, сравним по величине с $bg^{2/3}$ при меньших размерах зародыша, где, очевидно, термодинамику применять нельзя.

При выполнении оценок мы использовали явный вид функций $\chi_g^{(i)}$ и $\chi_g^{(r)}$ [21, 23], причем момент инерции кластера при расчете статсуммы по вращательным степеням свободы считался равным моменту инерции капельки с плотностью обычной жидкости.

Оценим, наконец, насколько сильно операция замены сказывается на счетной плотности зародышей n_g (8). Подставим вначале свободную энергию вместо $\chi_g^{(v)}$, учитывающей только внутренние степени свободы, так, как это сделал Френкель [21]. Затем подставим ту же свободную энергию вместо функции χ_g , соответствующей статистической сумме по всем степеням свободы зародыша, как в работе [22], и сравним результаты. Оказывается, что в первом случае счетная плотность зародышей в огромное число раз $\approx 5 \times 10^{27}g^4$, превосходит плотность, полученную во втором случае. Конечно, при выполнении замены, чтобы уменьшить расхождения, вводятся различные поправки, так называемые факторы замены. Однако обосновать введение этих факторов и их величину невозможно, так как не с чем сравнивать. Никакой свободной энергии для столь малых объектов не существует, и единственно верное решение — это каким-то образом найти функцию $\chi_g^{(v)}$ или χ_g .

Именно поиск функции $\chi_g^{(v)}$, определяемой статсуммой по колебательным степеням свободы кластера, был предпринят в работе [23], где было показано, что для нахождения указанной функции и распределения зародышей по размерам необходимо знать скорость испарения кластеров. Сначала была найдена уточненная скорость испарения макроскопических капель, в которой было учтено влияние на ее величину флуктуаций температуры и формы, а затем найденная скорость испарения была экстраполирована на область размеров зародышей. В результате были получены распределение зародышевых кластеров по размерам, давление равновесного с зародышем пара в зависимости от его размера (аналог формулы Томсона) и скорость стационарного гомогенного изотермического зародышеобразования.

Для расчета нуклеации согласно [23] нужно знать все те же параметры вещества, что и в случае расчета по классической теории, плюс его тепло-

емкости в жидком и парообразном состоянии. Отсутствие в этой теории процедуры замены позволяет рассчитывать на получение достаточно точных количественных результатов. Ввиду названных достоинств результаты данной работы наряду с предсказаниями классической теории, которая обычно играет роль эталона сравнения для результатов разных авторов, использовались для сопоставления с данными наших экспериментов.

Еще одно важное соотношение, которое применяется при изучении гомогенного изотермического зародышеобразования, — это так называемая первая теорема нуклеации, первоначально выведенная для термодинамических теорий [26] и, как показано в [10], следующая прямо из кинетических уравнений нуклеации:

$$\left(\frac{\partial \ln J}{\partial \ln S}\right)_T = g^* + 1. \quad (10)$$

В силу того что размер критического зародыша в изотермическом процессе есть однозначная функция пересыщения, скорость нуклеации может быть представлена как функция размера $J(g^*)$. Формула (10) дает возможность найти независимым образом число молекул в критическом зародыше g^* из данных эксперимента, построить экспериментальные зависимости скорости нуклеации $J(g^*)$ и пересыщения $S(g^*)$ от числа молекул в критическом зародыше и сопоставить их с предсказаниями теорий.

4. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ УСТАНОВКА

Схема проточной ламинарной диффузионной камеры представлена на рис. 6. Камера состоит из трех частей: испарителя, соединительной шайбы и охладителя. Испаритель представляет собой медную трубку с внешним диаметром 19 мм, внутренним диаметром 10 мм и длиной 110 мм, помещенную внутри водяной рубашки, с помощью которой термостатом U10 поддерживается температура испарителя с точностью ± 0.1 К. Водяная рубашка — это замкнутая полость в латунной трубе с внешним диаметром 42 мм, в которой циркулирует смесь глицерина с водой из термостата. В испаритель были загружены кусочки многоканальных трубок (стеклянные стержни, пронизанные 1000 капилляров с внутренним диаметром 40 мкм), заполненных ибупрофеном. Для заполнения многоканальных трубок их погружали в расплав ибупрофена. Под действием силы поверхностного натяжения расплав полностью заполнял капилляры, после чего трубки остужали и разрезали на маленькие фрагменты длиной порядка 2 мм. Полученные кусочки и загружали в испаритель.

