РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
УРАЛЬСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ
УДМУРТСКИЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР

ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА И МЕЗОСКОПИЯ

ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА И МЕЗОСКОПИЯ 2015, Том 17, № 3

Том 17, № 3

Ижевск-2015

Главный редактор: А.М. ЛИПАНОВ, академик РАН, д.т.н., профессор
Члены редакционной коллегии:

В.И. Кодолов, д.х.н., профессор (зам. гл. ред., Ижевск),
М.А. Корепанов, д.т.н., доцент (отв. секретарь, Ижевск),
А.К. Аржников, д.ф.-м.н., профессор (Ижевск),
А.А. Берлин, д.х.н., профессор, академик РАН (Москва),
А.Л. Бучаченко, д.х.н., профессор, академик РАН (Москва),
А.В. Вахрушев, д.ф.-м.н., профессор (Ижевск),
Г.Е. Заиков, д.х.н., профессор (Москва),
В.И. Корнев, д.х.н., профессор (Ижевск),
А.В. Косточко, д.т.н., профессор (Казань),
В.И. Ладьянов, д.ф.-м.н., профессор (Ижевск),
А.А. Малыгин, д.х.н., профессор (С.-Петербург),
В.А. Трапезников, д.т.н., профессор (Ижевск),
А.В. Трубачев, к.х.н., доцент (Ижевск),
Ю.В. Фролов, д.ф.-м.н., профессор (Москва),
А.И. Холькин, д.х.н., профессор, академик РАН (Москва),
С.А. Цыганов, д.ф.-м.н., профессор (Москва),
О.Н. Чупахин, д.х.н., профессор, академик РАН (Екатеринбург),
И.Н. Шабанова, д.ф.-м.н., профессор (Ижевск),
Ю.К. Шелковников, д.т.н., профессор (Ижевск),
Victor M.M. Lobo, PhD, Professor (Portugal),
Slavcho Rakovsky, PhD, DSc, Professor (Bulgaria)

Журнал издается Удмуртским научным центром Уральского отделения Российской академии наук

Тематика журнала включает в себя: процессы горения и взрыва; математическое моделирование физико-химических процессов; кластеры, кластерные системы и материалы; межфазные слои и процессы взаимодействия в них; квантово-химические расчёты; нелинейные кинетические явления; наноэлектронные приборы и устройства.

ISSN 1727-0227 (Print), ISSN 1727-0529 (Online)

ISSN 1727-0227
9 771727 022002

© ИМ УрО РАН, 2015
УдНЦ УрО РАН, 2015

СОДЕРЖАНИЕ

Левшенков А.И., Левшенкова Л.Е.
ГОРЕНИЕ СМЕСЕЙ ОНИЕВЫХ СОЛЕЙ 5,5’-АЗОТЕТРАЗОЛА С ОКИСЛИТЕЛЯМИ…… 331

Блябляс А.Н., Корепанов М.А.
МОДЕЛИРОВАНИЕ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ИЗОБАРНОГО НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО РАЗДЕЛЕНИЯ НИЗКОКАЛОРИЙНОГО ПОПУТНОГО НЕФТЯНОГО ГАЗА……. 339

Вахрушев А.В., Молчанов Е.К.
ГИДРОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА СОВМЕСТНОГО ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ НА ВРАЩАЮЩИЙСЯ ЦИЛИНДРИЧЕСКИЙ ЭЛЕКТРОД. Часть 4. Кинетика процесса адсорбции наночастиц……... 343

Шабанова И.Н., Кодолов В.И., Теребова Н.С.
МОДИФИЦИРОВАНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ МЕДЬ/УГЛЕРОДНЫМИ НАНОСТРУКТУРАМИ И ПОЛИФОСФАТОМ АММОНИЯ…….. 353

Алалыкин С.С., Закирова Р.М., Кобзиев В.Ф., Крылов П.Н., Федотова И.В.
ФОРМИРОВАНИЕ МУЛЬТИСЛОЙНЫХ СТРУКТУР ZnS/SiO_2 ВЧ МАГНЕТРОННЫМ НАПЫЛЕНИЕМ НА МОДЕРНИЗИРОВАННОЙ УСТАНОВКЕ КАТОД-1М……... 360

Бурнышев И.Н., Порываев Д.А.
АЛИТИРОВАНИЕ СТАЛЕЙ В ДИНАМИЧЕСКОЙ НАСЫЩАЮЩЕЙ СРЕДЕ…….. 364

Дементьев В.Б., Засыпкин А.Д.
ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СТАЛИ 30ХГСН2А В ТЕХНОЛОГИЯХ ПРОШИВКИ, РЕДУЦИРОВАНИЯ И ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ ОСОБОТОЛСТОСТЕННЫХ ТРУБНЫХ ЗАГОТОВОК……. 372

Жданова Л.И., Рыбин Д.С., Коныгин Г.Н.
СТРОЕНИЕ И БИОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ГИДРАЗИДОВ ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ, СОДЕРЖАЩИХ ДИ(2-ХЛОРЭТИЛ)АМИННУЮ ГРУППУ……... 380

Канунникова О.М., Карбань О.В., Аксенова В.В., Гильмутдинов Ф.З., Соловьев А.А., Перевощикова Н.Б., Ладьянов В.И.
ВЛИЯНИЕ МЕХАНОАКТИВАЦИИ В ШАРОВОЙ ПЛАНЕТАРНОЙ МЕЛЬНИЦЕ НА СОСТАВ, СТРУКТУРУ И БИОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЛАКТАТА КАЛЬЦИЯ……. 387

Трубачев А.В., Трубачева Л.В.
МИНЕРАЛЬНО-ОРГАНИЧЕСКИЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ С ВЫСОКОЙ СОЛЬВАТИРУЮЩЕЙ СПОСОБНОСТЬЮ И ВОЗМОЖНОСТИ ИХ ПРИМЕНЕНИЯ В ЭЛЕКТРОАНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ МЕТАЛЛОВ……... 396

Тукаев Р.Ф., Демченко М.В., Сисанбаев А.В.
КОРРОЗИОННЫЙ РЕЛЬЕФ ПОВЕРХНОСТИ СВАРНЫХ ШВОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ЭЛЕКТРОДУГОВОЙ И ЛАЗЕРНОЙ СВАРКОЙ…….. 403

Черепанов И.С., Трубачев А.В.
ЛОКАЛЬНОЕ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ МЕТАЛЛОВ НА АНОДИРОВАННЫЕ ПОВЕРХНОСТИ МИКРОКАТОДОВ……. 408

Шумилова М.А., Петров В.Г., Набокова О.С.
ХАРАКТЕРИСТИКА ПОЧВЕННЫХ ОБРАЗЦОВ КАМБАРСКОГО РАЙОНА
НА ЗАВЕРШАЮЩЕЙ СТАДИИ РАБОТЫ ОБЪЕКТА ПО УНИЧТОЖЕНИЮ ЛЮИЗИТА…….. 413

Шумилова М.А., Тарасов В.В., Новиков В.Н.
МИНЕРАЛЬНЫЕ СИЛИКАТЫ КАК КОМПОНЕНТЫ СМАЗОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ
ДЛЯ УВЕЛИЧЕНИЯ КОРРОЗИОННОЙ СТОЙКОСТИ МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ…….. 419

Кораблев Г.А., Васильев Ю.Г., Заиков Г.Е.
ГЕКСАГОНАЛЬНЫЕ СТРУКТУРЫ В НАНОСИСТЕМАХ…… 424

Корнев В.И., Алабдулла Гусун Файди, Кропачева Т.Н., Батуева Е.В.
МОДЕЛИРОВАНИЕ КООРДИНАЦИОННЫХ РАВНОВЕСИЙ ОБРАЗОВАНИЯ
ПОЛИЯДЕРНЫХ ЭТИЛЕНДИАМИНТЕТРААЦЕТАТОВ КОБАЛЬТА(II)
В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ АМИНОЭТАНОВОЙ КИСЛОТЫ…… 430

Кучеренко М.Г., Пеньков С.А.
СПИНОВАЯ ДИНАМИКА КОГЕРЕНТНЫХ ТРИПЛЕТ-ДУБЛЕТНЫХ ПАР СЕЛЕКТИВНО
РЕАГИРУЮЩИХ МОЛЕКУЛ ВО ВНЕШНЕМ МАГНИТНОМ ПОЛЕ……. 437

Похолок Т.В., Гапонова И.С., Парийский Г.Б., Заиков Г.Е., Михеев Ю.А., Ломакин С.М.
САМОПРОИЗВОЛЬНОЕ ОКИСЛЕНИЕ НА ВОЗДУХЕ ФЕНИЛОНА,
НИТРОВАННОГО ОКИСЛАМИ АЗОТА……..... 449

Сивергин Ю.М., Гайсин Ф.Р., Киреева С.М., Усманов С.М.
ВЛИЯНИЕ ДЛИНЫ МОЛЕКУЛЫ ТЕТРАФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МОНОМЕРОВ НА
КИНЕТИКУ ИХ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ В РАМКАХ ФОРМИРОВАНИЯ НАНОГЛОБУЛЫ……... 460

Кривенков Р.Ю., Михеев Г.М., Зонов Р.Г., Могилева Т.Н., Стяпшин В.М.
АВТОМАТИЗИРОВАННЫЙ КОМПЛЕКС ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ОПТИЧЕСКОГО
ОГРАНИЧЕНИЯ МОЩНОСТИ И НЕЛИНЕЙНОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА
МЕТОДОМ Z-СКАНИРОВАНИЯ…….. 471

Тюриков А.В., Шелковников Е.Ю., Гуляев П.В., Жуйков Б.Л., Липанов С.И.
ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ МАКРОСКОПИЧЕСКОЙ ФОРМЫ ПЕРЕТРАВЛИВАЕМОЙ
ШЕЙКИ ЗАГОТОВКИ СТМ-ЗОНДА НА ЕГО НАНОТОПОЛОГИЮ ……. 482

РЕФЕРАТЫ…….. 488

Требования к оформлению статей……... 494

УДК 536.45

ГОРЕНИЕ СМЕСЕЙ ОНИЕВЫХ СОЛЕЙ 5,5’-АЗОТЕТРАЗОЛА С ОКИСЛИТЕЛЯМИ

ЛЕВШЕНКОВ А.И., ЛЕВШЕНКОВА Л.Е.

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,
125047, г. Москва, Миусская пл., 9

АННОТАЦИЯ. В работе изучено горение смесей ониевых солей 5,5'-азотетразола с азотистыми основаниями, такими как аммиак, гидразин, гуанидин, аминогуанидин, триаминогуанидин с окислителями: хлорат калия, перхлорат калия, оксид меди (II), оксид висмута, нитрат висмутила, нитрат аммония. Определены характеристики горения: скорость горения, температура горения, предложен механизм горения смесей. Показано, что в отличие от индивидуальных солей в смесях с окислителями при горении реализуются термодинамически равновесные процессы и не происходит выделения токсичных лабильных цианистых соединений.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: соли 5,5'-азотетразола, смеси с окислителями, характеристики и механизм горения.

ВВЕДЕНИЕ

Среди различных классов полиазотистых соединений особенное место занимают соли 5,5’-азотетразола (AzT) с азотистыми основаниями (ониевые соли AzT), являющиеся солевыми бескислородными высокоэнтальпийными быстрогорящими системами. Они содержат в своем составе значительное количество азота (до 80 %), и, имея высокую положительную энтальпию образования, при отсутствии в их составе кислорода, имеют низкую температуру горения и небольшую молекулярную массу газообразных продуктов горения. Многие из них отличаются относительно несложными методами синтеза, низкой чувствительностью к механическим воздействиям, обладают хорошей термостойкостью, низкой гигроскопичностью и растворимостью в воде. Эти характеристики определяются, прежде всего, химической природой основания, входящего в состав соли AzT. В последнее время в ряде стран ведется синтез и исследование солей AzT с азотистыми основаниями, которые представляют интерес как перспективные компоненты взрывчатых композиций, газогенерирующих составов и твердых ракетных топлив.

Исследования, проведенные в последние годы [1 – 3] показали, что, поскольку AzT является кислотой, неустойчивой в свободном состоянии и стабилизируемой основанием, образующем соль, термическая стабильность ониевых солей AzT зависит от силы основания (pKa сопряженной кислоты) и как при термическом распаде, так и при горении ониевых солей AzT, вначале происходит диссоциация на кислоту и основание, а затем распад AzT и основания (если оно склонно к распаду в данных условиях). Таким образом, скорость горения ониевых солей зависит, с одной стороны, от размера фрагмента основания и наличия в нем эксплозифорных групп, с другой – от силы основания, определяющей термическую стабильность соли и, следовательно, температуру, определяющую процесс горения. Основными процессами, определяющими распад солей AzT, является диссоциация соли на кислоту AzT и основание, распад кислоты и распад основания. При этом распад AzT происходит полностью – ни при горении, ни на ранних стадиях распада не удается обнаружить промежуточные продукты. Распад же оснований, даже содержащих эксплозифорные гидразиновые фрагменты, как правило, не достигает завершения в процессе распада и горения [3]. Полнота распада гидразина (в гидразиновой соли AzT), по-видимому, происходит только при детонации соли [4].

Ониевые соли AzT горят с высокими скоростями (выше скорости горения октогена $U_{10\ МПа}$ = 18 мм/с), давление начала горения 0,1 – 1,1 МПа [5]. Исследования структуры пламени показывают, что горение происходит с диспергированием конденсированной фазы.

Определение температуры поверхности вследствие этого затруднено, а максимальная температура пламени (T_f), ниже расчетной, составляющей 1000 – 1700 °C (термодинамически равновесной, с образованием главным образом азота, водорода и углерода) на 400 – 600 °C (табл. 1). Горение происходит за счет процессов, идущих в конденсированной фазе [1, 3]. Свечение при горении ониевых солей AzT не наблюдается, за исключением соли гидроксиламина, содержащей всего два атома кислорода на одну молекулу соли. Термопарные исследования этой соли сильно затруднены вследствие ее сильной неустойчивости и взрывоопасности (гидроксиламин является одним из наиболее слабых оснований, соль которого была исследована, она выпадает из водного раствора в виде тригидрата, в процессе обезвоживания склонна к взрыву), а также высокой скорости горения, лежащей за пределами чувствительности термопары.

Таблица 1

Характеристики горения ониевых солей 5,5'-азотетразола [1, 5]

Соль AzT	$P_{НАЧ.ГОР.}$, МПа	$U_{10\ МПа}$, мм/с	$T_{ТЕОР}$, °C	$T_{f\ ЭКСП}$, °C
$(NH_3OH)_2AzT$	0,7	110	1790	–
EnAzT	0,6	78	1360	780
$(TAG)_2AzT$	0,1	69	1540	1130
$(N_2H_5)_2AzT$	0,6	68	1670	1300
$(NH_4)_2AzT$	1,1	68	1330	900
$(PhNH_3)_2AzT$	0,3	47	1250	–
Gu_2AzT	0,2	25	1070	600
$(DAG)_2AzT$	0,6	23	1430	800
$(AG)_2AzT$	0,4	19	1360	700

Расчеты [3, 5] показали, что такое понижение температуры бескислородных солей связано с образованием лабильных эндотермических соединений, содержащих нитрильную группу – цианистого водорода HCN и цианамида H_2NCN, причем образование этих продуктов происходит на фоне образования экзотермического продукта – аммиака NH_3. Анализ газовой фазы продуктов разложения $(TAG)_2AzT$ [6] при быстром нагреве в ячейке Фурье спектрофотометра, показал наличие 6,46 моль N_2; 5,06 моль NH_3; 4,00 моль HCN и следовых количеств NH_2CN на 1 моль исходной соли.

Поскольку горение солей AzT происходит с выделением лабильных токсичных продуктов, логично предположить их применение в смесях с окислителями. В литературе имеется ряд источников, показывающих применение ониевых солей AzT в составе различных композиций, в том числе и с окислителями. Соли AzT с металлами и аммонием синтезировны Тиле уже более 100 лет назад [7; 8, с. 84-85], показано, что медная, ртутная, серебряная и свинцовая соли AzT [9, с. 395-397] обладают взрывчатыми свойствами. Основная свинцовая соль AzT нашла применение в Германии во время Второй мировой войны в качестве инициирующего взрывчатого вещества для мостиков накаливания [9, с. 397-399]. Основную свинцовую соль, также как и гидроксиламиновую соль, таким образом, можно считать прообразами смеси соль AzT – окислитель.

Анализ литературных данных показывает, что для различных целей предлагаются системы, содержащие ониевые соли AzT и окислители. Смесь гуанидиновой соли AzT и окислителя $KClO_4$ рассматривается как перспективная быстрогорящая пожаротушащая композиция для замены френовых огнетушителей [10, 11]. Смеси гуанидиновой, аминогуанидиновой и триаминогуанидиновой солей AzT с окислителями (нитратом аммония [12, 13] и оксидом меди (II) [14]) предложены их как компоненты газогенерирующих составов для автомобильных подушек безопасности с целью замены применяющегося в настоящее время токсичного азида натрия.

Для композиций гуанидиновой и аминогуанидиновой солей AzT с окислителем CuO приготовленных в стехиометрическом соотношении исследовалось их горение в модельном

газогенераторе (скорость роста давления) [14]. Анализ газовой фазы, проведенный методом FT-IR, показал приемлемое содержание токсичных газов (HCN, NH_3 и NO_2) в продуктах горения смесей солей AzT с окислителем. К сожалению, ни данных по зависимости скорости горения от давления, ни геометрических характеристик газогенератора и заряда в источнике не приведено.

Итак, систематических исследований горения смесей ониевых солей AzT с окислителями не проводилось. Однако для проектирования газогенераторов и двигателей необходимо знать баллистические характеристики состава – скорость горения и ее зависимость от давления. Кроме того, исследование характеристик горения таких систем может позволить определить механизм их горения. В связи с этим, в настоящей работе проведено исследование горения ряда смесей ониевых солей AzT с различными типами окислителей: определение зависимости скорости горения от давления, исследование структуры пламени, а также термический анализ смесей, характеризующий поведение смеси горючее-окислитель в конденсированной фазе методами ДСК и определения температуры вспышки.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Соли 5,5’-азотетразола с азотистыми основаниями синтезировались в две стадии: на первой были получены соли азотетразола с металлами (натрием, барием или калием) окислением 5-аминотетразола перманганатом калия в щелочном водном растворе по стандартной методике [15 – 18] с последующим ионным обменом с солью соответствующего азотистого основания. Выход конечных продуктов составлял 70 – 85 %. Полученные соли, за исключением $(NH_4)_2AzT$, Gu_2AzT и $(TAG)_2AzT$ содержали в своем составе 1 – 3 молекулы кристаллизационной воды, которая удалялась путем дегидратации в вакууме при температуре 80 – 100 °C до постоянной массы. Качественный состав полученных солей был подтвержден с помощью ИК-спектрофотометрии, количественный – с помощью элементного анализа. Дальнейшая перекристаллизация из воды незначительно увеличивает чистоту, заметно снижая выход продукта.

Смеси солей AzT с окислителями готовились обычно в стехиометрическом соотношении. Окислители были использованы в виде частиц с размером около 100 мкм (NH_4NO_3), 30 – 50 мкм (Bi_2O_3, $BiONO_3$), 10 – 20 мкм ($KClO_3$ и $KClO_4$), менее 1 мкм (CuO). Средний размер частиц механически измельченных солей составлял около 20 мкм.

Исследование горения проводилось в атмосфере азота в бомбе постоянного давления БПД-400, объемом 1,5 л. Процесс горения фиксировался на видеокамеру, скорость горения определялась путем обсчета полученных видеозаписей с помощью специализированных компьютерных программ. Заряды готовились прессованием тонко измельченного вещества в плексигласовые трубки диаметром 4 мм до плотности, составляющей обычно 85 – 90 % от максимальной.

Температурные профили в волне горения измеряли плоскими П-образными вольфрам-рениевыми микротермопарами с толщиной термоспая 5÷7 мкм (ширина термопары 80÷100 мкм, длина плеча ~ 1 мм). Термодинамические расчеты выполняли по программе “REAL” [19].

Определение температуры вспышки проводили путем нагревания навески исследуемого вещества, помещенной в пробирку, в сплаве Розе. Навески солей AzT и их смесей с окислителями составляли: 25 – 100 мг. Навеску исследуемого вещества помещали в круглодонную стеклянную пробирку. Пробирка опускалась в расплав сплава Розе на 3 – 4 см с таким расчетом, чтобы навеска вещества находилась на одном уровне с ртутным шариком термометра. Начальная температура при исследованиях составляла 120 – 140 °C. Нагрев производился с постоянной скоростью около 20 °C/мин. Вспышка фиксировалась визуально и отмечалась температура, показанная на термометре.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Горение всех смесей, изготовленных в стехиометрическом соотношении, в отличие от исходных солей, происходит с ярким пламенем и расплавлением спирали, что указывает на высокую температуру горения. Показано, что при горении смесей на основе хлората и перхлората калия (рис. 4 – 5, табл. 2) возможны два случая: смеси на основе быстрогорящих солей – аммониевой, гидразиновой и триаминогуанидиновой – горят со скоростями, близкими к скоростям горения исходных солей, однако давление начала горения ниже, чем в случае индивидуальных солей.

Смеси на основе медленногорящих солей – гуанидиновой и аминогуанидиновой – имеют скорости горения в 2 – 3 раза выше скорости горения исходных солей, однако давления начала горения выше, чем у индивидуальных солей.

На рис. 1 – 2 приведены характерные зависимости скорости горения от давления смесей с хлоратом и перхлоратом калия с медленногорящими гуанидиновой и аминогуанидиновой солями и быстрогорящими аммониевой, гидразиновой и триаминогуанидиновой солями AzT. Видно, что независимо от скорости горения исходной соли смеси с одним и тем же окислителем имеют близкие закономерности горения.

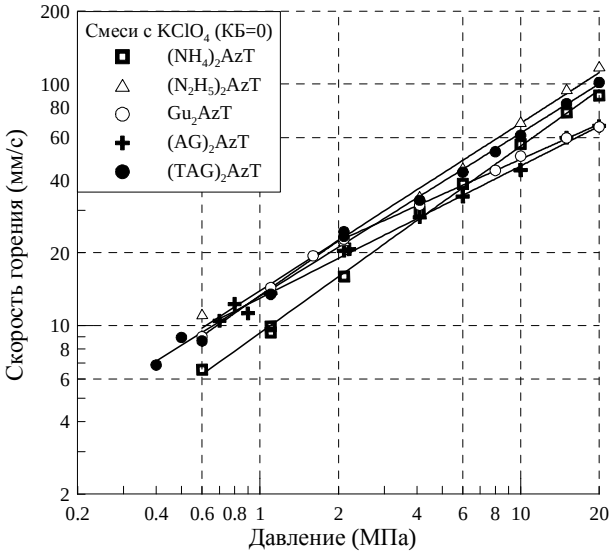


Рис. 1. Зависимости скорости горения от давления стехиометрических смесей солей азотетразола с перхлоратом калия

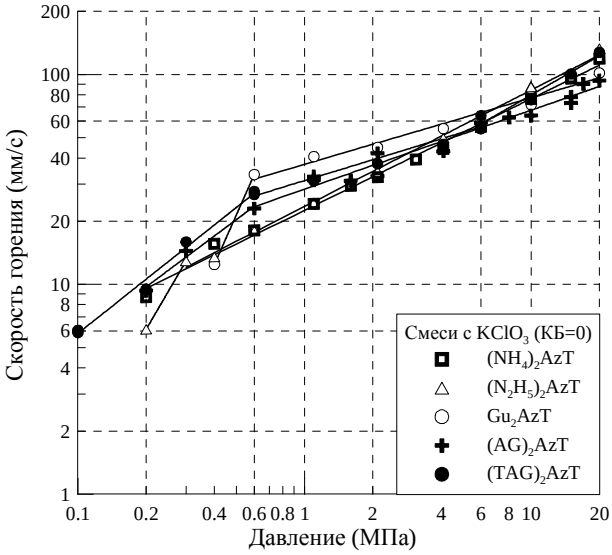


Рис. 2. Зависимости скорости горения от давления стехиометрических смесей солей азотетразола с хлоратом калия

Высокие и при этом близкие друг к другу скорости горения смесей всех исследованных солей с хлоратом и перхлоратом калия, а также высокая расчетная температура горения (около 3000 °C) позволяют предположить, что в данном случае параметры горения определяются окислительно-восстановительными процессами, протекающими в газовой фазе, и зависят главным образом от активности окислителя. Поскольку при горении солей AzT измеренная температура ниже термодинамически равновесной, представляет интерес измерение температуры пламени смеси солей AzT с окислителями. Кроме того, важно знать, насколько глубоко происходят окислительно-восстановительные процессы при отходе от стехиометрических соотношений. Для этого нами были исследованы смеси гуанидиновой соли AzT с перхлоратом калия в различных соотношениях (с коэффициентом избытка окислителя (α) от 0,3 до 1,5, рис. 3).

Было показано, что в этих пределах коэффициент избытка окислителя влияет только на давление начала горения и скорость горения при низких давлениях. Начиная с 4 МПа, все исследованные смеси имеют близкие скорости горения и зависимости скорости горения от

давления. Для термопарных исследований была выбрана смесь с α = 0,5, как смесь с невысокой температурой горения, пониженным содержанием электропроводных конденсированных продуктов горения (KCl) и восстановительной средой в пламени (вольфрам выше 2000 °C легко окисляется кислородом). Исследования показали, что для данной смеси расчетная термодинамически равновесная температура достигается (рис. 4). Следовательно, можно говорить о реализации окислительно-восстановительных реакций и предполагать отсутствие лабильных токсичных соединений. Таким образом, смеси солей AzT с окислителями (даже при их небольшом содержании) гораздо больше, чем индивидуальные соли подходят для использования в газогенерирующих системах, при работе которых не должно выделяться токсичных продуктов.

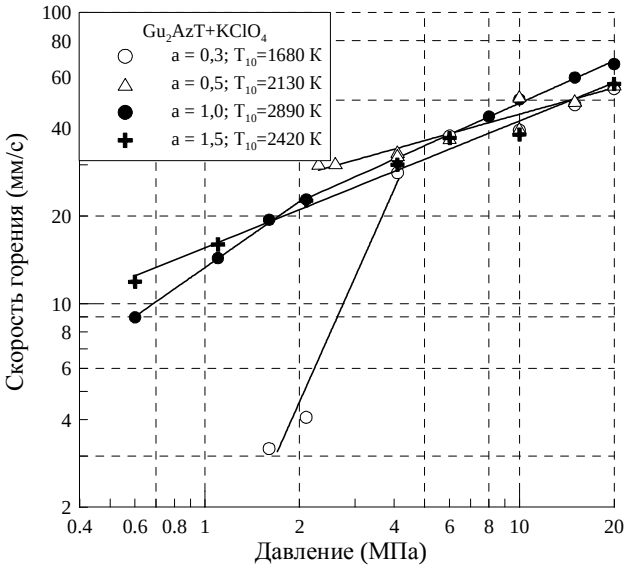


Рис. 3. Зависимости скорости горения от давления смесей гуанидиновой соли азотетразола с перхлоратом калия при различных коэффициентах избытка окислителя α

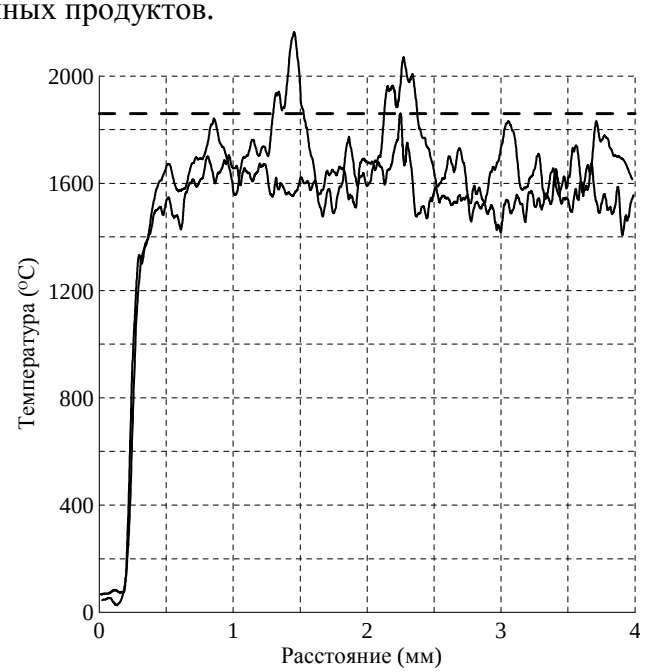


Рис. 4. Температурные профили смеси $Gu_2AzT/KClO_4$ при α = 0,5 (P = 4 МПа)

Для многих газогенерирующих композиций существуют ограничения не только по содержанию токсичных продуктов, но и по температуре горения. Поэтому представляет интерес исследование горения смесей солей AzT с другими окислителями, обладающих пониженной температурой горения.

Наиболее удобными для использования солями AzT являются наиболее термостойкая и малочувствительная гуанидиновая соль и одна из наиболее высокоэнергетических солей – триаминогуанидиновая. Исследование горения $(TAG)_2AzT$ было проведено в работах [6]. Опубликован проект ее промышленного производства [20]. На примере гуанидиновой и триаминогуанидиновой солей AzT было исследовано горение стехиометрических смесей с окислителями, такими как нитрат калия, оксид меди (II), нитрат аммония, нитрат висмутила и оксид висмута (рис. 5 – 6, табл. 2).

Горение всех смесей происходит с ярким пламенем. Исследованные окислители оказывают разное влияние на скорость горения солей AzT. Нитрат калия увеличивает скорость горения гуанидиновой соли AzT и снижает скорость горения триаминогуанидиновой соли. По-видимому, такое поведение связано с повышенной термостойкостью и низкой скоростью горения гуанидиновой соли AzT, распад и окисление которой при горении протекают согласованно, в случае же триаминогуанидиновой соли AzT нитрат калия проявляет окислительные свойства далеко от поверхности горения, а в конденсированной фазе является разбавителем, отнимая тепло на прогрев, плавление и разложение.

