

УДК 544.34+544.015+544.77

ИССЛЕДОВАНИЕ ГОМОГЕННОЙ НУКЛЕАЦИИ ИБУПРОФЕНА В ПРОТОЧНОЙ КАМЕРЕ: ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ КРИТИЧЕСКИХ ЗАРОДЫШЕЙ

© 2013 г. А. В. Самодуров***, С. В. Восель***, А. М. Бакланов*,
А. А. Онищук***, В. В. Карасев*

*Институт химической кинетики и горения СО РАН
630090 Новосибирск, ул. Институтская, 3

**Новосибирский государственный университет
630090 Новосибирск, ул. Пирогова, 2

Поступила в редакцию 21.09.2012 г.

Исследована гомогенная нуклеация пара ибупрофена в проточной нуклеационной камере, которая представляет собой горизонтальную кварцевую трубку с внешним нагревателем. Определена область камеры, в которой нуклеация происходит наиболее эффективно, и оценен ее объем. Для этой области были установлены температура, пересыщение и рассчитана скорость гомогенной нуклеации. Измерено давление насыщенных паров над жидким ибупрофеном в области температур 353–383 К. Используя строгую формулу для скорости нуклеации, полученную недавно на основе работ Кусаки, Рейса и кинетической теории жидкости Френкеля, рассчитаны поверхностное натяжение критического зародыша и радиус его поверхности натяжения: $\sigma = 25.9$ мН/м, $R_c = 1.6$ нм при температуре 318 К. Измерения поверхностного натяжения плоской поверхности ибупрофена показали, что при температуре 318 К $\sigma_\infty = 24.38$ мН/м, т.е. σ на 6% выше σ_∞ . Установлено, что критический зародыш содержит около 36 молекул ибупрофена.

DOI: 10.7868/S0023291213040071

ВВЕДЕНИЕ

Ключевой величиной в термодинамике поверхности наноразмерных объектов является поверхностное натяжение σ . Знание поверхностного натяжения как функции радиуса [1] очень важно для понимания процессов гомогенной нуклеации, повышенной растворимости наночастиц и др. Однако прямыми экспериментальными методами измерить поверхностное натяжение наночастиц затруднительно. В литературе существует большое число работ, посвященных теоретическим расчетам зависимости σ от радиуса R . Чаще всего в расчетах используют теорию функционала плотности [2–4], методы молекулярной динамики [5–8] и Монте-Карло [9]. Однако численные расчеты могут быть проведены лишь для достаточно узкого класса модельных систем, таких как, например, ленард-джонсовские. Для реальных систем зависимость поверхностного натяжения от радиуса можно найти из измерений скорости гомогенной нуклеации [10, 11]. Очевидно, что для реализации данного подхода необходимо иметь строгую формулу, связывающую поверхностное натяжение и скорость нуклеации.

В классической теории нуклеации (КТН) используется поверхностное натяжение плоской

поверхности, зависимость поверхностного натяжения от радиуса не учитывается. В связи с этим предсказания этой теории зачастую расходятся с экспериментально измеренными скоростями нуклеации на десятки порядков [12–14]. Другим недостатком КТН является то, что она не учитывает вклад в свободную энергию от поступательного и вращательного движения критического зародыша. Френкель [15] впервые отметил, что вращательные и поступательные степени свободы критического зародыша должны учитываться при выводе выражения для скорости гомогенной нуклеации. Лоте и Паунд [16, 17] предложили подход для расчета этого вклада и получили поправочный множитель в выражении для скорости нуклеации равный $\approx 10^{17}$ для капли, содержащей сто молекул воды. В 2006 г. Кусака [18], опираясь на этот подход, вывел строгую формулу для расчета поправочного множителя. Используя эту формулу для случая ленард-джонсовской системы, т.е. для благородных газов, он получил величину поправочного множителя от 10^9 до 10^{13} в температурном диапазоне 0.7–0.9 (в единицах Ленард-Джонса) [18]. Заметим, что теория Кусаки–Лоте–Паунда автоматически учитывает зависимость поверхностного натяжения от радиуса. Однако формула Куса-

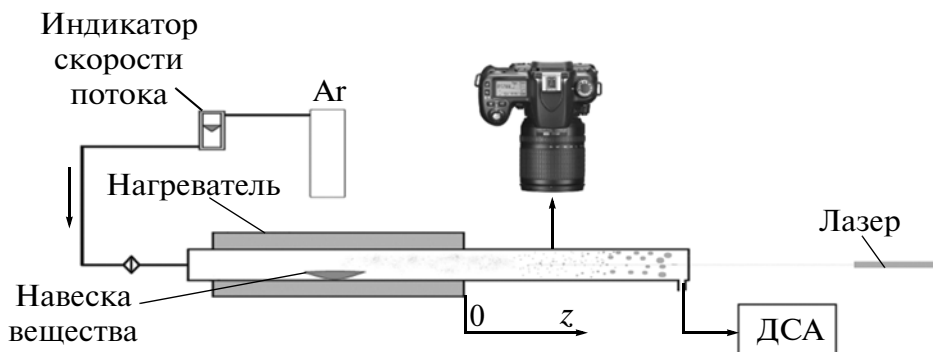


Рис. 1. Блок-схема экспериментальной установки по изучению гомогенной нуклеации ибупрофена.

ки фактически применима только для численных расчетов достаточно простых систем, таких как системы с парным потенциалом взаимодействия Леннард-Джонса. Авторы работы [19], опираясь на теорию Кусаки, теорию Рейсса [20, 21], учитывая поступательные степени свободы центра масс капли, и на кинетическую теорию жидкостей Френкеля, получили аналитическое выражение для поправочного множителя практически применимое для любой реальной системы. Оказалось, что полученная ими формула находится в прекрасном согласии с численными расчетами по теории Кусаки для леннард-джонсовских систем [19]. На основе выражения для поправочного множителя в [14] была получена строгая формула для скорости нуклеации, учитывающая также зависимость σ от R в поправочном множителе Зельдовича. Это позволило определить зависимость σ от R из экспериментально измеренной скорости гомогенной нуклеации, температуры и пересыщения для некоторых металлов [11, 14].

Объектом исследования в данной работе был ибупрофен (R,S-2-(4-изобутилфенил)-пропановая кислота), популярный нестероидный противовоспалительный препарат. В работе [22] был использован метод синтеза наноаэрозоля ибупрофена путем гомогенной нуклеации из пересыщенного пара в проточной камере. Было показано, что ингаляция получаемого наноаэрозоля мышам значительно снижает терапевтическую дозу лекарства по сравнению с пероральным приемом. Поэтому представляет интерес исследование гомогенной нуклеации ибупрофена.

В данной работе ставилась задача исследовать гомогенную нуклеацию пересыщенного пара ибупрофена в проточной камере. В ходе данного исследования планировалось измерить скорость нуклеации, температуру нуклеации и пересыщение и на основе этих данных определить поверхностное натяжение критических зародышей ибупрофена и их радиус.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Эксперименты по изучению гомогенной нуклеации ибупрофена проводили в проточной нуклеационной камере, схема которой приведена на рис. 1. Камера состоит из горизонтальной кварцевой трубки с внутренним диаметром $d_0 = 6.6$ мм и внешнего нагревателя. Аксиальная координата z направлена по потоку, начало координат соответствует геометрическому краю нагревателя (см. рис. 1). На вход трубки подается аргон особой чистоты с объемной скоростью потока $u_0 = 5.5$ см³ с⁻¹ (при стандартных условиях). Перед входом в установку газ проходит через высокоэффективный аэрозольный петряновский фильтр [23]. Стекланную ложечку с навеской ибупрофена помещали в изотермическую зону внутри реактора, где достигается максимальная температура ($T = 383$ К). Температурные профили внутри камеры измеряли с помощью хромель-алюмелевой термопары с диаметром спая 100 мкм. В изотермической зоне трубки образуется ненасыщенный пар. При движении с потоком аргона вдоль трубки из-за понижения температуры пар становится насыщенным, а затем пересыщенным, что приводит к его конденсации на внутренних стенках. По мере движения пара вдоль трубки пересыщение возрастает, в некоторой области скорость гомогенной нуклеации становится достаточно большой, и в камере быстро образуются частицы аэрозоля.