Охладитель представляет собой медную трубку с внешним диаметром 5.9 мм, внутренним диаметром 3.8 и длиной 196 мм, помещенную в водя-

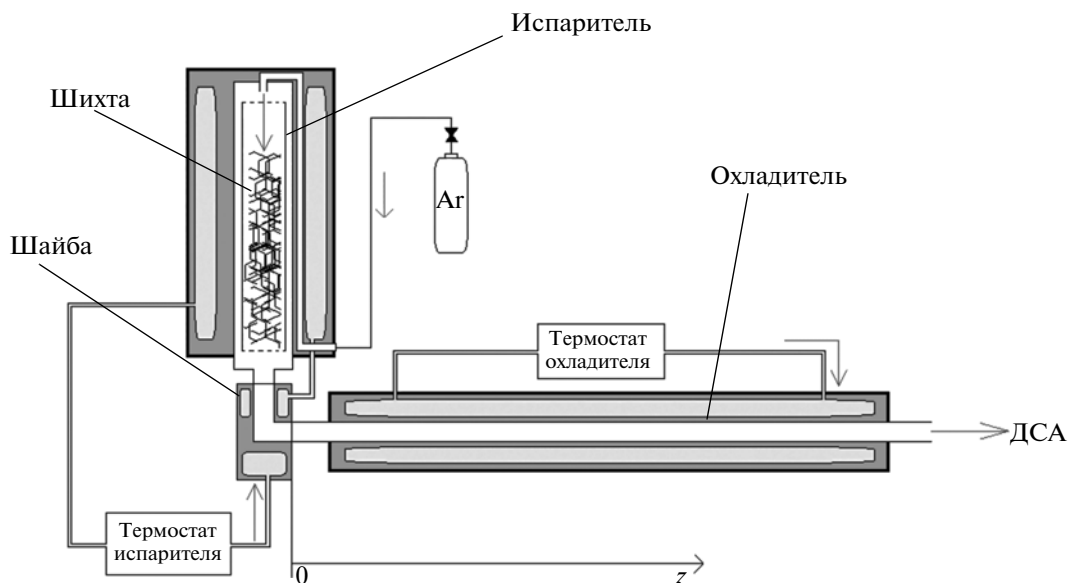


Рис. 6. Схема экспериментальной установки. Пояснения в тексте.

ную рубашку с внешним диаметром 21 мм. Температура охладителя поддерживалась отдельным термостатом U10 также с точностью ± 0.1 К.

Соединительная шайба функционально является составной частью испарителя, конструктивно выделенная в отдельный элемент. Температура в ней также поддерживается термостатом испарителя с помощью водяной рубашки. Пути циркуляции жидкости из термостатов показаны на рис. 6 стрелками. Испаритель, шайба и охладитель герметично соединялись друг с другом. Роль тепловой развязки между соединительной шайбой и охладителем играет ее выходной патрубок из нержавеющей стали с тонкой стенкой толщиной 0.4 мм и длиной 8 мм. Для снижения теплообмена с окружающей средой внешнюю сторону водяных рубашек покрывали теплоизоляционным материалом. Область соединения шайбы с охладителем дополнительно укутывали ватой для предотвращения тепловых потерь. Температуры испарителя и охладителя контролировали при помощи медь-константановых термопар, предварительно откалиброванных в термостате.

На вход испарителя подавали аргон высокой чистоты с объемной скоростью потока $w = 4$ см³/с при стандартных условиях. Поток газа перед входом в испаритель прогревался до температуры последнего, проходя по подводящей трубке, размещенной в его водяной рубашке (рис. 6). В испарителе газ-носитель насыщался паром ибупрофена и, пройдя соединительную шайбу, попадал в охладитель. Здесь из-за охлаждения пары ибупрофена становились пересыщенными, и на некотором удалении от начала охладителя (на расстоянии от 4 до 9 см) происходила гомогенная нуклеация.

Течение в охладителе было устойчиво ламинарным, число Рейнольдса не превышало 100, число Рэлея было меньше 70. Время установления стационарного распределения зародышей по размеру (time lag) составляло 1–2 мс, что много меньше времени существования пересыщения, равного ≈ 100 мс. Координата z направлена вдоль оси охладителя. За нуль отсчета принимали место контакта охладителя с соединительной шайбой, как показано на рис. 6.

Счетную концентрацию аэрозоля и средний диаметр частиц на выходе из охладителя измеряли диффузионным спектрометром аэрозолей (ДСА) [27], который позволяет измерять концентрацию в диапазоне 10^1 – 10^5 см⁻³ напрямую, а также до 10^9 см⁻³ с использованием техники разбавления [28]. В наших экспериментах использовался трехкаскадный разбавитель. На первом каскаде аэрозольный поток смешивался с чистым воздухом. Принцип действия второго и третьего каскадов разбавителей заключался в разделении потока аэрозоля на две части, фильтровании одной части потока от аэрозольных частиц и повторном смешении разделенных потоков. Степень разбавления первого каскада варьировалась от 10 до 100 раз, суммарный коэффициент разбавления второго и третьего каскада разбавителей составлял 150.