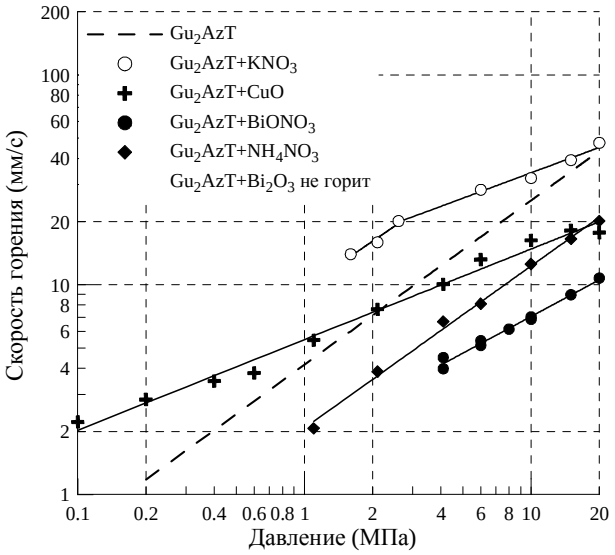


Рис. 5. Зависимости скорости горения от давления стехиометрических смесей гуанидиновой соли азотетразола с различными окислителями

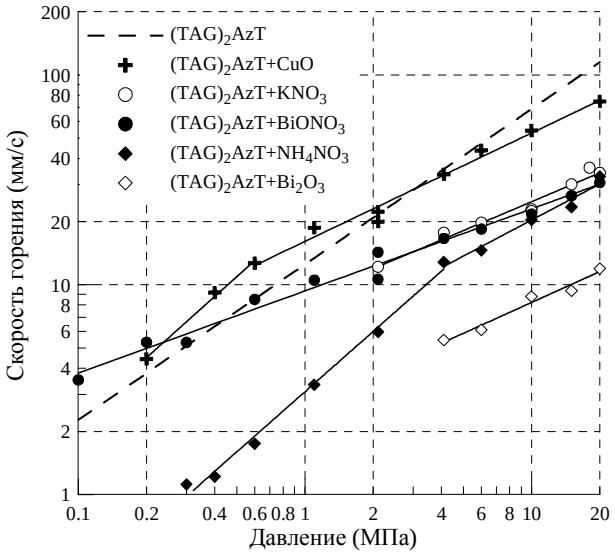


Рис. 6. Зависимости скорости горения от давления стехиометрических смесей триаминогуанидиновой соли азотетразола с различными окислителями

Таблица 2

Характеристики горения смесей гуанидиновой и триаминогуанидиновой солей азотетразола с различными окислителями

Окислитель	U_{10}, мм/с	Z_{10}	T_{10}, K	$V_Г$, л/кг
		Gu_2AzT		
$KClO_3$	77	3,1	2770	460
$KClO_4$	49	2,0	2890	520
KNO_3	34	1,4	2160	470
CuO	15	0,6	1360	280
NH_4NO_3	12	0,5	2320	950
$BiONO_3$	7	0,3	2260	340
		$(TAG)_2AzT$		
$KClO_3$	80	1,3	2940	490
$KClO_4$	63	1,0	3050	550
CuO	53	0,8	1600	300
KNO_3	25	0,4	2210	500
$BiONO_3$	23	0,4	2370	350
NH_4NO_3	20	0,3	2440	960
Bi_2O_3	8	0,1	1440	180

Нитраты аммония и висмутила, а также оксид висмута снижают скорости горения обеих солей (смесь гуанидиновой соли с оксидом висмута не горит до 10 МПа). Таким образом, по влиянию на скорость горения солей AzT они также являются разбавителями.

Следует отметить, что ранее были исследованы смеси нитрата аммония с аминогуанидиновой солью [13]. Авторы показали, смеси с большим содержанием аминогуанидиновой соли AzT (50 – 60 %) горят быстрее исходной соли и ее стехиометрической смеси с селитрой. Влияние размера частиц как добавки, так и селитры на скорость горения смеси обнаружено не было, что было связано с плавлением компонентов смеси при горении. Однако зависимость скорости горения аминогуанидиновой соли AzT от давления, приведенная в работе [13], приблизительно в 2 раза ниже, полученной нами и близка к скорости горения моногидрата аминогуанидиновой соли AzT. Из чего можно предположить, что в работе [13] исследовалось плохо высушенное вещество.

Отдельное место среди окислителей занимает оксид меди (II). Его смесь с гуанидиновой солью горит от 0,1 до 20 МПа по одному закону, скорость горения при низких давлениях выше, а при высоких ниже, чем у гуанидиновой соли AzT. По-видимому, это связано с протеканием реакций окисления-восстановления в конденсированной фазе. На это указывает также понижение температуры вспышки смеси по сравнению с исходной солью (210 и 240 °С соответственно).

Смесь триаминогуанидиновой соли азотетразола с оксидом меди (II), при относительно высоких скоростях горения имеет расчетную температуру горения ниже 2000 К и объем газофазных продуктов, выделяющихся при горении, около 300 л/кг, что соответствует техническим требованиям, предъявляемым к составам для газогенераторов. Следует отметить, что медь при горении выделяется в виде расплавленных капель, дыма не наблюдается, следовательно, газовая фаза свободна от частиц конденсированных продуктов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sinditskii V.P., Levshenkov A.I., Levshenkova L.E. Study of Thermal Decomposition and Combustion of Guanidinium 5,5’-Azotetrazole Salt. // Proc. 16 Inter. Sem. «New trends in research of energetic materials». Pardubice, Czech Republic, 2013. Part II. P. 882-887.
2. Левшенкова Л.Е., Синдицкий В.П., Левшенков А.И. Исследование термического распада гуанидиновой и аммониевой солей 5,5’-азотетразола // Успехи в химии и химической технологии. 2013. Т. XXVII, № 2. С. 131-136.
3. Levshenkova L.E., Sinditskii V.P., Levshenkov A.I. Study of Thermal Decomposition of Onium 5,5’-Azotetrazole Salts // Proc. 17 Inter. Sem. «New trends in research of energetic materials». Pardubice, Czech Republic, 2014. Part II. P. 973-978.
4. Kolesov V., Kapranov K., Levshenkov A., Levshenkova L., Sinditskii V. Thermochemistry of salts of 5,5’-azotetrazole with nitrogenous bases // Proc. 18 Inter. Sem. «New trends in research of energetic materials». Pardubice, Czech Republic, 2015. Part II. P. 547-550.
5. Левшенкова Л.Е., Постников П.А., Ньейн Чан, Левшенков А.И., Синдицкий В.П. Исследование горения солей 5,5’-азотетразола с азотистыми основаниями // Успехи в химии и химической технологии. 2012. Т. XXVI, № 3. С. 11-15.
6. Tappan B.C., Ali A.N., Son S.F., Brill T.B. Decomposition and ignition of the high-nitrogen compound triaminoguanidinium azotetrazolate (TAGzT) // Prop., Explos., Pyrotech. 2006. V. 31(3). P. 163-168.
7. Thiele J. Ueber Azo- und Hydrazoverbindungen des Tetrazols // Lieb. Ann. 1898. V. 303. P. 57-78.
8. Хмельницкий Л.И. Справочник по взрывчатым веществам. М. : Военная ордена Ленина и ордена Суворова Артиллерийская инженерная академия имени Ф.Э. Дзержинского, 1961. 842 с.
9. Багал Л.И. Химия и технология инициирующих взрывчатых веществ. М. : Машиностроение, 1975. 456 с.
10. Fallis S., Reed R., Lu Y.-Ch., Wierenga P.H, Holland G.F. Advanced Propellant/Additive Development for Fire Suppressing Gas Generators // Proc. Halon Options Technical Working Conf. 2000. P. 361-370.
11. Fallis S., Reed R., McCormick J. L., Wilson K. A., Holland G. F. Advanced Propellant/Additive Development for Fire Suppressing Gas Generators: Hybrid Systems // Proc. Halon Options Technical Working Conf., Albuquerque, NM, 2001. P. 364-372.
12. Tremblay M. Spectres Infrarouges de Composés Riches en Azote // Can. J. Chem. 1965. V. 43(5). P. 1154-1157.
13. Miyata Ya., Hasue K. Burning characteristics of aminoguanidinium 5,5′-azobis-1H-tetrazolate/ammonium nitrate mixture effects of particle size and composition ratio on burning rate // J. Energ. Materials. 2011. V. 29(4). P. 344-359.
14. Abe M., Ogura T., Miyata Ya., Okamoto K., Date Sh., Kohga M., Hasue K. Evaluation of gas generating ability of some tetrazoles and copper (II) oxide mixtures through closed vessel test and theoretical calculation // Sci. Tech. Energetic Materials. 2008. V. 69, № 6. P. 183-190.
15. Hiskey M.A., Goldman N., Stine J.R. High Nitrogen Energetic Materials derived from Azotetrazolate // J. Energ. Materials. 1998. V. 16. P. 119-127.
16. Hammerl A., Klapötke T. M., Nöth H., Warchhold M., Holl G., Kaiser M., Ticmanis U. $[N_2H_5]^{+2}$ $[N_4C\text{-}NN\text{-}CN_4]^{2-}$: A New High-Nitrogen High-Energetic Material // Inorg. Chem. 2001. V. 40(14). P. 3570-3575.
17. Steinhauser G., Klapotke T.M. Pyrotechnik mit dem “Okosiegel”: eine chemische herausforderung // Angewandte Chemie. 2008. № 120. P. 3376-3394.
18. Левшенкова Л.Е., Левшенков А.И. Синтез и свойства солей 5,5’-азотетразола с азотистыми основаниями // Вестник Бурятского государственного университета. 2015. Вып. 3. С. 31-35.
19. Belov G.B. Thermodynamic analysis of combustion products at high temperature and pressure // Propellants, explosives, pyrotechnics. 1998. V. 23. P. 86-89.
20. Radack C., Salan J., Lenahan S., Head I. Bis Triaminoguanidinium Azotetrazolate (TAGzT) Scale Up and Production // 2007 AIChE Annual Meeting, Nov. 4-9, Salt Lake City, UT.

COMBUSTION OF MIXTURES OF ONIUM SALTS OF 5.5'-AZOTETRAZOLE WITH OXIDIZERS

Levshenkov A.I., Levshenkova L.E.

D.Mendeleev University of Chemical Technology, Moscow, Russia

SUMMARY. The burning behavior of mixtures of onium salts of 5.5'-azotetrazole with ammonia, hydrazine, guanidine, aminoguanidine, triaminoguanidine, with oxidizers potassium chlorate, potassium perchlorate, copper oxide (II) oxide, oxide of bismuth, basic bismuth nitrate and ammonium nitrate deeply researched. The effect of chemical nature of salts of 5.5'-azotetrazole and oxidizers on the burning rate of the mixtures was shown.

KEYWORDS: 5.5'-azotetrazole salts, mixtures of oxidizers, the rate and temperature of combustion.

Левшенков Антон Игоревич, кандидат химических наук, доцент кафедры химии и технологии органических соединений азота, РХТУ им. Д.И. Менделеева, тел. +7-926-478-09-94, e-mail: antlew@rambler.ru

Левшенкова Людмила Евгеньевна, аспирант кафедры химии и технологии органических соединений азота, РХТУ им. Д.И. Менделеева, тел. +7-985-229-54-87, e-mail: akhapkina-luda@rambler.ru

УДК 665.612.003.1

МОДЕЛИРОВАНИЕ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ИЗОБАРНОГО НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО РАЗДЕЛЕНИЯ НИЗКОКАЛОРИЙНОГО ПОПУТНОГО НЕФТЯНОГО ГАЗА

БЛЯБЛЯС А.Н., КОРЕПАНОВ М.А.

Институт механики Уральского отделения РАН, 426067, Ижевск, ул. Т. Барамзиной, 34

АННОТАЦИЯ. В статье описывается технология низкотемпературного разделения попутного нефтяного газа на фракции без использования компрессионных установок. Проведен анализ эффективности данной технологии на примере газа с химическим составом, аналогичным попутному нефтяному газу Гремихинского месторождения, характерного для Удмуртской Республики. Проведены численные и экспериментальные исследования и подтверждена работоспособность технологии.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: попутный нефтяной газ, низкокалорийный, утилизация, конденсация, сепарация, широкая фракция летучих углеводородов.

ВВЕДЕНИЕ

С 1 января 2012 г. вступило в действие постановление правительства Российской Федерации, устанавливающее требование к нефтекомпаниям об утилизации 95 % добываемого попутного нефтяного газа (ПНГ) [1].

Несмотря на это, ежегодно на факельных системах нефтегазодобывающих компаний сжигаются миллионы кубометров топлива.

На сегодняшний день существуют множество технологий позволяющих так или иначе использовать попутный нефтяной газ, одной из наиболее используемых является низкотемпературная сепарация предварительно компримированного газа в ректификационных колоннах с последующим выделением широких фракций легких углеводородов. Данная технология оправдывает энергозатраты, когда углеводородный газ высококалорийный, с теплотой сгорания 15 – 25 тыс. ккал/м^3, т.е. содержит достаточно большое количество углеводородных газов.

Специфика добываемого попутного газа на территории Удмуртской Республики заключается в том, что средняя объемная доля азота составляет 60 – 80 %, в связи с этим, средняя теплота сгорания газа варьируется от 3 до 7 тыс. ккал/м^3. В связи с этим невольно напрашивается вопрос о целесообразности компрессионного воздействия на ПНГ, большую часть которого составляет азот, являющийся нейтральным газом. Кроме того, компрессионное разделение газа влечет за собой конденсацию и растворение в жидкости нецелевых компонентов, таких как азот, сероводород, и т.д. В связи с этим, требуется последующая дегазация получающегося жидкого продукта.

Предлагаемая технология предусматривает исключение компрессорной установки из рассмотренной ранее [2] технологической схемы разделения углеводородных газов. Высвободившуюся энергию предлагается направить на дополнительное охлаждение хладагента в системе. Существующий уровень холодильной техники позволяет поддерживать температуру хладагента в системе до -30 ^{o}C. Принципиальная технологическая схема изобарного разделения низкокалорийного попутного нефтяного газа приведена на рис. 1.

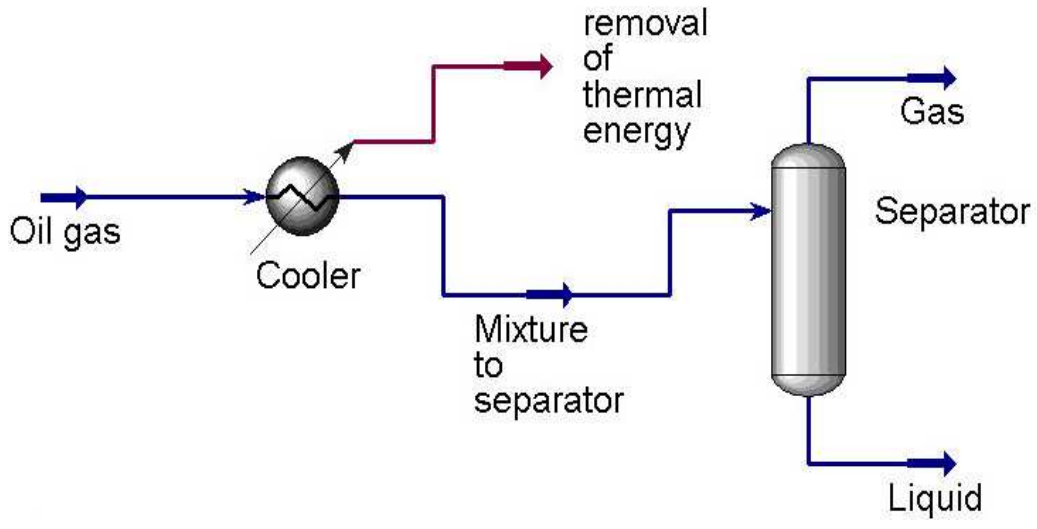


Рис. 1. Принципиальная технологическая схема изобарного разделения низкокалорийного попутного нефтяного газа

Для моделирования процесса низкотемпературной сепарации используется САПР Aspen HYSYS, с решателем по уравнению Пенга-Робинсона.

Предложенное в 1976 г. уравнение состояния Пенга-Робинсона получило широкое распространение для расчетов газо-жидкостного равновесия

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v(v+b)+b(v-b)},$$

где p – давление, МПа; T – температура, К; v – мольный объем, м^3/кмоль; R – универсальная газовая постоянная, МПа·м^3/кмоль·К; a, b – коэффициенты уравнения Пенга-Робинсона для чистых веществ [3].

Моделирование и эксперимент проводились на характерном примере низкокалорийного попутного газа Гремихинского месторождения Удмуртской Республики, с содержанием нейтральных (не углеводородных) газов свыше 70 % и общей теплотой сгорания 5111 ккал/м^3, примерный состав приведен в табл. 1.

Таблица 1

Компонентный состав ПНГ Гремихинского месторождения

O_2	CO_2	N_2	CH_4	C_2H_6	C_3H_8	i-C_4H_{10}	n-C_4H_{10}	i-C_5H_{12}	n-C_5H_{12}	C_6H_{14}	H_2S
0,06	3,38	69,35	6,45	4,1	6,12	2,04	3,36	1,52	0,98	0,83	1,81

Аппроксимируем значения, принимаем расход газа на факельной линии – 100 кг/ч, температуру газа в факельной линии +20 ^{o}C. (при среднегодовой температуре ПНГ в линии +3 ^{o}C), среднее давление на факельной линии 1 МПа. Рассматриваются режимы глубокого охлаждения углеводородной смеси до температур +5, 0, -5, -10, -15, -20, -25, -30 ^{o}C. Результаты моделирования (выход жидкой фракции и энергетические затраты) представлены в табл. 2.

Ввиду того, что в 100 кг низкокалорийного газа целевых углеводородов (пропан, бутан, пентан, гексан) содержится лишь 12,35 кг, максимальный объем выделенного конденсата составляет около 8 кг, что соответствует 67,5 % при температуре охлаждения минус 30 ^{o}C.

Таблица 2

Зависимость выхода жидкой и газообразной фазы (кг/ч) в зависимости от температуры охлаждения

$T_{охл}$	5	0	-5	-10	-15	-20	-25	-30
$G_{газ}$, кг/ч	99,8	98,885	97,88	96,79	95,62	94,42	93,2	91,979
$G_{жидк}$, кг/ч	0,2	1,115	2,12	3,21	4,38	5,58	6,8	8,021
$E_{затрачен}$, кВт·ч	0,524	0,816	1,09	1,37	1,66	1,96	2,26	2,57

На основании предложенной технологической схемы была спроектирована лабораторная установка, которая подтвердила свою работоспособность на нефтяных месторождениях Удмуртской Республики. Эксперимент проводился на попутном газе аналогичного химического состава.

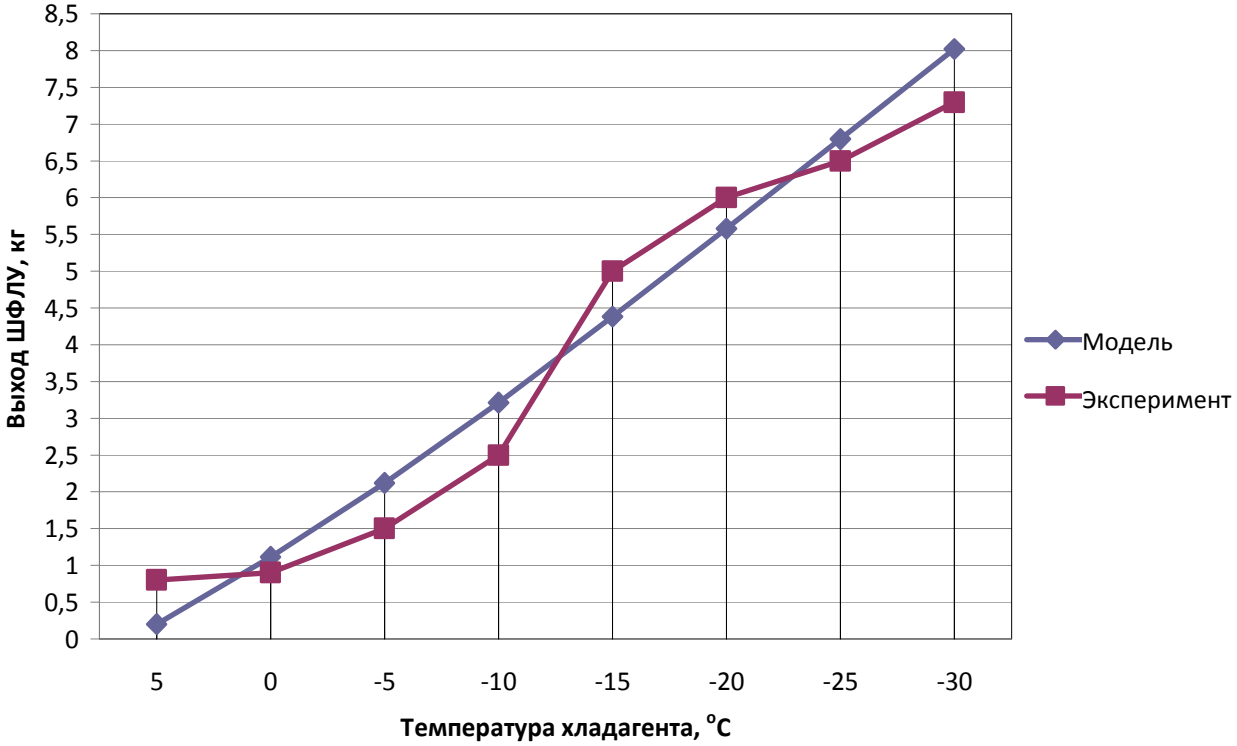


Рис. 2. Выход жидкой фракции. Корреляция моделирования и эксперимента

Результаты эксперимента достаточно хорошо коррелируют с получившимися теоретическими предсказаниями. Из графика видно, что при понижении температуры охлаждения выход ШФЛУ практически линейно возрастает, некоторые отклонения экспериментальных результатов относительно математической модели можно объяснить колебаниями состава ПНГ в газопроводе.

Стоит также отметить, что данная технология выделения жидкой фракции из ПНГ оказывается экономически эффективной даже при извлечении менее 10 кг ШФЛУ из 100 кг исходного газа. Это связано в первую очередь с тем, что на прямое глубокое охлаждение ПНГ затрачивается значительно меньше энергии, чем на предварительное компримирование и последующее охлаждение.

Из табл. 2 видно, что при температуре охлаждения -30 °С затраты энергии на охлаждение ПНГ при расходе 100 кг/ч не превышают 3 кВт·ч, а выход сжиженной фракции

составляет около 8 кг, что при существующих ценах на энергоносители показывает низкий уровень затрат на электроэнергию для охлаждения по сравнению с ценой жидкой фракции.

Оставшаяся в газообразном состоянии часть исходного ПНГ содержит в основном азот, метан, другие газы, а также углеводороды, оставшиеся на уровне давления насыщенного пара. Этот газ нельзя выбрасывать в атмосферу без переработки. И так как после извлечения углеводородов теплота сгорания оставшегося газа будет еще ниже, и если температура его адиабатного сгорания будет составляет около 1900 К, что находится на границе устойчивого горения углеводородов на воздухе [4], то для его утилизации можно рассмотреть сжигание с воздухом в присутствии катализатора с использованием тепла в технологических целях, например, для подогрева нефти.

Очевидно, что повышение точности расчетов фазовых превращений углеводородных смесей актуально и в настоящее время, поскольку, чем выше точность и область применения модели, тем меньше количество необходимых трудоемких экспериментов.

Рассмотренная в статье технология утилизации попутного нефтяного газа позволяет извлекать из него жидкие углеводороды и существенно сократить выбросы в окружающую среду.

Предложенная технология может быть экономически оправданна даже при содержании инертных газов в ПНГ свыше 70 %, что характерно для нефтяных месторождений Удмуртской республики.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. О мерах по стимулированию сокращения загрязнения атмосферного воздуха продуктами сжигания попутного нефтяного газа на факельных установках. Постановление Правительства РФ от 08.01.2009 № 7 (ред. от 08.11.2012).
URL: http://www.consultant.ru/document/cons_doc_LAW_83792/ (дата обращения 13.09.2014).

2. Бляблyс А.Н. Технология разделения попутного нефтяного газа в условиях отсутствия развитой инфраструктуры // Сборник материалов III Всероссийской научно-технической конференции аспирантов, магистрантов и молодых ученых с международным участием «Молодые ученые – ускорению научно-технического прогресса в XXI веке / Ответственные за выпуск: А.П. Тюрин, А.Н. Домбрачев. Электронное научное издание. Ижевск : Изд-во ИННОВА, 2015. С. 570-573.

3. Фаловский В.И., Хорошев А.С., Шахов А.С. Современный подход к моделированию фазовых превращений углеводородных систем с помощью уравнения состояния Пенга-Робинсона // Известия Самарского научного центра Российской академии наук. 2011. Т. 13, № 4-1. С. 120-125.

4. Бернадинер М.Н., Шурыгин А.П. Огневая переработка и обезвреживание промышленных отходов. М. : Химия, 1990. 304 с.

MODELING AND EXPERIMENTAL RESEARCH OF ISOBARIC LOW-TEMPERATURE SEPARATION OF LOW-CALORIE ASSOCIATED PETROLEUM GAS

Blyablyas A.N., Korepanov M.A.

Institute of Mechanics, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Izhevsk, Russia

SUMMARY. This article describes the technology of low-temperature separation of associated gas into fractions without the use of compressor. The analysis of the effectiveness of this technology on the example of a gas with a chemical composition similar to that of associated petroleum gas of Gremikhinskoye field characteristic for the Udmurt Republic is done. Numerical and experimental studies confirmed the efficiency this technology.

KEYWORDS: associated petroleum gas, low-calorie, utilization, condensation, separation natural gas liquids.

Бляблyс Александр Николаевич, аспирант ИМ УрО РАН

Корепанов Михаил Александрович, доктор технических наук, доцент, ведущий научный сотрудник ИМ УрО РАН, e-mail: kma@udman.ru

УДК 519.622.2:544.654.2

ГИДРОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА СОВМЕСТНОГО ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ НА ВРАЩАЮЩИЙСЯ ЦИЛИНДРИЧЕСКИЙ ЭЛЕКТРОД. Часть 4. Кинетика процесса адсорбции наночастиц

[1,2]ВАХРУШЕВ А.В., [1]МОЛЧАНОВ Е.К.

[1]Институт механики Уральского отделения РАН, 426067, г. Ижевск, ул. Т.Барамзиной, 34
[2]Ижевский государственный технический университет имени М.Т. Калашникова, 426069, г. Ижевск, ул. Студенческая, 7

АННОТАЦИЯ. Представлены результаты математического моделирования совместного электрохимического осаждения композиционных покрытий Cu-Al_2O_3 на вращающийся цилиндрический электрод с учетом гидродинамики турбулентного потока электролита. Процесс массопереноса вещества описывается уравнениями конвективной диффузии. Движение жидкости описывается на базе осредненных уравнений Рейнольдса (RANS). Катодные и анодные процессы описываются на основе третичного распределения тока. Обнаружено, что знак дзета-потенциала наночастиц оказывает решающее влияние на возможность формирования КЭП. Результаты моделирования хорошо коррелируют с экспериментальными данными.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: адсорбция, дзета-потенциал, наночастицы, электроосаждение.

ВВЕДЕНИЕ

В данной работе представлены результаты математического моделирования процесса совместного электрохимического осаждения (СЭО) меди с наночастицами Al_2O_3 на вращающийся цилиндрический электрод (ВЦЭ), с учетом гидродинамики турбулентного потока электролита. В качестве прототипа для настоящего исследования послужила экспериментальная работа, описанная в статьях [1, 2]. Постановка задачи, математическая модель: система дифференциальных уравнений массопереноса жидкости, начальные и граничные условия, результаты моделирования гидродинамики турбулентного потока, возникающего в объеме электрохимической ячейки, а также результаты математического моделирования электрохимического процесса осаждения меди представлены в статьях авторов [3 – 6]. Ранее [4] было установлено, что поток электролита на всех исследуемых частотах вращения (500, 1000 и 1500 об/мин) имеет сложную турбулентную природу, характеризующуюся возникновением вблизи поверхности вращающегося электрода хаотически сменяющих друг друга вихрей, с образованием в определенных частях поверхности соприкосновения застойных зон – областей жидкости с низкой скоростью вращения, и зон с интенсивным притоком электролита к поверхности из объема электролита. В результате вышеуказанного процесса, в ходе моделирования задачи – электрохимического осаждения меди с учетом массопереноса за счет конвекции, было обнаружено [5], что в области диффузно-контролируемого осаждения величина плотности тока претерпевает осцилляции, связанные с турбулентным движением жидкости, описанным выше, и, как следствие, вблизи поверхности катода в радиальном направлении формируется неравномерный и нестационарный диффузный слой. Сравнение результатов моделирования и эксперимента показало, что аппроксимирующая кривая плотности тока хорошо коррелирует с экспериментальными данными [1, 2]. При этом, результаты моделирования показали, что теория стационарного диффузного слоя [7], возникающего вблизи поверхности ВЦЭ, широко используемая в теоретической электрохимии, требует пересмотра или уточнения.

В настоящей работе детально исследуется процесс СЭО на ВЦЭ металлической матрицы меди и наночастиц электрокорунда Al_2O_3 диаметром 50 нм, проведенный в экспериментальной работе [1, 2]. Устанавливается связь между знаком дзета-потенциала наночастиц и их способностью формирования КЭП. Объясняется различие в содержании наночастиц Al_2O_3 в КЭП, в зависимости от вида их кристаллической решетки (α- и γ-Al_2O_3).

Представлены результаты математического моделирования связанной задачи, содержащей массоперенос электроактивного вещества и наночастиц во всем объеме электрохимической ячейки, распределение электрического поля и гидродинамику турбулентного потока электролита.

ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКИХ СИЛ

Принято считать [8], что при моделировании стандартных электрохимических процессов, таких как катодное восстановление металла, происходящих в растворах электролита с большой электропроводностью, действием электрокинетических сил на массоперенос вещества в объеме электрохимической ячейки можно пренебречь, поскольку градиент электрического поля в растворе незначителен, а зарядовое число электроактивных ионов мало и, следовательно, влияние электрокинетических сил на массоперенос вещества пренебрежимо мало, по сравнению с влиянием конвекции и диффузии. Однако, данное допущение неправомерно при моделировании совместного электрохимического осаждения, поскольку в процессе СЭО наряду с ионами, с малым зарядовым числом, происходит массоперенос наночастиц, с адсорбированными на их поверхностях большого количества ионов электролита. Влияние электрического поля на массоперенос таких частиц оказывает существенное значение, которое необходимо учитывать.

Вокруг наночастицы, находящейся в растворе электролита, образуется двойной электрический слой (ДЭС) [9], состоящий из знакообразующих ионов, адсорбированных на её поверхности, и противоионов – ионов находящихся во внешнем облаке ДЭС, причем в зависимости от состава электролита, его концентрации, материала, формы и размерности наночастиц состав ионов двойного электрического слоя может значительно изменяться. Преобладание в ДЭС ионов определенного знака определяет его заряд и обычно характеризуется величиной дзета-потенциала, который может принимать как положительные, так и отрицательные значения или быть равным нулю. В процессе СЭО, частица с положительным дзета-потенциалом будет “притягиваться” к катоду, имеющему отрицательный заряд, тогда как частица с отрицательным дзета-потенциалом должна “отталкиваться” от него, а на частицу с нулевым дзета-потенциалом электрическое не действует.

На рис. 1 [2] представлена экспериментальная зависимость весового содержания наночастиц в КЭП от изменения плотности тока при частоте вращения электрода 1500 об/мин и различной начальной концентрации наночастиц. Из рисунка отчетливо видно, что содержание наночастиц в КЭП напрямую зависит от их исходной концентрации, при чем, в зоне малых плотностей тока от 0 до 15… 20 мА/см^2, наблюдается скачкообразное изменение содержания наночастиц в КЭП при всех исходных концентрациях.

Содержание наночастиц в целом, за исключением резкого подъема при малых плотностях тока, снижается при увеличении плотности тока, однако, несмотря на это величина плотности потока наночастиц к поверхности электрода (или их абсолютное количество в КЭП) должна увеличиваться. Поскольку, согласно закону Фарадея, с ростом плотности тока увеличивается количество восстанавливаемых в единицу времени на поверхности катода ионов Cu^{2+}, а, следовательно, для поддержания соответствующего уровня весового содержания наночастиц в КЭП необходимо соразмерное увеличение количества соосаждаемых, одновременно вместе с матрицей меди, наночастиц. Данный вывод находит свое подтверждение в рис. 2, на котором отображены “приведенные” зависимости плотностей потока наночастиц от соответствующей плотности тока при различной исходной концентрации наночастиц (зависимости получены на основании расчета, не приведенного в данной работе, на основании рис. 1 и исходных данных приведенных в базовой экспериментальной работе [1, 2]).