На выходе из камеры (при координате $z = 300$ мм) счетную концентрацию аэрозоля при комнатной температуре измеряли диффузионным спектрометром аэрозолей (ДСА) [24], который позволяет измерять концентрацию в диапазоне 10^1 – 5×10^5 см⁻³ напрямую, а также до 10^9 см⁻³ с использованием техники разбавления [25]. Счетная концентрация аэрозольных частиц, измеренная с помощью диффузионного спектрометра аэрозолей на выходе из камеры, составляла $C_0 \approx 5 \times 10^5$ см⁻³.

ДСА также позволяет измерять распределение частиц по размерам в диапазоне 3–200 нм, однако в наших экспериментах размер аэрозольных ча-

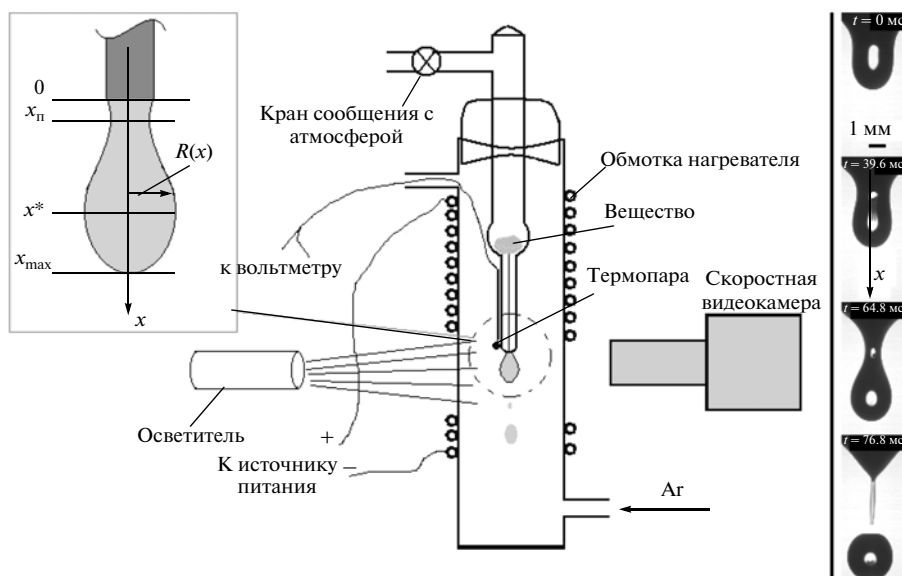


Рис. 3. Схема установки по определению поверхностного натяжения плоской поверхности ибупрофена. Справа приведена последовательность кадров, иллюстрирующая процесс отрыва капли от капилляра со временем при $T = 356$ К.

383 К (температура плавления ибупрофена – 345 К). Давление насыщенных паров определяли двумя способами. В первом навеску ибупрофена в стеклянной кювете помещали в термостат при определенной температуре и продували через нее поток очищенного с помощью петриновского фильтра аргона в течение определенного времени. Давление насыщенных паров определяли по изменению массы навески, времени испарения и скорости потока. Во втором способе навеску ибупрофена помещали в нуклеационную камеру (рис. 1), устанавливали температуру нагрева в диапазоне 353–383 К, поддерживали в течение фиксированного времени, а затем резко прекращали нагрев. После этого определяли положение границы конденсации паров на стенках трубки и, соответственно, температуру внутренней стенки в этом месте, а также массу ибупрофена, испарившегося в изотермической зоне за время эксперимента. Среднее по сечению давление пара определяли по количеству испарившегося вещества, скорости потока газа, времени испарения. Это давление соответствует давлению насыщенного пара при температуре стенки камеры, где находится граница конденсации паров ибупрофена.

Также для определения пересыщения необходимо знать реальное давление пара. Средняя по сечению концентрация вещества (частиц и/или пара) на координате z определяется из скорости потока газа через трубку, а также разностью между скоростью убыли массы из ложечки в изотермической зоне и скоростью осаждения пара на стенку трубки до координаты z . Скорость осаждения на стенку в зависимости от аксиальной координаты

была найдена из массового профиля осадка на стенках трубки и времени осаждения. Для определения массового профиля мы использовали две различные методики, которые описаны в следующем разделе. В обоих случаях количество вещества на стенках определяли спектрофотометрически. Для этого ибупрофен смывали со стенок трубки или с фильтров (см. описание методики ниже) известным объемом этанола и измеряли оптическую плотность растворов на длине волны 272.6 нм, которая соответствует характерному пику поглощения ибупрофена. Молярный коэффициент поглощения ϵ ибупрофена на этой длине волны определили по калибровке растворов в этаноле с известной концентрацией ибупрофена.

Важно сравнить вычисленное поверхностное натяжение критических зародышей ибупрофена с поверхностным натяжением плоской поверхности. Для этого необходимо знать температурную зависимость поверхностного натяжения плоской поверхности, поскольку сравнение нужно проводить при той же температуре, которой соответствует найденное значение σ . В литературе отсутствуют необходимые данные для жидкого ибупрофена, поэтому нами была измерена зависимость поверхностного натяжения плоской поверхности от температуры методом висящей капли. Для этих целей была создана установка, схема которой приведена на рис. 3. Она состояла из вертикальной стеклянной трубки с внутренним диаметром 25 мм с внешним нагревателем, позволявшим нагревать систему в диапазоне температур от 350 до 380 К. Измерения проводили в потоке инертного газа (аргон), подававшегося в трубу снизу вверх со

Физико-химические характеристики ибупрофена

Данные, измеренные в настоящей работе:	
давление насыщенных паров, Па	$P_{\text{нас}} = (1.181 \pm 0.01)\exp(-(6 \pm 1) \times 10^3/T)$, $353 \leq T \leq 383$ К
поверхностное натяжение, мН/м	$\sigma_{\infty} = (53 \pm 7) - (0.09 \pm 0.02)T$, $350 \leq T \leq 380$ К
плотность, кг/м ³	1015, $T \approx 345$ К
молярный коэффициент поглощения (272.6 нм), л/(моль см)	243.4
Литературные данные:	
молекулярная масса, кг/моль	206.28×10^{-3}
температура плавления, К	≈ 345 [31]

скоростью $7.5 \times 10^{-2} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$. В трубу вставляли стеклянную трубку со сферическим расширением для загрузки вещества. На конце трубки был оттянут капилляр с внешним диаметром около 3 мм и внутренним порядка 1 мм. На конец капилляра к стеклу прикреплялась термопара типа медь—константан для измерения температуры вблизи капли. С другой стороны трубки находился кран сообщения с атмосферой. Регулируя скорость натекания воздуха через этот кран, контролировали скорость выкапывания расплава из капилляра, что обеспечивало равномерный нагрев капли. Для подтверждения того, что капля успевает прогреться, мы сравнили температуру возле капилляра с температурой капли, которую измеряли, поместив вторую термопару так, чтобы она попадала внутрь образующейся капли. Эксперименты показали, что во всем диапазоне температур температура жидкого ибупрофена в капле успевает достичь температуры стекла, измеряемого термопарой рядом с каплей, с точностью в 1 градус. Для