Перед началом аэрозольных измерений, до заправки испарителя ибупрофеном, проводили измерения температуры потока вдоль оси охладителя при постоянной температуре последнего, равной 289, 293, 303, 313, 323 К. Испаритель всякий раз имел температуру, на 70 К большую температуры охладителя. Измерения проводили термопарой хромель–алюмель с диаметром сая 0.2 мм.

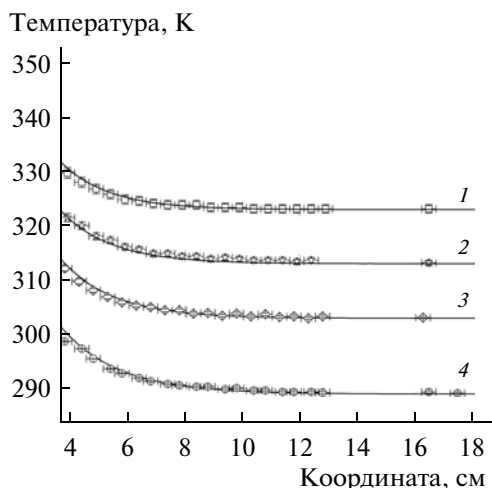


Рис. 7. Измеренные зависимости температуры на оси трубы охладителя от расстояния от входа (точки) в сравнении с расчетом (линии). Значения температуры испарителя/охлаждителя, К: 1 – 393/323, 2 – 383/313, 3 – 373/303, 4 – 359/289.

Результаты измерений показаны на рис. 7. Принимали во внимание только данные измерений на участке, где температура превышала температуру стенки охладителя на 0–5 К. При более высоких температурах измеренные температуры были заметно занижены из-за погрешности позиционирования термопары в центре потока (0–0.2 мм) и высоких радиальных градиентов, составлявших более 2.5 К/мм. Измеренные данные сопоставляли с расчетными, что позволило убедиться в соответствии расчета экспериментальной ситуации и найти температурную зависимость коэффициента температуропроводности (см. таблицу).

Процедура эксперимента состояла в следующем. При заданной температуре охладителя температуру испарителя и соединительной шайбы повышали по возможности медленно и равномерно, а затем понижали также медленно. Концентрацию образовавшихся в охладителе аэрозольных частиц практически непрерывно измеряли с помощью ДСА (интервал между измерениями составлял 5 с) и записывали как функцию температуры испарителя. Говоря о медленности нагрева и охлаждения, мы имеем в виду следующее. Стекло имеет низкую температуропроводность порядка $(3–5) \times 10^{-3} \text{ см}^2/\text{с}$, потому требуется заметное время, около 40–50 с, на выравнивание температуры по радиусу испарителя. При непрерывном равномерном нагреве центральная (приосевая) часть шихты оказывается немного более холодной, чем периферийная, при охлаждении – ситуация обратная, приосевая зона несколько горячее периферийной. В результате, зависимости концентрации образующегося аэрозоля от температуры испарителя, полученные при

ее повышении и понижении, сдвинуты одна относительно другой на постоянное ΔT . Сдвиг этот, очевидно, тем меньше, чем меньше скорость нагрева. При скоростях нагрева и охлаждения $1.6 \times 10^{-3} \text{ К/с}$ (1 градус за 10 мин) этот сдвиг составляет порядка 0.2 К [20]. Приблизительно такую скорость нагрева или меньше и планировалось иметь, однако планы эти не осуществились. Причиной явилось образование игольчатых (нитевидных) кристаллов ибупрофена при конденсации пара на внутренней поверхности охладителя во входной его части, что приводило к снижению пересыщения пара и к резкому уменьшению счетной концентрации образующегося аэрозоля. Чтобы снизить вероятность появления кристаллов и получить воспроизводимые зависимости концентрации аэрозоля от температуры испарителя, пришлось довольствоваться скоростями нагрева около 0.004 К/с (1 градус за 4 мин). В качестве примера на рис. 8 приведены полученные зависимости концентрации частиц от температуры испарителя для температуры охладителя 298 К. Сдвиг ΔT в нашем случае составлял около 1 К.