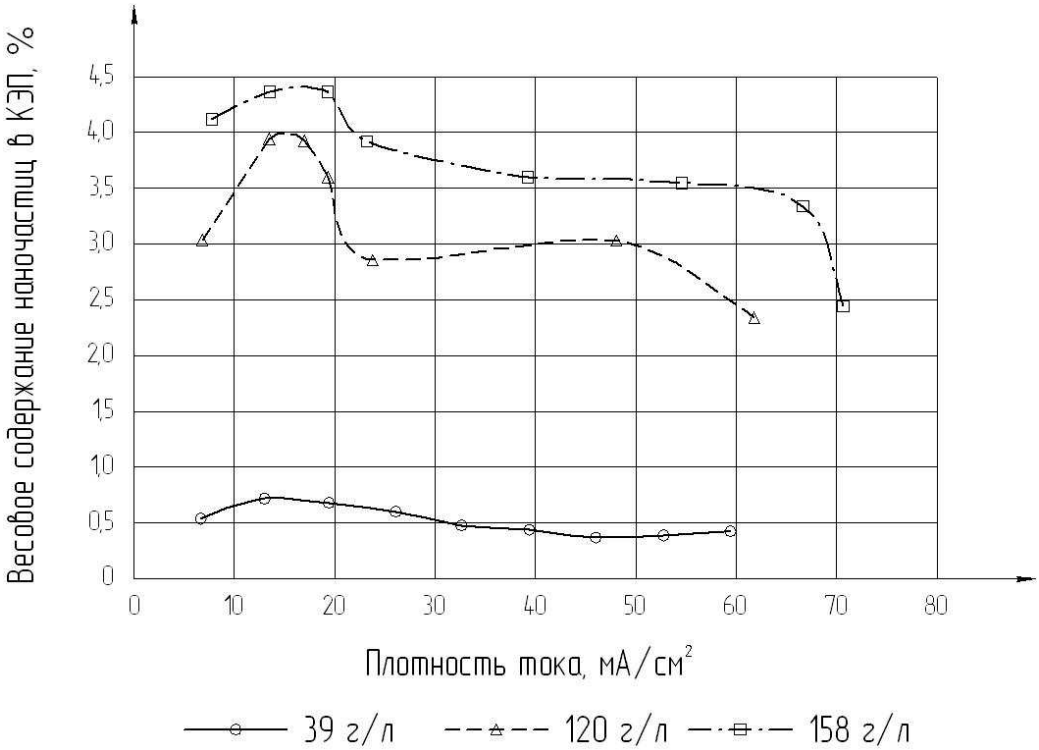


Рис. 1. Содержание наночастиц в КЭП [2]

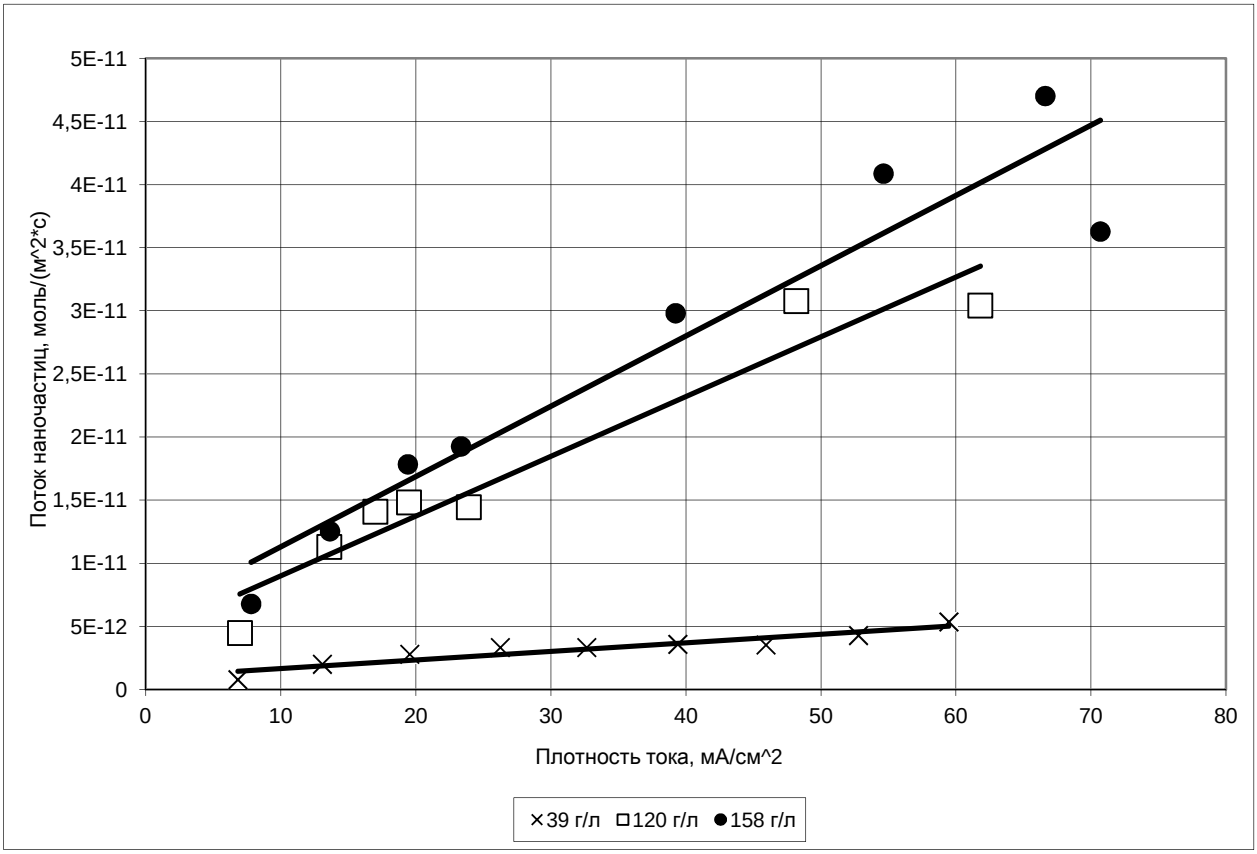


Рис. 2. “Приведенные” зависимости количества наночастиц от плотности тока

Из рис. 2, в свою очередь, наглядно видно, что с увеличением плотности тока, а значит и разности напряжения между электродами ячейки и, соответственно, градиента электрического поля в электролите, количество наночастиц, осаждаемых в единицу времени на поверхности катода, – плотность потока наночастиц, увеличивается практически линейно. При этом угол наклона кривых значительно изменяется в зависимости от начальной

концентрации наночастиц в растворе электролита: в близких между собой значениях исходных концентраций 120 и 158 г/л угол наклона примерно сопоставим и намного больше, чем при исходной концентрации 39 г/л. А это значит, что интенсивность процесса адсорбции зависит от исходной концентрации и, следовательно, это различие необходимо учитывать в математическом моделировании. Влияние концентрации наночастиц на процесс СЭО в настоящее время еще досконально не изучено, однако, возможно, что, наряду с другими факторами, на разность в скоростях процессов адсорбции наночастиц влияет снижение электропроводности электролита, происходящее при увеличении исходной концентрации наночастиц, а также различие в составе ДЭС, формирующегося вокруг наночастиц в электролите. Экспериментально было установлено [1], что электропроводность раствора снижается при добавлении наночастиц. Снижение электропроводности, в свою очередь, вызвано адсорбцией ионов электролита на поверхности наночастиц.

Исходя из вышеуказанного, можно сделать вывод, что при увеличении плотности тока, и, следовательно, разности напряжений между электродами плотность потока соосаждаемых наночастиц увеличивается практически линейно. При этом интенсивность процесса адсорбции напрямую зависит от исходной концентрации наночастиц. Это означает, что,

во-первых, **электрокинетические силы значительным образом влияют на процесс СЭО** и их влияние необходимо учитывать при моделировании реальных электрохимических процессов СЭО;

во-вторых, поскольку плотность потока, исследуемых в [1, 2], наночастиц Al_2O_3 неуклонно увеличивается при изменении разности напряжения между электродами, то **дзета-потенциал таких наночастиц должен быть положительным;**

в-третьих, различный угол наклона аппроксимирующих прямых на рис. 2 служит доказательством, что **влияние электрокинетических сил** на наночастицы **зависит** не только от материала и от размерности наночастицы, но и **от их концентрации в растворе электролита**, что, в свою очередь, значительно усложняет экспериментальные поиски оптимальных условий проведения технологического процесса на практике и математическое моделирование процесса СЭО.

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА НАНОЧАСТИЦ И ИХ ФАЗОВЫЙ СОСТАВ

В экспериментальных работах [10, 11] было установлено, что кристаллическая структура наночастиц Al_2O_3 играет значительную и определяющую роль на их содержание в КЭП. В этих работах было установлено, что α-Al_2O_3 наночастицы успешно осаждаются из сернокислого электролита меди, в то время как КЭП, при таких же условиях, со сколько-нибудь значительным содержанием γ-Al_2O_3 наночастиц получить не удалось. В работе [10] были измерены дзета-потенциалы α- и γ-Al_2O_3 наночастиц в растворе сернокислого электролита в зависимости от концентрации электролита, изменение дзета-потенциала наночастиц от концентрации электролита показано на рис. 3 из работы [10]. Авторами [10] был сделан вывод, что влияние кристаллической структуры на процесс СЭО и возможность формирования КЭП напрямую зависит от знака дзета-потенциала наночастиц. Они [10] установили, что при концентрации электролита в исследуемом процессе СЭО, частицы α-Al_2O_3 имеют положительный дзета-потенциал и, следовательно, притягиваются к катоду за счет электрокинетических сил, а частицы γ-Al_2O_3 – отрицательный дзета-потенциал, а значит, они должны отталкиваться от катода и процесс СЭО не происходит.

В базовой работе [1, 2], послужившей основой для настоящего исследования, авторы подчеркивают, что им впервые удалось провести формирование КЭП Cu-γ-Al_2O_3. Однако, исходя из рис. 3, при используемой в их работе концентрации электролита (0,1 М) γ-Al_2O_3 частицы должны обладать “отрицательным” дзета-потенциалом. ПАВ, которые могли бы изменить знак дзета-потенциала наночастиц, в работе [1, 2] не использовались, следовательно, осаждению γ-Al_2O_3 наночастиц должны препятствовать электрокинетические силы и формирование КЭП с γ-Al_2O_3 наночастицами происходить не может.

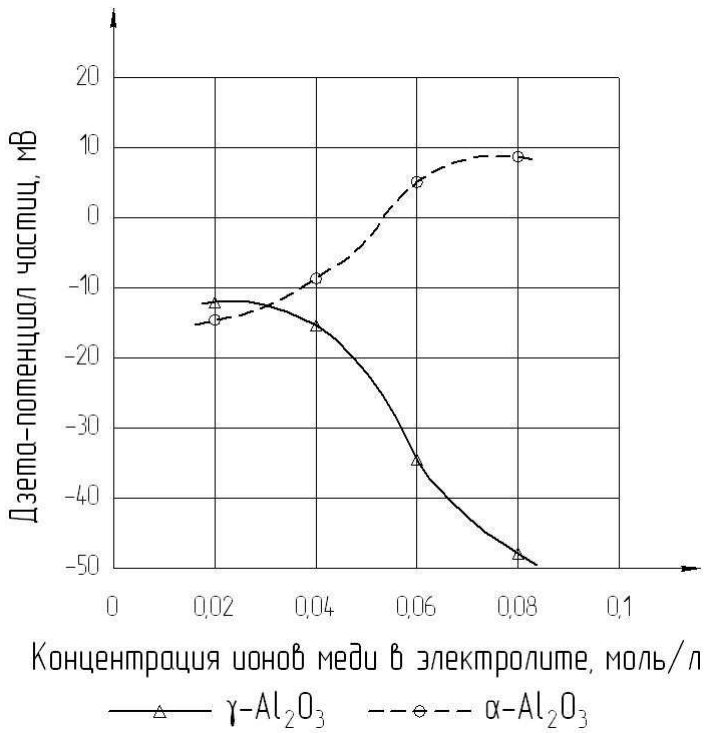


Рис. 3. Дзета-потенциал частиц α- и γ-Al_2O_3 в зависимости от концентрации электролита

При этом, как было выяснено самими авторами [2], используемые ими наночастицы γ-Al_2O_3 на самом деле представляет собой порошковую смесь из γ-Al_2O_3 наночастиц с присутствием значительно меньшего количества α-Al_2O_3 наночастиц. И, таким образом, наночастицы, используемые в базовой работе, на самом деле являются двух-компонентной смесью. Реальное соотношение между фазами в работе авторов определено не было. Однако, концентрацию каждой фазы, по мнению авторов настоящей работы, можно приближенно определить исходя из разностей плотностей порошковой смеси наночастиц, измеренной в работе [2], и справочных значений плотностей для α- и γ-Al_2O_3 наночастиц. На основании расчета, не приведенного в данной статье, определено примерное распределение по фазам исходного порошка: γ-Al_2O_3 наночастицы составляет примерно 88,3 % по весу исходного порошка, а α-Al_2O_3 – 11,7 %.

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

В базовой работе [2], процесс СЭО исследовался в гальваностатическом режиме – когда в электрохимическом процессе контролируется и поддерживается плотность тока определенной величины. Эксперимент происходил при дискретных значениях плотности тока в течение времени, необходимого для осаждения КЭП толщиной 15 – 30 мкм, составляющем в экспериментальных условиях, в зависимости от плотности подаваемого тока, от 12,5 до 100 мин на каждой из исследуемых плотностей тока. Значительная длительность гальваностатического эксперимента не позволяет проводить математическое моделирование в реальных условиях, из-за больших затрат времени на вычисление. Поэтому моделирование проводилось в потенциостатическом режиме, с теми же параметрами как и в эксперименте базовой статьи, за исключением изменения напряжения между электродами ячейки, происходящего от +0,037 до -0,5 В относительно каломельного электрода [12], при скорости изменения напряжения между электродами – 5 мВ/с. В базовой работе использовался сернокислый электролит с концентрацией 0,1М $CuSO_4$ и 1,2М H_2SO_4, без добавления каких-либо ПАВ. В расчете было принято, что динамическая вязкость электролита не изменяется в зависимости от исходной концентрации наночастиц, поскольку экспериментального измерения вязкости в базовой работе [1, 2] произведено не было, а описание методики теоретического расчета динамической или кинематической вязкости раствора электролита с учетом добавления сферических наночастиц в научной периодике авторами обнаружена не была. Динамическая вязкость раствора электролита была определена согласно методике расчета, представленной [13, стр. 88] при исследуемой концентрации электролита без учета влияния на вязкость концентрации наночастиц. Плотность раствора электролита рассчитана с учетом изменения исходной концентрации наночастиц.

Геометрические параметры электрохимической ячейки ВЦЭ представлены в работе [4]. Для расчета использовались параметры, приведенные в таблице.

Таблица

Параметры процесса СЭО, не зависящие от концентрации наночастиц

№ п/п	Параметр	Обозначение	Величина	Единицы измерения	Примечание
Параметры электролита					
1	Концентрация ионов Cu^{2+}	C_i	100	моль/м^3	[1, 2]
2	Коэффициент диффузии ионов Cu^{2+}	D_i	$0{,}52\cdot10^{-9}$	м^2/с	
3	Электропроводность электролита, при исходной концентрации наночастиц: 39 г/л 120 г/л 158 г/л	Ω	 0,16 0,105 0,1	См/см	
4	Зарядовое число ионов Cu^{2+}	z_i	2	1	-
5	Коэффициент диффузии наночастиц	D_p	$7{,}0949\cdot10^{-12}$	м^2/с	Расчетная величина
6	Динамическая вязкость электролита	η	1,23	мПа·с	
7	Плотность раствора электролита	ρ	1065,078	г/л	
Параметры процесса осаждения меди					
8	Коэффициент переноса	α	0,5	1	[9]
9	Плотность тока обмена	i_0	18	А/м^2	[13]
Параметры адсорбции наночастиц					
10	Концентрация наночастиц α-Al_2O_3, при исходной концентрации наночастиц 39 г/л 120 г/л 158 г/л	C_{part}	 $3{,}467\cdot10^{-5}$ $1{,}042\cdot10^{-4}$ $1{,}356\cdot10^{-4}$	моль/м^3	Расчетная величина
11	Зарядовое число α-Al_2O_3	z_p	+150	1	Постоянная модели
12	Коэффициент адсорбции наночастиц	k_a	$1{,}5\cdot10^{-11}$	моль^2·с/(м^4·кг)	
Параметры электрохимической ячейки					
9	Диаметр вращающегося электрода	d_e	0,012	м	[1,2]
10	Частота вращения электрода	n	1500	об/мин	

Проведено гидродинамическое математическое моделирование процесса СЭО, без учета действия электрокинетических сил, которое показало, что при любой задаваемой исходной концентрации наночастиц (39, 120 и 158 г/л), стадия диффузно-контролируемого осаждения наночастиц, при которой величина исходной концентрации наночастиц оказывала бы влияние на их содержание в КЭП, во всем диапазоне изменения плотности тока и на всех исследуемых частотах вращения ВЦЭ, не устанавливается, что объективно противоречит результатам эксперимента (рис. 1). Следовательно, как и было подчеркнуто ранее, влияние электрокинетических сил оказывает решающее значение на результативность процесса и математическое моделирование процесса СЭО без учета влияния электрокинетических сил не имеет смысла, поэтому проведено гидродинамическое моделирование исследуемого процесса с учетом воздействия электрокинетических сил.

В расчете было принято, что все наночастицы в растворе электролита являются γ-Al_2O_3 наночастицами с исходной концентрацией 39, 120 и 158 г/л и с отрицательной величиной зарядового числа, в соответствии с [10]. Результат моделирования был отрицательный – содержание наночастиц в КЭП не соответствовало экспериментально обнаруженному (рис. 1), при всех возможных вариантах задания констант модели (коэффициент адсорбции наночастиц, величина зарядового числа наночастиц, значения которых экспериментально не установлены). Фактически, сколько-либо значимого

осаждения наночастиц γ-Al_2O_3 не происходило – образованию КЭП препятствовала сила электростатического взаимодействия между наночастицами и катодом, отталкивающая γ-Al_2O_3 наночастицы от катода. Результаты моделирования хорошо описывают проведенные ранее экспериментальные исследования [10, 11].

Связь между дзета-потенциалом и зарядовым числом частицы, находящейся в растворе электролита, в настоящее время детально не изучена, экспериментальные работы, посвященные изучению данной проблематике, в научной литературе авторами данного исследования обнаружены не были. Дзета-потенциал в работе [10] определялся методом фильтрационного потенциала [14], однако, величина дзета-потенциала характеризует лишь изменение потенциала на границе ДЭС и знак преобладающих ионов ДЭС. Величина и знак дзета-потенциал сами по себе не определяют, на сколько количество знакообразующих ионов превышает количество противоионов, характеризующееся зарядовым числом наночастицы, которое используется в математической модели. Численно можно попытаться определить состав ДЭС наночастиц путем решения уравнения Пуассона-Больцмана для потенциала электрического поля [14], в соответствии с условиями эксперимента. Однако, данное исследование выходит за пределы настоящей работы и авторы надеются найти решение этой задачи в будущем и поэтому в настоящей работе значения зарядового числа наночастиц определены путем подбора в ходе оптимизации процесса математического моделирования СЭО.

В дальнейшем, на основании вышеуказанного и работ [10, 11] нами был сделан вывод, что γ-Al_2O_3, составляющие примерно 88,3 % по весу исходного порошка, в процессе СЭО имеют отрицательный дзета-потенциал, за счет воздействия электрокинетических сил они отталкиваются от электрода и, следовательно, их концентрация вблизи поверхности катода стремится к 0. Это значит, что такие наночастицы не могут быть внедрены в растущий слой КЭП и, фактически, в процессе СЭО не участвуют. В то время как α-Al_2O_3 наночастицы, содержащиеся в значительно меньшем количестве в порошковой смеси (примерно 11,7 % от исходной концентрации порошковой смеси), имеют положительный дзета-потенциал, притягиваются к катоду и успешно осаждаются в КЭП. При этом, поскольку концентрация α-Al_2O_3 наночастиц значительно меньше и достигает порядка от 0,1 до 0,5 % по объему с раствором электролита, в процессе СЭО образуется значительный градиент концентрации α-Al_2O_3 наночастиц в радиальном направлении электрохимической ячейки – формируется диффузный слой и, следовательно, появляется стадия диффузно-контролируемого осаждения, что подтверждается различным содержанием наночастиц в КЭП, в зависимости от их исходных концентраций (рис. 1) в эксперименте [2].

Проведя гидродинамическое моделирование исследуемого процесса по откорректированным исходным данным – вместо γ-Al_2O_3 наночастиц с исходной концентрацией учитывались в расчете α-Al_2O_3 наночастицы с концентрацией составляющей 11,7 % от исходной, были получены результаты представленные ниже.

На рис. 4 представлена зависимость весового процентного отношения плотности потока наночастиц к плотности потока электроактивных ионов (ионов меди) от величины подаваемой плотности тока, являющаяся, по мнению авторов, неким эквивалентом конечного значения весового содержания, определенного в эксперименте [1, 2], с учетом допущения описанного ранее. На рисунке также представлены точки, характеризующие значения полученные экспериментально [1, 2]. Как видно, результаты математического моделирования хорошо согласуются с экспериментальными данными на всех исследуемых концентрациях наночастиц в диапазоне изменения плотности тока от 15 мА/см^2 до предельного исследуемого значения плотности тока. Однако, в зоне малых плотностей тока (от 0 до 15 мА/см^2) результаты эксперимента и математического моделирования качественно различаются: в эксперименте содержание наночастиц в КЭП сначала увеличивается, достигает пика в зоне 13 – 17 мА/см^2, а затем начинает плавно уменьшаться. В моделировании эквивалентное процентное весовое соотношение плотности потока наночастиц к плотности тока уменьшается в зоне малых плотностей тока, до 15 мА/см^2,

практически экспоненциально, при этом максимальное соотношение достигается в начальный момент времени, с ростом плотности тока скорость уменьшения снижается. Несоответствие в описании процесса адсорбции наночастиц в математическом моделировании и результатов эксперимента, по мнению авторов, можно объяснить существованием некоторого потенциального барьера, препятствующего адсорбции наночастиц на малых плотностях тока и неучтенного в настоящем моделировании, а также тем, что для осуществления процесса адсорбции требуется некое определенное значение разности напряжения между электродами ячейки, чтобы преодолеть этот потенциальный барьер. Также возможно, что расхождение в начальный момент времени связано с различными режимами проведения эксперимента и моделирования, соответственно, гальваностатический, в эксперименте, и потенциостатический, в моделировании, и/или другими допущениями, принятыми в модели. Во всем остальном диапазоне изменения плотности тока математическая модель описывает содержание наночастиц в КЭП достаточно точно. Зависимость весового содержания наночастиц в КЭП от исходной концентрации соответствует экспериментально обнаруженному.

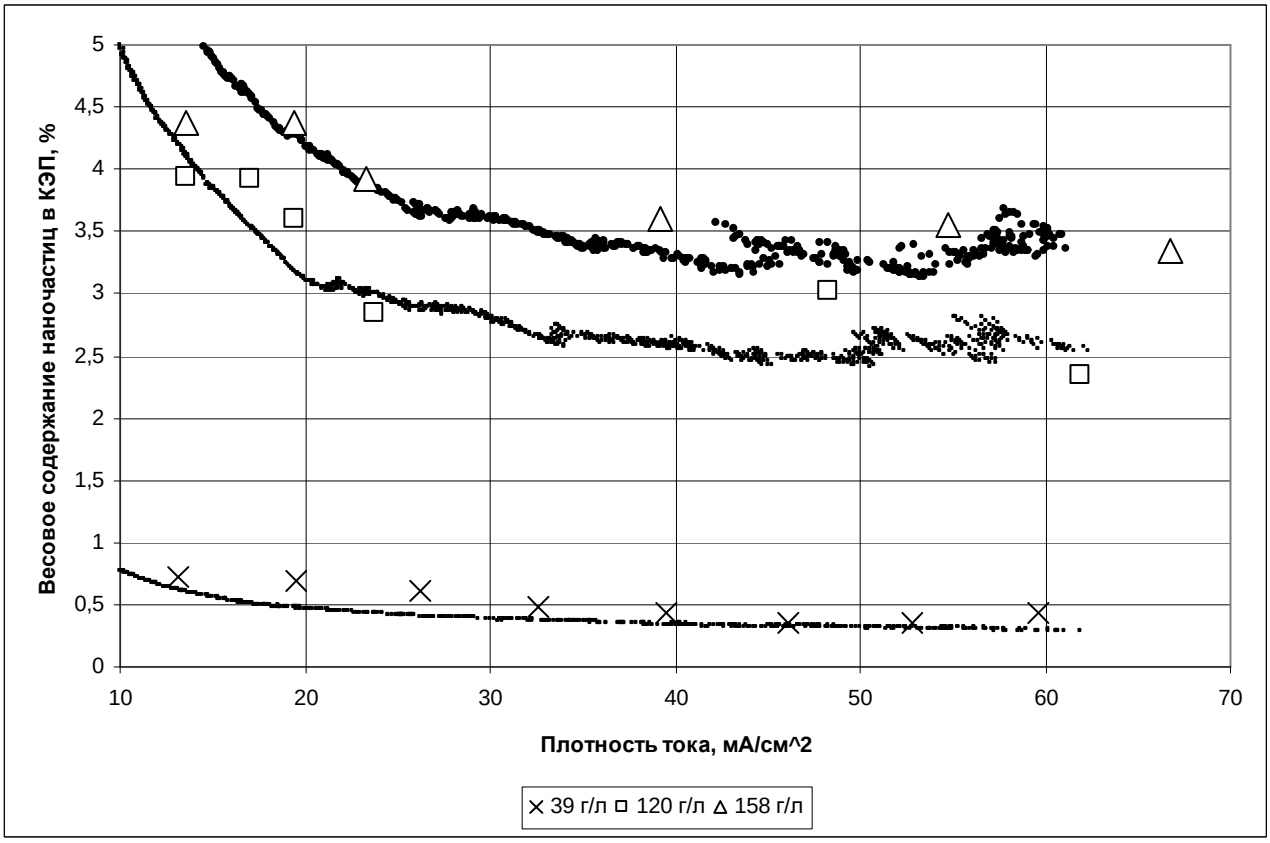


Рис. 4. Содержание наночастиц в КЭП

Различие в весовом содержании наночастиц от исходной концентрации, подтверждает предположение, сделанное ранее, что на интенсивность процесса адсорбции наночастиц, оказывает существенное влияние электропроводность раствора. В соответствии с условиями эксперимента, в моделировании было принято, что электропроводность раствора электролита снижается при увеличении исходной концентрации наночастиц. Градиент концентрации электрического поля, при снижении электропроводности, увеличивается, что в свою очередь увеличивает массопереноса α-Al_2O_3 наночастиц из объема электролита к поверхности катода за счет миграции, что в конечном итоге положительно сказывается на содержании наночастиц в КЭП. Однако, данное утверждение справедливо исключительно в случае частиц, обладающих положительным дзета-потенциалом в растворе электролита.

Результаты математического моделирования подтверждают ранее сделанное предположение авторов настоящей работы, что в эксперименте [1, 2] γ-Al_2O_3 наночастицы, практически, не осаждаются в КЭП – препятствует сила электростатического отталкивания между ними и катодом, а полученное весовое содержание обеспечивается, в основном, α-Al_2O_3 наночастицами, находящимися в значительно меньшей концентрации в электролите, в качестве примеси к исходной порошковой смеси. Исходя из чего, можно сделать вывод, что в работе [2] ошибочно сообщается о возможности формирования КЭП Cu-γ-Al_2O_3 из сернокислого электролита без добавления ПАВ.

ВЫВОДЫ

Представлены результаты математического моделирования процесса СЭО на ВЦЭ металлической матрицы меди и наночастиц электрокорунда Al_2O_3 диаметром 50 нм, с учетом турбулентного движения электролита.

Подтверждено математическим моделированием, что знак дзета-потенциала наночастиц оказывает решающее значение на способность формирования КЭП.

Обнаружено, что различие в содержании наночастиц Al_2O_3, в зависимости от вида кристаллической решетки (α- и γ-Al_2O_3), связано со знаком их дзета-потенциалов.

Объясняется невозможность формирования Cu-γ-Al_2O_3 КЭП из сернокислого электролита без добавления ПАВ.

Объясняется различие в интенсивности процессов адсорбции наночастиц, в зависимости от их исходной концентрации.

Авторами сделано предположение, что в экспериментальной работе [2] вместо γ-Al_2O_3 в процессе формирования КЭП участвовали наночастицы преимущественно с α-кристаллической решеткой.

С учетом вышеуказанного предположения результаты моделирования хорошо коррелируют с экспериментальными данными.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИжГТУ имени М.Т. Калашникова № 201445-1239.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Stojak J.L., Talbot J.B. Effect of Particles on Polarization During Electrocodeposition Using a Roatatig Cylinder Electrode // Journal of Applied Electrochemistry. 2001. V. 31. P. 559-564.
2. Stojak J.L., Talbot J.B. Investigation of Electrocodeposition Using a Rotating Cylinder Electrode // Journal of The Electrochemical Society. 1999. V. 146. P. 4504-4513.
3. Вахрушев А.В., Молчанов Е.К. Гидродинамическое моделирование процесса совместного электрохимического осаждения на вращающийся цилиндрический электрод. Часть 1. Постановка задачи, разработка математической модели // Химическая физика и мезоскопия. 2014. Т. 16, № 1. С. 43-51.
4. Вахрушев А.В., Молчанов Е.К. Гидродинамическое моделирование процесса совместного электрохимического осаждения на вращающийся цилиндрический электрод. Часть 2. Гидродинамика процесса // Химическая физика и мезоскопия. 2014. Т. 16, № 2. С. 207-214.
5. Вахрушев А.В., Молчанов Е.К. Гидродинамическое моделирование процесса совместного электрохимического осаждения на вращающийся цилиндрический электрод. Часть 3. Гидродинамика процесса // Химическая физика и мезоскопия. 2014. Т. 16, № 3. С. 357-367.
6. Vakhrushev A.V., Molchanov E.K. Hydrodynamic Modeling of Electrocodeposition on a Rotating Cylinder Electrode // Key Engineering Materials. 2015. V. 654. P. 29-33.
7. Eisenberg M., Tobias C.B., Wilke C.R. Ionic Mass Transfer and Concentration Polarization at Rotating Electrodes // Journal of the Electrochemical Society. 1954. V. 101. P. 306-319.
8. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А. Введение в электрохимическую кинетику.М.: Высшая школа, 1975. 416 с.
9. Лукомский Ю.Я., Гамбург Ю.Д. Физико-химические основы электрохимии. Долгопрудный : Издательский дом “Интеллект”, 2008. 424 с.
10. Lee C.C., Wan C.C. A Study of the Composite Electrodeposition of Copper with Alumina Powder // Journal of Electrochemical Society. 1988. V. 135, № 8. P. 1930-1933.

11. Celis J.P., Roos J.R., Buelens C. A Mathematical-Model for the Electrolytic Codeposition of Particles with a Metallic Matrix // Journal of Electrochemical Society. 1987. V. 134. P. 1402-1408.
12. Shchukin E.D., Vidensky I.V., Petrova I.V. Luggin's capillary in studying the effect of electrochemical reaction on mechanical properties of solid surfaces // Journal of Materials Science. 1995 V. 30. P. 3111-3114.
13. Сухотин А.М. Справочник по электрохимии. Л. : Химия, 1981. 488 с.
14. Hunter R.J. Zeta potential in colloid science Principles and Applications. San Diego : Academic press limited, 1988. 400 p.
15. Wilcox D.C. Turbulence Modeling for CFD. California : DCW Industries, 1998. 477 p.

HYDRODYNAMIC MODELING OF ELECTROCODEPOSITION ON A ROTATING CYLINDER ELECTRODE. PART 4. The KINETICS OF THE PROCESS OF NANOPARTICLES ADSORPTION

[1,2]Vakhrushev A.V., [1]Molchanov E.K.