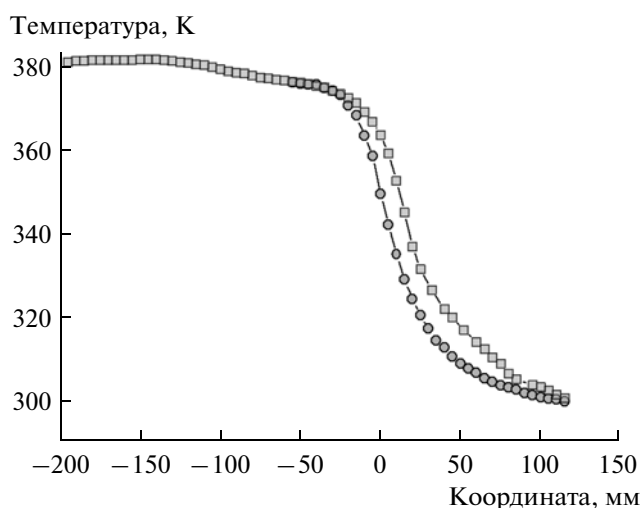


Рис. 4. Аксиальные профили температуры, измеренные внутри нуклеационной камеры. Квадраты соответствуют положению спая термопары на оси трубки, круги — на внутренней стенке. Начало координат соответствует геометрическому концу нагревателя (см. рис. 1).

освещения капли использовали микроскопный осветитель, процесс выкапывания снимали на скоростную видеокамеру VS-FAST/G6 в режиме: экспозиция — 0.2 мс, период между кадрами — 1.2 мс.

В формулу для скорости нуклеации входит плотность фазы сравнения. В качестве таковой мы приняли плотность жидкого ибупрофена вблизи температуры плавления. Плотность была измерена с помощью пикнометра (см. таблицу).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

На рис. 4 приведены измеренные аксиальные профили температуры внутри камеры. В одном случае спай термопары располагался на оси трубки, в другом случае он касался внутренней стенки трубки.

Остановимся подробнее на способах определения давления насыщенного пара. Зная разницу масс кюветы до и после эксперимента Δm , время испарения Δt и объемную скорость потока газа U_0 через кювету при комнатной температуре T_0 , можно построить зависимость средней скорости убыли массы из кюветы ($\Delta m/\Delta t$) от скорости потока газа через кювету. На рис. 5 представлены такие зависимости для температуры внутри кюветы $T = 383$ и 353 К. Видно, что при скорости потока, меньшей $1 \text{ см}^3/\text{с}$, скорость убыли массы прямо пропорциональна скорости потока. Это является следствием того, что при малой скорости потока газ успевает полностью насыщаться парами ибупрофена. В таком случае давление насыщенного пара можно найти из тангенса угла наклона прямой на рис. 5, используя уравнение

$$\frac{\Delta m}{\Delta t} = \frac{P_{\text{нас}} M}{RT} U = \frac{P_{\text{нас}} M}{RT_0} U_0, \quad (1)$$

где M — молярная масса ибупрофена, R — газовая постоянная, $U = U_0 T/T_0$ — объемная скорость потока газа через кювету, T — температура термостата и кюветы. Величину $\Delta m/\Delta t$ измеряли в диапазоне температур 383 – 353 К. На рис. 6 в виде черных кругов приведено давление насыщенного пара, рассчитанное из величины $\Delta m/\Delta t$ по формуле (1). Аналитическое выражение зависимости

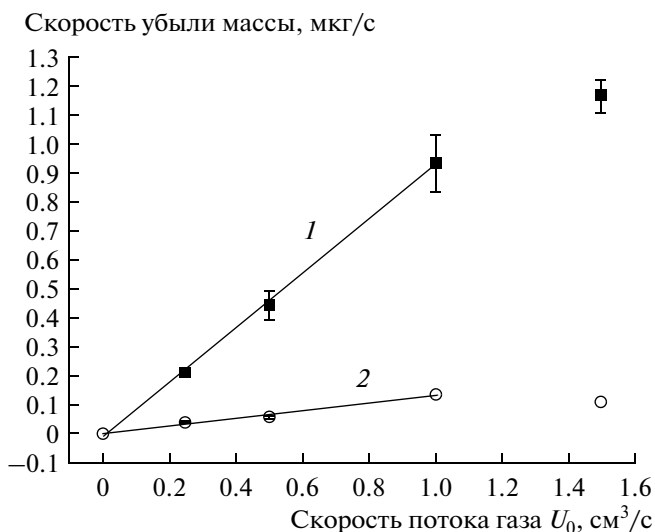


Рис. 5. Зависимость скорости убыли массы из кюветы от скорости потока аргона через кювету при температуре 383 (1) и 353 К (2).

давления насыщенных паров от температуры приведено в таблице.

Перейдем ко второму способу измерения давления насыщенных паров ибупрофена. До границы конденсации паров на стенках трубки выше по потоку среднее давление пара P в любом сечении камеры можно вычислить по формуле, аналогичной формуле (1):

$$\frac{\Delta m}{\Delta t} = \frac{PM}{RT_0} u_0. \quad (2)$$

В данном случае Δm соответствует разнице масс ложечки до и после эксперимента, Δt — времени испарения. В области, где начинается конденсация паров ибупрофена на стенках трубки, давление P совпадает с давлением насыщенного пара при температуре T_c , которая соответствует температуре внутренних стенок трубки там, где проходит граница конденсации, т.е. $P = P_{\text{нас}}(T_c)$. Таким образом, вычислив давление по формуле (2) для некоторых условий эксперимента и найдя при этих же условиях температуру стенок там, где находится граница конденсации паров, мы найдем давление насыщенного пара при этой температуре. Результаты экспериментов приведены на рис. 6 в виде черных квадратов. Из рисунка видно, что второй способ измерения давления насыщенного пара дает результаты, согласующиеся с данными по испарению в кювете. Аппроксимирующее уравнение зависимости давления насыщенного пара ибупрофена от температуры для двух наборов экспериментальных точек приведено в таблице и изображено на рис. 6 линией. Также на рис. 6 приведены результаты определения зависимости давления насыщенных паров ибу-

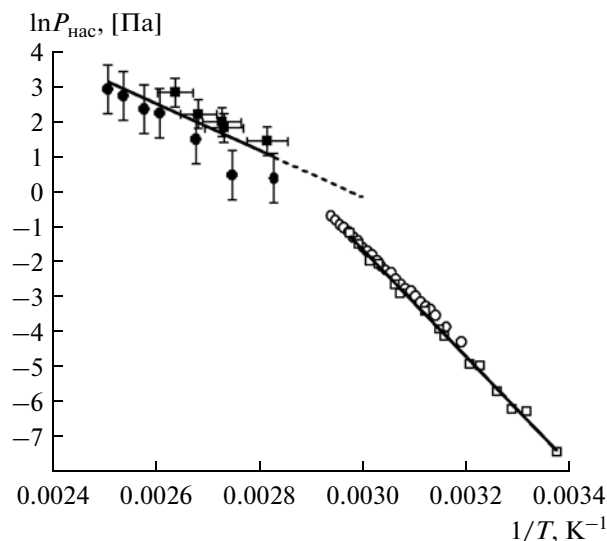


Рис. 6. Зависимость давления насыщенных паров ибупрофена от температуры. Открытые символы — данные из работ [28, 29]. Черные квадраты — определение давления пара по температуре в точке начала конденсации пара в трубе, черные круги — определение давления пара в термостатированной кювете.

профена в кристаллическом состоянии от температуры из работ [28, 29].