Так как для определения параметров зоны нуклеации в расчетах использовалась не вполне корректная классическая теория, то местоположение зоны нуклеации и ее протяженность в охладителе находили экспериментально методом “отсечки” пересыщения [8]. Для этого в трубу охладителя вводили зонд, который представлял собой отрезок тонкостенной латунной трубки, передний конец которой был закрыт латунной сеткой (диаметр проволоки – 0.3 мм, количество ячеек сетки – 9). Зонд по скользящей посадке мог перемещаться вдоль оси охладителя. Для каждого положения зонда измеряли концентрацию аэрозольных частиц на выходе. Суть метода заключается в следующем: пар, проходя через сетку, частично конденсируется на ней. Концентрация пара за сеткой понижается, что приводит к уменьшению скорости нуклеации ниже по потоку (вплоть до ее полного прекращения). Таким образом, на выходе регистрируются частицы, образовавшиеся до сетки. Распределение плотности образующихся частиц по длине охладителя в сравнении с рассчитанным по формуле (5) в относительных единицах показано на рис. 9. Проведенные измерения показали, что расположение зоны нуклеации и ее протяженность приблизительно соответствуют расчетным значениям.

5. РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗМЕРЕНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В соответствии с описанной ранее процедурой измерений были получены зависимости концентрации образующегося аэрозоля в диапазоне $10^2 – 5 \times 10^7 \text{ см}^{-3}$ от температуры испарителя для температуры охладителя 290 и 298 К. (Измеряли также

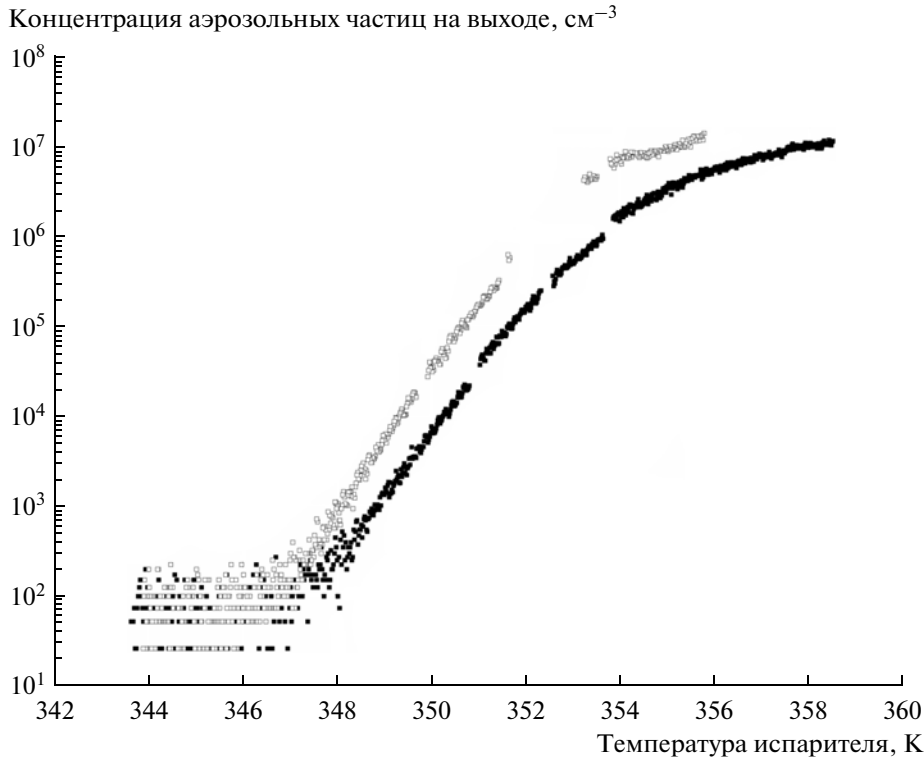


Рис. 8. Экспериментальные зависимости концентрации аэрозольных частиц от температуры испарителя при нагревании (1) и остывании (2). Температура охладителя 298 К.

средний радиус аэрозольных частиц, который изменялся от 26 до 68 нм.) На рис. 8 в качестве примера показаны две кривые, полученные при нагреве и охлаждении испарителя, для температуры охладителя 298 К. Каждая кривая представлена приблизительно 500 точками. Точкам равной концентрации (равной скорости нуклеации) на кривых нагрева и охлаждения испарителя (скажем, точке с координатами $(2 \times 10^3 \text{ см}^{-3}, 348.5 \text{ К})$ на кривой охлаждения и точке с координатами $(2 \times 10^3 \text{ см}^{-3}, 349.5 \text{ К})$ на кривой нагрева) отвечают, очевидно, одинаковые значения пересыщения. Поэтому кривые параллельным образом сдвинулись на $\approx 0.5 \text{ К}$ навстречу друг другу. Из расчета процессов в охладителе (раздел 2) для температуры испарителя 349 К и охладителя 298 К находили объем зоны нуклеации V_z , ее температуру T_z и пересыщение S_z . Далее, в соответствии с (7) строили шкалу пересыщений. Скорость нуклеации J вычисляли из измеренной концентрации аэрозоля N_f как

$$J = N_f \times 4\pi R^2 \frac{\bar{v}}{V_z} = N_f \frac{w}{V_z}. \quad (11)$$

В результате получали графические зависимости скорости нуклеации от пересыщения. В двойных логарифмических координатах точки на этих графиках образуют почти прямые линии с характерным загибом (уменьшением производной) при