[1]Institute of Mechanics, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Izhevsk, Russia
[2]Kalashnikov Izhevsk State Technical University, Izhevsk, Russia

SUMMARY. The results of hydrodynamic mathematical modeling of Cu-Al_2O_3 nanoparticles electrocodeposition on rotating cylinder electrode of are presented. Mass transfer of electrolyte ions is described by diffusion-convection equation. Reynolds-averaged Navier–Stokes equation with Low Reynolds k-e model is used to describe turbulent flow of electrolyte. The cathodic and anodic processes are described based on the tertiary current distribution. It was found that the sign of the zeta potential of nanoparticles has a decisive influence on the possibility of forming the composite coatings. The results of mathematical modeling are in good agreement with the experimental data.

KEY WORDS: adsorption, zeta-potential, nanoparticles, electrodeposition.

Вахрушев Александр Васильевич, доктор физико-математических наук, профессор, заведующий лабораторией ИМ УрО РАН, заведующий базовой кафедрой ИжГТУ имени М.Т. Калашникова “Нанотехнологии и микросистемная техника”, тел. (3412) 21-45-83, e-mail: postmaster@ntm.udm.ru

Молчанов Евгений Константинович, младший научный сотрудник ИМ УрО РАН, e-mail: molchanov_86@mail.ru

УДК 544.171.44

МОДИФИЦИРОВАНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ МЕДЬ/УГЛЕРОДНЫМИ НАНОСТРУКТУРАМИ И ПОЛИФОСФАТОМ АММОНИЯ

[1,2]ШАБАНОВА И.Н., [3]КОДОЛОВ В.И., [1]ТЕРЕБОВА Н.С.

[1]Физико-технический институт Уральского отделения РАН, 426000, г. Ижевск, ул. Кирова, 132
[2]Удмуртский государственный университет, 426034, г. Ижевск, ул. Университетская, 1
[3]Научный образовательный центр химической физики и мезоскопии УдНЦ УрО РАН, 426067, г. Ижевск, ул. Т. Барамзиной, 34

АННОТАЦИЯ. В работе методом рентгеноэлектронной спектроскопии изучено модифицирование полимерных материалов (эпоксидной смолы ЭД20 и клея БФ) 0,003 % Cu/C наноструктур функционализированных фосфором и 3 – 15 % полифосфата аммония (ПФА) для замедления горения. Присутствие даже небольшого количества наноструктур в эпоксидной смоле и клее БФ приводит к увеличению прочности, графитизации поверхности, что позволяет снизить горючесть материала.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: рентгеноэлектронная спектроскопия, медь/углеродные наноструктуры, наноструктуры Cu/C функционализированные фосфором, эпоксидная смола ЭД20, фенолформальдегидная смола, клей БФ, модификация.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время возрастает потребность промышленности в современных материалах с улучшенными эксплуатационными характеристиками. Применение металл/углеродных наноструктур в качестве модификаторов является наиболее перспективным способом для получения материалов с высокими физико-механическими и улучшенными теплофизическими характеристиками. Введение в процентном содержании сотых и тысячных долей наноструктур, благодаря их высокой активности, позволяет существенно улучшать характеристики материалов за счет возникновения в нем новой структуры и химических связей. Для снижения горючести и придания огнезащитных свойств полимерные материалы ранее модифицировали полифосфатом аммония (ПФА), но с развитием наноиндустрии наиболее эффективным стало использование наноструктур для модифицирования материалов с целью его упрочнения и уменьшения количества полифосфата аммония, т.к. он уменьшает прочность материала [1, 2].

Клеи на основе эпоксидных и фенолформальдегидных смол находят широкое применение в различных отраслях промышленности. Это объясняется очень удачным сочетанием высоких механических свойств, химической стойкости, хороших электроизоляционных показателей, адгезионных характеристик клеевых составов с технологичностью исходных материалов и композиций на их основе. Высокая технологичность эпоксидных и фенолформальдегидных смол обусловлена их хорошей совместимостью с отвердителями и многими видами низкомолекулярных и олигомерных продуктов. Эпоксидные и формальдегидные клеи в технике применяются, как правило, в виде многокомпонентных отверждающих композиций, содержащих кроме смолы и отвердителя, растворители и пластификаторы, наполнители, пигменты и красители, а также другие функциональные добавки, придающие специфические свойства. Однако повышенная горючесть ограничивает их применение. Одним из наиболее эффективных методов снижения горючести эпоксидных и формальдегидных смол является их химическая модификация реакционноспособными соединениями, содержащими в своем составе атомы фосфора.

В данной работе изучались:

I. Механизмы функционализации фосфором медь/углеродных наноструктур.

II. Наномодифицирование ЭД20 сверхмалым количеством функционализированных фосфором медь/углеродных наноструктур.

III. Влияние состава и высокой температуры на химическую связь элементов в образце эпоксидной смолы ЭД20 наномодифицированной Cu/C функционализированными фосфором наноструктурами с добавкой в смесь 15 % ПФА после горения при температуре 800 °C.

IV. Химическая связь между атомами компонентов в клее БФ (феноформальдегидный) модифицированном 0,003 % Cu/C наноструктур функционализированных фосфором.

ЭКСПЕРИМЕНТ

Методом рентгеноэлектронной спектроскопии изучали медь/углеродные наноструктуры, функционализированные фосфором, образцы, изготовленные из эпоксидной смолы ЭД20 и клея БФ модифицированные небольшими добавками (0,003 %) Cu/C функционализированных фосфором наноструктур и добавкой в смесь 3 – 15 % полифосфатом аммония (ПФА). Из эпоксидной смолы ЭД 20 модифицированный 0,003 % Cu/C функционализированных наноструктур с добавкой 15 % ПФА было изготовлено 2 образца, один из них был подвергнут нагреву до 800 °C.

Образцы были изготовлены в НОЦ химической физики и мезоскопии УдНЦ УрО РАН.

Процесс модификации начинается с предварительной подготовки тонкодисперсной суспензии наноструктур путем совместной механо-химической активации дисперсионной среды и наноструктур. Дисперсионная среда для модифицирующей суспензии подбирается из используемых для получения материала компонентов. Номенклатура таких компонентов, вводимых в эпоксидные смолы, довольно обширна: различные отвердители, пластификаторы, ускорители или комбинации этих веществ. Далее полученная смесь обрабатывается в ультразвуковой ванне и вносится в основу полимерной матрицы. Благодаря механо-химической активации и ультразвуковой обработке удается наиболее полно провести распределение наноструктур по объему полимерной матрицы, что является ключевым моментом в процессе модификации полимерных материалов, а также позволяет исключить наличие крупных агломератов частиц [2]. Отверждение эпоксидной смолы, проводилось тонкодисперсной суспензией на основе полиэтиленполиамина с медь/углеродными (Cu/C) наноструктурами.

Рентгеновские электронные спектры получены с помощью магнитного рентгеноэлектронного спектрометра. Разрешение спектрометра 10^{-4}, светосила прибора – 0,085 %, возбуждение AlKα линией (1486,5 эВ), вакуум 10^{-8}–10^{-10} Па. Магнитный спектрометр, по сравнению с электростатическим, обладает рядом преимуществ, связанных с конструктивными особенностями рентгеноэлектронных магнитных спектрометров, которые заключаются в постоянстве светосилы и разрешающей способности вне зависимости от энергии электронов, а также в высокой контрастности спектров и возможности внешних воздействий на образец во время измерений [3].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

I. Методом рентгеноэлектронной спектроскопии изучалась химическая связь элементов при функционализации образца Cu/C наноструктур атомами фосфора, влияние функционализации на изменение атомного магнитного момента меди и образец эпоксидной смолы ЭД20 модифицированный 15 % полифосфата аммония и 0,003 % Cu/C функционализированных фосфором наноструктур.

Для изучения образования ковалентной (гибридизированной) связи между атомами Cu/C наноструктур и функциональными группами фосфора было проведено исследование рентгеноэлектронных Cu3s-спектров, в которых параметры мультиплетного расщепления спектров коррелируют с числом нескомпенсированных d-электронов атомов меди и атомным магнитным моментом. Использовалась модель разработанная ранее [4].

В таблице приведены параметры Cu3s-спектров и атомные магнитные моменты на атомах меди в наноструктурах функционализированных химическими группировками,

содержащими фосфор (при обработке полифосфатом аммония) двух различных синтезов и для сравнения параметры Cu3s-спектра нефункционализированной Cu/C наноструктуры.

Приведены рентгеноэлектронные данные, полученные с образцов синтезированных в 2010 и 2015 гг., отличающиеся чистотой используемых компонентов и частично старением функционализированных Cu/C наноструктур.

Таблица

Параметры мультиплетного расщепления Cu3s-спектров в наноструктурах

Образец	I_2/I_1	Δ, эВ	μ_{Cu}, $\mu_Б$
$Cu3s_{нано\ нефункционализированные}$	0,2	3,6	1,3
$Cu3s_{нано\ функционализированные\ P}$ синтез 2010 г.	0,4	3,6	2,0
$Cu3s_{нано\ функционализированные\ P}$ синтез 2015 г.	0,6	4,0	3,0

Где I_2/I_1 – отношение интенсивностей максимумов линий мультиплетного расщепления;

Δ – энергетическое расстояние между максимумами мультиплетного расщепления в Cu3s-спектрах.

В функционализированных медь/углеродных наноструктурах атомный магнитный момент Cu увеличивается по сравнению с атомным магнитным моментом в обычных медь/углеродных наноструктурах, т.е. увеличивается число нескомпенсированных d-электронов (таблица). Следовательно, изменяется ближнее окружение атомов Cu и химическая связь между металлом(Cu) и sp-элементами (C, P).

Спектры C1s схожи для нефункционализированных и функциализированных фосфором наноструктур и состоят из двух составляющих C-C с sp^2 и C-C с sp^3 гибридизацией атомов углерода валентных электронов и небольшой составляющей C-H, свидетельствующей о неполном синтезе наноструктур (рис. 1). Следовательно, связь атомов фосфора с атомами углерода наноструктур не осуществляется, а образуется ковалентная связь атомов фосфора с атомами меди в поверхностных слоях медь/углеродных наноструктур.

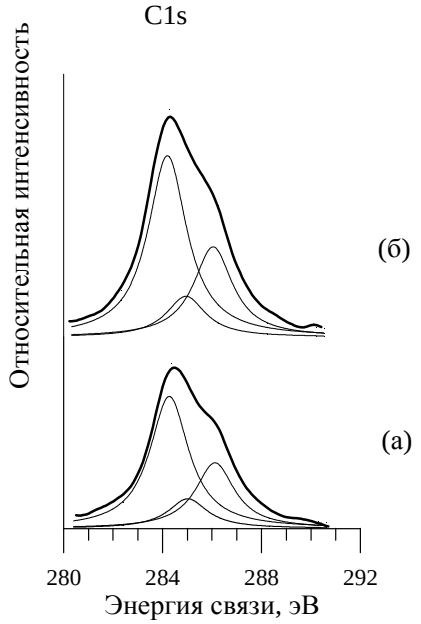


Рис. 1. Рентгеноэлектронные C1s-спектры:
а) C1s-спектр медь/углеродных наноструктур;
б) C1s-спектр медь/углеродных наноструктур функционализированных фосфором

Следовательно, можно сделать вывод, что на образование связи атомов фосфора и Cu/C наноструктур влияют следующие факторы: электроотрицательность атомов, размер ковалентных радиусов, т.е. возможность установления прочной ковалентной связи между ними. Поэтому в данном исследовании атомы фосфора из фосфорильных групп достаточно эффективно взаимодействуют с атомами меди, а не с атомами углерода.

На рис. 2. приведен спектр P2p в Cu/C наноструктурах функционализированных фосфором. Спектр состоит из одной составляющей с энергией связи 129 эВ, что соответствует связи атомов фосфора с атомами меди Cu-P.

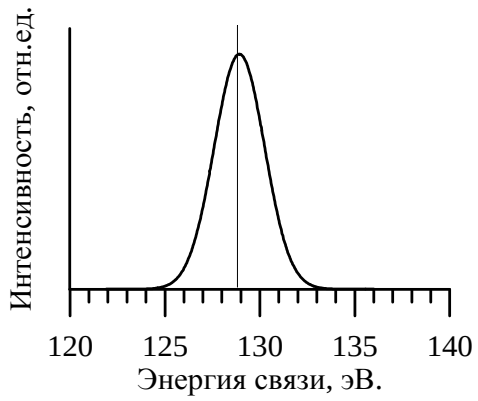


Рис. 2. Рентгеноэлектронные P2p-спектры фосфора в Cu/C функционализированных наноструктурах

Таким образом, изучение механизма функционализации поверхности медь/углеродных наноструктур атомами фосфора и его влияния на изменение атомного магнитного момента медь/углеродных нанотрубок показало, что величина атомного магнитного момента в функционализированных фосфором медь/углеродных наноструктурах увеличивается по сравнению с нефункционализированными наноструктурами. Показано образование более прочной ковалентной связи атомов Cu с атомами P из фосфорильных групп по сравнению с взаимодействиями атомов Cu с атомами C, что повышает активность поверхности наноструктур, необходимую для модифицирования ими материалов. На образование химической связи атомов фосфора с Cu/C наноструктурами влияют следующие факторы: близкие значения ковалентных радиусов атомов и возможность образования прочной ковалентной связи между атомами.

II. Далее изучалось образование химической связи между атомами компонентов при модифицировании ЭД-20 сверхмалым количеством (0,003 %) функционализированных фосфором медь/углеродных наноструктур. Кроме того, в смесь добавлялось 3 % полифосфата аммония, чтобы снизить горючесть материала путем увеличения составляющей углерода с sp^2-гибридизацией валентных электронов (графитизация). В работе [5] было показано, что степень модифицирования полимеров увеличивается при использовании функционализированных фосфором медь/углеродных наноструктур.

C1s –спектр (рис. 3) состоит из 3-х составляющих: C-C (sp^2) 284 эВ, C-H (285 эВ) и C-N (286,5 эВ), что свидетельствует об увеличении содержания графитоподобной составляющей в смеси, что уменьшает горючесть материала.

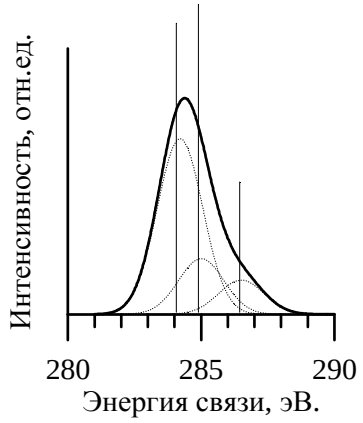


Рис. 3. C1s-спектр ЭД-20 модифицированного 0,003 % функционализированных фосфором медь/углеродных наноструктур

На рис. 4. приведен спектр P2p, состоящий из составляющих в связи с азотом (P-N, 132 эВ) и кислородом (P-O, 135 эВ).

В случае применения способа модифицирования полимера без добавки в смесь полифосфата аммония содержание графитоподобной составляющей незначительно уменьшается. Т.о. эпоксидная смола ЭД20 модифицированная малым количеством Cu/C наноструктур с добавкой 3 % полифосфата аммония имеет высокое содержание графитоподобной составляющей, что позволяет снизить горючесть материала.

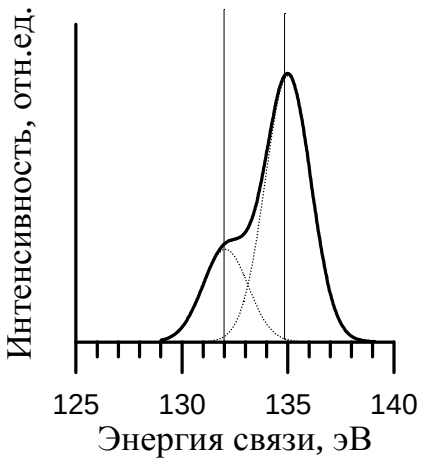


Рис. 4. Рентгеноэлектронные P2p-спектр ЭД20 модифицированного 0,003 % функционализированных фосфором медь/углеродных наноструктур

Адгезионная прочность конструкционных клеев, изготовленных на основе эпоксидной смолы, отверждение которой проводилось тонкодисперсной суспензией на основе полиэтиленполиамина с медь/углеродным (Cu/C) наноструктурами, выросла в среднем на 80 %, а термостабильность в среднем на 100 °C [6].

III. Методом рентгеноэлектронной спектроскопии изучалось влияние состава и высокой температуры на химическую связь элементов в образце эпоксидной смолы ЭД20 наномодифицированной Cu/C функционализированными фосфором наноструктурами с добавкой в смесь 15 % ПФА после горения при температуре 800 °C.

Спектр C1s образца состоит из основной составляющей графита C-C с sp^2-гибридизацией валентных электронов и небольшой составляющей C-H от загрязнений находящихся на поверхности образца (рис. 5). В поверхностном слое образца обнаружены следы окисленного фосфора и азота. Следовательно, атомы фосфора и азота находятся в глубине образца, поэтому слабо обнаруживается. При нагреве образцов на 300 – 400 °C изменения в C1s-спектре образца не происходят. Следы фосфора и азота не обнаруживаются.

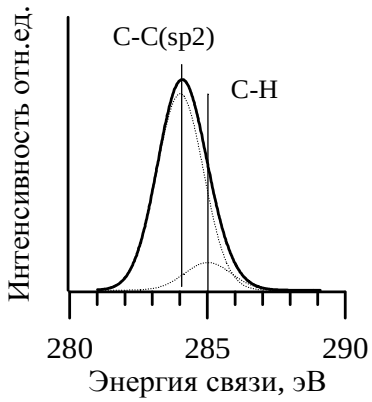


Рис. 5. Рентгеноэлектронный C1s-спектр эпоксидной смолы ЭД20 наномодифицированном Cu/C функционализированными фосфором наноструктурами с добавкой в смесь 15 % ПФА после горения при температуре 800 °C

Таким образом, можно сделать вывод, что присутствие даже небольшого количества наноструктур в эпоксидной смоле приводит к увеличению графитизации и замедлению горения.

IV. Изучалась химическая связь между атомами компонентов в клее БФ(феноформальдегидный) модифицированном 0,003 % Cu/C наноструктур функционализированных фосфором. Для снижения горючести в смесь добавлялось 10 % полифосфата аммония.

C1s-спектр состоит из 3-х составляющих: C-C sp^2-гибридизацией валентных электронов (284 эВ), C-H (285 эВ) и C-N (286,5 эВ) в соотношении 3,5:1:0,5 (рис. 6) с наибольшей графитоподобной составляющей, что должно уменьшать горючесть клея.

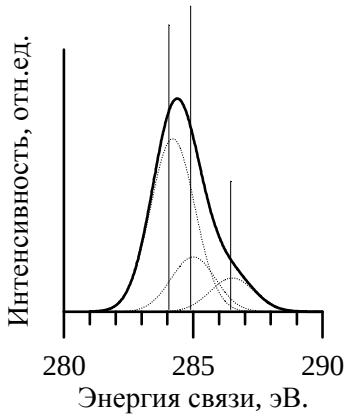


Рис. 6. C1s-спектр клея БФ модифицированного 0,003% функционализированных фосфором медь/углеродных наноструктур с добавлением 10% ПФА

Спектр N1s состоит из основной составляющей 398 эВ образованной за счет ковалентной связи атомов углерода и азота (рис. 7).

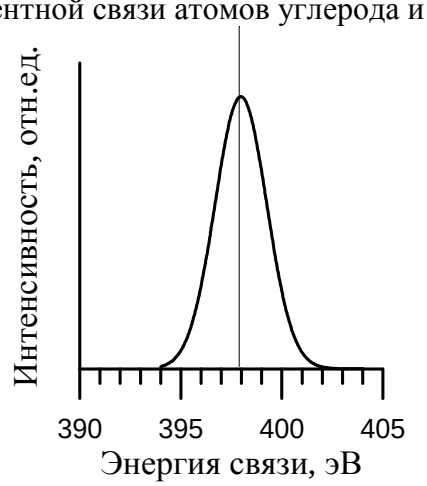


Рис. 7. N1s-спектр клея БФ модифицированного 0,003% функционализированных фосфором медь/углеродных наноструктур с добавлением 10 % ПФА

Эта связь является прочной и сохраняется при нагреве образца до 100 °С. Обнаружены следы фосфора в связях P_2O_5 (135 эВ) и P-N (132 эВ).

По сравнению с образцом ЭД20 модифицированном 0,003 % Cu/C наноструктурами функционализированными фосфором, в котором в поверхностном слое преимущественно находится фосфор, в поверхностных слоях исследуемого образца клея БФ преобладает азот и при нагреве следы фосфора исчезают. Это связано с различной структурой клея БФ и ЭД20. В БФ фосфор находится в глубине пленки, а поверхностный слой обогащен атомами азота, связанными с углеродом прочной связью. Без добавки ПФА содержание графитоподобной составляющей в клее БФ уменьшается незначительно.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучение механизма функционализации поверхности медь/углеродных наноструктур атомами фосфора и его влияния на изменение атомного магнитного момента медь/углеродных нанотрубок показало рост атомного магнитного момента за счет увеличения числа нескомпенсированных d-электронов атомов Cu и изменения химической связи между d-электронами атомов меди и p-электронами атомов фосфора и углерода.

Показано образование более прочной ковалентной связи атомов Cu с атомами P по сравнению с взаимодействиями атомов Cu с атомами C, что повышает активность поверхности наноструктур, необходимую для модифицирования ими материалов.

На образование химической связи атомов фосфора с Cu/C наноструктурами влияют следующие факторы: близкие значения ковалентных радиусов атомов и возможность образования прочной ковалентной связи между атомами.

Адгезионная прочность конструкционных клеев изготовленных на основе эпоксидной смолы, отверждение которой проводилось тонкодисперсной суспензией на основе полиэтиленполиамина с медь/углеродным (Cu/C) наноструктурами выросла в среднем на

80 %, а термостабильность в среднем на 100 °С. Таким образом, можно сделать вывод, что присутствие даже небольшого количества наноструктур в эпоксидной смоле приводит к увеличению графитизации и замедлению горения.

После горения при температуре 800 °С ЭД20 наномодифицированного Cu/C функционализированными фосфором наноструктурами с добавкой 15 % ПФА на поверхности образца обнаруживается слой С-С составляющей с sp^2-гибридизацией валентных электронов (графит). Атомы фосфора и азота находятся в глубине образца и их следы на поверхности отсутствуют.

Исследования клея БФ модифицированного 0,003 % Cu/C наноструктур функционализированных фосфором и 10 % ПФА показало присутствие на поверхности графитоподобной составляющей и следы C-N связей. Следовательно, в отличие от ЭД20, где фосфор находится на поверхности образца в клее БФ образуется связь C-N и отсутствуют атомы фосфора.

Работа выполнена при поддержке программы фундаментальных исследований УрО РАН 2015-2017 гг., проект № 15-9-2-50.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кодолов В.И., Хохряков Н.В. Химическая физика процессов формирования и превращений наноструктур и наносистем / в двух томах. Ижевск : ИжГСХА, 2009. Т. 1. 360 с.
2. Шуклин С.Г. Процессы карбонизации при формировании многослойных огнетеплозащитных покрытий, содержащих углеродные металлсодержащие наноструктуры : дис. д-ра хим. наук. Ижевск, 2006. 348 с.
3. Трапезников В.А., Шабанова И.Н., Добышева Л.В., Варганов Д.В., Карпов В.Г., Ковнер Л.Г., Клюшников О.И., Манаков Ю.Г., Махонин Е.А., Хайдаров А.В. Новые автоматизированные рентгеноэлектронные магнитные спектрометры: спектрометр с технологическими приставками и манипуляторами, спектрометр для исследования расплавов // Известия АН СССР. Серия физическая. 1986. Т. 50, № 9. С. 1677-1682.
4. Lomova N.V., Shabanova I.N. The study of the electronic structure and magnetic properties of invar alloys based on transition metals // J. of Electr. Spectr. and Rel. Phen. 2004. V. 137-140. P. 511-517.
5. Шабанова И.Н., Кодолов В.И., Теребова Н.С., Сапожников Г.В. Рентгеноэлектронное исследование влияния содержания металл/углеродных наноструктур и их активности на модифицирование полимеров // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2014. № 7. С. 104-108.
6. Кодолов В.И., Тринеева В.В., Чашкин М., Захаров А. Модификация материалов на основе эпоксидных смол металл-углеродными нанокомпозитами // Журнал «Российские нанотехнологии». 2011. № 7-8.

MODIFICATION OF POLYMER MATERIALS WITH CARBON COPPER-CONTAINING NANOSTRUCTURES AND AMMONIUM POLYPHOSPHATE

[1,2]Shabanova I.N., [3]Kodolov V.I., [1]Terebova N.S.
[1]Physical-Technical Institute, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Izhevsk, Russia
[2]Udmurt State University, Izhevsk, Russia
[3]Scientific Educational Center of Chemical Physics and Mesoscopy USC UB RAS, Izhevsk, Russia

SUMMARY. In the present paper, modification of polymer materials (epoxy resin ED20 and glue BF) with 0.003 % of Cu/C nanostructures functionalized with phosphor and 3 – 15 % of ammonium polyphosphate (APF) for slowing down burning has been studied by X-ray photoelectron spectroscopy. The presence of even small amount of the nanostructures in the epoxy resin and glue BF leads to strength improvement and surface graphitization, which allows to decrease the material combustibility.

KEYWORDS: X-ray photoelectron spectroscopy, carbon copper-containing nanostructures (Cu/C nanostructures) functionalized with phosphor, epoxy resin ED20, glue BF, modification.

Шабанова Ирина Николаевна, доктор физико-математических наук, профессор, главный научный сотрудник лаборатории РЭС ФТИ УрО РАН, старший научный сотрудник НУЛ ФП УдГУ, тел. (3412)43-25-39

Кодолов Владимир Иванович, доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой химии ИжГТУ имени М.Т. Калашникова», директор НОЦ химической физики и мезоскопии УдНЦ УрО РАН, (3412) 58-24-38

Теребова Надежда Семеновна, кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник лаборатории РЭС ФТИ УрО РАН, e-mail: xps@ftiudm.ru

УДК 621.793.1

ФОРМИРОВАНИЕ МУЛЬТИСЛОЙНЫХ СТРУКТУР ZnS/SiO_2 ВЧ МАГНЕТРОННЫМ НАПЫЛЕНИЕМ НА МОДЕРНИЗИРОВАННОЙ УСТАНОВКЕ КАТОД-1М

АЛАЛЫКИН С.С., ЗАКИРОВА Р.М., КОБЗИЕВ В.Ф., КРЫЛОВ П.Н., ФЕДОТОВА И.В.

Удмуртский государственный университет, 426034, г. Ижевск, ул. Университетская, 1

АННОТАЦИЯ. Представлены результаты по использованию разработанного программно-аппаратного комплекса для получения мультислойных структур ZnS/SiO_2 с заданными толщинами слоев.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: ВЧ магнетронное напыление, программно-аппаратный комплекс, мультислойные структуры ZnS/SiO_2.

ВВЕДЕНИЕ

Исследование объектов нано- и микромира является приоритетным направлением развития современной науки и техники. Среди большого разнообразия наноразмерных объектов важную роль играют моно- и мультислойные покрытия. Роль таких покрытий в нано- и микроэлектронике, нанобиотехнологии и медицине состоит в модификации поверхности, создании новых наноструктурированных микрообъектов, изменении физико-химических свойств материалов и устройств в целом [1].

Уникальные свойства квантовых точек делают их перспективным материалом для применения в самых различных областях. В частности, ведутся разработки по их использованию в светоизлучающих диодах, дисплеях [2, 3], лазерах [4 – 7], солнечных батареях [8 – 10]. Упорядоченные структуры из плазмонных наночастиц в различных прозрачных материалах представляют значительный интерес для фотоники, плазмоники, сенсорики [11]. Полупроводниковые тонкопленочные структуры являются одним из наиболее перспективных базовых элементов для газовых сенсоров и датчиков, в том числе ориентированных на работу в осложненных условиях высоких температур и агрессивных сред, содержащих экологически вредные и взрывоопасные газы [12]. Гетероструктуры на основе A3-нитридов и A2B6-оксидов потенциально способны излучать свет в широчайшей спектральной области от инфракрасного излучения до глубокого ультрафиолета. Характерной особенностью этих соединений является их высокая химическая, тепловая и радиационная устойчивость, что существенно расширяет области потенциального применения [13].

К настоящему времени большинство из исследованных многослойных структур получают различными методами напыления. Эти методы позволяют получать структуры практически любого состава. Среди этих методов следует выделить метод магнетронного напыления, характерной особенностью которого является наличие магнитного поля у распыляемой поверхности мишени, позволяющее локализовать плазму, и тем самым повысить скорость распыления. Распыленные с мишени атомы осаждаются на подложке в виде пленки.

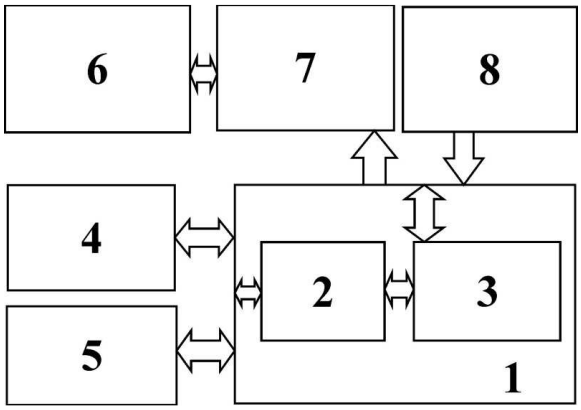
При получении мультислойных структур актуальным становится применение автоматизированных систем управления технологическими процессами.

Целью настоящей работы является исследование возможностей применения модернизированной установки ВЧ магнетронного напыления Катод-1М для получения мультислойных структур ZnS/SiO_2 с заданными толщинами слоев.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДИКИ ЭКСПЕРИМЕНТА

Для получения мультислойных структур ZnS/SiO_2 в качестве подложек использовались пластины монокристаллического кремния марки КЭФ-4.5 (100), пластины плавленого кварца марки КУ-1 и сколы монокристаллов NaCl. Подложки кремния и кварца очищали в концентрированном щелочном растворе NaOH, промывали дистиллированной водой. Чистоту подложки оценивали по смачиваемости поверхности водой.

Для синтеза мультислойных пленок ZnS/SiO_2 модернизировалась установка Катод-1М, предназначенная для серийного и мелкосерийного производства тонкопленочных структур. В рабочей камере данной установки расположены 5 секторных магнетронов, нагреватель и карусель с подложкодержателями. Конструкция камеры позволяет проводить ее модернизацию, устанавливать различные магнетроны и технологические модули [14]. Для возможности позиционирования подложкодержателей относительно магнетронов и нагревателя и их сканирования по заранее заданной программе был разработан программно-аппаратный комплекс, использующий микросистему управления оборудованием [15]. Контроль угла поворота осуществляется микросистемой по абсолютному энкодеру с точностью 0,5 градуса. Вращение карусели с подложками, установленными на секторные подложкодержатели, производится шаговым двигателем с номинальным шагом 1,8 градуса. Скорость движения шагового двигателя обеспечивается изменением количества импульсов за единицу времени. Функциональная структурная схема такого комплекса представлена на рис. 1.