В ходе экспериментов по измерению поверхностного натяжения плоской поверхности методом висящей капли мы получали серии изображений, отражающих процесс формирования и отрыва капли от капилляра. На рис. 3 представлены изображения капли, полученные при температуре 356 К. Из рисунков видно, что в ходе процесса у капли образуется перешеек — узкое место, соединяющее каплю с жидкостью в капилляре, — радиус которого уменьшается со временем. В общем случае для капли можно написать второй закон Ньютона в виде

$$\frac{dp}{dt} = mg - 2\pi r\sigma_{\infty}, \quad (3)$$

где p — импульс капли, m — масса капли, r — радиус перешейка, σ_{∞} — поверхностное натяжение. Так как в процессе выкапывания меняется объем капли, следовательно, меняется и ее масса, уравнение (3) приобретает следующий вид:

$$m \frac{dv}{dt} + v \frac{dm}{dt} = \rho V \frac{dv}{dt} + v \rho \frac{dV}{dt} = \rho Vg - 2\pi r\sigma_{\infty}, \quad (4)$$

где v — скорость центра масс капли, V — ее объем, ρ — плотность жидкости. Из последнего уравнения легко выразить искомую величину.

Как видно из уравнения (4) для расчета поверхностного натяжения необходимо знать объем капли, радиус перешейка, а также вычислить скорость и ускорение центра масс капли. Для того, чтобы найти эти величины серии изображений

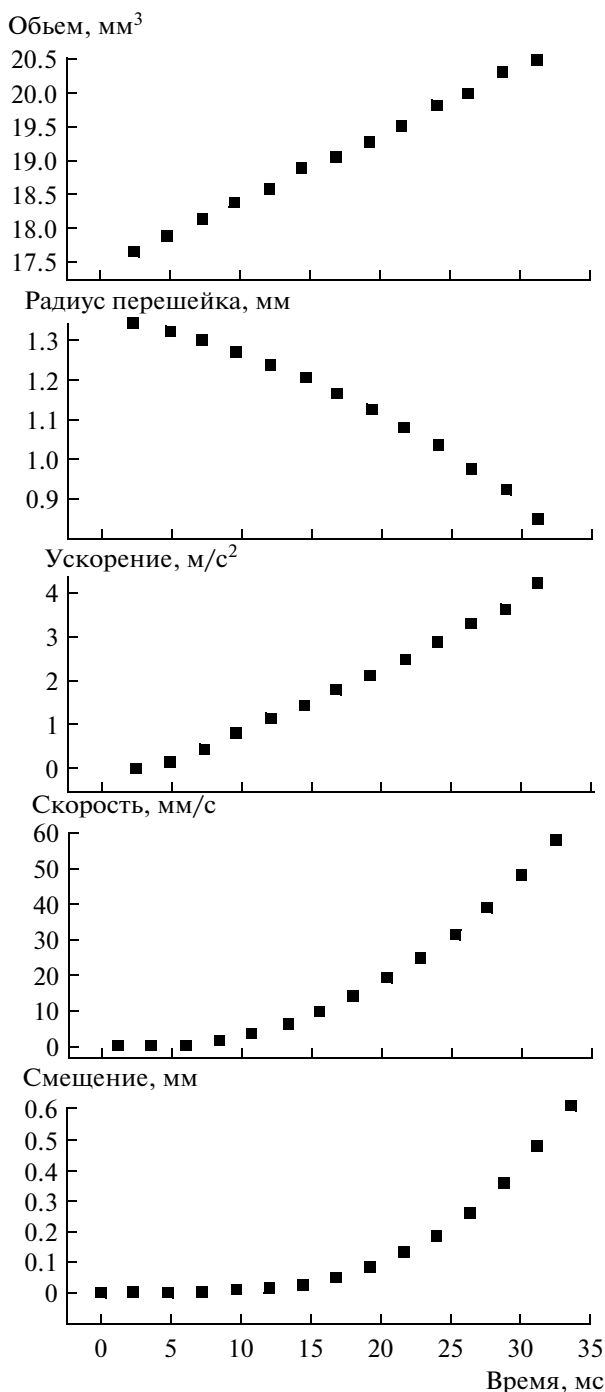


Рис. 7. Кинетика изменения объема капли, радиуса перешейка, а также смещения центра масс, его скорости и ускорения. Температура 356 К.

вначале оцифровывали и находили границу капли. Координаты записывали в виде функции расстояния R от границы до оси x (см. рис. 3). Ось x была направлена через центр капли (см. рис. 3). За нуль отсчета оси принимали координату края капилляра. Поскольку капля представляет собой

тело вращения, ее объем можно вычислить по формуле:

$$V = \pi \int_{x_n}^{x_{\max}} R^2(x) dx,$$

где x_n — координата на оси x , соответствующая положению перешейка капли, x_{\max} — координата нижнего края капли (см. рис. 3). Из серии последовательных изображений выбирали одно, которое служило началом отсчета времени. Все дальнейшие смещения, скорости и ускорения вычисляли относительно выбранного изображения. Скорость центра масс капли рассчитывали по смещению центра масс. Координату центра масс x^* рассчитывали по формуле:

$$x^* = \frac{\pi}{V} \int_{x_n}^{x_{\max}} x R^2(x) dx.$$

На рис. 7 представлены графики зависимости смещения центра масс капли от времени, рассчитанной скорости, ускорения, а также рассчитанный объем капли и радиус перешейка. Все приведенные зависимости относятся к одной и той же серии кадров при температуре 356 К. Из рис. 7 видно, что на последних отрезках времени вклад слагаемого $\rho V dv/dt$ в уравнении (4) составляет порядка 40% от вклада члена ρVg , поэтому ускорением капли пренебрегать нельзя. Представляет интерес оценить вклад второго слагаемого в левой части уравнения (4). Так, для точки на рис. 7, соответствующей времени 2.4 мс, ускорение центра масс капли равно 0.15 м/с^2 , величина $\rho V dv/dt = 0.000335 \text{ г/(ммс}^2\text{)}$, тогда как $\rho V(g - dv/dt) = 1.75 \text{ г/(ммс}^2\text{)}$. Для этого случая вторым членом в левой части уравнения (4) можно пренебречь. Для точки на рис. 7, соответствующей времени 32 мс, ускорение равно 4.2 м/с^2 , величина $\rho V dv/dt = 0.044 \text{ г/(ммс}^2\text{)}$, а $\rho V(g - dv/dt) = 1.16 \text{ г/(ммс}^2\text{)}$. В этом случае вклад второго слагаемого составляет менее 5%. Отсюда видно, что во всем диапазоне приведенных на рис. 7 значений вклад $\rho V dv/dt$ незначителен, однако при расчетах мы учитывали это слагаемое. Используя формулу (4), рассчитали значение поверхностного натяжения для значений, приведенных на рис. 7, и получили, что $\sigma_{\infty} = 21.00 \pm 0.02 \text{ мН/м}$. Аналогичные вычисления проводили для всех серий кадров при различных температурах. В таблице приведены результаты расчетов в виде уравнения зависимости поверхностного натяжения плоской поверхности от температуры.

На рис. 8 в качестве примера представлена серия изображений, показывающая процесс падения частиц в седиментационной камере. На рис. 9 показан пример смещения вертикальной координаты

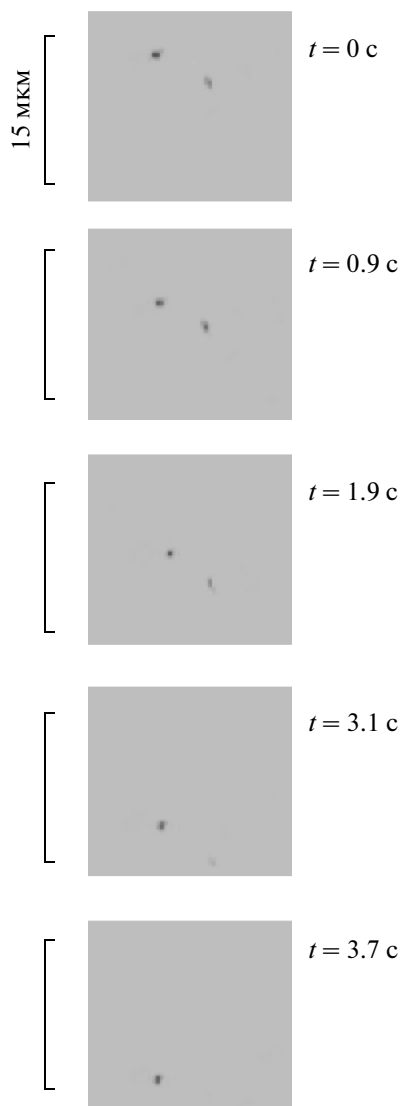


Рис. 8. Изображения падающих частиц в различные моменты времени. $T = 383$ К.