больших значениях пересыщения. Область загиба — это так называемая область истощения пара. Она характеризуется тем, что растущие в огромном числе зародыши уменьшают объем зоны нуклеации и рост пересыщения в ней, и отчетливо про-

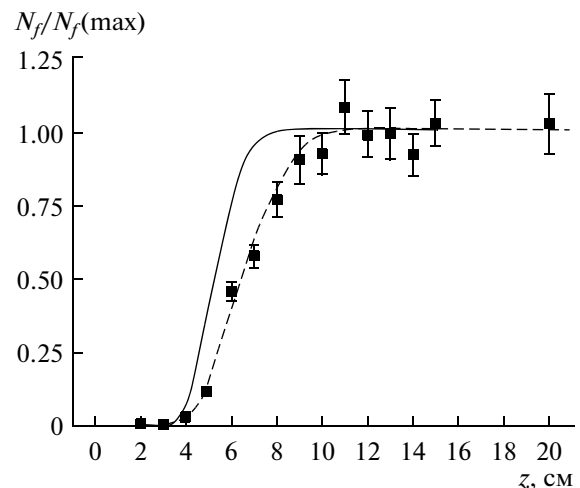


Рис. 9. Зависимость концентрации образующихся частиц в охладителе от расстояния (точки) в сравнении с расчетом (сплошная линия) в относительных единицах. Пунктирная линия проведена для наглядности.

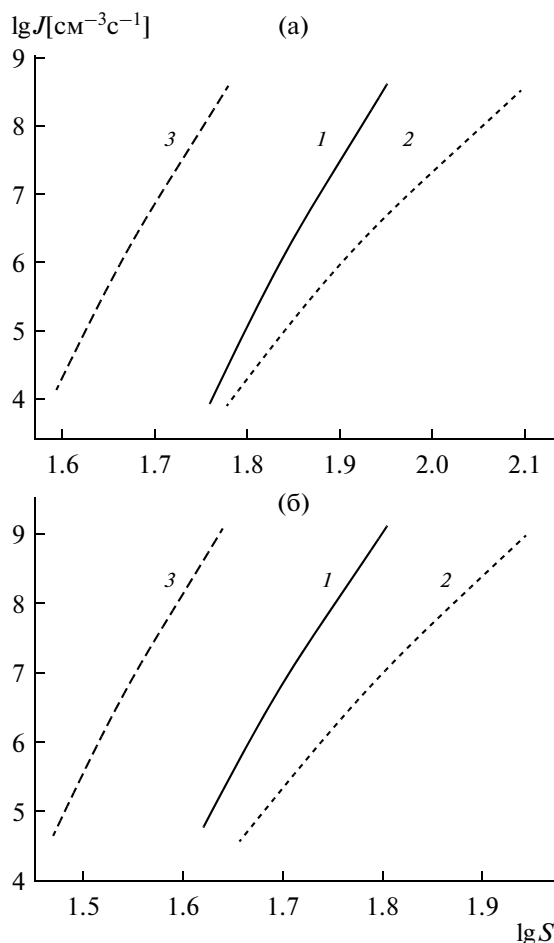


Рис. 10. Экспериментальные зависимости скорости нуклеации от пересыщения (1) в сравнении с расчетами по классической теории (2) и по теории работы [23] (3); (а) — температура нуклеации 293.3 К, (б) — 301.2 К.

является, когда на растущие кластеры в зоне нуклеации расходуется около 1% пара и более. Несложные оценки показывают, что в нашем случае это соответствует скорости нуклеации $10^9 \text{ с}^{-1} \text{ см}^{-3}$ или концентрации аэрозоля около $5 \times 10^6 \text{ см}^{-3}$. Чтобы не иметь дела с указанными погрешностями, мы принимали во внимание только участки кривых, где скорость нуклеации не превышала $10^8 \text{ см}^{-3} \text{ с}^{-1}$ и снижение пересыщения растущими зародышами было $\leq 0.1\%$.