1 – микросистема управления оборудованием;
2 – вычислительное ядро №1;
3 – вычислительное ядро №2;
4 – персональный компьютер;
5 – пульт управления;
6 – шаговый двигатель;
7 – драйвер управления шаговым двигателем;
8 – датчик угла (абсолютный энкодер)

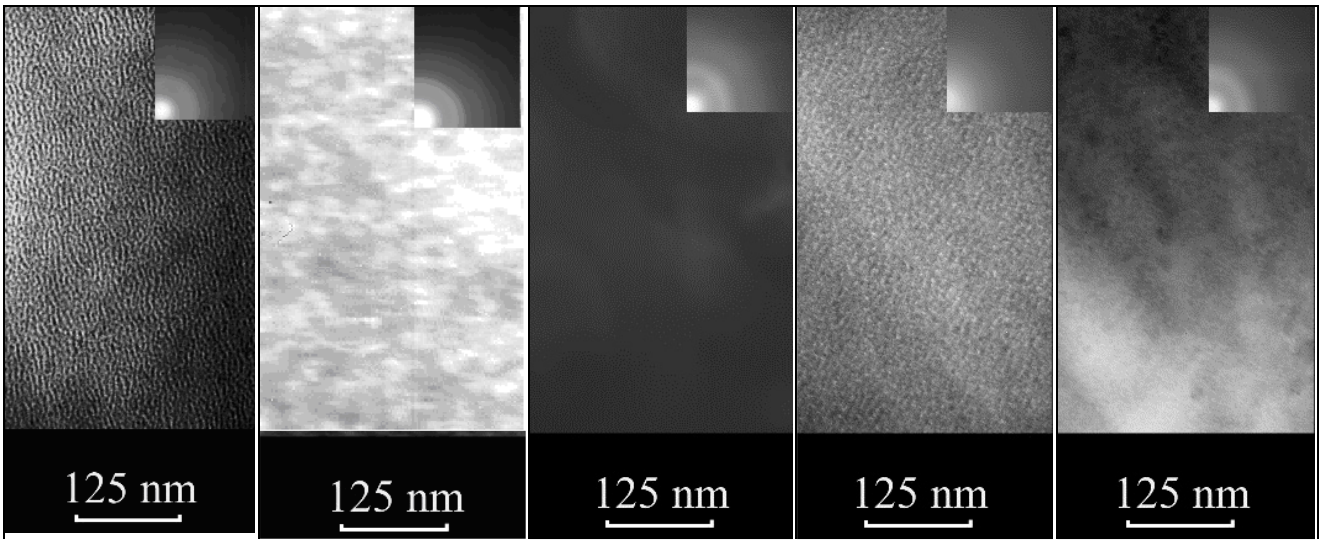
Рис. 1. Функциональная схема управления каруселью Катод-1М

Для проведения цикла напыления в камере создавался предварительный вакуум ~ $3\cdot10^{-3}$ Па. При напылении давление в камере соответствовало $2\cdot10^{-1}$ Па. Оценка скорости роста слоев при температуре подложек 150 ºС показала, что при ВЧ мощности разряда 200 Вт скорость роста пленок сульфида цинка составляет 7,8 Å за один проход подложек над поверхностью магнетрона (Å/скан). Скорость роста пленок оксида кремния составляет 11,25 Å/скан при ВЧ мощности разряда 300 Вт. Данные режимы легли в основу получения мультислойных структур.

Были получены мультислойные структуры с толщинами слоев SiO_2, равными 11,25 Å. Толщина слоев ZnS менялась и составляла 7,8; 15,6; 23,4; 31,2; 39,0 Å. Общее число пар таких слоев подбиралось из условия получения пленок с суммарной толщиной порядка 0,4 мкм. Для этого в программе заранее задавалось число проходов подложек над поверхностью мишени сульфида цинка, число проходов над поверхностью кварцевой мишени и общее число пар слоев ZnS и SiO_2.

Толщина мультислойных структур определялась с помощью МИИ-4 и методом спектрофотомерии по методике, представленной в работе [16]. Экспериментально определенные таким образом толщины находились в хорошем соответствии с теоретически рассчитанными.

Рентгенофазовый анализ показал, что пленки являются рентгеноаморфными. На электронограммах (рис. 2) присутствуют дифракционные кольца и гало. Полученные значения межплоскостных расстояний совпадают с табличными значениями ZnS.



a) ***b)*** ***c)*** ***d)*** ***e)***

Рис. 2. Изображения мультислойных структур ZnS/SiO_2, полученные методом электронной микроскопии:
a) **– число пар слоев ZnS/SiO_2 с толщиной слоя ZnS (d_{ZnS}) 7,8 Å и толщиной слоя SiO_2 (d_{SiO2}) 11,25 Å равно 215;**
b) **– число пар слоев ZnS/SiO_2 – 152; d_{ZnS} – 15,6 Å; d_{SiO2} – 11,25 Å;**
c) **– число пар слоев ZnS/SiO_2 – 118; d_{ZnS} – 23,4 Å; d_{SiO2} – 11,25 Å;**
d) **– число пар слоев ZnS/SiO_2 – 96; d_{ZnS} – 31,2 Å; d_{SiO2} – 11,25 Å;**
e) **– число пар слоев ZnS/SiO_2 – 81; d_{ZnS} – 39,0 Å; d_{SiO2} – 11,25 Å**

По спектрам пропускания по методике работы [17] определили значение показателя преломления мультислойных структур. С ростом толщины слоев значение показателя преломления увеличивается от 1,9 до 2,15.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате работы была модернизирована установка магнетронного напыления Катод-1М. Показано, что, используя разработанный программно-аппаратный комплекс, можно в автоматическом режиме получать требуемые мультислойные пленки с заданными толщинами слоев и заданным чередованием этих слоев.

Установлено, что при температуре подложек 150 ºС и ВЧ мощности разряда 200 Вт скорость роста пленок сульфида цинка составляет 7,8 Å за один проход подложек над поверхностью магнетрона (Å/скан), скорость роста пленок оксида кремния составляет 11,25 Å/скан при ВЧ мощности разряда 300 Вт.

При толщине слоев SiO_2, равной 11,25 Å и толщине слоев ZnS 7,8; 15,6; 23,4; 31,2; 39,0 Å мультислойные пленки с суммарной толщиной 0,4 мкм являются рентгеноаморфными, показатель преломления полученных структур увеличивается при увеличении толщины слоев сульфида цинка.

Работа выполнена в рамках базовой части государственного задания. Проект № 2009.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Горин Д.А.. Наноразмерные планарные слои, структуры ядро-оболочка, нанокомпозитные микрокапсулы и управление их физико-химическими свойствами : Автореф. дис. докт. хим. наук. Саратов, 2010.
2. 3M to challenge OLED displays with quantum dots. 07 Jun 2012. URL: http://optics.org/news/3/6/9 (дата обращения 15.05.2015).
3. Quantum Dots Pave Way For Flexible Displays. URL: http://www.techweekeurope.co.uk/workspace/quantum-dots-pave-way-for-flexible-displays-49352 (дата обращения 17.05.2015).
4. Klimov V.I., Mikhailovsky A.A., Xu S. Optical gain and stimulated emission in nanocrystal quantum dots // Science. 2000. V. 290. № 5490. P. 314-317.
5. Dang C., Lee J., Nurmikko A., Breen C., Steckel J.S., Coe-Sullivan S. Red, green and blue lasing enabled by single-exciton gain in colloidal quantum dot films // Nature Nanotechnology. 2012. V. 7, № 5. P. 335-339.
6. Zhang M., Banerjee A., Lee C.-S., Hinckley J.M., Bhattacharya P. A InGaN/GaN quantum dot green (λ = 524 nm) laser // Applied Physics Letters. 2011. V. 98, № 22. P. 221104-3.
7. Knoss R.W. Quantum Dots: research, technology and applications. New York : Nova Science Publishers, 2008. 708 p.
8. Zhao N., Osedach T.P., Arango A.C., Bulovic V. Chang L.-Y., Geyer S.M., Wanger D., Bawendi M.G., Binda M.T., Colloidal PbS quantum dot solar cells with high fill factor // ACS Nano. 2010. V. 4, № 7. P. 3743-3752.
9. Chen J., Song J.L., Sun X.W., Deng W.Q., Jiang C.Y., Lei W., Huang J.H., Liu R.S. An oleic acid-capped CdSe quantum-dot sensitized solar cell // Applied Physics Letters. 2009. V. 94, № 15. P. 153115-3.
10. Tessler N., Medvedev V., Kazes M., Kan S., Banin U. Efficient near-infrared polymer nanocrystal light-emitting diodes // Science. 2002. V. 295, № 5559. P. 1506-1508.
11. Рыбалтовский А.О., Багратаишвили В.Н., Илюхин С.С., Леменовский Д.А., Минаев Н.В., Фирсов В.В., Юсупов В.И. Формирование филаментных структур из наночастиц благородных металлов в прозрачных диэлектриках под воздействием непрерывного лазерного излучения // Российские нанотехнологии. 2013. Т. 8, № 7-8. С. 110-119.
12. Романов Р.И., Зуев В.В., Фоминский В.Ю., Гнедовец А.Г., Алымов М.И. О влиянии водорода на электрофизические свойства тонкопленочной структуры Ag/WOx /W с эффектом резистивных переключений // Российские нанотехнологии. 2013. Т. 8, № 7-8. С. 22-28.
13. Шубина Т.В. Экситонные и плазмонные эффекты в неидеальных вюрцитных полупроводниковых кристаллах и наноструктурах : Автореф. дис. докт. физ.-мат. наук. СПб., 2008.
14. Ветошкин В.М., Дедюхин А.А., Крылов П.Н., Федотова И.В. Технологический модуль термического напыления к установке магнетронного распыления «КАТОД» // Вакуумная техника и технология. 2009. Т. 19, № 1. С. 33-36.
15. Алалыкин С.С., Крылов П.Н. Микросистема управления оборудованием // Приборы и техника эксперимента. 2009. № 5. С. 160-161.
16. Зайцев С.В., Герасименко Ю.В., Салтыков С.Н., Ховив Д.А., Ховив А.М. Формирование ультратонких пленок Nb_2O_5 на подложках из кварца // Неорганические материалы. 2011. Т. 47, № 4. С. 468-472.
17. Marquez E., Ramirez-Malo J., Villares P., Jimenez-Garay R., Ewen P.J.S., Owen A.E. Calculation of the thickness and optical constants of amorphous arsenic sulphide films from their transmission spectra // Journal of Physics D: Applied Physics. 1992. V. 25, № 3. P. 535-541.

THE FORMATION BY RF MAGNETRON SPUTTERING ON THE UPGRADED SETUP THE CATHODE-1M OF MULTILAYER STRUCTURES ZnS/SiO_2

Alalykin S.S., Zakirova R.M., Kobziev V.F., Krilov P.N., Fedotova I.V.

Udmurt State University, Izhevsk, Russia

SUMMARY. The results of using the developed hardware-software complex for producing multilayer structures of ZnS/SiO_2 with specified thicknesses of layers are presented.

KEYWORDS: RF magnetron sputtering, a hardware-software complex, multilayer structure ZnS/SiO_2.

Алалыкин Сергей Сергеевич, заведующий лабораторией УдГУ, e-mail: ftt@udsu.ru

Закирова Раушания Мазитовна, ведущий инженер УдГУ, e-mail: ies@udsu.ru

Кобзиев Владимир Федорович, ведущий технолог УдГУ

Крылов Пётр Николаевич, кандидат физико-математических наук, доцент УдГУ

Федотова Ирина Витальевна, кандидат физико-математических наук, доцент УдГУ, e-mail: irr.08@mail.ru

УДК 621.793.6

АЛИТИРОВАНИЕ СТАЛЕЙ В ДИНАМИЧЕСКОЙ НАСЫЩАЮЩЕЙ СРЕДЕ

[1]БУРНЫШЕВ И.Н., [2]ПОРЫВАЕВ Д.А.

[1]Институт механики Уральского отделения РАН, 426067, г. Ижевск, ул. Т. Барамзиной, 34
[2]Новосибирский авиационный завод им. В.П. Чкалова,
630051, г. Новосибирск, ул. Ползунова, 15

АННОТАЦИЯ. Исследован процесс диффузионного алитирования сталей в динамических насыщающих средах. Исследовано влияние температурно-временных параметров обработки и динамических характеристик установки на кинетику формирования диффузионных покрытий. Показано, что применение динамических насыщающих сред интенсифицирует процесс формирования диффузионных покрытий.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: химико-термическая обработка, насыщающие среды, динамическая среда, диффузионное алитирование, диффузионные слои, микротвердость, жаростойкость.

ВВЕДЕНИЕ

Одним из видов химико-термической обработки (ХТО) является алитирование, представляющее собой процесс поверхностного насыщения стали и чугуна алюминием, придающего им повышенные окалиностойкость и сопротивление атмосферной коррозии [1]. Алитированию чаще подвергают низкоуглеродистую сталь, реже среднеуглеродистую и серый чугун. Алитированные сталь и чугун применяются в качестве заменителей высоколегированных окалиностойких сталей и сплавов, имеющих высокую стойкость при нагреве до 800 – 900 ºС, а в некоторых случаях даже до 950 – 1000 ºС. В последнее время алитированию начали подвергать некоторые окалиностойкие и жаропрочные стали и сплавы (40Х9С2, Х18Н9Т, 4Х14В2М и другие) для дополнительного повышения их окалиностойкости.

Недостатком процесса диффузионного алитирования традиционным способом, то есть в порошковой засыпке в контейнерах, является большая длительность процесса. По нашему мнению применение динамической насыщающей среды позволит значительно сократить время обработки изделий и получать слои одинаковой толщины по всей поверхности изделия. Динамическая насыщающая среда представляет собой гетерогенную систему, в которой путём соответствующей организации движения создаётся интенсивное перемешивание частиц мелкозернистого материала, что позволяет сократить время нагрева до температур насыщения, активизировать доставку галогенидов насыщающих элементов к упрочняемому металлу и удалять побочные продукты реакций обмена и диспропорционирования с насыщаемой поверхности. Существуют различные способы создания динамических насыщающих сред: газовым потоком (так называемый «псевдокипящий слой»), вибрациями («виброкипящий слой»), вращением контейнера с насыщающей средой и др. Первые два способа нашли достаточно широкое применение в химико-термической обработке при азотировании [2], цементации [2], нитроцементации [2, 3], силицировании [4], борировании [5] и алитировании [6]. Способ ХТО во вращающихся контейнерах еще не получил широкого распространения. Можно привести лишь ряд работ по диффузионному цинкованию [7 – 8], хромированию [9 – 10], по боросилицированию [11], азотонауглероживанию [12] и алитированию [13], при этом работы [7 – 12] касаются термодиффузионной обработки сталей, а алитирование было рассмотрено применительно только к медным сплавам.

Цель настоящей работы состояла в исследовании возможности алитирования сталей в порошковой динамической насыщающей смеси, создаваемой вращением контейнера.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Процесс алитирования проводился в специально созданной лабораторной установке для химико-термической обработки в динамических насыщающих средах [12]. Данная установка позволяет проводить процессы ХТО в диапазоне температур от 100 до 1100 °С и при скоростях вращения от 5 до 1000 об/мин. Алитирование проводилось на образцах из сталей 20, 45 и ВСт5 в насыщающей смеси, состоящей из следующих компонентов: насыщающий элемент, инертная добавка, активная добавка (активизатор). Инертные добавки (прокаленный оксид алюминия, белый корунд) добавляли с целью предотвращения спекания смеси и налипания порошков на обрабатываемые изделия. Активные добавки (NH_4Cl, AlF_3) добавляли для активизации процесса. Масса активизатора выбиралась таким образом, чтобы при нагреве продукты его распада полностью заполняли контейнер. Это должно обеспечить полное вытеснение воздуха из барабана и исключить возможность окисления поверхности упрочняемого образца и насыщающей смеси. Расчеты показали, что для полного заполнения контейнера продуктами распада хлористого аммония достаточно трех граммов NH_4Cl. Источником алюминия служили порошок алюминия, алюминиевая стружка или алюминиевая пудра. Предварительно перемешанная насыщающая смесь загружалась вместе с образцами в цилиндрический контейнер диаметром 170 мм и длиной 85 мм. Степень заполнения контейнера насыщающей смесью варьировалась от 0,1 до 0,5. Процесс насыщения проводился при температурах 850 – 1000 °С в течение 1 – 4 ч. Регулирование температуры осуществлялась с помощью регулятора температуры типа ТРМ1. Скорость вращения барабана варьировалась от 0 до 300 об/мин. Охлаждение барабана после диффузионного насыщения осуществлялось вместе с печью. Извлеченные из барабана, промытые и просушенные образцы исследовали методами металлографии и дюрометрии.

Измерение толщины покрытий и исследование структуры диффузионных слоев проводили на металлографическом микроскопе «Neophot-32». Погрешность измерения толщины не превышала 5 %. Подготовку шлифов для микроструктурного анализа проводили согласно стандартной методике. В качестве травителей для выявления структуры алитированных слоев на стали использовали четырехпроцентный водный раствор азотной кислоты.

Дюрометрический анализ проводился на приборе ПМТ-3 на поперечных микрошлифах образцов при нагрузке 0,98 Н. Экспериментальные значения микротвердости были получены путем усреднения значений пяти экспериментальных точек.

Рентгеноструктурный анализ фазового состава покрытий проводили в медном излучении K_α на рентгеновских дифрактометрах ДРОН 6 и D2 PHASER. Химический состав и распределение элементов в покрытии исследовали на растровом электронном микроскопе SEM 515 фирмы Philips с энергодисперсионным анализатором GENESIS 2000XME.

Испытания на жаростойкость проводили при температурах 900 и 1000 °С в атмосфере спокойного воздуха. Жаростойкие свойства оценивали по изменению массы образцов. Для этого образцы нагревали до температуры испытаний, выдерживали при этой температуре в течение 10 часов, охлаждали до комнатной температуры и взвешивали. После определения массы образцов процедура испытаний продолжалась. Фактически испытания проводились в режиме термоциклирования. Для сравнения параллельно испытывали образцы без покрытия.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На начальном этапе работы было исследовано влияние состава насыщающей среды на процесс формирования диффузионных покрытий. Известно, что толщина диффузионных покрытий зависит от количества насыщающего элемента в смеси. Для традиционного алитирования применяют насыщающие смеси, содержащие до 50 % алюминия (здесь и далее % по массе) [1, 14]. Для определения оптимального состава динамической насыщающей смеси количество алюминийсодержащего компонента варьировалось от 2 до

50 %. В результате экспериментов установлено, что диффузионные слои достаточной толщины при высоком качестве поверхности (отсутствие налипания, сохранение допустимой шероховатости) формируются при содержании в насыщающей смеси 3 – 4 % алюминиевой пудры. При большем ее количестве на поверхности образцов в результате налипания смеси образовывалась пористая оболочка из алюминия, его оксида и алюминидов железа. Толщина, хрупкость и пористость такой оболочки возрастала с увеличением содержания насыщающего элемента в смеси. Аналогичные результаты получены при других источниках алюминия (алюминиевая стружка, порошок алюминия). При исследовании кратности использования насыщающей смеси установлено, что наилучшие результаты получены при добавлении в отработанную смесь 2 % активизатора и 2 – 3 % насыщающего элемента. В этом случае формируются диффузионные слои такой же толщины, что и после насыщения в свежей смеси.

Оптимальный состав насыщающей смеси содержал 4 % насыщающего элемента, 2 % активизатора NH_4Cl и остальное – инертная добавка. При использовании в качестве активизатора трехфтористого алюминия AlF_3 существенного различия в толщине слоя и качестве поверхности не обнаружено.

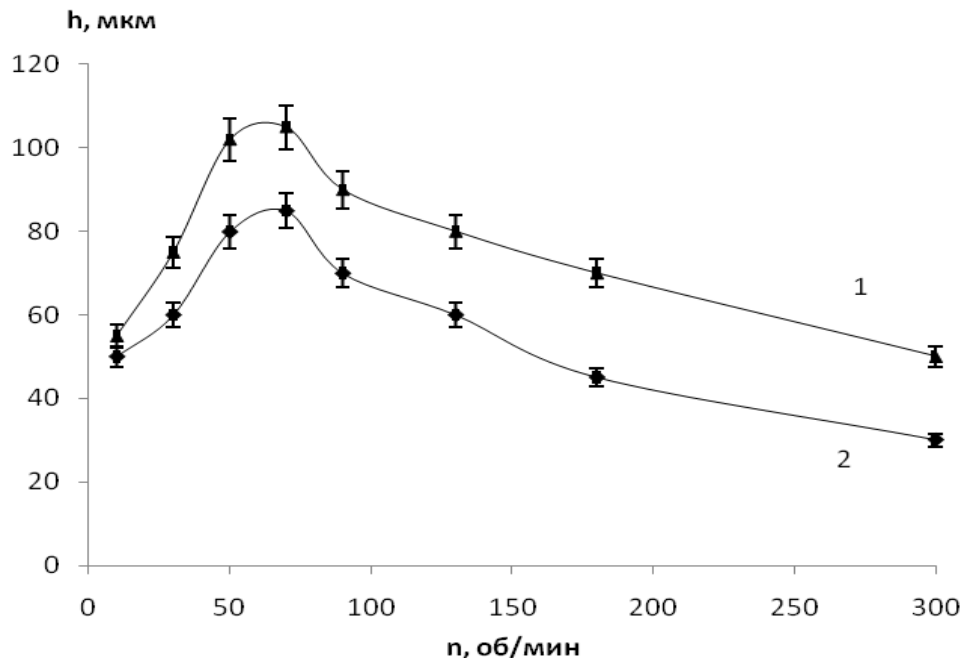
Исследование влияния скорости вращения барабана на толщину получаемых покрытий проводилось при температуре 900 ºС и времени выдержки 2 ч. Установлено, что зависимость толщины слоя от скорости вращения барабана имеет сложный характер (рис. 1). При малых скоростях вращения контейнера (менее 10 об/мин) образуются слои малой толщины, сравнимые со слоем, получаемым в тигле с плавким затвором при такой же концентрации насыщающего элемента в смеси. Причиной этого служит малая концентрация активных атомов алюминия на упрочняемой поверхности образцов. Кроме того, при малых скоростях вращения контейнера в центральной зоне возможно образование участков с неподвижной смесью, а также возможно ее расслоение с накоплением более мелких фракций вблизи зон подъема и скатывания [15]. При увеличении скорости вращения контейнера толщина диффузионных слоев возрастала. Максимальная толщина покрытий была получена при скорости вращения барабана, близкой к 65 об/мин. Дальнейшее увеличение скорости вращения барабана приводило к формированию слоев меньшей толщины.

Полученные результаты можно объяснить тем, что при оптимальных скоростях вращения барабана насыщающая смесь около образца благодаря полному перемешиванию имеет оптимальную концентрацию активных атомов алюминия у поверхности. Другим возможным фактором увеличения толщины слоя при этих скоростях вращения может быть то, что с поверхности образца удаляются продукты реакции взаимодействия хлоридов алюминия (реакции обмена и диспропорционирования) с насыщаемой поверхностью, которые препятствуют адсорбции насыщающего элемента.

При увеличении скорости вращения выше оптимальной время контакта между диффундирующими элементами и поверхностью образца уменьшается и его становится недостаточно для их адсорбции на поверхности. Еще одним фактором может быть возрастающее с повышением скорости вращения абразивное взаимодействие насыщающей смеси с поверхностью образца.

Следует отметить, что при скорости вращения барабана менее 10 об/мин толщины слоев на разных участках насыщаемой поверхности плоских образцов были неодинаковыми. Возможно, это связано с тем, что при данных скоростях вращения перемешивание идет медленно и поверхность образцов, прилегающая к стенке барабана, испытывает недостаток насыщающего элемента или его соединений. На цилиндрических образцах разнотолщинность слоев практически не наблюдалась.

Как известно, характер движения смеси в контейнере зависит от степени его заполнения, скорости вращения и состояния внутренней поверхности контейнера [15 – 16].



1 – сталь 20; 2 – сталь 45; T = 900 °С; время выдержки τ = 2 ч

Рис. 1. Зависимость толщины слоя *h* от скорости вращения барабана *n*

В зависимости от этих факторов различают два режима движения смеси: режим переката и водопадный режим. В режиме переката центр тяжести насыщающей смеси остается на месте, а сама смесь вращается вокруг него около стенки контейнера, поднимаясь вверх и ссыпаясь вниз по свободной поверхности. Водопадный режим характеризуется наличием участков траектории свободного падения. Для определения типа режима, при котором формируются покрытия наибольшей толщины, необходимо найти границу раздела между этими режимами. При небольших степенях заполнения, когда верхняя часть загрузки поднимается на угол больше 90°, начало водопадного режима определяется равенством углов подъема верхней части загрузки и отрыва смеси от поверхности контейнера [16]. Для таких условий критическая скорость вращения контейнера, характеризующая границу между режимами, может быть описана следующей формулой [16]:

$$n_{кр} = 30\left\{\frac{-cos\left(\beta_д - \frac{\varphi}{2}\right)}{r}\right\}^{0,5},$$

где $n_{кр}$ – скорость вращения, об/мин; $\beta_д$ – угол ссыпания, град.; φ – центральный угол обхвата, град.; r – радиус контейнера, м.

Положения углов при вращении контейнера приведены на рис. 2.

Угол ссыпания $\beta_д$ зависит от угла естественного откоса и скорости вращения контейнера. Обычно с учетом динамических нагрузок угол ссыпания на 10÷25° больше угла естественного откоса. В нашем случае угол естественного откоса для насыщающей смеси равнялся 45°, тогда с учетом поправки в 15° на динамические нагрузки угол ссыпания составлял 60°. Центральный угол обхвата φ определяется степенью заполнения контейнера насыщающей смесью, при коэффициенте заполнения, равном 0,15, этот угол равнялся 105°.

Для приведенных выше значений углов $\beta_д$ и φ критическая скорость вращения контейнера с внутренним радиусом 0,085 м составляет согласно приведенной формуле ≈ 60 об/мин. Таким образом, максимум на кривой зависимости толщины алитированного слоя от скорости вращения контейнера соответствует переходному состоянию от режима переката к водопадному режиму. Безусловно, что полученный результат является оценочным, так как точно определить значения углов $\beta_д$ и φ при температурах алитирования достаточно сложно. Погрешности в определении этих углов могут быть связаны с несколькими причинами. Во-первых, значения углов определяли для смесей, находящихся при комнатной температуре, а между тем реологические характеристики насыщающей смеси при температурах алитирования могут изменяться и, следовательно, будет изменяться величина угла $\beta_д$; во-вторых, для угла ссыпания неизвестна точная величина поправки на динамические нагрузки. Несмотря на приближенную оценку величины критической скорости вращения контейнера можно сделать однозначный вывод о том, что увеличение скорости вращения в режиме переката ускоряет процесс формирования алитированных слоев, а в водопадном режиме замедляет.

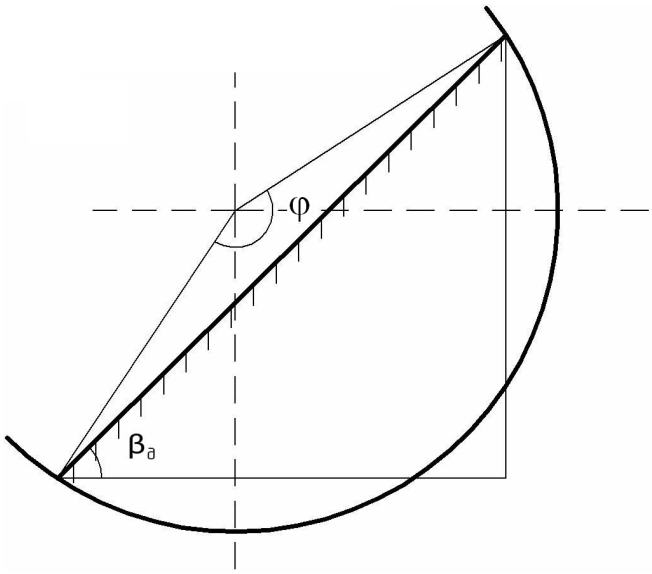


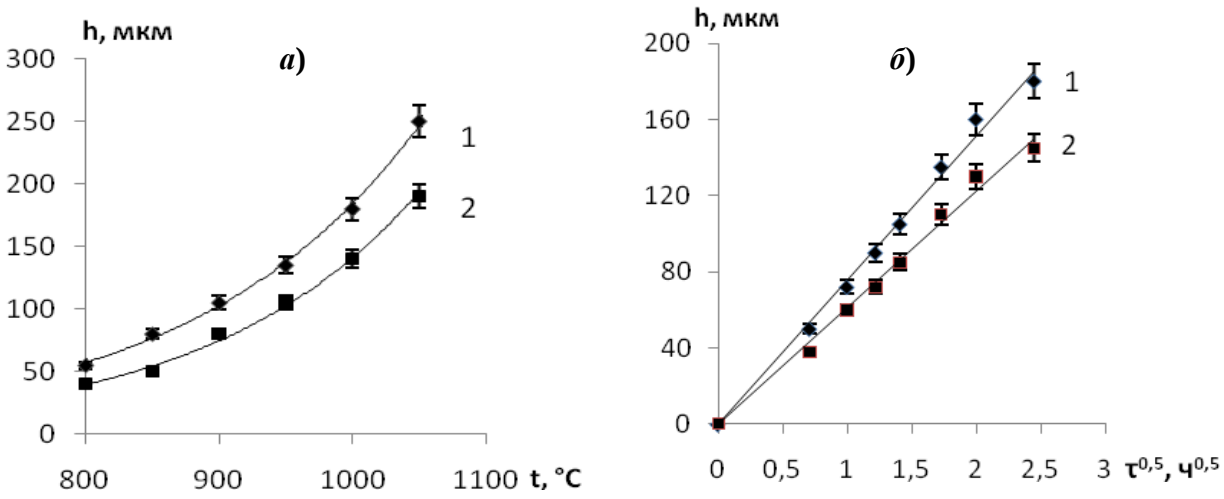
Рис. 2. Схема расположения смеси в контейнере при вращении в режиме переката

Исследования влияния температуры ХТО на толщину алитированных слоев после двухчасовой выдержки при скорости вращения 60 об/мин проведены в интервале температур 800÷1050 ºС. Обработка полученных экспериментальных результатов методами математической статистики показала, что зависимости толщины покрытия h от температуры алитирования t могут быть описаны законом, близким к экспоненциальному (рис. 3, *а*):

$$h = 0{,}53e^{0{,}0059t} \qquad \text{для стали 20;}$$

$$h = 0{,}24e^{0{,}0064t} \qquad \text{для стали 45.}$$

Рост толщины покрытий при увеличении времени обработки удовлетворительно описывается параболическим законом. На рис. 3, *б* представлена графическая интерпретация параболического закона в координатах “толщина слоя – квадратный корень от времени обработки”. Из этого графика видно, что значения толщин слоев для каждой стали достаточно корректно укладываются на прямые линии, полученные аппроксимацией экспериментальных результатов, лишь при больших выдержках наблюдается незначительное отклонение в сторону меньших толщин.