наты частицы от начального положения со временем. Прямой показана линейная аппроксимация этой зависимости, откуда можно легко найти среднюю скорость седиментации частицы. На падающую частицу действует сила Стокса, равная $F_C = 6\pi r\eta v_n$, где r – радиус частицы, η – динамическая вязкость аргона ($3.13 \times 10^{-7} T^{0.75}$ Па с, [30]), v_n – скорость падения частицы. При равномерном падении справедливо уравнение $F_C = mg$, где m – масса частицы. Полагая, что частицы имеют шарообразную форму, легко получить формулу, связывающую скорость падения частицы с ее диаметром:

$$d = 2\sqrt{\frac{9\eta v_n}{2g\rho}},$$

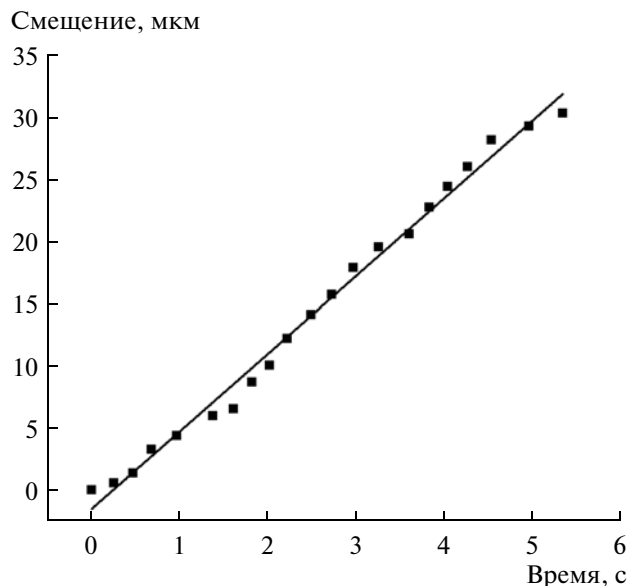


Рис. 9. Пример зависимости смещения частицы от времени. Прямая линия – аппроксимация экспериментальных точек. $T = 383$ К.

где ρ – плотность ибупрофена (см. таблицу). На рис. 10 представлены результаты обработки изображений в виде гистограммы распределения частиц по размерам. Знание спектра распределения частиц по размерам важно, поскольку в совокупности с измеренной счетной концентрацией может быть оценена масса вещества, содержащаяся в частицах. Это дает знание о полноте протекания трансформации пара в частицы при данных условиях экспериментов и конструкции нуклеационной камеры.

Для определения массового профиля осадка на стенках нуклеационной камеры мы использовали два метода. В первом методе камера работала в течение длительного времени. Затем трубку с осадком разрезали на кусочки длиной порядка 20 мм и находили массу, осевшую на каждый кусочек. Результаты приведены на рис. 11 в виде скорости осаждения ибупрофена на стенки трубки от координаты z . На рис. 12 (черные символы) представлена зависимость потока массы ибупрофена F_m через сечение трубки в зависимости от координаты z . Поток массы на координате z был рассчитан как разность скорости убыли массы ибупрофена из ложечки F_0 и суммарной скорости осаждения вещества на стенки трубки до координаты z . В наших экспериментах $F_0 \approx 2 \times 10^{-3}$ мг/с. Во втором способе конец трубки сдвигали вверх по потоку и устанавливали на координату z . К концу трубки присоединяли плотную фильтродержатель с аэрозольным петряновским фильтром. Нуклеационная камера, так же как и в первом способе, работала в течение длительного вре-

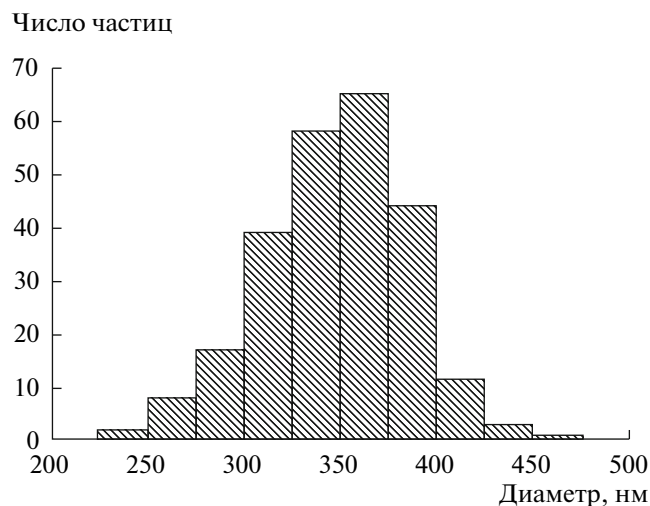


Рис. 10. Распределение частиц по размерам на выходе из камеры.

мени. После этого находили массу, осевшую на стенках до координаты z , а также массу вещества, F_m , осевшую на фильтре (т.е. прошедшую без осаждения). Данный эксперимент проводили для разных значений z . Полноту осаждения всей массы на трубке и на фильтре подтверждали, сравнивая суммарную массу ибупрофена, осевшую на стенках трубки и фильтре, с массой, испарившейся в изотермической зоне за время нагрева. Ошибка сведения баланса массы во всех экспериментах не превышала 5%. Экспериментальные

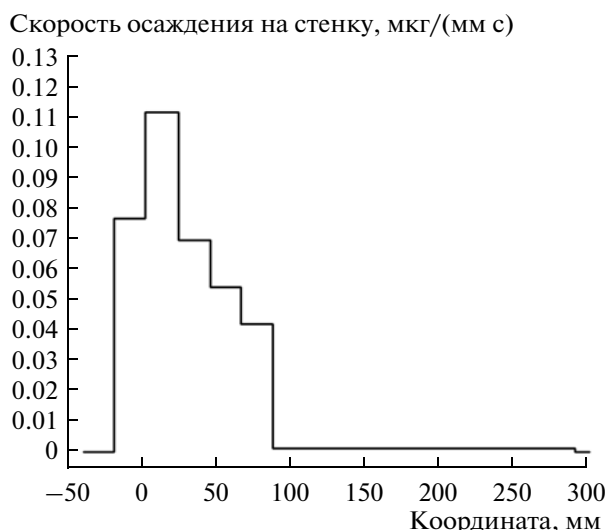


Рис. 11. Аксиальный профиль осаждения ибупрофена на стенки камеры (в расчете на единичную длину). Профиль получен методом разрезания трубки. Начало координат соответствует геометрическому концу нагревателя (см. рис. 1).