Для удобства работы с данными экспериментов логарифмы скорости нуклеации были приближены аппроксимирующими функциями, которые строили методом наименьших квадратов для всех измеренных значений скорости за вычетом самых больших значений, превышающих $10^8 \text{ с}^{-1} \text{ см}^{-3}$, и порядка трети наименьших значений, на которых сказывались флуктуации фона. Функции имели вид

$$\lg J(\lg S) = A - \frac{B}{(\lg S)^2}, \quad (12)$$

следующий из теорий нуклеации. Были найдены константы аппроксимирующих функций (12): $A = 28.96$, $B = 77.522$ для температуры нуклеации $T = 293.3 \text{ К}$ (температура охладителя 290 К) и $A = 27.2$, $B = 58.919$ для температуры нуклеации $T = 301.2 \text{ К}$ (температура охладителя 298 К). Среднеквадратичное отклонение во всех случаях не превышало 0.072.

На рис. 10а и 10б данные опытов, представленные функцией (12) (кривые 1), приведены в сопоставлении с расчетами по классической теории (кривые 2) и по теории работы [23] (кривые 3). Видно, что в обоих случаях экспериментальная кривая по пересыщению находится ближе к рассчитанной по классической теории, но ее наклон существенно больше и приблизительно равен наклону, определенному по предложенной в [23] теории.

В соответствии с формулой (10) для аппроксимирующих функций (12) были найдены числа молекул в критических зародышах, $g^* = \frac{d \lg J}{d \lg S} = \frac{2B}{(\lg S)^3}$, и построены зависимости скорости нуклеации от g^* (рис. 11). Рис. 11 демонстрируют, что в пределах одного десятичного порядка экспериментальные данные согласуются с результатами теории [23] и на 6–7 порядков превосходят предсказания классической теории.

И наконец, на рис. 12, 13 приведены зависимости пересыщения S от числа молекул в критическом зародыше g^* (кривая 1) в сравнении с предсказаниями формулы Томсона (кривая 2) и ее аналога из теории [23] (кривая 3). Анализ рис. 12, 13 позволяет заключить, что пересыщение, а значит, и равновесное давление пара над критическим зародышем заметно выше, чем предсказывают теории. Здесь следует сделать оговорку, что степень пересыщения S является в нашем исследовании наименее точно определяемым параметром и, скорее всего, завышенным. Первое, что стоит отметить в этой связи, это — неконтролируемые потери пара в канале соединительной шайбы из-за ее возможного недогрева и потери на развитой поверхности растущих игольчатых кристаллов на входе в охладитель, о которых упоминалось выше, приводящие к повышению рабочей температуры испарителя. Второй момент связан с тем, что исследуемое вещество, ибупрофен-рацемат, при нормальных условиях является твердым кристаллическим веществом с температурой плавления 347–351 К. Поэтому интересующее нас давление пара над жидким ибупрофеном измеряли при температурах 353–393 К, а затем экстраполировали на область комнатных температур формулой Антуана (см. таблицу). Погрешность при та-

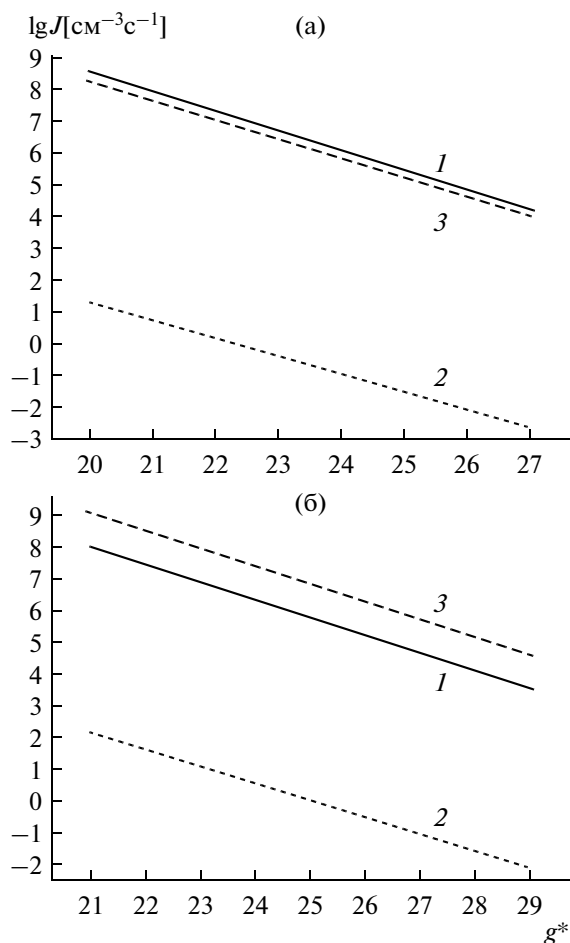


Рис. 11. Экспериментальные зависимости скорости нуклеации J от числа молекул в критическом зародыше g^* (J) в сравнении с расчетами по классической теории (2) и по теории работы [23] (3); (а) – температура нуклеации 293.3 К, (б) – 301.2 К.