1 – сталь 20; 2 – сталь 45

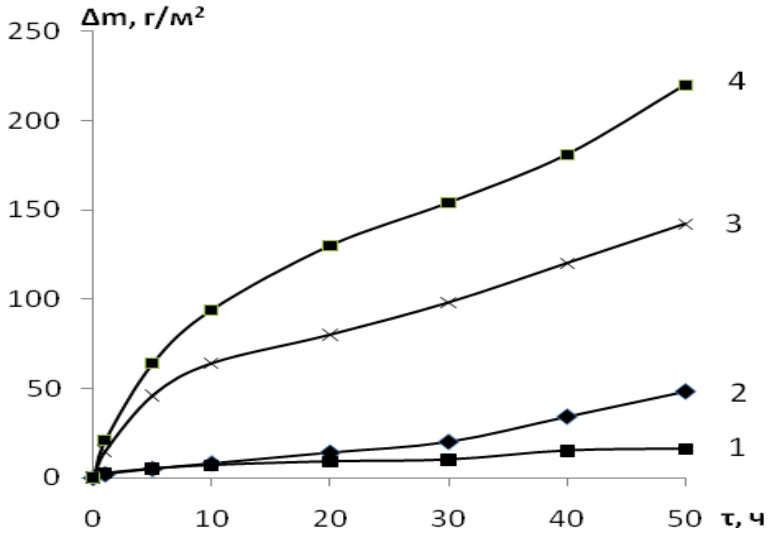
Рис. 3. Влияние температуры (*а*) и времени алитирования (*б*) на толщину диффузионных слоев

Следует отметить два момента: во-первых, для получения слоев одинаковой толщины в случае неподвижной среды необходимы времена выдержки в два раза большие, чем при насыщении в динамических средах; во-вторых, вид зависимости толщины покрытия от температур ХТО для различных скоростей вращения барабана качественно не изменяется, а изменяются лишь толщины слоев. То же самое можно сказать о зависимостях толщины слоев от скорости вращения барабана при различных температурах ХТО.

Рентгеноструктурный анализ показал, что основной составляющей диффузионного слоя является упорядоченная α_2-фаза на основе соединения FeAl, под ней располагалась зона, состоящая из смеси упорядоченных фаз FeAl и Fe_3Al, затем следовал твердый раствор алюминия в железе, под ним находилась зона, обогащенная оттесненным алюминием углеродом и плавно переходящая в матрицу исходного состава. На рентгенограмме, снятой с поверхности алитированного образца, зафиксированы также рентгеновские линии, характерные для алюминида Fe_2Al_5 и оксида алюминия Al_2O_3. Максимальное содержание алюминия в покрытии наблюдалось в зоне расположения фазы FeAl и составляло 22 % (по массе). Определение концентрации алюминия в зоне, прилегающей к поверхности, оказалось затруднительным из-за ее пористости. После двухчасового алитирования стали 20 при 900 °С (скорость вращения 60 об/мин) микротвердость в зоне фазы FeAl достигала 380 МПа и постепенно уменьшалась по мере приближения к внутренней границе алюминидного слоя. При алитировании в режиме переката снижение скорости вращения контейнера приводило к незначительному уменьшению микротвердости алюминидного слоя.

Кинетика окисления стали 20 при температурах 900 и 1000 °С после двухчасового алитирования представлена на рис. 4. Удельный прирост массы образцов, алитированных при 900 °С, за 50 часов испытаний при температуре 900 °С составил 50 г/м^2. Меньшие значения величины прироста массы получены на образцах, алитированных при 950 °С. Прирост массы образцов в этом случае составил 16 г/м^2, что, вероятно, связано с большей толщиной алитированного слоя.

Повышение температуры испытаний до 1000 °С ускорило процесс окисления (рис. 4, кривые 3 и 4) и прирост массы образцов после алитирования при 900 и 950 °С составил соответственно 252 и 160 г/м^2. Интенсивное образование окалины наблюдалось преимущественно на кромках образцов. Удельный прирост массы незащищенных образцов после 50-часовых испытаний составил 1480 г/м^2 (температура испытаний 900 °С) и 2100 г/м^2 (температура испытаний 1000 °С). Таким образом, алитирование в динамических порошковых средах, формирующихся вращением контейнера с насыщающей смесью, обеспечивает повышение жаростойкости стали 20 при 900 °С в 30 раз, а при 1000 °С в 8 – 13 раз. Полученные показатели жаростойкости не уступают таковым, полученным традиционным алитированием в стационарных порошковых средах при большей длительности химико-термической обработки и при большем расходе насыщающего элемента [1, 14].



1, 2 – $T_{исп}$ = 900 °С; 3,4 – $T_{исп}$ = 1000 °С;

Рис. 4. Удельное изменение массы Δm образцов при испытаниях на жаростойкость после алитирования при 950 °С (1, 3) и 900 °С (2, 4)

ВЫВОДЫ

Установлено, что толщина получаемых покрытий зависит как от температурно-временных параметров обработки, так и от скорости вращения барабана. Зависимости толщины покрытия от температурно-временных параметров ХТО подчиняются известным законам диффузии. Зависимость толщины слоя от скорости вращения барабана характеризуется наличием максимума при скорости вращения контейнера, соответствующей переходу от режима переката к водопадному режиму.

Алитирование в динамических насыщающих порошковых средах позволяет получать диффузионные покрытия, не уступающие по эксплуатационным характеристикам покрытиям, полученным по традиционной технологии насыщения из порошковых сред, при этом время обработки сокращается в 1,5 – 2,0 раза и уменьшается расход насыщающих элементов.

В зависимости от температуры нанесения покрытия и режима испытаний алитирование предлагаемым способом обеспечило повышение жаростойкости стали 20 в 8 – 30 раз.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Минкевич А.Н. Химико-термическая обработка стали. М. : Машгиз, 1963. 491 с.
2. Заваров А.С., Баскаков А.П., Грачев С.В. Химико-термическая обработка в кипящем слое. М. : Машиностроение, 1985. 160 с.
3. Алиев А.А. Нитроцементация низко- и среднеуглеродистых сталей в кипящем слое // Металловедение и термическая обработка металлов. 2005. № 3. С. 30-33.
4. Баландин Ю.А., Колпаков А.С. Диффузионное силицирование в псевдоожиженном слое // Металловедение и термическая обработка металлов. 2006. №3. С. 31-35.
5. Anthymidis K.G., Stergioudis E., Tsipas D.N. Boriding in a fluidized bed reactor // Materials letters. 2001. V. 51, № 10. P. 156-160.
6. Perez F.J., Hierro M.P., Pedraza F. et al. Aluminizing and chromizing bed treatment by CVD in fluidized bed reactor on austenitic stainless steels // Surface and coatings technology. 1999. V. 120-122, № 3-4. P. 151-157.
7. Михайлин В.Н. Диффузионное цинкование во вращающихся ретортах // Механизация и электрификация сельского хозяйства. 1988. № 3. С. 54-55.
8. Галин Р.Г., Лунков Б.Н., Деревянных А.А. и др. Новое высокопроизводительное оборудование для химико-термической обработки деталей в порошковых средах // Сборник науч. докл. «Национален Конгрес по Металознание и термообработка». Болгария, Варна : Дружба, 1991. С. 373-377.
9. Лахтин Ю.М., Коган Я.Ф., Михайлин В.Н., Новиков А.Ю. Диффузионное хромирование резьбовых деталей во вращающихся печах // Известия ВУЗов. Черная металлургия. 1990. № 6. С. 66-68.
10. Михайлин В.Н., Кузнецов В.А. Математическое моделирование диффузионного хромирования сталей в стационарной и подвижной легирующей смеси // Металловедение и термическая обработка металлов. 1989. № 6. С. 30-31.
11. Спиридонова И.М., Алькема В.Г. Боросилицирование низкоуглеродистой стали в динамической порошковой смеси // Физико-химическая механика материалов. 1992. Т. 28, № 3. С. 114-116.
12. Бурнышев И.Н., Порываев Д.А. Диффузионное азотонауглероживание сталей в динамических насыщающих средах // Химическая физика и мезоскопия. 2009. Т. 11, № 4. С. 476-482.
13. Бурнышев И.Н., Порываев Д.А. Диффузионное алитирование меди в динамических насыщающих средах // Химическая физика и мезоскопия. 2012. Т. 14, № 1. С. 77-84.
14. Химико-термическая обработка металлов и сплавов : Справочник / под ред. Л.С. Ляховича. М. : Металлургия, 1981. 424 с.
15. Классен П.В., Гришаев И.Г. Основы техники гранулирования. М. : Химия, 1982. 272 с.
16. Коротич В.И. Теоретические основы окомкования железорудных материалов. М. : Металлургия, 1966. 152 с.

ALUMINIZING OF STEELS IN THE DYNAMIC SATURATING MEDIUM

[1]Burnyshev I.N., [2]Poryvaev D.A.

[1]Institute of Mechanics, Ural Branch of the Russian Academy of Science, Izhevsk, Russia
[2]Novosibirsk Aircraft Production Association named by V.P. Chkalov, Novosibirsk, Russia

SUMMARY. The process of diffusion aluminizing of steels in the dynamic saturating mediums has been studied. The influence of temperature-time parameters of treatment and dynamic characteristis of the plant on the kinetics of diffusion coatings formation has been studied as well. It is shown, that application of dynamic saturating mediums intensifies the process of the diffusion coatings formation.

KEYWORDS: chemical-termal treatment, saturating mediums, dynamic condition, diffusion aluminizing, diffusion coatings, microhardness, heat resistance.

Бурнышев Иван Николаевич, кандидат технических наук, ведущий научный сотрудник ИМ УрО РАН,
e-mail: inburn@mail.ru

Порываев Дмитрий Анатольевич, ведущий инженер Новосибирского авиационного завода им. В.П.Чкалова

УДК 621.785.4

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СТАЛИ 30ХГСН2А В ТЕХНОЛОГИЯХ ПРОШИВКИ, РЕДУЦИРОВАНИЯ И ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ ОСОБОТОЛСТОСТЕННЫХ ТРУБНЫХ ЗАГОТОВОК

ДЕМЕНТЬЕВ В.Б., ЗАСЫПКИН А.Д.

Институт механики Уральского отделения РАН, 426067, г. Ижевск, ул. Т. Барамзиной, 34

АННОТАЦИЯ. Приводятся исследования структуры и механических свойств стали 30ХГСН2А в технологической последовательности получения упрочненной особотолстостенной трубной заготовки с применением высокотемпературной термомеханической обработки (ВТМО). Показано, что материал полностью соответствует по характеру структуры и прочности традиционному упрочнению методом ВТМО и может использоваться в промышленности в качестве упрочненной заготовки для высоконагруженных технических систем. При этом окончательное формирование структуры материала происходит на стадии ВТМО винтовым обжатием и не зависит от предшествующих операций.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: высокотемпературная термомеханическая обработка, бейнит, мартенсит, структура стали, механические свойства.

ВВЕДЕНИЕ

Сталь 30ХГСН2А разработана в середине 50-х годов XX в. во Всероссийском институте авиационных материалов и до настоящего времени успешно применяется для отечественных высоконагруженных изделий. Химический состав исследуемой стали приведен в табл. 1.

Таблица 1

Химический состав стали 30ХГСН2А

Марка стали	Химический состав, %									
	C	Mn	Si	P	S	Cr	Ni	Cu	Mo	W
30ХГСН2А	0,30	1,05	1,05	0,015	0,007	1,11	1,60	0,17	0,075	0,04

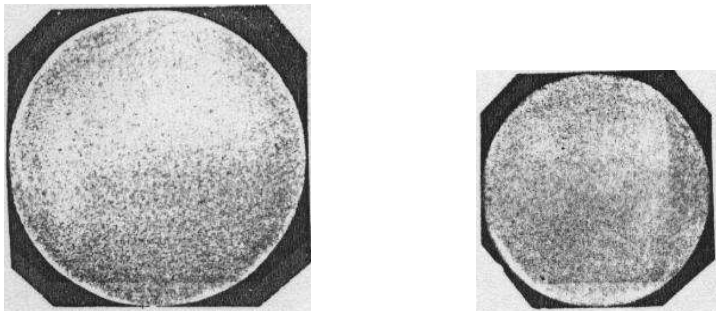
Сталь 30ХГСН2А имеет высокие технологические и эксплуатационные свойства с хорошим сочетанием прочности и пластичности после закалки и отпуска. При изготовлении длинномерных цилиндрических деталей высоконагруженных технических систем проводилось ее упрочнение по технологии [1], включающей операции прошивки сплошной заготовки, ее редуцирования, отпуска и ВТМО с деформацией винтовым обжатием (ВО). Так как эти операции являются структурообразующими ($T_{нагр.} \geq 700$ °C), то исследования структуры и механических свойств проводились именно на этих операциях.

С применением в качестве заготовки трубчатого профиля взамен сплошного (с целью снижения веса изделий) возникают вопросы повышения конструктивной прочности, что должно компенсировать отсутствие внутренних слоев трубной заготовки для обеспечения уровня долговечности полых деталей не ниже уровня сплошных. В связи с этим, в разрабатываемой технологии предусмотрены такие упрочняющие операции, как ВТМО ВО и различные методы поверхностного пластического деформирования (например: обкатка роликами). При этом последняя используется на конечной стадии изготовления для упрочнения (наклепа) поверхностных слоев детали, что снижает вероятность зарождения усталостной трещины на ее поверхности. ВТМО ВО используется для повышения уровня механических свойств по всему сечению толстостенной трубы и в совокупности с обкаткой роликами дает значительный эффект в повышении долговечности (от 2 до 5 раз) [2].

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА И РЕЗУЛЬТАТЫ

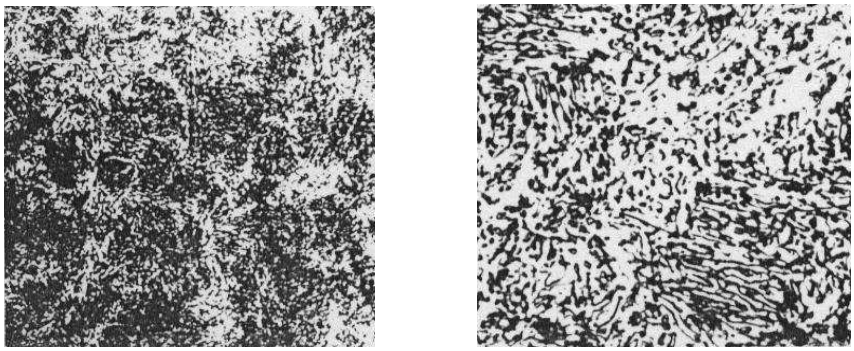
Рассмотрим подробнее условия структурообразования в последовательности от исходной заготовки и далее в процессе прошивки, редуцирования на двухвалковом стане винтовой прокатки СВП-120, термической обработки (высокий отпуск при Т = 700 °С) и ВТМО ВО.

На рис. 1 представлена исходная макроструктура стали 30ХГСН2А. Макроструктура плотная, поры и дефекты металлургического происхождения отсутствуют. Микроструктура (рис. 2) – сорбитообразный перлит (НВ-262), обезуглероженный слой 0,4 мм, величина действительного аустенитного зерна соответствует 6 баллу (рис. 3). На рис. 4 – 5 показаны макроструктуры заготовок после прошивки и редуцирования. На рис. 6 - действительное аустенитное зерно стали 30ХГСН2А после редуцирования.



а) *б)*

Рис. 1. Макроструктура стали 30ХГСН2А в исходном состоянии: *а*) – ∅ 50 мм; *б*) – ∅ 40 мм



а) *б)*

Рис. 2. Микроструктура стали 30ХГСН2А в исходном состоянии: *а*) – ×200**; *б*) –** ×1000

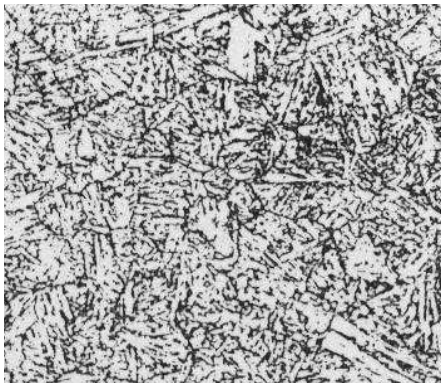
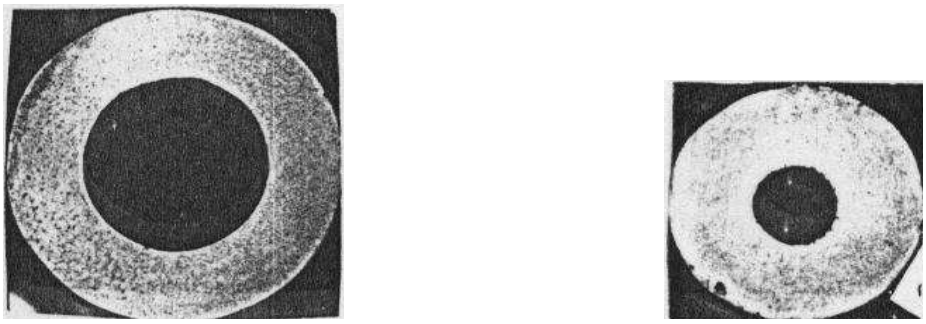


Рис. 3. Действительное аустенитное зерно стали 30ХГСН2А в исходном состоянии



а) *б)*

Рис. 4. Макроструктура стали 30ХГСН2А:
***а*) – после прошивки; *б*) – после редуцирования**

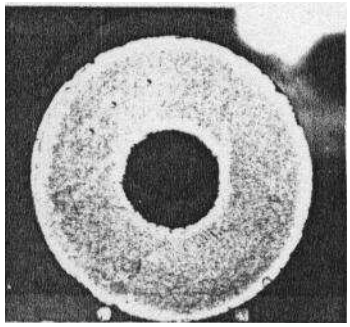
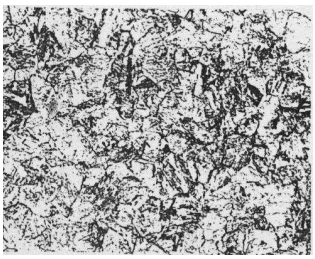


Рис. 5. Макроструктура стали 30ХГСН2А после редуцирования без оправки



×200

Рис. 6. Действительное аустенитное зерно стали 30ХГСН2А после редуцирования

После прошивки трещины и неровности отсутствуют на внутренней поверхности заготовки. На внешней поверхности имеются широкие трещины, расположенные под углом (до 5 трещин по периметру). Глубина залегания 0,1 мм, длина по касательной до 0,8 мм. На внутренней поверхности отмечено частичное обезуглероживание на глубине до 0,1 мм. На внешней поверхности заготовки обезуглероженный слой равномерно расположен по окружности на глубине до 0,15 мм. Структура стали после прошивки – бейнит, твердость $HRC_э$ 35-37 (рис. 7, *а*). Бейнитная структура обусловлена температурой нагрева при прошивке ($T_Н$) от 1140 до 1180 °С.

Заготовка после редуцирования (без отпуска) имеет трещины на внутренней поверхности, направленные по радиусу, длиной не более 0,13 мм. Трещины на внешней поверхности направлены под углом (до 14 трещин по периметру). Глубина залегания до 0,96 мм, длина по касательной до 0,9 мм. Обезуглероженный слой на внутренней поверхности равномерный, до 0,2 мм.

На внешней поверхности заготовки обезуглероженный слой отсутствует, но наблюдается местное обезуглероживание на трещинах. Структура без изменения (бейнит) (рис. 7, *б*). Бейнитная структура после редуцирования образуется при следующих режимах обработки:

Степень деформации λ = 49,5 %, температура нагрева $T_Н$ = 1140 – 1180 °С.

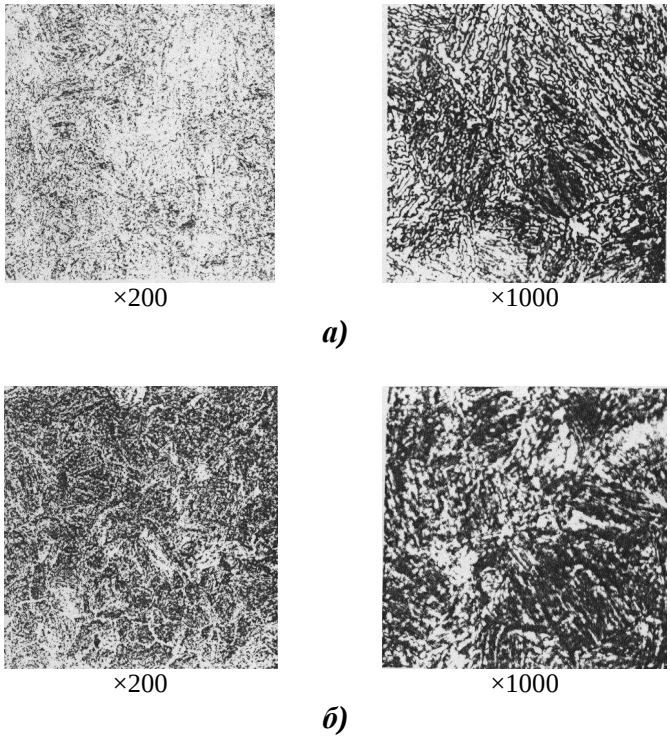


Рис. 7. Структура стали 30ХГСН2А по переходам:
***а*) – после прошивки; *б*) – после редуцирования**

Исследования заготовок после редуцирования с *отпуском* (температура нагрева 750 – 800 °С с выдержкой 2 часа) показали, что на внешней поверхности образуется слой окалины 0,12 – 0,20 мм по всему периметру. Обезуглероженный слой наблюдается только частично (несимметрично расположен). Наибольшее количество трещин. Далее идет полностью обезуглероженный слой толщиной 0,25 мм, частично обезуглероженный слой достигает 0,40 – 0,75 мм на сторону. Все трещины, видимые с поверхности, расположены в окалине. На внутренней поверхности также имеет место небольшой слой окисленного металла, далее идет полностью обезуглероженный слой до 0,1 мм. Наблюдаются отдельные дефекты в виде впадин, выкрашиваний, где есть трещины, которые не выходят за пределы обезуглероженного слоя. Структура феррито-перлитная (рис. 7). Феррито-перлитная структура образуется при нагреве заготовок до 800 °С, выдержке в течение 2 часов и остыванием вместе с печью.

Заготовка после ВТМО ВО на внутренней поверхности имеет радиальные трещины глубиной до 0,65 мм. Плотность трещин высокая (5 – 7 трещин на 10 мм длины поверхности). Обезуглероженный слой неравномерный (до 0,1 мм), есть участки с полным обезуглероживанием (рис. 8). На внешней поверхности наблюдается закручивание трещин, глубина залегания – 0,10… 0,62 мм; длина по касательной 0,30… 0,90 мм. Обезуглероженный слой (до 0,2 мм) только в местах залегания дефектов. Структура – мартенсит, твердость $HRC_э$ 52… 53. Мартенситная структура образуется при режимах ВТМО ВО: (λ = 25 %, $T_Н$ = 980 °С). После отпуска при 200 °С в течение 2 часов структура – мартенсит отпуска, твердость $HRC_э$ 52… 53. На рис. 8 также показано распределение волокон в приповерхностных слоях заготовки.

Влияние режимов ВТМО на уровень механических свойств стали достаточно подробно изучено в работах М.Л. Бернштейна, О.И. Шаврина, В.Б. Дементьева и других исследователей процесса [1, 2]. Однако определенный интерес представляет влияние схемы обработки на свойства стали 30ХГСН2А.

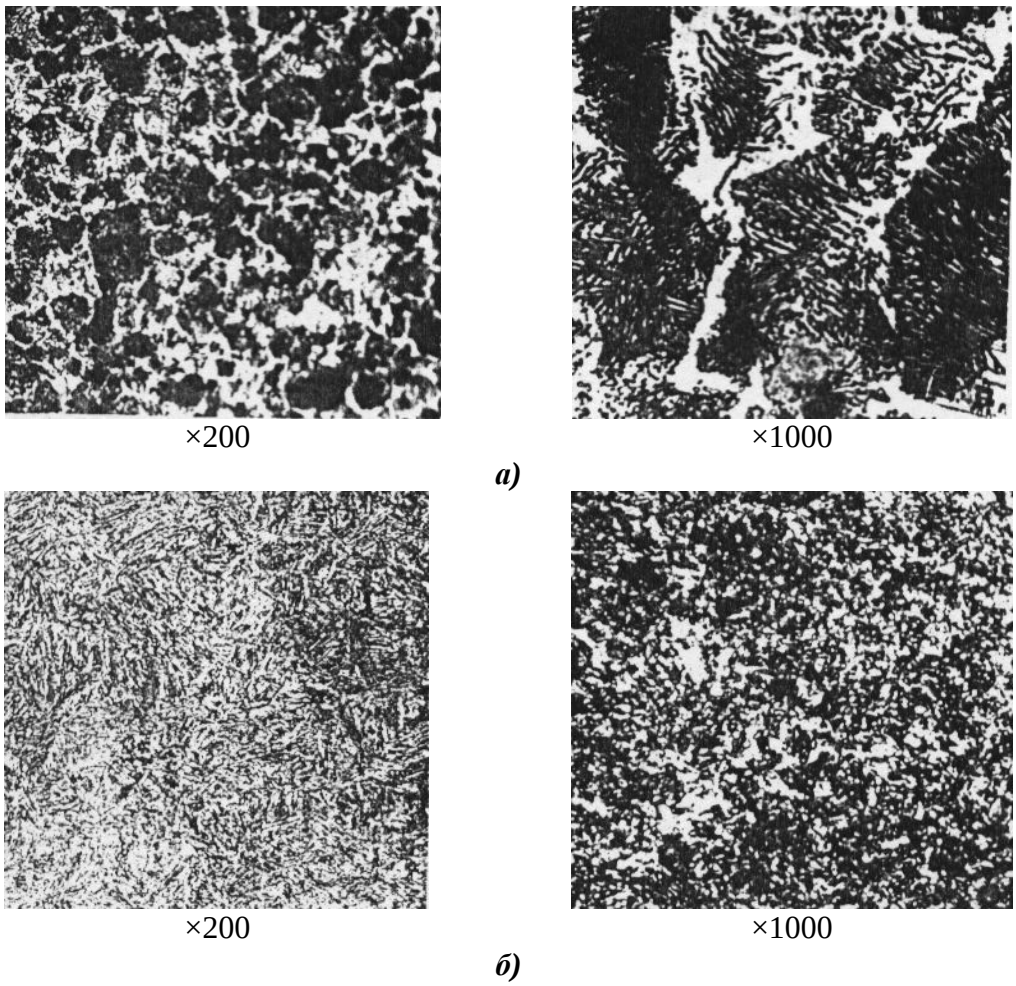


Рис. 8. Структура стали 30ХГСН2А: *а*) – после высокого отпуска; *б*) – после ВТМО

На стали 30ХГСН2А механические свойства получены для упрочненных трубных заготовок, обработанных на степень деформации λ = 25 % (табл. 2). При температуре отпуска T_O = 200 °С, рекомендуемой для данной стали, получены удовлетворительные значения прочностных свойств.

Таблица 2

Механические свойства стали 30ХГСН2А

№ п/п*	Марка стали	T_o, °С	λ, %	$\sigma_{0,2}$, МПа	σ_B, МПа	δ, %	Ψ, %	KCU, МДж/м^2	$HRC_э$, ед.
1	30ХГСН2А	200	25	1721	1879	13,3	63,5	1,11	49-51
2		200	25	1653	1837	14,2	56,0	1,21	

* Опыты: 1 – на длинной оправке, 2 – на короткой оправке.

На основании проведенных исследований определены оптимальные технологические режимы упрочнения при ВТМО ВО и последующей термической обработке, по которым изготовлены опытные партии трубных заготовок для пальцев диаметрами 22 и 30 мм.

Уровень механических характеристик по всем стадиям технологического передела приведен в табл. 3. Обращает внимание возрастание величины конструктивной прочности и ударной вязкости после редуцирования и, особенно, после ВТМО с отпуском.

После редуцирования при неизменной прочности в сравнении с прошивкой значительно возрастает пластичность ψ – на 20 % и, особенно, ударная вязкость – в 1,7 раза. При ВТМО, в сравнении с редуцированием, возрастает как прочность – на 500 МПа, так и пластичность (ψ) – на 25 %.

Уровень конструктивной прочности ($\sigma_в \cdot \psi$) после редуцирования и ВТМО составляет, соответственно, 707,2 и 1153,7 МПа, при значениях ударной вязкости, соответственно, 1,15 и 1,40 Дж/м^2.

Таблица 3

Механические свойства стали 30ХГСН2А после разных операций металлургического передела

Операция	$\sigma_{0,2}$, МПа	$\sigma_в$, МПа	δ, %	Ψ, %	KCU, Дж/м^2	$\sigma_в \cdot$ Ψ, МПа	HRC$_э$
Прошивка $T_Н$ = 1140 – 1180 °C	900 908 925 905	1306 1306 1308 1298	19,6 19,2 19,6 18,8	44,1 42,6 42,0 41,8	0,65 0,65 0,71 0,66	575,9 556,4 549,4 542,6	39-38-39 39-38-39 38-39-38 37-38-39
Редуцирование λ = 49,5 %, $T_Н$ = 1140 – 1180 °C	1066 1098 1100 1094	1363 1359 1381 1348	16,0 14,3 15,8 16,9	52,2 53,2 52,4 53,0	1,07 1,11 1,21 1,21	711,5 723,0 723,6 714,4	40-39-39 38-39-40 37-38-39 37-37-37
Высокий отпуск $T_О$ = 750…800 °C, τ = 2 ч	762 770 774	935 950 947	21,0 22,0 20,0	64,0 66,0 54,0	1,23 1,00 1,30	598,4 627,0 606,0	53-53-54 51-52-52 49-51-53
ВТМО λ = 25 %, $T_Н$ = 980 – 1000 °C	1673 1702 1735	1821 1926 1907	8,0 7,0 11,0	57,0 46,0 57,0	1,40 1,40 1,45	1037,9 886,0 1087,0	51-52-52 51-52-52 51-52-51
ВТМО + низкий отпуск, $T_О$ = 200 °C, τ = 2 ч	1665 1665 1778	1885 1873 1949	10,6 11,5 9,6	54,0 57,0 58,0	1,23 1,00 1,30	1017,9 1067,6 1130,4	53-53-54 51-52-52 49-51-53

Таким образом, ВТМО полых заготовок, особенно после их редуцирования, значительно повышает конструктивную прочность стали 30ХГСН2А, что в сочетании с высокой ударной вязкостью позволяет предполагать повышенные эксплуатационные характеристики полых пальцев в условиях действия сложных динамических нагрузок.

Повышение механических характеристик в результате редуцирования на стане ПВП, по-видимому, связано как с закручиванием волокнистой структуры в направлении деформации, так и со своеобразным распространением волны пластической деформации в металле при деформировании методом поперечно-винтовой прокатки и с протеканием процесса рекристаллизации в металле.

Результирующей характеристикой этих процессов является распределение микротвердости по сечению заготовки (рис. 9).

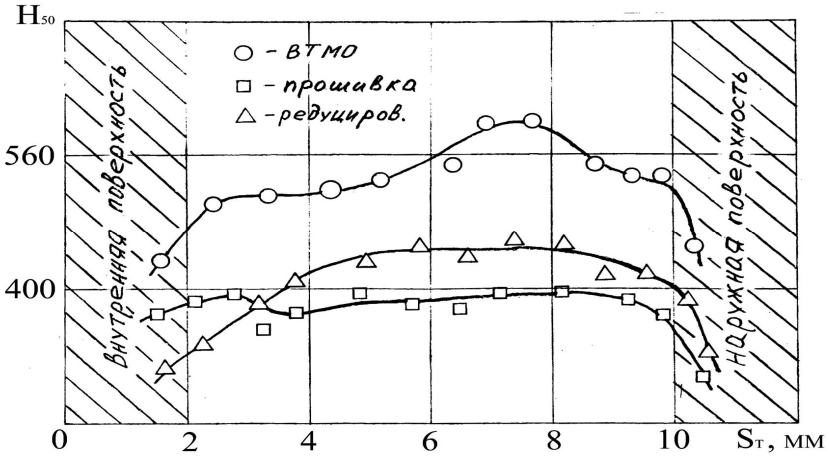


Рис. 9. Распределение микротвердости по сечению трубной заготовки из стали 30ХГСН2А

Характерно, что как при прошивке, так и при редуцировании и после ВТМО у внутреннего края заготовок наблюдается значительное снижение микротвердости на глубину до 2 – 2,5 мм. Такое снижение микротвердости не может быть объяснено обезуглероживанием, так как обезуглероженный слой практически не превышает 0,2 мм. Более вероятное объяснение этого явления – процессы разрыхления внутренних объемов металла при деформации методом ПВП. Неоднородное распределение микротвердости по сечению свидетельствует о неоднородном течении и деформировании металла в процессах ПВП, как при прошивке, так и при редуцировании, так и, особенно, при ВТМО, учитывая, что рекристаллизация металла при ВТМО не происходит. При редуцировании зона повышенной микротвердости наблюдается в середине сечения и на расстоянии 3/4 сечения от внутреннего края заготовки. При ВТМО в середине сечения наблюдается зона пониженной микротвердости, а на расстоянии 3/4 сечения от внутреннего края – зона повышенной твердости [2].