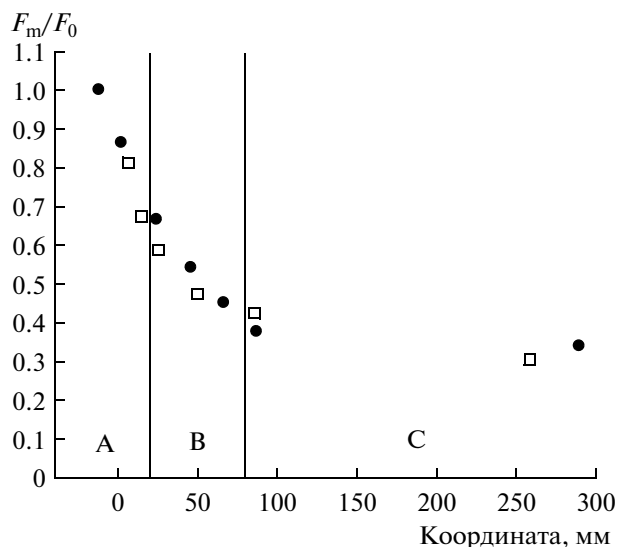


Рис. 12. Зависимость отношения потока массы F_m к потоку ибупрофена в изотермической зоне F_0 через сечение трубки в зависимости от аксиальной координаты. Черные символы – результаты, полученные в экспериментах с разрезанием трубки, открытые символы – результаты, полученные в экспериментах по осаждению на фильтр.

данные представлены на рис. 12 в виде открытых символов.

Используя метод “отсечки” пересыщения, получили зависимость измеренной концентрации аэрозольных частиц на выходе из камеры от положения сетки по координате z . Результат приведен на рис. 13. На рис. 14а приведено изображение луча рассеянного света, рис. 14б отражает профиль нарастания интенсивности рассеянного света.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Рассмотрим экспериментальные данные по “отсечке” пересыщения, приведенные на рис. 13. Видно, что при положениях сетки на координате $z < \approx -20$ мм концентрация аэрозоля на выходе равна примерно 5×10^5 см⁻³. Это совпадает с измеренным значением концентрации C_0 без сетки. В этой области пар не осаждается на сетку, т.е. пересыщение $S < 1$. Это согласуется с положением границы конденсации паров ибупрофена на стенках трубки ($z \approx -12$ мм) и данными определения массового профиля осадка на стенках трубки (рис. 11), где в области $z < -20$ мм осадок отсутствует. При положении зонда в области $z > 80$ мм концентрация частиц на выходе также совпадает с измеренной концентрацией аэрозоля C_0 .

По мере перемещения сетки вниз по потоку в области $20 < z < 80$ мм происходит повышение концентрации частиц на выходе. Это легко объяснить тем, что сетка попадает в область, где ак-

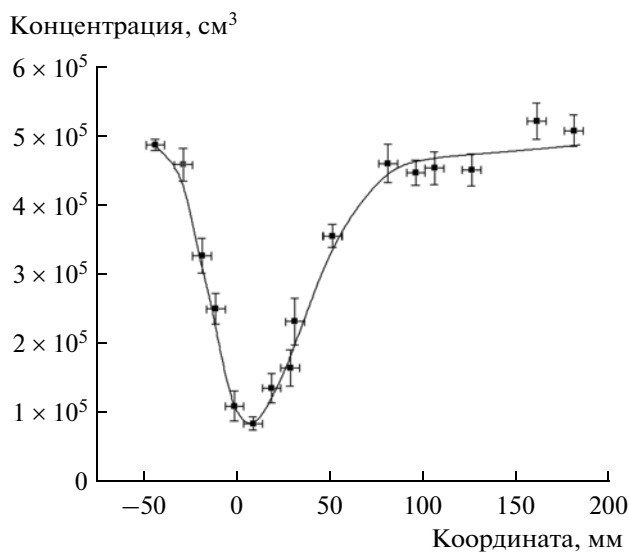


Рис. 13. Зависимость концентрации аэрозольных частиц на выходе из трубки от положения зонда в эксперименте по “отсечке” пересыщения.

тивно образуются частицы. Из-за того, что частично конденсируется на сетке, пересыщение после сетки снижается и тем самым подавляется нуклеация ниже по потоку. Минимум концентрации аэрозольных частиц наблюдается при координате $z \approx 20$ мм (координата левой границы области нуклеации). Таким образом, однородная нуклеация с заметной скоростью происходит в области $20 < z < 80$ мм. Наиболее крутой участок подъема кривой на рис. 13 соответствует области $z \approx 50$ мм.

Методика светорассеяния позволяет визуализировать поток крупных частиц в нуклеационной камере. Это позволяет подтвердить выводы, сделанные по результатам экспериментов по “отсечке” пересыщения. На рис. 14б можно выделить характерный участок, где происходит увеличение интенсивности рассеянного света от нуля до максимального значения. В случае рис. 14б этот участок лежит между координатами 65 и 90 мм. Это согласуется с данными, приведенными на рис. 13. Действительно, в области максимума скорости нуклеации при $z \approx 50$ мм, образуется много критических зародышей, которые практически не рассеивают свет этой длины волны в силу малого размера. При координате $z \approx 65$ мм нуклеация практически закончилась, поэтому не удивительно, что при $z > 65$ мм наблюдается светорассеяние. После координаты 90 мм рост интенсивности прекращается. Это обусловлено тем, что частицы больше не растут, и, следовательно, концентрация пара в камере к этой координате равна нулю. Этот важный вывод можно подтвердить независимым образом, используя счетную концентрацию аэрозоля и распределение частиц по размерам

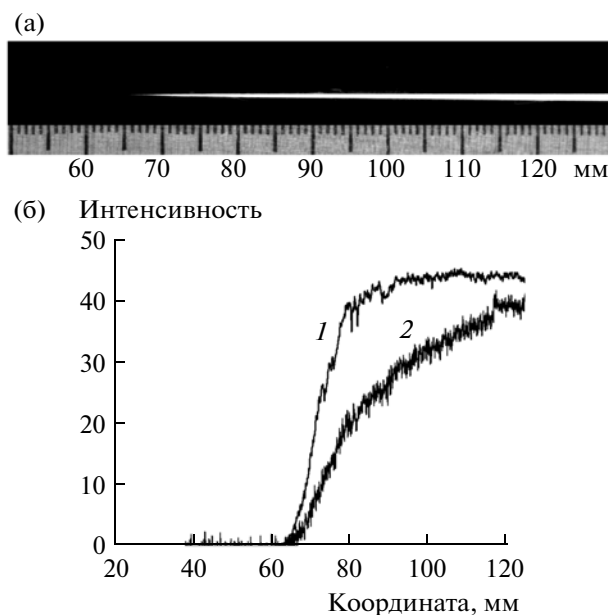


Рис. 14. (а) – изображение луча рассеянного света; (б) – профиль нарастания интенсивности рассеянного света при времени экспозиции 20 (1) и 5 с (2). Начало координат соответствует геометрическому концу нагревателя (см. рис. 1).

(рис. 10). Эти данные позволяют оценить поток массы аэрозоля через сечение трубки на выходе из камеры. Он составляет $\approx 7.1 \times 10^{-4}$ мг/с, что соответствует значению $F_m/F_0 \approx 0.34$. Как видно из рис. 12, экспериментально измеренное значение F_m/F_0 на выходе из трубки (300 мм) согласуется с нашей оценкой. Таким образом, действительно, в области $z > 90$ мм концентрация пара в камере равна нулю.

Найдя положение области протекания нуклеации, можно легко найти скорость однородной нуклеации. Абсолютное значение скорости нуклеации J_{exp} может быть вычислено из концентрации аэрозольных частиц на выходе из реактора и объема области эффективной нуклеации из очевидного уравнения

$$C_0 u_0 = J_{\text{exp}} V_{\text{ef}},$$

где V_{ef} – объем области эффективной нуклеации. Для его оценки мы предположили, что внутри области эффективного протекания нуклеации длиной $l_n = 60$ мм (см. рис. 13) существует область, в которой скорость нуклеации максимальна. Этой области и отвечает V_{ef} . Длину этой области приняли равной 10 мм (оценка снизу). Сечение объема нуклеации приняли равным сечению трубки (оценка сверху). Это дает объем области эффективной нуклеации $V_{\text{ef}} \approx 0.34$ см³. Поскольку $C_0 = 5 \times 10^5$ см⁻³, $u_0 = 5.5$ см³ с⁻¹, получаем $J_{\text{exp}} = 10^7$ см⁻³ с⁻¹. Значение J_{exp} нужно считать характерной величиной

скорости нуклеации, определяемой с точностью до порядка.