кой экстраполяции (вниз по температуре на 60 градусов) оценить сложно, ясно только, что она растет с увеличением интервала экстраполяции. На рис. 12, 13 тонированием выделены области возможных значений пересыщения, нижняя граница которых найдена прямой экстраполяцией давления пара над жидким ибупрофеном по формуле $\ln P_{\infty} = 27.3 - 8596/T$ (см. таблицу). Использование рассчитанного коэффициента диффузии пара ибупрофена в аргоне (см. таблицу) ввиду отсутствия измеренного также добавляет $\pm 10\%$ в погрешность определения пересыщения.

В противовес пересыщению число молекул в критическом зародыше, вычисленное по формуле (10), задается только изменением плотности пара в испарителе, т.е. практически в области его измерения, и потому является достаточно точно определяемым параметром процесса. В этой связи несомненную значимость приобретают графики, приведенные на рис. 11, свидетельствующие о

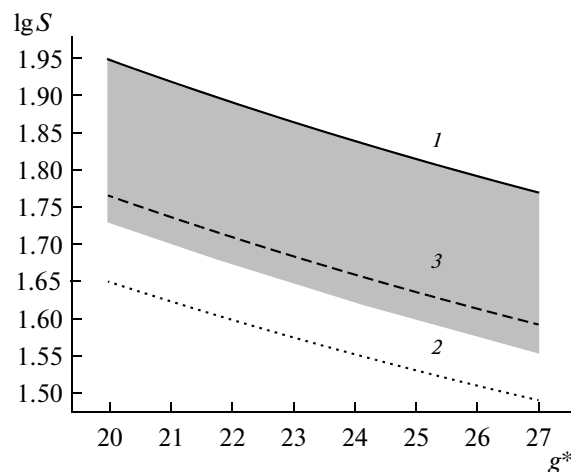


Рис. 12. Зависимость степени пересыщения S от числа молекул в критическом зародыше g^* (J) в сравнении с предсказаниями формулы Томсона (2) и ее аналога из теории [23] (3). Температура нуклеации 293.3 К. Тонированием выделена область возможных значений пересыщения (см. пояснения в тексте).

согласии экспериментальных данных с результатами теоретической работы [23] и в очередной раз демонстрирующие неспособность классической теории количественно предсказать результаты эксперимента.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С помощью установки, реализующей метод проточной диффузионной камеры, экспериментально изучена изотермическая нуклеация пересыщенного пара ибупрофена-рацемата при температурах 293.3 и 301.2 К. Измерена скорость нуклеации в зависимости от пересыщения в диапазоне от 10^4 до $10^9 \text{ см}^{-3} \text{ с}^{-1}$. В соответствии с первой теоремой нуклеации для измеренных значений скорости найдены числа молекул в критических зародышах, что позволило получить также зависимости скорости нуклеации и пересыщения от размера критического зародыша.

Краткий анализ состояния теории зародышеобразования в пересыщенном паре позволил найти границы применимости теорий, основанных на термодинамике, к задаче нуклеации и выбрать варианты теории для сопоставления с экспериментом.

Сравнение результатов экспериментов с теоретическими расчетами показало, что измеренные значения скорости зародышеобразования в функции числа молекул в критических зародышах на 6–7 десятичных порядков превосходят значения, предсказываемые классической теорией, и в пределах порядка согласуются со значениями, предсказываемыми предложенной в работе [23] теорией, рассматривающей зародышевые

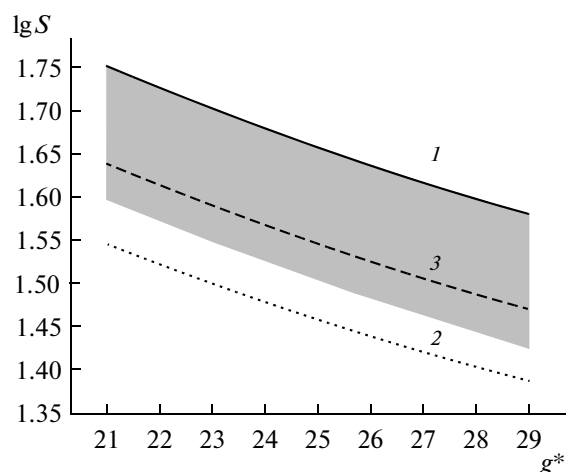


Рис. 13. Зависимость степени пересыщения S от числа молекул в критическом зародыше g^* (1) в сравнении с предсказаниями формулы Томсона (2) и ее аналога из теории [23] (3). Температура нуклеации 301.2 К. Тонированием выделена область возможных значений пересыщения (см. пояснения в тексте).