Наблюдаемое при всех исследуемых процессах снижение твердости на наружной поверхности заготовки, по-видимому, связано с частичным обезуглероживанием заготовки глубиной до 0,2 мм (рис. 9) при прошивке и редуцировании.

Анализ полученных результатов исследования механических свойств материала показал, что формируемый по ходу технологического цикла комплекс механических свойств позволяет достичь требуемый уровень долговечности полых пальцев в условиях эксплуатации.

В табл. 4 приведен сравнительный анализ механических свойств стали 30ХГСН2А, показывающий уровень свойств в зависимости от способа ВТМО. Данные таблицы подтверждают эффективность ВТМО с деформацией ВО по сравнению с ВТМО в процессе редуцирования и ВТМО в процессе прокатки на стане ПВП Златоустовского металлургического завода.

Таблица 4

Механические свойства стали 30ХГСН2А трубчатого проката с ВТМО

№ п/п	Варианты ВТМО	$\sigma_в$, МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ, %	Ψ, %	KCU, Дж/м^2	HRC$_э$
1	ВТМО ВО	1859	1667	10,6	56,3	9,3	49-51
2	ВТМО после редуцирования	1745	1531	12,9	62,1	9,0	47,0-48,5
3	ВТМО Златоустовского металлургического завода	1750-1850	1520-1600	10,5-12,5	53-56	8-11	47-49
4	Требования ТУ	≥1700	≥1500	≥10	≥52	≥7	47-49

При этом следует отметить высокую точность заготовок, упрочненных на специализированных станах винтового обжатия [2, 3], а также высокий уровень качества упрочненных поверхностей по сравнению с ВТМО, проведенной с прокатного нагрева (табл. 4). Таким образом, можно заключить, что увеличение температуры нагрева упрочняемых заготовок до прокатного уровня отрицательно сказывается на механических свойствах стали 30ХГСН2А и точности заготовок вследствие снижения устойчивости заготовки в очаге деформации.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, проведенные исследования структуры и механических свойств стали 30ХГСН2А показывают, что материал полностью соответствует по характеру структуры и прочности традиционному упрочнению методом ВТМО и может использоваться в промышленности в качестве упрочненной заготовки для высоконагруженных технических систем. При этом окончательное формирование структуры материала происходит на стадии ВТМО ВО и не зависит от предшествующих операций.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бернштейн М.Л. Термомеханическая обработка металлов и сплавов / в двух томах. М. : Металлургия, 1968. Т. 1. 596 с.
2. Шаврин О.И., Дементьев В.Б., Маслов Л.Н., Засыпкин А.Д. Качество поверхности цилиндрических изделий с термомеханическим упрочнением. Ижевск : Изд-во ИПМ УрО РАН, 2006. 178 с.
3. Дементьев В.Б., Шаврин О.И., Маслов Л.Н., Засыпкин А.Д. Качество пальцев траков – основа надежности и долговечности гусеницы. Ижевск : ИПМ УрО РАН, 2009. 224 с.

THE RESEARCH OF THE STRUCTURE AND MECHANICAL PROPERTIES OF STEEL 30ChGSN2A IN THE TECHNOLOGIES OF THE PIERCING, REDUCTION AND HIGH-TEMPERATURE THERMOMECHANICAL TREATMENT OF HEAVY-WALLED PIPE BLANKS

Dementyev V.B., Zasypkin A.D.

Institute of Mechanics, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Izhevsk, Russia

SUMMARY. The researches of the structure and mechanical properties of steel 30ChGSN2A are given in the technological sequence of receiving the strengthened heavy-walled pipe blank with high-temperature thermomechanical treatment (HTTT) application. It`s shown that material in the character and durability of structure corresponds completely to traditional hardening by HTTT method and can be used in the industry as the strengthened blank for the high-loaded technical systems. Thus the final formation of material `s structure happens at HTTT screw compression stage and doesn't depend on the previous operations.

KEYWORDS: high temperature thermomechanical treatment, bainite, martensite, the structure of steel, the mechanical properties.

Дементьев Вячеслав Борисович, доктор технических наук, директор ИМ УрО РАН,
тел. (3412)50-82-00, e-mail: demen@udman.ru

Засыпкин Андрей Дмитриевич, кандидат технических наук, старший научный сотрудник ИМ УрО РАН,
тел. (3412)20-29-25, e-mail: oka592@rambler.ru

УДК 544.165:544.144.2:544.182

СТРОЕНИЕ И БИОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ГИДРАЗИДОВ ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ, СОДЕРЖАЩИХ ДИ(2-ХЛОРЭТИЛ)АМИННУЮ ГРУППУ

ЖДАНОВА Л.И., РЫБИН Д.С., КОНЫГИН Г.Н.

Физико-технический институт Уральского отделения РАН, 426000, г. Ижевск, ул. Кирова, 132

АННОТАЦИЯ. В работе обсуждается влияние модификации гидразидных фрагментов молекул ди-(2-хлорэтил)аминопроизводных фосфорной кислоты на их молекулярное, электронное строение и биологическую активность. Комплексное изучение методами рентгеноструктурного анализа и функционала электронной плотности позволяет установить взаимосвязь структурных параметров и противоопухолевой активности этих соединений.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: фосфорорганические соединения, молекулярное строение, электронная структура, биологическая активность.

ВВЕДЕНИЕ

Интерес в области синтеза и изучения механизмов действия противоопухолевых препаратов связан как с синтезом веществ, включающих различные по механизму биологического действия реакционные центры, так и с модификацией транспортных фрагментов, обеспечивающих избирательность действия препаратов и их меньшую токсичность. Среди различных групп синтетических химических веществ использование алкилирующих соединений, содержащих производные хлорэтиламинов и этиленимина [1, 2] и производных гидразина [2 – 4] в качестве эффективных противоопухолевых средств, обусловило синтез и изучение производных гидразидов кислот фосфора, содержащих хлорэтиламинный фрагмент. Фосфорилированные хлорэтиламинопроизводные гидразина представляют собой группу химических соединений с широкой вариабельностью, возможностью разнообразия подходов к структурному моделированию и конструированию веществ с определённой выраженностью фармакологических свойств, чем и представляют интерес для их исследования. Кроме того, особенность электронного строения атома фосфора и его взаимодействия в фосфорорганических соединениях делают их интересными в теоретическом плане.

В настоящей работе проведен сравнительный анализ молекулярных структур и изучение электронного строения производных гидразида фосфорной кислоты, содержащих хлорэтиламинную группу, обладающих различной противоопухолевой активностью: О-пара-хлорфенил-гидразидо-N,N,-ди(2-хлорэтил)амидофосфорной кислоты (I), [О-фенил-N,N-ди(2-хлорэтил)амидофосфонил] гидразона ацетофенона (II), [О-фенил-N,N-ди(2-хлорэтил)амидофосфонил] гидразона парахлорацетофенона (III) [5 – 7] (см. рисунок).

Синтез и изучение биологической активности (антибластическая активность на различных штаммах опухолей, токсичность) этих соединений были проведены и предоставлены Киевским институтом фармакологии и токсикологии [11].

Оказалось, что введение гидразидной группы в фосфорилированные хлорэтиламины ариловых эфиров приводит к уменьшению токсичности соединений примерно в пять раз при сохранении характера биологического действия [2, 10].

Соединения этого класса могут обладать двойным механизмом противоопухолевого действия. С одной стороны они содержат алкилирующие центры (ди-(2-хлорэтил)аминный фрагмент), с другой – нуклеофильный гидразидный фрагмент и его производные. Механизмы действия соединений этих групп окончательно не выяснены.

Полагается, что алкилирующие соединения реагируют по механизму электрофильных взаимодействий, включая образование в ходе метаболических реакций высокореакционных азиридиновых интермедиатов, которые активно взаимодействуют с нуклеофильными

центрами азотистых оснований ДНК и РНК и особенно с атомом азота N_7 гуанинового остатка. Алкилирование атома азота N_7 гуанинового остатка приводит или к образованию сшивок между цепями двухцепочечной ДНК, или вызывает «выпадение» остатков гуанина из цепей ДНК, что ведет к нарушениям функциональных свойств ДНК и гибели клеток [8].

Биохимическое действие гидразина и его производных предположительно относят к соединениям с нуклеофильной реакционной способностью [3, 4].

Важную роль в изучении свойств биологически активных соединений играет установление возможных взаимосвязей между их структурными параметрами и параметрами биологической активности. Выявление таких связей может послужить основой как для интерпретации физико-химических и биологических свойств соединений этих классов, так и для синтеза соединений с ожидаемыми свойствами.

Для анализа зависимостей структура-активность весьма успешно используются наряду с результатами рентгеноструктурного анализа (параметры молекулярной структуры) квантово-химические параметры электронной структуры биологически активных соединений. Установление взаимосвязей между этими параметрами и антибластической активностью противоопухолевых соединений вносит вклад в понимание электронных механизмов их действия, позволяет предположить возможную активность химического соединения без проведения экспериментальных биологических испытаний.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ПРИБОРЫ И МЕТОДЫ

В работе использованы результаты рентгеноструктурных исследований кристаллических структур соединений I – III, выполненных на автоматическом четырехкружном дифрактометре РЭД-4 на МоK_α-излучении [5 – 7].

Расчет электронного строения изолированных молекул I – III проведен без предварительной геометрической оптимизации (single point) с использованием программного пакета ADF2014.01d методом функционала электронной плотности (DFT) с обменно-корреляционным функционалом Беке-Лина-Янга-Пара (BLYP) в сбалансированном полноэлектронном базисном наборе слетеровских функций ET-pVQZ [9].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

Анализ молекулярных структур в ряду соединений I – III показал, что переход от гидразида I к гидразону ацетофенона II сопровождается удлинением связи между атомом фосфора и атомом азота N1 ди(2-хлорэтил)аминного фрагмента P-N1 от 1,617 до 1,627 Å. При этом связь между атомом фосфора и атомом азота гидразидного фрагмента P-N2, напротив, уменьшается от 1,665 до 1,653 Å. Введение же в пара-положение фенильного кольца атома хлора (σ-электронноакцепторного заместителя) в III приводит к еще большему увеличению длины связи P-N1 до 1,644 Å и уменьшению длины связи P-N2 до 1,641 Å. Практическое совпадение длин P-N связей в III по сравнению с I и II может явиться также результатом конформационной перестройки в ди(2-хлорэтил)аминном фрагменте и поворота плоскости CN1C вокруг связи P-N1 и переориентации неподеленной электронной пары (НЭП) атома азота N1. Переориентация НЭП атома азота N1 может приводить к уменьшению ее перекрывания с d-орбиталью атома фосфора, по сравнению с таковым в II, вследствие чего длина связи P-N1 увеличивается.

Таким образом, в ряду соединений I, II, III укорочение связи между атомом фосфора и атомом азота гидразидного фрагмента, сопровождается увеличением длины связи между фосфором и атомом азота ди(2-хлорэтил)аминного фрагмента.

Изменение фосфорамидных связей P-N в ряду соединений I, II, III обусловлено, прежде всего, вовлечением атома азота N3 в кратную связь N3=C в молекулах II и III. Длина связи N2-N3 в молекуле I (1,331 Å) заметно короче этих связей в II и III (1,387 и 1,399 Å,

соответственно). При этом длины связей N3=C в этих структурах практически совпадают: 1,280 и 1,279 Å.

Фосфорно-эфирная P-O2 связь в производном гидразида I оказывается заметно короче 1,562 Å, чем в производных гидразона ацетофенона II и III, равных 1,589 и 1,587 Å. Валентный угол P-O-C в I (121,9°) меньше соответствующего угла в структурах II и III (126,5 и 123,2°). Атомы бензольного кольца компланарны в пределах 0,016 Å, плоскость кольца повёрнута относительно плоскости O-P-N1 на 56,8°, в структурах II и III этот угол заметно меньше 8,8 и 40,6. Вероятно, эти конформационные изменения приводят к ослаблению взаимодействия между атомом кислорода и π-электронной системой кольца, и, следовательно, к удлинению связи O-C(sp^2) до 1,408 Å по сравнению со II и III – 1,395 и 1,401 Å. Это, по-видимому, способствует большему вовлечению атома кислорода в p_π-, d_π-взаимодействие с атомом фосфора и приводит к сокращению связи P-O до 1,562 Å по сравнению с длиной этой связи в II и III – 1,589 и 1,585 Å. Введение σ-электронноакцепторного заместителя в пара-положение феноксильного фрагмента в I сопровождается заметным искажением его геометрии по сравнению с молекулами II и III. Связи C-C с участием атомов углерода, у которых замещены протоны, близки к двойным 1,321 – 1,362 Å. Видимо длина связи P-O зависит от природы заместителя в кольце, введение σ-электронноакцепторного заместителя может приводить к ослаблению связи O-C(sp^2) и усилению связи P-O.

Таким образом, в молекулах I – III наиболее чувствительными к структурным изменениям в ближайшем окружении атома фосфора оказываются связи P-N1 и P-N2, в меньшей степени изменения затрагивают связь P-O и особенно P=O. Поскольку длина связи изменяется симбатно с энергией связи, то наблюдаемое изменение длин связей свидетельствует об ослаблении в ряду молекул I – III взаимодействия между атомом фосфора и атомом азота N1 ди(2-хлорэтил)аминного фрагмента и атомом O2 феноксильного фрагмента и усилении взаимодействия фосфора с атомом азота N2 гидразидного фрагмента, которое сопровождается ослаблением взаимодействия между атомами азота N2 и N3 гидразинного остатка в ряду соединений I, II, III. Указанные изменения сопровождаются, в частности, снижением противоопухолевой активности этих соединений на лимфосаркоме Плисса.

Согласно данным работы [11] антибластическая активность соединения I на лимфосаркоме Плисса является одной из наиболее высоких (процент торможения роста опухоли порядка 92 %). Изменения в гидразидном фрагменте сопровождаются снижением антибластической активности этих соединений на данном штамме опухоли до 40 – 25 %.

Таким образом, наблюдаемое уменьшение длин связей P-N2 в ряду соединений I, II, III (т.е. усиление взаимодействия фосфора с атомом азота N2 гидразинного остатка) и увеличение длин связей P-N1(т.е. ослаблением взаимодействия между атомом фосфора и атомом азота N1 ди(2-хлорэтил)аминного фрагмента) сопровождается снижением противоопухолевой активности этих соединений на лимфосаркоме Плисса.

Заметные изменения межатомных расстояний происходят и в хлорэтиламинных фрагментах соединений I, II, III. Ослабление взаимодействия между атомами фосфора и азота хлорэтиламинного фрагмента сопровождается усилением взаимодействия между атомами N и C в этих фрагментах. На что указывает уменьшение длин связей N-C от 1,495 и 1,491 Å в I до 1,467 и 1,481 Å во II, 1,470 и 1,478 Å в III. Это в свою очередь сказывается на взаимодействии атомов углерода и приводит к сравнительному увеличению длин связей C-C от 1,486 и 1,472 Å в I до 1,503 – 1,512 Å в II и III. Межатомные расстояния C-Cl в молекулах однако принимают близкие значения: 1,785 – 1,805 Å, причём в пределах каждой молекулы они существенно не различаются.

Таким образом, состав как гидразинного фрагмента, так и феноксильной группы, влияет не только на геометрические характеристики ближайшего к ним окружения атомов, но распространяется на все фрагменты молекулы, влияя на всю структуру в целом. Анализ молекулярной структуры соединений I – III позволяет предположить, что изменение вида

кетона гидразинного фрагмента способно влиять не только на гидразинную часть молекулы, но и на хлорэтиламинный фрагмент.

С целью объяснения наблюдаемых изменений в молекулярной структуре соединений I-III и различия их противоопухолевой активности нами были выполнены квантово-химические расчеты электронного строения соединений I, II, III.

Согласно результатам расчетов наибольший положительный заряд в этих соединениях сосредоточен на атоме фосфора, причём делокализация электронной плотности с этого атома в молекулах II и III (0,481 и 0,483 е) по сравнению с I (0,463 е) проявляется сильнее.

Наибольший отрицательный заряд сосредоточен на фосфорильном атоме кислорода O1 -0,362 е, который возрастает до -0,382 е в II и -0,375 е в III. На атоме кислорода O2 феноксильной группы наблюдается напротив, некоторое понижение электронной плотности в структурах II и III до -0,129 и -0,136 е по сравнению с I – -0,155 е. Таким образом, переход от I к II и III сопровождается повышением электронной плотности на фосфорильном и её понижением на феноксильном атомах кислорода.

Наиболее заметное изменение электронной плотности наблюдается на атомах азота в гидразонном фрагменте соединений II и III по сравнению с I. Величины отрицательных зарядов на атоме N2, связанном с атомом фосфора, убывают от -0,158 е в I до -0,131 и -0,137 е в II и III, а на атоме N3, электронная плотность уменьшается почти в два раза от -0,169 в I до -0,087 и -0,084 е в II и III. Наблюдаемое перераспределение электронной плотности обусловливается в основном тем, что переход от гидразида I к гидразонам ацетофенона II и III характеризуется вовлечением N3 в кратную связь N3=C. Уменьшение величины отрицательного заряда наблюдается и на атоме азота N1 ди-(2-хлорэтил)аминной группировки от -0,121 е в I до -0,107 и -0,116 е в II и III. Причем, если в I наименьший отрицательный заряд наблюдается на атомах азота хлорэтиламинного фрагмента, то в II и III – это атом азота, вовлеченный в кратную связь.

Таким образом, структурные изменения при переходе от молекулы I к II и III сопровождаются заметной делокализацией электронной плотности с атомов азота.

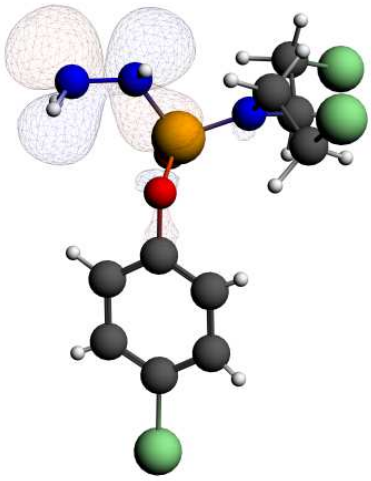
Известно, что важными квантово-химическими параметрами, определяющими химические свойства соединений, являются энергии и локализации граничных молекулярных орбиталей – низшей свободной молекулярной орбитали (НСМО) и высшей занятой молекулярной орбитали (ВЗМО), а также ближайшие к ним молекулярные орбитали (МО). Энергия и локализация граничных молекулярных орбиталей молекул I – III представлены в таблице.

Таблица

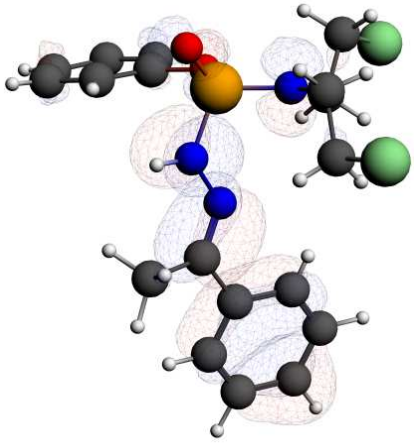
Энергия и локализация граничных молекулярных орбиталей

№	$E^{в}$ ВЗМО, эВ	Атом (% локализации)	$E^{н}$ НСМО, эВ	Фрагмент (% локализации)
I	-5,329	N2 (22), N3(31)	-2,239	феноксильный-Ph(80)
II	-5,694	N2(19), N3(8), C9(8), N1 (4)	-2,248	гидразидный-NC(36), Ph(21)
III	-5,545	N2(16), N3(7), C10(9), N1 (9)	-2,258	гидразидный-NC(38), Ph(36)

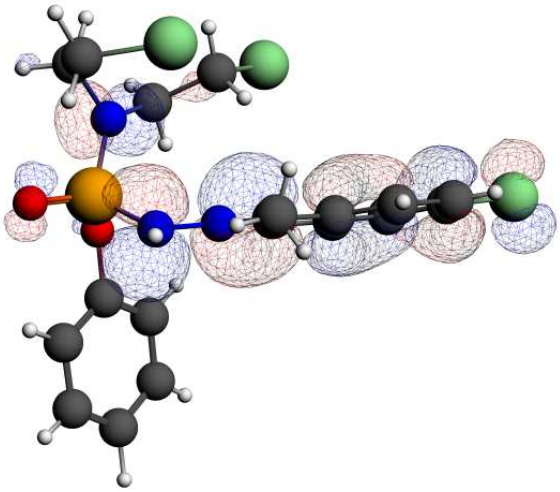
Анализ ВЗМО, характеризующей электроннодонорные свойства молекулы показал, что при переходе от I к II и III её энергия заметно понижается, принимая значения -5,329 в I и -5,694 и -5,545 эВ в II и III, соответственно. Наблюдаемое понижение может сопровождаться уменьшением скоростей реакций молекул II и III с электрофильными реагентами по сравнению с I.



I



II



III

Рис. Молекулы О-пара-хлорфенил-гидразидо-N,N,-ди(2-хлорэтил)амидофосфорной кислоты (I), [О-фенил-N,N-ди(2-хлорэтил)амидофосфонил] гидразона ацетофенона (II), [О-фенил-N,N-ди(2-хлорэтил)амидофосфонил] гидразона парахлорацетофенона (III) и локализация ВЗМО

В молекуле I ВЗМО сформирована, преимущественно, атомными орбиталями атомов N2 и N3 гидразинного фрагмента, поскольку процент локализации её на этих атомах максимален и достигает 22 и 31 %, соответственно. Наибольший вклад в формирование ВЗМО вносят НЭП обоих атомов. Причем больший процент локализации наблюдается для атома азота N3, не связанного с атомом фосфора. Атом азота хлорэтиламинного фрагмента практически не дает вклад в формирование ВЗМО, однако, ближайшая к ней занятая МО (ВЗМО-1) локализуется, главным образом, на атоме N1 хлорэтиламинного фрагмента. При переходе к молекулам II и III видно, что характер локализации ВЗМО меняется. В II и III она локализуется частично на атомах гидразонацетофенонового фрагмента, и появляется небольшой вклад от атома азота N1 хлорэтиламинного фрагмента. По сравнению с I в этих молекулах наблюдается уменьшение процента локализации ВЗМО на атомах N2 и N3. Причем в большей степени она локализуется на атоме азота N2 (связанном с атомом фосфора) и формируется за счет НЭП этого атома, а часть – на π связывающей орбитали связи N3=C9.

Таким образом, в ряду соединений I – III наблюдается снижение электроннодонорных свойств атомов азота N2 и N3 гидразидного фрагмента. Это способно повлиять как на реакционную способность соединений, так и на их биологическую активность.

Сравнение квантово-химических параметров соединений I – III с учетом наблюдаемой тенденции изменения антибластического действия соединений этой группы в работе [11], позволяет предположить, что понижение процентного вклада атомных орбиталей (АО) атомов N2 и N3 гидразидного фрагмента сопровождается уменьшением величины процента торможения опухолевого роста на лимфосаркоме Плисса в ряду соединений I – III. Причем в наиболее активном соединении I наибольший вклад в формирование ВЗМО дает АО атома N3, а в менее активных II и III – это АО атома N2, связанного с атомом фосфора.

В то же время в ряду молекул I – III вклад АО атома азота ди(2-хлорэти) аминного фрагмента в ВЗМО несколько возрастает, т.е. электроннодонорные свойства атома азота N1 имеют тенденцию к росту. Это может влиять на реакционную способность фрагмента, причем как на его стабильность в рамках молекулы, так и, в частности, на образование внутримолекулярного этиленимониевого иона. Наряду с ослаблением связи P-N1 в ряду молекул I – III незначительный рост электронодонорных свойств атома азота N1 может свидетельствовать о повышении возможности фрагментации молекул по этой связи.

Из таблицы видно, что в молекуле I НСМО локализована на атомах углерода феноксильного фрагмента. При переходе к II и III характер НСМО принципиально изменяется, она локализуется на фрагменте гидразонацетофенона. Причем, в II наибольший вклад в её формирование вносят АО атомов N3 и C, образующих кратную связь. В III существенно возрастает также вклад атомов в кольце ацетофенонового фрагмента. При этом в ряду молекул I, II и III наблюдается понижение энергии НСМО, что может способствовать увеличению реакционной способности при реакциях с нуклеофильными реагентами в данном ряду молекул. НСМО практически не локализуется на атомах ди(2-хлорэтил)аминного фрагмента.

Таким образом, структурные изменения в молекулах I, II и III сопровождаются существенными изменениями акцепторных свойств молекул. Однако зависимости между рассмотренными параметрами НСМО и противоопухолевым эффектом этих соединений на лимфосаркорме Плисса не выявлено.

В результате, анализ электронной структуры молекул I – III, позволяет предположить, что механизмы превращений при взаимодействии с нуклеофильными и электрофильными реагентами для молекулы I с одной стороны, и молекул II и III с другой, должны отличаться, поскольку в этих реакциях атакуются разные фрагменты молекул. Таким образом, изменения в гидразидном фрагменте существенным образом способны повлиять на химические свойства соединений в целом.

Наблюдаемые тенденции зависимости антибластического действия исследованных соединений от их структурных параметров свидетельствуют о том, что, по-видимому, наиболее вероятным механизмом действия на данном штамме опухоли является механизм нуклеофильных взаимодействий, и в качестве активного нуклеофильного агента выступает гидразидный фрагмент. Это согласуется с экспериментальными данными [3, 4], о высокой эффективности производных гидразина при лечении опухолевых штаммов (лимфосаркома Плисса, Саркома-180), слабо чувствительных к воздействию алкилирующих препаратов.

В то же время противоопухолевый эффект может являться результатом комбинированного действия как алкилирующей, так и гидразидной группировок, поскольку известно [10], что применение гидразинсульфата в сочетании с препаратами алкилирующего типа действия позволяет получить выраженный противоопухолевый эффект на штаммах опухолей, практически не чувствительных к препаратами алкилирующего типа, без увеличения токсичности.

Полученные данные дают информацию о возможных путях изменения реакционной способности в данной группе соединений, что немаловажно при исследовании устойчивости молекул в организме и могут быть полезны для дальнейшего исследования связи между строением и биологической активностью соединений такого класса.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Химиотерапия злокачественных опухолей / под ред. Н.Н. Блохина. М. : Медицина, 1977. 320 с.
2. Проценко Л.Д., Булкина З.П. Химия и фармакология синтетических противоопухолевых препаратов : справочник. Киев : Наукова Думка, 1985. 268 с.
3. Сейц И.Ф., Гершанович М.Л., Филов В.А. Экспериментальные и клинические данные о противоопухолевом действии гидразинсульфата // Вопросы онкологии. 1975. № 1. С. 45-52.
4. Филов В.А., Данова Л.А., Гершанович М.Л., Третьяков А.В., Ивин Б.А. Гидразинсульфат: экспериментальные и клинические данные, механизмы действия // В кн.: «Лекарственная терапия опухолей в эксперименте и клинике» / ред. Н.П. Напалков, В.А. Филов, Б. А. Ивин. Л. : НИИ онкологии, 1983. 154 с. (С. 91-139).
5. Жданова Л.И., Биюшкин В.Н., Овруцкий В.М., Проценко Л.Д., Малиновкий Т.И. Кристаллическая и молекулярная структура хлористоводородной соли О-пара-хлорфенил-гидразидо-N,N-ди(2-хлорэтил) амидофосфорной кислоты // Доклады Академии наук. 1986. Т. 291, № 4. С. 859-862.
6. Жданова Л.И., Биюшкин В.Н., Малиновкий Т.И., Овруцкий В.М., Проценко Л.Д. Кристаллическая и молекулярная структура [О-фенил-N,N-ди(2-хлорэтил) амидофосфонил] гидразона ацетофенона // Доклады Академии наук. 1986. Т. 291, № 6. С. 1366-1369.
7. Жданова Л.И., Биюшкин В.Н., Овруцкий В.М. Проценко Л.Д., Малиновкий Т.И. Кристаллическая и молекулярная структура [О-фенил-N,N-ди(2-хлорэтил) амидофосфонил] гидразона парахлорацетофенона // Доклады Академии наук. 1986. Т. 286, № 4. С. 887-890.
8. Noll D.M., Mason T.McG., Miller P.S. Formation and Repair of Interstrand Cross-Links in DNA // Chemical Reviews. 2006. V. 106, № 2. P. 277-301.
9. ADF version 2014. URL: http://www.scm.com (дата обращения 12.01.2015).
10. Третьяков А.В., Филов В.А. О механизме усиления действия противоопухолевых веществ гидразинсульфатом // Вопросы онкологии. 1977. № 5. С. 94-98.
11. Ovrutskii V.M., Savranskii L.I., Sheptun V.L., Sharykina N.I. Antitumor activity and electron structure of substituted phosphorus acid hydrazides // Khimiko-Farmatsevticheskii Zhurnal. 1990. V. 24(4). P. 12-14.

STRUCTURE AND BIOLOGICAL ACTIVITY OF PHOSPHORIC ACID HYDRAZIDES WITH DICHLOROETHYLAMINE GROUP

Zhdanova L.I., Rybin D.S., Konygin G.N.

Physical-Technical Institute, Ural Branch of RAS, Izhevsk, Russia

SUMMARY. The influence of the modification of hydrazide fragments of bis(2-chloroethyl)amine derivatives of phosphoric acid both on the molecular, electronic structure and biological activity is discussed. The overall study by the XRD and DFT techniques allows determine the connection of the structural parameters and antitumor activity of the compounds.

KEYWORDS: phosphororganic compounds, molecular structure, electronic structure, biological activity.

Жданова Людмила Ивановна, кандидат физико-математических наук, научный сотрудник ФТИ УрО РАН, e-mail: lizlizhd@mail.ru

Рыбин Дмитрий Станиславович, кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник ФТИ УрО РАН, тел. (3412) 72-87-75, e-mail: dsrybin@mail.ru

Коныгин Григорий Николаевич, кандидат физико-математических наук, заведующий лабораторией ФТИ УрО РАН, e-mail: gnkon@mail.ru

УДК 544.032.2

ВЛИЯНИЕ МЕХАНОАКТИВАЦИИ В ШАРОВОЙ ПЛАНЕТАРНОЙ МЕЛЬНИЦЕ НА СОСТАВ, СТРУКТУРУ И БИОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЛАКТАТА КАЛЬЦИЯ

[1]КАНУННИКОВА О.М., [1]КАРБАНЬ О.В., [1]АКСЕНОВА В.В., [1]ГИЛЬМУТДИНОВ Ф.З., [2]СОЛОВЬЕВ А.А., [3]ПЕРЕВОЩИКОВА Н.Б., [1]ЛАДЬЯНОВ В.И.