Оценим возможные потери в концентрации, измеряемой на выходе из нуклеационной камеры, за счет коагуляции. Коагуляция описывается уравнением кинетики второго порядка $dC/dt = -K_c C^2$, решение которого имеет вид $1/C = 1/C_n + K_c t$, где K_c – константа коагуляции, t – время, C_n – концентрация частиц на выходе из нуклеационного объема. Тогда, подставив в решение уравнения коагуляции измеренную концентрацию C_0 , мы можем оценить величину C_n . В приближении монодисперсного аэрозоля при температуре, близкой к комнатной, константа коагуляции $K_c \approx 10^{-9} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$ [32]. Время, которое требуется потоку аэрозоля, чтобы достичь измерительной аппаратуры, составляет $t = 4\text{--}5$ с. Отсюда получаем, что $C_n \approx C_0$, и поэтому коагуляцией можно пренебречь.

Теперь, когда мы нашли размеры и положение области эффективной нуклеации и вычислили J_{exp} , нам необходимо найти температуру T_{exp} и пересыщение S_{exp} , соответствующие этой области. Для оценки естественно считать T_{exp} равной температуре в середине зоны нуклеации, т.е. на оси трубы при $z = 50$ мм. Таким образом, получаем $T_{\text{exp}} = 318$ К (см. рис. 4). Для нахождения пересыщения нужно узнать концентрацию пара в центре области эффективной нуклеации. Для этого проанализируем рис. 12, на котором выделены характерные участки. На участке А ($-20 < z < 20$ мм) наблюдается быстрое падение потока массы с возрастанием аксиальной координаты z . Это соответствует области, в которой пар осаждается на стенках трубки. Положение этой области согласуется с данными рис. 13. Частицы в области С при $z > 90$ мм не растут из-за истощения пара (рис. 14б) и имеют большой размер (см. рис. 10) и, следовательно, низкий коэффициент диффузии, поэтому не осаждаются на стенках трубки. Это объясняет расположение экспериментальных точек в области $z > 90$ мм, где поток массы не меняется с изменением координаты z . Переходный участок В в согласии с рис. 13 отвечает за область протекания гомогенной нуклеации. В начале зоны нуклеации при $z \approx 20$ мм вся масса ибупрофена в потоке состоит исключительно из пара. Как было показано выше, в конце зоны нуклеации ($z \approx 80$ мм) концентрация пара близка к нулю. Поэтому для грубой оценки можно принять, что концентрация пара в середине зоны нуклеации ($z \approx 5$ см) есть половина от концентрации пара в ее начале. Следуя

этому предположению, мы оценили пересыщение в середине зоны нуклеации ($z \approx 5$ см) как

$$S_{\text{exp}} \approx \frac{1}{2} \frac{P_{\text{av}}(2)}{P_{\text{нас}}(T_{\text{exp}})} = \frac{1}{2} \frac{F_m(2)k_B T_{\text{av}}(2)}{P_{\text{нас}}(T_{\text{exp}})u_0 T_{\text{av}}(2)/T_0} = \\ = \frac{1}{2} \frac{F_m(2)k_B T_0}{u_0 P_{\text{нас}}(T_{\text{exp}})} \approx 11,$$

где $P_{\text{av}}(2)$, $T_{\text{av}}(2)$ и $u_0 T_{\text{av}}(2)/T_0$ – соответственно средние по сечению давление пара, температура и скорость потока при $z = 2$ см, T_0 – комнатная температура, а $F_m(2)$ – поток массы через сечение при $z = 2$ см.

Теперь можно рассчитать значение поверхностного натяжения критического зародыша. Как говорилось выше, имея точную формулу для скорости нуклеации капель в паре, в которой учтена зависимость поверхностного натяжения от радиуса, можно найти σ . Выражение для скорости нуклеации I , недавно полученное в [14, 18, 19], имеет вид

$$I \approx 6 \times 10^2 \pi^{7/2} S n_{\text{нас}} \frac{(u_1 \rho)^3 R_s^9}{m^2 (k_B T)^{3/2}} \times \\ \times \sqrt{\sigma(R_s)} \exp\left(-\frac{4\pi R_s^2 \sigma(R_s)}{3k_B T}\right), \quad (5)$$

где $n_{\text{нас}}$ – концентрация насыщенного пара при температуре T , m – масса молекулы ибупрофена, ρ – плотность ибупрофена (принимали равной значению, приведенному в таблице), u_1 – скорость распространения звуковых волн в жидкости, R_s – радиус поверхности натяжения критического зародыша. Величина u_1 для ибупрофена неизвестна, поэтому мы взяли характерное значение для органических веществ с близкой молекулярной массой и строением (бензол – 1324 м/с, толуол – 1328 м/с, этилбензол – 1338 м/с, изопропилбензол – 1342 м/с [30]), $u_1 \approx 1300$ м/с. Радиус R_s связан с σ посредством уравнения Кельвина

$$R_s = \frac{2\sigma m}{k_B T \rho \ln S}. \quad (6)$$

Уравнения (5) и (6) образуют систему, решением которой являются значения σ и R_s при данной температуре, пересыщении и скорости нуклеации. Подставив в нее полученные значения, находим $\sigma = 25.9$ мН/м, $R_s = 1.6$ нм. Зная радиус поверхности натяжения, можно оценить объем критического зародыша и найти число молекул ибупрофена в нем. Приняв объем молекулы ибупрофена равным $5.2 \times 10^{-22} \text{ см}^3$, получаем, что в критическом зародыше содержится около 36 молекул ибупрофена.

Выше уже отмечалось, что J_{exp} определяется с точностью до порядка. Однако этой точности вполне достаточно, чтобы определить поверх-

ностное натяжения ибупрофена с ошибкой в 1%. Действительно, если увеличить значение J_{exp} в 10 раз, то при равных остальных параметрах из уравнений (5) и (6) получим $\sigma = 25.6$ мН/м, что на 1% меньше найденного значения. При уменьшении J_{exp} в 10 раз изменение σ также не превышает 1%.

Заметим, что T_{exp} лежит ниже температуры плавления ибупрофена. Однако, согласно “правилу ступеней” Оствальда [33], при спонтанной нуклеации сначала происходит образование менее устойчивой жидкой фазы, т.е. критические зародыши имеют состояние переохлажденной жидкости. В случае ибупрофена это подтверждается и нашими наблюдениями. Ибупрофен, конденсируясь на стенках трубки, образует мелкие прозрачные капли, оставаясь жидким. При больших временах работы установки капли сливаются, и жидкий ибупрофен скапливается в нижнем конце трубки. После остывания трубки ибупрофен может оставаться жидким в течение двух суток, однако малейшее прикосновение к нему приводит к мгновенной кристаллизации, при этом осадок на стенках становится белым. После извлечения ложечки с расплавом из изотермической зоны трубки и ее остывания ибупрофен в ней тоже может оставаться жидким в течение нескольких часов, причем его кристаллизация в ложечке начинает происходить с мест контакта жидкости со стенками ложечки.

Сравним полученное значение σ с поверхностным натяжением плоской поверхности ибупрофена. Как следует из таблицы, при температуре $T_{\text{exp}} = 318$ К $\sigma_{\infty} = 24.4$ мН/м. Видно, что найденное значение σ для критического зародыша с $R_s = 1.6$ нм на 6% больше σ_{∞} (отношение $\sigma/\sigma_{\infty} = 1.06$).