кластеры как микроскопические объекты. К сожалению, ввиду специфичности исследуемого вещества, ибупрофена, не удалось корректно определить пересыщение пара и, тем самым, произвести проверку формулы Томсона.

В целом, проведенные исследования показали, что метод создания пересыщения пара в остывающем ламинарном потоке, метод проточной диффузионной камеры, является достаточно точным и информативным для изучения стационарной изотермической нуклеации веществ.

Авторы благодарят А.А. Онищука и С.В. Воселя за обсуждение полученных результатов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Onischuk A.A., Tolstikova T.G., Sorokina I.V., Zhukova N.A., Baklanov A.M., Karasev V.V., Borovkova O.V., Dultseva G.G., Boldyrev V.V., Fomin V.M. // J. Aerosol Med. Pulm. Drug Deliv. 2009. V. 22. P. 245.
2. Heist R.H., He H. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1994. V. 23. P. 781.
3. Kacker A., Heist R.H. // J. Chem. Phys. 1985. V. 82. P. 2734.
4. Wagner P.E., Strey R. // J. Phys. Chem. 1981. V. 85. P. 2694.
5. Коган Я.И., Бурнашева З.А. // Журн. физ. химии. 1960. Т. 34. С. 2630.
6. Higuchi W.J., O'Konski C.T. // J. Colloid Sci. 1960. V. 15. P. 14.
7. Амелин А.Г. Теоретические основы образования тумана при конденсации пара. М.: Химия, 1972.
8. Рыбин Е.Н. // Исследование спонтанного зародышеобразования в пересыщенных парах. Авт. дис. ... к.х.н. М., 1973.
9. Ваганов В.С., Коденев Г.Г., Рубахин Е.А. // Экспериментальное изучение зародышеобразования в пересыщенных парах дибutilфталата. Препринт № 14 ИГГ СО АН СССР. Новосибирск: ИГГ СО АН СССР, 1985.
10. Беданов В.М., Ваганов В.С., Гадиак Г.В., Коденев Г.Г., Рубахин Е.А. // Хим. физика. 1988. Т. 7. С. 555.
11. Naeteri K., Kulmala M., Krissinel E., Kodenyov G. // J. Chem. Phys. 1996. V. 105. P. 7683.
12. Mikheev V.B., Laulainen N.S., Barlow S.E., Knott M., Ford I.J. // J. Chem. Phys. 2000. V. 113. P. 3704.
13. Волков Е.А. Численные методы. М.: Наука, 1987.
14. Becker R., Doering W. // Ann. Phys. 1935. V. 24. S. 719.
15. Зельдович Я.Б. // Журн. эксперим. теор. физики. 1942. Т. 12. С. 525.
16. Справочник химика / Под ред. Никольского Б.П. Т. 1. М.-Л.: Химия, 1963.
17. Химическая энциклопедия. Т. 1. М.: Советская энциклопедия, 1988. С. 363.
18. Рид Р., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей. Л.: Химия, 1971.
19. Perlovich G.L., Kurkov S.V., Hansen L.Kr., Bauer-Brandl A. // J. Pharm. Sci. 2004. V. 93. P. 654.
20. Самодуров А.В., Восель С.В., Бакланов А.М., Онищука А.А., Карасев В.В. // Коллоид. журнал. 2013. Т. 75. С. 442.
21. Френкель Я.И. Кинетическая теория жидкостей. М.-Л.: Изд-во АН СССР, 1959.
22. Dillmann A., Meier G.E.A. // J. Chem. Phys. 1991. V. 94. P. 3872.
23. Коденев Г.Г. // Коллоид. журнал. 2008. Т. 70. С. 635.
24. Лушников А.А., Сутугин А.Г. // Успехи химии. 1976. Т. 45. С. 385.
25. Abraham F.F. Homogeneous Nucleation Theory. New York: Academic Press, 1974.
26. Kashchiev D. // J. Chem. Phys. 1982. V. 76. P. 5098.
27. Мавлеев Р.А., Анкилов А.Н. // Коллоид. журнал. 1985. Т. 15. С. 523.
28. Onischuk A.A., di Stasio S., Karasev V.V., Baklanov A.M., Makhov G.A., Vlasenko A.L., Sadykova A.R., Shipovalov A.V., Panfilov V.N. // J. Aerosol Sci. 2003. V. 34. P. 383.