Представляет интерес сравнить полученный результат с доступной в литературе информацией. В работах [10, 14] имеются данные о поверхностном натяжении критических зародышей некоторых металлов I и II групп Периодической системы, в работе [11] эти данные приводятся для висмута, принадлежащего к V группе. Оказалось, что для одновалентных металлов (литий, натрий, цезий, серебро) поверхностное натяжение критических зародышей больше σ_{∞} (отношение σ/σ_{∞} колеблется в пределах от 1.25 до 2) и сильно зависит от радиуса R_s . Для двухвалентных металлов (ртуть, магний, цинк) отношение σ/σ_{∞} меньше единицы, колеблясь в диапазоне 0.5–0.7, и слабо зависит от R_s . Для висмута было найдено, что σ/σ_{∞} порядка 1.2 и также слабо меняется с изменением R_s . Авторы работы [34] определили σ критических зародышей элементарной серы и получили, что отношение $\sigma/\sigma_{\infty} \approx 1.05$ для R_s порядка 1 нм. Таким образом, полученные в настоящей

работе результаты находятся в согласии с литературными данными.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследована гомогенная нуклеация ибупрофена в горизонтальной проточной камере при температуре нагревания 383 К. Установлено, что процесс образования аэрозоля включает в себя конденсационное осаждение пара на стенки трубки, гомогенную нуклеацию пара в объеме и конденсационный рост аэрозольных частиц. Счетную концентрацию аэрозоля измеряли с помощью ДСА, спектр распределения частиц по размерам определяли путем измерения скорости седиментации. Были измерены физико-химические параметры жидкого ибупрофена, а именно: зависимость давления насыщенных паров от температуры, зависимость поверхностного натяжения плоской поверхности от температуры, плотность при температуре, близкой к температуре плавления. Для определения положения области, где нуклеация происходит наиболее эффективно, использована методика “отсечки” пересыщения. Показано, что результаты этой методики согласуются с экспериментальным определением массового профиля осадка на стенках трубки и методикой лазерного светорассеяния. С помощью этих методик оценили объем области эффективной нуклеации и определили скорость нуклеации $J_{\text{exp}} = 10^7$ см⁻³ с⁻¹, пересыщение $S_{\text{exp}} = 11$ и температуру $T_{\text{exp}} = 318$ К в области эффективной нуклеации.

Рассчитаны поверхностное натяжение критического зародыша и радиус его поверхности натяжения: $\sigma = 25.9$ мН/м, $R_s = 1.6$ нм для температуры $T_{\text{exp}} = 318$ К. При этой температуре поверхностное натяжения критического зародыша на 6% выше σ_{∞} для плоской поверхности (24.38 мН/м). Критический зародыш содержит около 36 молекул ибупрофена.

Работа выполнена при финансовой поддержке междисциплинарного интеграционного проекта Сибирского отделения Российской академии наук (СО РАН), проекта Российского фонда фундаментальных исследований № 11-08-01204-а и проекта сотрудничества СО РАН – Тайвань.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гиббс Дж.В. Термодинамика. Статистическая механика. М.: Наука, 1982.
2. Baidakov V.G., Boltachev G.Sh. // Phys. Rev. E. 1999. V. 59. P. 469.
3. Быков Т.В., Шекин А.К. // Неорг. материалы. 1999. Т. 35. С. 759.
4. Быков Т.В., Шекин А.К. // Коллоид. журн. 1999. Т. 61. С. 164.

5. *Bahadur R., Russell L.M.* // *Aerosol Sci. Technol.* 2008. V. 42. P. 369.
6. *Thompson S.M., Gubbins K.E., Walton J.P.R.B., Chantry R.A.R., Rowlinson J.S.* // *J. Chem. Phys.* 1984. V. 81. P. 530.
7. *Vrabec J., Kedia G.K., Fuchs G., Hasse H.* // *Mol. Phys.* 2006. V. 104. P. 1509.
8. *Horsch M., Vrabec J., Hasse H.* // *Phys. Rev. E.* 2008. V. 78. P. 011603.
9. *ten Wolde P.R., Frenkel D.* // *J. Chem. Phys.* 1998. V. 109. P. 9902.
10. *Onischuk A.A., Purtov P.A., Baklanov A.M., Karasev V.V., Vosel S.V.* // *J. Chem. Phys.* 2006. V. 124. P. 014506.
11. *Onischuk A.A., Vosel S.V., Borovkova O.V., Baklanov A.M., Karasev V.V., di Stasio S.* // *J. Chem. Phys.* 2012. V. 136. P. 224506.
12. *Hyvärinen A.P.S.* // *Report Ser. Aerosol Sci.* 2006. № 82. P. 1.
13. *Ferguson F.T., Nuth III J.A., Lilleleht L.U.* // *J. Chem. Phys.* 1996. V. 104. P. 3205.
14. *Vosel S.V., Onischuk A.A., Purtov P.A., Tolstikova T.G.* In: *Aerosols Handbook: Measurement, Dosimetry, and Health Effects.* 2nd ed. Ed. by Ruser L.S., Harley N.H. New York: CRC Press, 2012. P. 503.
15. *Френкель Я.И.* Собрание избранных трудов. Т. 3. Л.: Издательство АН СССР, 1959.
16. *Lothe J., Pound G.M.* // *J. Chem. Phys.* 1962. V. 36. P. 2080.
17. *Lothe J., Pound G.M.* // *J. Chem. Phys.* 1966. V. 45. P. 630.
18. *Kusaka I.* // *Phys. Rev. E.* 2006. V. 73. P. 031607.
19. *Vosel S.V., Onischuk A.A., Purtov P.A.* // *J. Chem. Phys.* 2009. V. 131. P. 204508-1.
20. *Reiss H., Katz J.L., Cohen E.R.* // *J. Chem. Phys.* 1968. V. 48. P. 5553.
21. *Reiss H., Kegel W.K., Katz J.L.* // *J. Phys. Chem.* 1998. V. 102. P. 8548.
22. *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.
23. *Kirsch A.A., Stechkina I.B., Fuchs N.A.* // *J. Aerosol Sci.* 1975. V. 5. P. 119.
24. *Мавлюев Р.А., Анкилов А.Н.* // *Коллоид. журн.* 1985. Т. 15. С. 523.
25. *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.
26. *Рыбин Е.Н., Панкратова М.Е., Коган Я.И.* // *Журн. физ. химии.* 1976. Т. 50. С. 769.
27. *Валиулин С.В., Карасев В.В., Онищук А.А., Восель С.В. и др.* // *ДАН.* 2011. Т. 437. С. 60.
28. *Perlovich G.L., Kurkov S.V., Harsen L.KR., Bauer-Brandl A.* // *J. Pharm. Sci.* 2004. V. 93. P. 654.
29. *Ertel K.D., Heasley R.A., Koegel C., Chakrabarti A., Carstensen J.T.* // *J. Pharm. Sci.* 1990. V. 79. P. 552.
30. *Григорьев И.С., Мейлихов Е.З.* Физические величины: справочник. М.: Энергоатомиздат, 1991.
31. *Lerdkanchanaporn S., Dollimore D.* // *J. Therm. Anal. Calorim.* 1997. V. 49. P. 879.
32. *Фукс Н.А.* Механика аэрозолей. М.: Издательство АН СССР, 1955.
33. *Фольмер М.* Кинетика образования новой фазы. М.: Наука, 1986.
34. *Валиулин С.В., Карасев В.В., Восель С.В., Онищук А.А.* // *Коллоид. журн.* 2013. Т. 75. С. 17.