[1]Физико-технический институт Уральского отделения РАН, 426000, г. Ижевск, ул. Кирова, 132
[2]Ижевская государственная медицинская академия, 426034, г. Ижевск, ул. Коммунаров, 281
[3]Удмуртский государственный университет, 426034, г. Ижевск, ул. Университетская, 1

АННОТАЦИЯ. Исследовано влияние механоактивации в шаровой планетарной мельнице на состав и структуру аморфного лактата кальция. Выявлена взаимосвязь изомерной структуры лактат-аниона и биологических свойств лактата кальция.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: лактат кальция, карбонат кальция, АСМ, РФА, ИК-спектроскопия, РФЭС, поляриметрия, микроэлектрофорез.

ВВЕДЕНИЕ

Механоактивация является перспективным методом повышения эффективности действия лекарственных препаратов благодаря формированию метастабильной структуры, обладающей повышенной биологической активностью [1]. Представляет интерес улучшения свойств давно используемых препаратов, с известными воздействием на организм человека и побочными эффектами. К таким препаратам относятся простые соли органических кислот. В [2] показано многократное повышение эффективности глюконата кальция в результате механоактивации в шаровой планетарной мельнице. Механоактивация приводит к диспергированию порошка и его аморфизации, что приводит к увеличению растворимости и скорости растворения, повышающие биологическую доступность препарата [3]. Комплексные исследования показали, что при механоактивации происходит изменение пространственной структуры глюконат-аниона: формируется незамкнутый цикл. Причем измененная структура аниона сохраняется в водных растворах глюконата кальция [4, 5].

Целью данной работы являлось исследование структурно-химических превращений лактата кальция, происходящих при механоактивации в шаровой планетарной мельнице и сопоставление их с изменениями биологических свойств.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Объектом исследования являлся лактат кальция. Механоактивация проводилась в шаровой планетарной мельнице АГО-2. Согласно данным анализа методом эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной (аргоновой) плазмой (спектрометр Spectroflame) в составе механоактивированных порошков отсутствуют какие-либо неорганические примеси, источником которых могут быть шары и стенки сосудов для измельчения.

Исследование морфологии порошка лактата кальция после механоактивации проводилось методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) на сканирующей зондовой лаборатории Интегра Прима (NT-MDT) в прерывисто-контактном режиме на воздухе. Порошок предварительно крепился на пленку полистирола, полученную испарением этилацетата из раствора полистирола в этилацетате. Пленка наносилась на ситалл, с последующим закреплением порошка под ультрафиолетовым излучением.

Структурно-фазовый (РФА) анализ порошков проводился на дифрактометре Дрон-6 с использованием CuKα-излучения (36 кВ, 30 мА).

ИК-спектры порошков и их водных растворов были получены на ИК-Фурье спектрометре ФСМ 1202 (ООО «Мониторинг»). Исследуемые порошки запрессовывались в таблетки с KBr.

Рентгеновские фотоэлектронные спектры возбуждались MgKα-излучением на спектрометре ЭС-2401. Математическая обработка спектров проводилась по методике, основанной на преобразовании Фурье в улучшенной процедурой сходимости.

Анализировалась растворимость порошков лактата кальция.

Поляриметрические исследования водных растворов (0,02 моль/л) исходного и механоактивированного лактата кальция проведены с излучением длиной волны 589 нм при температуре 20 °С.

Концентрация лактата кальция в образцах определялась титрованием ЭДТА.

Сравнительные исследования биологической активности исходного и механоактивированного лактата кальция проводились методом микроэлектрофореза на буккальных клетках и эритроцитах. Сущность метода микроэлектрофореза заключается в измерении амплитуды колебания клеток в поле зрения микроскопа. В электрофоретической камере клетки совершают вынужденные возвратно-поступательные движения при смене знака напряжения на электродах (10 В, с частотой 0,1 Гц). Частота колебаний клеток равна частоте смены знаков на электродах, но амплитуда колебаний может быть различной в зависимости от заряда клеточной поверхности, который является показателем физиологического состояния клетки [6]. Исследование проводили с использованием комплекса «Цитоэксперт».

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В исходном порошке частицы микронных размеров – более 50 мкм. После 30 мин механоактивации порошок состоит из агрегатов слоистых частиц в форме трапецеидальной призмы (рис. 1). Размер частиц в агрегатах значителен: от 1,5 до 8 мкм. Толщина пластин в частице 150 – 200 нм. После 1 ч механоактивации форма частиц сохраняется, но размер частиц в агрегатах уменьшается и составляет от 300 до 2 мкм, а сами агрегаты не превышают 5 мкм. Средний размер частиц составляет 1,1 мкм при сохранении слоистой структуры. В порошке механоактивированном в течение 3 ч наблюдаются агрегаты из частиц 250 – 500 нм. Агрегаты слабо связаны и разрушаются под воздействием иглы кантилевера при сканировании. Средний размер частиц 330 нм. Толщина пластин также уменьшается до 25 нм. При увеличении времени механоактивации до 6 часов наряду с дальнейшим измельчением частиц (средний размер 140 нм) начинаются процессы агрегирования, приводящие к уплотнению агрегатов, при сохранении их размеров порядка 5 нм.

На рис. 2 представлены рентгеновские дифрактограммы исходного и механоактивированного лактата кальция. В отличие от образцов, исследованных в [7] исходный лактат кальция имел аморфную структуру. На рентгеновских дифрактограммах всех механоактивированных образцов на фоне гало от аморфной фазы лактата кальция видны интенсивные рефлексы от карбоната кальция. С увеличением времени механоактивации происходит слабое снижение интенсивности (в основном это проявляется на самой сильной линии), связанное с уменьшением размера зерна и ростом уровня микронапряжений. В ходе механоактивации происходит частичное разложение лактата кальция с образованием карбоната кальция – малорастворимого соединения (0,0015 мг/100 г H_2O).

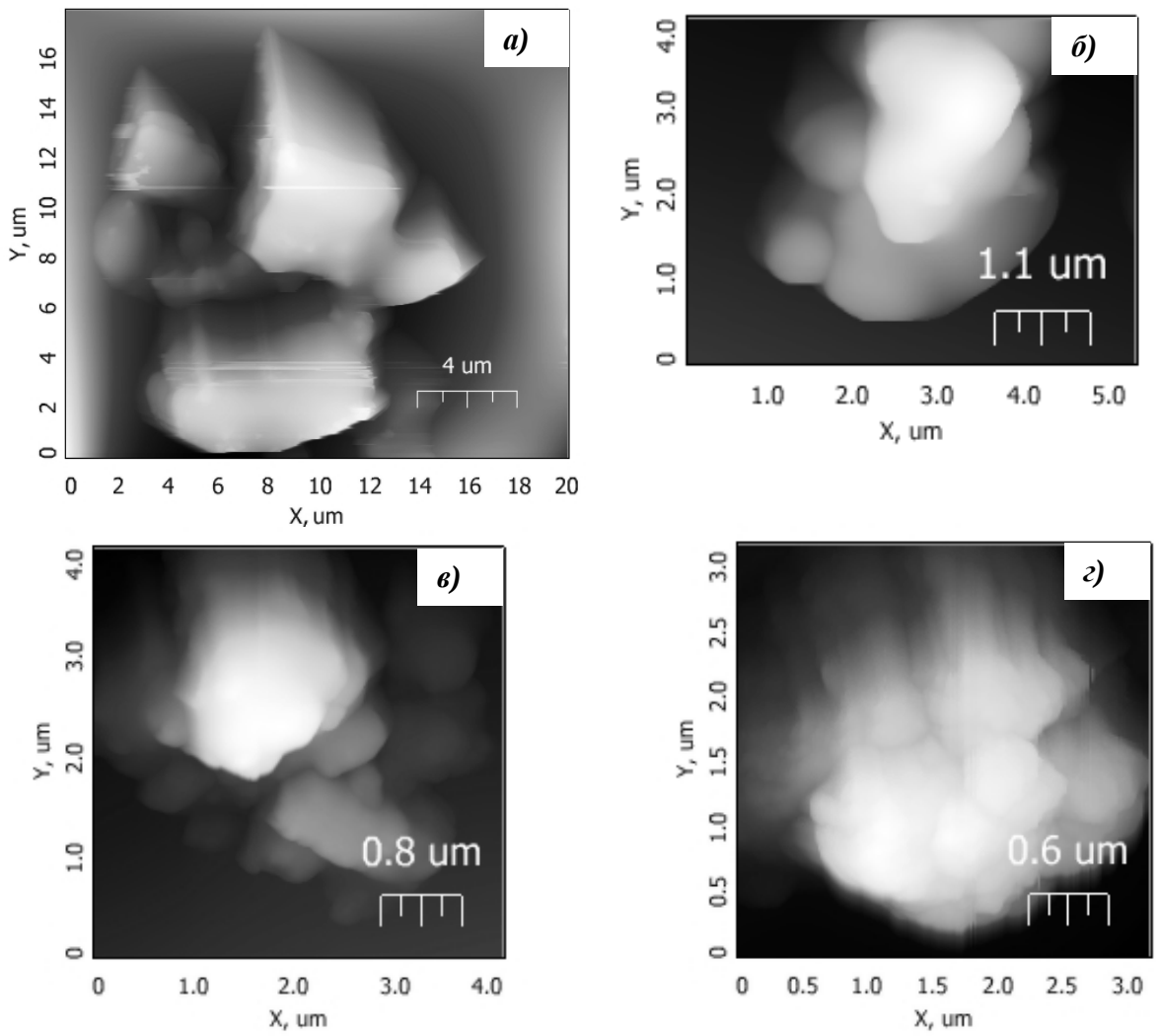


Рис. 1. АСМ-изображения порошка лактата кальция после механоактивации в течение: *а*) 30 мин, *б*) 1 ч, *в*) 3 ч, *г*) 6 ч

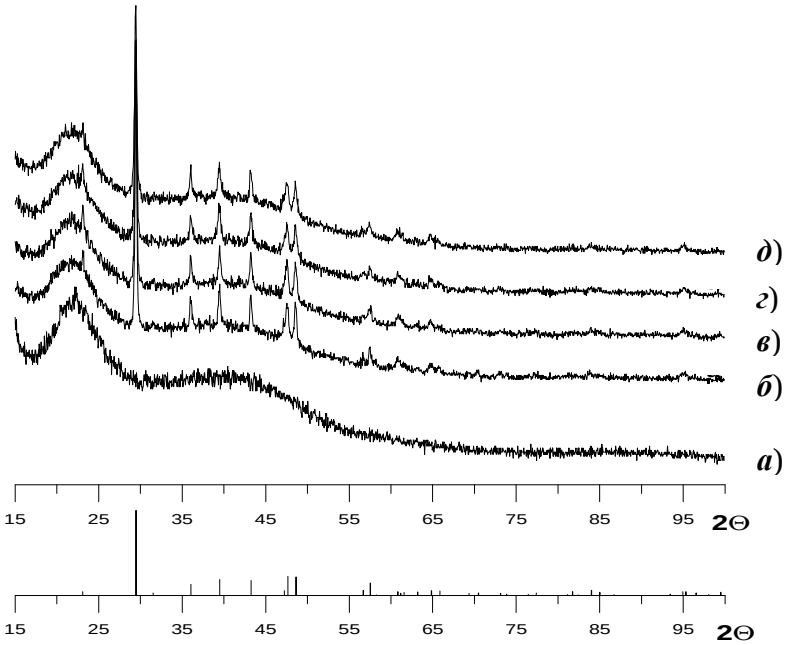


Рис. 2. Рентгеновские дифрактограммы исходного (*а*) и механоактивированного лактата кальция: *б*) 30 мин механоактивации, *в*) 1 ч механоактивации, *г*) 3 ч механоактивации, *д*) 6 ч механоактивации

Исследование растворимости механической смеси исходного лактата кальция и карбоната кальция показало, что растворимости компонентов практически не изменяются. В то время как механоактивированная смесь лактата кальция и карбоната кальция имеет более высокую растворимость, чем лактат (табл. 1). Причем содержание карбоната кальция, образовавшегося в результате механоактивации при деструкции лактата кальция, с увеличением времени механоактивации увеличивается.

Таблица 1

Состав и физико-химические свойства водных растворов лактата кальция

Время механоактивации, ч	Содержание лактата кальция, вес.%	Растворимость, г/100г H_2O	pH водного раствора 0,02 моль/л	Термический коэффициент объемного расширения ($\beta \cdot 10^{-4}$) водного раствора 0,02 моль/л
0	98	8,36	6,47	2,2
0,5	89	8,36	6,62	2,4
1,0	87	8,80	6,38	2,4
3,0	84	9,05	6,30	2,4
6,0	84	9,03	6,26	2,2

Повышение растворимости веществ в результате механоактивации может быть обусловлено несколькими причинами: изменение кристаллической или молекулярной (изомерной) структуры; уменьшение размеров частиц порошков; образование композитов и межмолекулярных комплексов.

Растворимость зависит от размеров частиц согласно уравнению Оствальда-Фрейндлиха [8]. Хотя данное уравнение подвергалось в литературе критике, экспериментальные результаты показывают, что растворимость действительно увеличивается для достаточно мелких кристаллитов – не более 20 нм. Например, растворимость гризеофульвина в воде увеличивается от 11,9 мкг/100 г H_2O (микрокристалл) до 60,2 мкг/100 г H_2O (нанокристалл) [9], ацетата метилгидроксипрогестерона – от 1,2 мг/100 г H_2O до 3,5 мг/100 г H_2O [10], нимесульфида от 11 мг/100 г H_2O до 25 мг/100 г H_2O [11]. Таким образом, хотя проверить выполнение уравнения в количественном аспекте затруднительно, на качественном уровне оно выполняется.

Размеры частиц механоактивированных порошков лактата кальция не менее 180 нм, что не может приводить к уменьшению растворимости лактата кальция.

В исходном состоянии лактат кальция имеет аморфную структуру, которая сохраняется после механоактивации. Появление примеси кристаллического малорастворимого карбоната кальция не может привести к повышению растворимости.

Образование карбоната кальция уже после 30 мин механоактивации подтверждает появление в ИК-спектре пропускания механоактивированных образцов полосы поглощения при ~ 875 $см^{-1}$, соответствующей деформационным колебаниям CO_3^{2-}, и увеличение интенсивности полосы валентных колебаний CO_3^{2-} при 1430 $см^{-1}$, где, помимо $CaCO_3$, дает вклад полоса деформационных колебаний –OH адсорбированной (в таблетку KBr) воды (рис. 3).

Величина pH водных растворов незначительно уменьшается с увеличением времени механоактивации лактата кальция. При исследовании лактата кальция, механоактивированного в вихревой мельнице, наблюдалось незначительное повышение величины pH, что объяснялось гидролизом карбоната кальция, образовавшегося при деструкции лактата кальция. Понижение величины pH можно объяснить тем, что карбонат-анион не участвует во взаимодействии с водой. Можно предположить формирование

межмолекулярных комплексов лактата кальция и карбоната кальция: карбонат-анион связывается с лактат-анионом и в связанном состоянии переходит в водный раствор. Понижение pH связано с формированием гидроксида кальция. Возможно, что этот эффект является также причиной незначительного повышения растворимости механоактивированного лактата кальция с примесью карбоната кальция по сравнению в исходным лактатом кальция без примесей.

В спектрах водных растворов лактата Са полоса карбонила в спектре исчезает, и появляются две новые полосы, отвечающих асимметричному $\nu_{as}(COO^-)$ при 1585 см$^{-1}$ и симметричному $\nu_s(COO^-)$ при 1430 см$^{-1}$ колебаниям карбоксилат-аниона. В спектре растворов как исходного лактата Са, так механоактивированного наблюдается плечо у полосы $\nu_{as}(COO^-)$ (1735 см$^{-1}$), соответствующее колебаниям карбонила. Появление плеча можно объяснить присутствием в лактате кальция примеси молочной кислоты или стереоизомера. Соотношение интенсивности основной полосы и плеча сохраняется примерно постоянным при механоактивации.

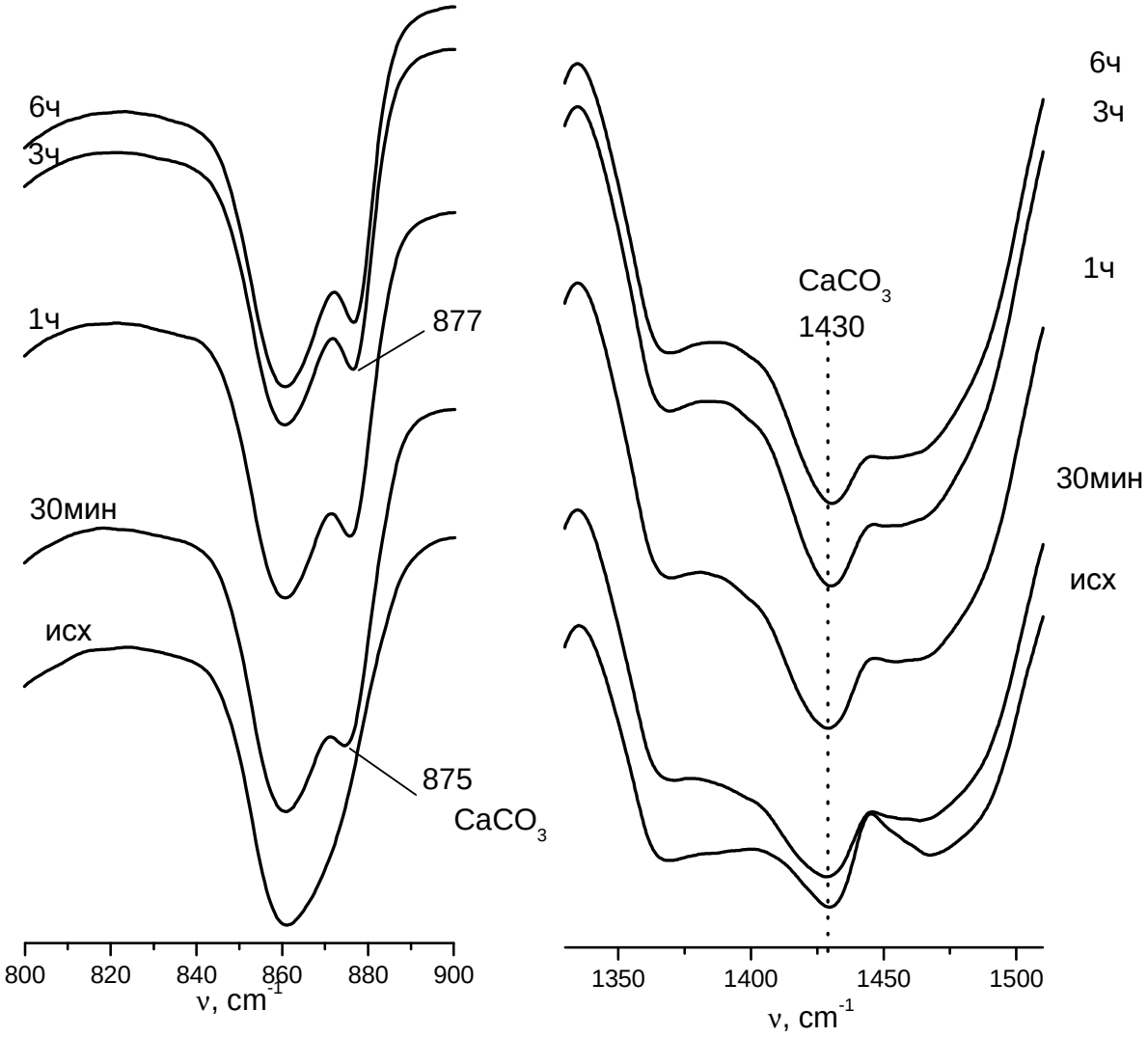


Рис. 3. ИК-спектры исходного и механоактивированного лактата кальция

РФЭС спектры представлены на рис. 4. Наиболее интенсивная линия (285,0 эВ) относится к связям С-Н от концевых групп CH_3- лактат-аниона и от углерода адсорбированного слоя углеводородов. Составляющие с энергиями связи 286,2 (пик I) и 287,4 эВ (пик II) в C1s-спектре исходного образца, по-видимому, относятся к атомам углерода, связанных с гидроксильными группами в молекулах примеси молочной кислоты (присутствующей в исходном лактате кальция, согласно результатам ИК-спектроскопии) или лактата кальция разных оптических изомеров (энантиомеров). Высокоэнергетичный пик с $E_{св}$ = 289,0 эВ относится к атомам углерода в составе карбоксильной группы лактат-аниона и карбонат-аниона. Без учета составляющей от углерода в составе адсорбированного слоя (285 эВ) в исходном порошке и после 30 мин. механоактивации соотношение пиков I и II равно ~ 2:1. После 1 – 6 ч механоактивации это соотношение изменяется и становится равным ~ 1,0:1,5.

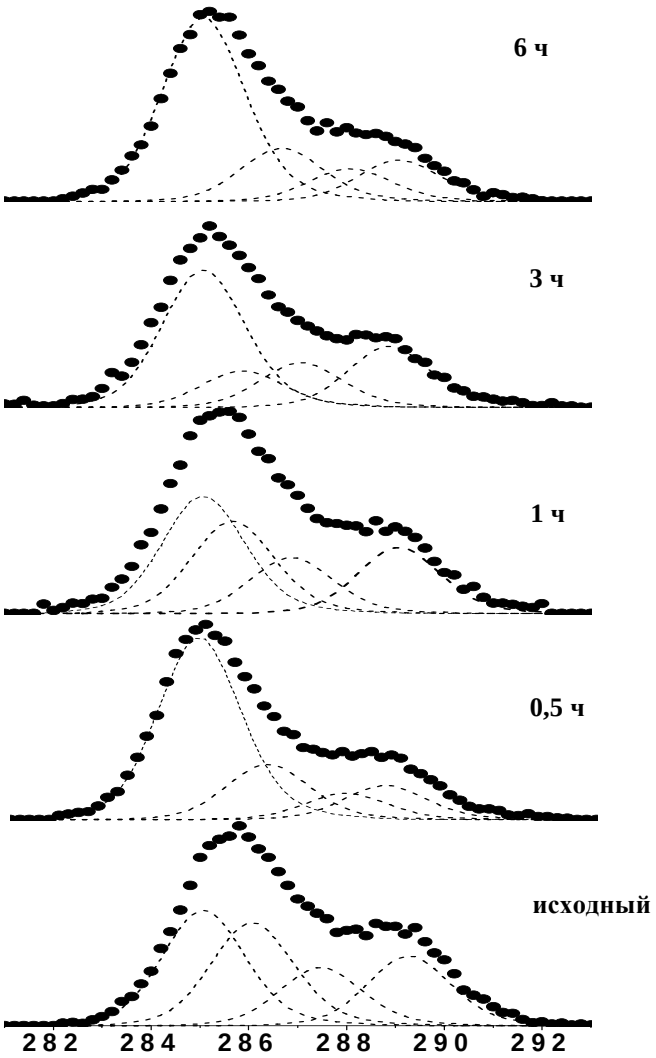


Рис. 4. C1s рентгеноэлектронные спектры лактата кальция после различного времени механоактивации

Повышение растворимости веществ в результате механоактивации может быть обусловлено несколькими причинами: изменение кристаллической или молекулярной структуры; уменьшение размеров частиц порошков; образование композитов и межмолекулярных комплексов. Размеры частиц механоактивированных порошков лактата кальция не менее 180 – 200 нм, что не может приводить к уменьшению растворимости лактата кальция.

В исходном состоянии лактат кальция имеет аморфную структуру, которая сохраняется после механоактивации. Появление примеси кристаллического малорастворимого карбоната кальция также не может привести к повышению растворимости механоактивированного лактата кальция с примесью карбоната кальция.

Как правило, энантиомеры имеют одинаковую или слабо различающуюся растворимость. При этом растворимость рацемической смеси существенно отличается от растворимости чистых энантиомеров (может быть как больше, так и меньше). Поэтому можно предположить, что возможной причиной повышения растворимости является изменение изомерной структуры лактата кальция. Сравнивая величины растворимости с соотношением интенсивности компонент РФЭС C1s – спектра, которые предположительно относились к атомам углерода в составе разных энантиомеров, видно, что повышение растворимости наблюдается при соотношении интенсивностей пиков от разных энантиомеров ~ 1,0:1,5.

В табл. 2 приведены результаты анализа оптической активности водных растворов лактата кальция. Все растворы относятся к растворам левовращающих энантиомеров лактата кальция. Повышение оптической активности наблюдается для водных растворов лактата, механоактивированного в течение 1 – 6 ч и коррелирует с повышением относительной интенсивности пика I C1s-спектра, приписываемой одному из энантиомеров или молочной кислоте.

Можно предположить, что:

– исходный лактат кальция представляет собой смесь энантиомеров, причем, доминирует L-изомер;

– в составе исходного лактата кальция присутствует примесь L-молочной кислоты, которая вносит свой вклад в поляризацию;

– механоактивация лактата кальция приводит к его деструкции с образованием карбоната кальция, который взаимодействует с примесью молочной кислоты с образованием L-изомера, что приводит к увеличению угла вращения плоскости поляризации водного раствора; возможно также, что часть существующего D-изомера также переходит в L- изомер;

– повышение растворимости механоактивированного лактата кальция с примесью карбоната кальция может быть связано с уменьшением доли рацемической смеси или с формированием межмолекулярных комплексов лактата и карбоната кальция.

Таблица 2

Угол вращения плоскости поляризации водных растворов лактата кальция (0,02 моль/л)

Время механоактивации, ч	Угол вращения, °
0	1,6
0,5	1,6
1,0	2,7
3,0	2,7
6,0	2,2

Физиологическое и биохимическое действие оптических изомеров часто совершенно различно [12]. Например, белки, синтезированные искусственным путём из D-аминокислот, не усваиваются организмом; бактерии сбраживают лишь один из изомеров, не затрагивая другой; L-никотин в несколько раз ядовитее D-никотина. Уже давно встала задача использовать, по возможности, наиболее действенную форму, что вызвало к жизни разработку способов стереоселективного синтеза (обычно с катализаторами), приемов разделения рацемических смесей и методов определения отдельных энантиомеров.

В табл. 3 приведены результаты исследования микроэлектрофоретической подвижности живых клеток крови и буккальных клеток в водных растворах исходного и механоактивированного лактата кальция. Видно, что механоактивированный лактат кальция обладает меньшей биологической активностью по отношению к клеткам крови, чем исходный. По-видимому, в данном случае L-изомер имеет меньшую биологическую активность по сравнению с D-изомером. По отношению к буккальным клеткам зависимость обратная – более активным оказывается L-изомер.

Таблица 3

Микроэлектрофоретическая подвижность живых клеток крови (эритроцитов) и буккальных клеток в водных растворах (0.02 моль/л) исходного и механоактивированного лактата кальция

Время механоактивации лактата кальция, ч	Буккальные клетки				Клетки крови (эритроциты)	
	Доля (%) активных клеток	Амплитуда колебаний, мкм			Доля (%) активных клеток	Амплитуда колебаний клеток, мкм
		клетки	ядра	плазмолемма		
0	34	0	0	1,2	100	14,0
0,5	40	0	0	0	84	9,0
1,0	73	0	2,1	2,8	92	7,5
3,0	70	0	0,5	1,1	96	7,5
6,0	66	26	0	1,7	94	5,5

ВЫВОДЫ

При механоактивации аморфного лактата кальция в шаровой планетарной мельнице наблюдается:

– незначительное изменение размеров и формы частиц порошка;

– сохранение аморфной фазы лактата кальция;

– деструкция лактата кальция с образованием карбоната кальция, количество которого незначительно растет с увеличением времени механоактивации.

Растворимость механоактивированного лактата кальция незначительно увеличивается, несмотря на образование карбоната кальция. Возможной причиной является сокристаллизация лактата и карбоната кальция.

Растворы исходного и механоактивированного лактата являются оптически активными (левовращающими). Угол вращения плоскости поляризации растворов механоактивированного лактата кальция выше, чем растворов исходного лактата кальция.

Биологическая активность L- изомера и D- изомера различается по отношению к буккальным клеткам и клеткам крови.

Авторы выражают благодарность Терешкиной С.А. и Мокрушиной М.И. за проведение РФА анализа, Собенниковой М.В. за проведение элементного анализа, Колотовой А. за измерение углов вращения плоскости поляризации водных растворов исходного и механоактивированного лактата кальция.

Работа выполнена в рамках Программы Президиума РАН, грант 12-П-2-1065.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ломовский О.И. Прикладная механохимия: фармацевтика и медицинская промышленность // Обработка дисперсных материалов и сред. 2001. Вып. 11. С. 81-100.
2. Коныгин Г.Н., Стрелков Н.С. и др. Способ лечения гипокальциемий, остеопорозов, переломов // Патент РФ № 2268053, 2006.

3. Коныгин Г.Н., Гильмутдинов Ф.З., Быстров С.Г., Карбань О.В., Дорофеев Г.А., Елсуков Е.П., Шаков А.А., Стрелков Н.С., Тюлькин Е.П., Поздеев В.В., Шишкин С.Б., Максимов П.Н., Филиппов А.Н., Корепанова В.В. Механоактивированный лекарственный препарат кальция глюконат: рентгеноструктурные, микроскопические и рентгеноэлектронные исследования // Химия в интересах устойчивого развития. 2005. № 2, Т. 13. С. 249-252.

4. Рыжков Д.Ф., Канунникова О.М., Шаков А.А. Исследование структурно-чувствительные свойства водных растворов глюконатов кальция и натрия // Химическая физика и мезоскопия. 2011. Т. 13, № 4. С. 569-576.

5. Канунникова О.М., Шаков А.А., Рыжков Д.Ф. Исследование структурно-чувствительных свойств водных растворов механоактивированного глюконата кальция // Материаловедение. 2011. № 12. С. 15-21.

6. Харамоненко С.С., Ракитянская А.А. Электрофорез клеток крови в норме и патологии. Минск : Беларусь, 1974. 143 с.

7. Канунникова О.М., Михайлова С.С., Мухгалин В.В., Аксенова В.В., Гильмутдинов Ф.З., Ладьянов В.И. Структурно-химические превращения лактата кальция при механоактивации в вихревой мельнице // Химическая физика и мезоскопия. 2013. Т. 15, № 3. С. 408-414.

8. Adamson A.W., Gast A.P. Physical Chemistry of Surfaces. New York : Wiley-Interscience Publications, 1997. 804 p.

9. Grassi M., Grassi G., Lapasin R., Colombo I. Understanding drug release and absorption mechanisms: A physical and mathematical approach. Boca Raton : CRC Press, 2007. 647 p.
URL: http://bookre.org/reader?file=577158 (дата обращения 7.01.2015).

10. Grassi M., Colombo I., Lapasin R. Drug release from an ensemble of swellable crosslinked polymer particles // J. Control. Rel. 2000. V. 68. P. 97-113.

11. Grassi M., Coceani N., Magarotto L., Ceschia D. Effect of milling time on release kinetics from co-ground drug polymer systems // AAPS Annual Meeting and Exposition : Proc. Salt lake City, 2003. M1201.

12. Алексеев В.В. Оптическая изомерия и фармакологическая активность лекарственных препаратов // Соровский образовательный журнал. 1998. № 1. С. 49-55.

EFFECT OF BALL-MILLING ON COMPOSITION, STRUCTURE AND BIOLOGICAL PROPERTIES OF CALCIUM LACTATE

[1]Kanunnikova O.M., [1]Karban O.V., [1]Acsenova V.V., [1]Gilmutdinov F.Z., [2]Solovyev A.A., [3]Perevoschikova H.B., [1]Ladyanov V.I.

[1]Physical-Technical Institute, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Izhevsk, Russia
[2]Izhevsk State Medical Academy, Izhevsk, Russia
[3]Udmurt State University, Izhevsk, Russia

SUMMARY. The influence of ball milling on the composition and structure of amorphous calcium lactate was investigated. The interrelation of the isomeric structure of the lactate anion and biological properties of calcium lactate.

KEYWORDS: calcium lactate, calcium carbonate, AFM, XRD, IR spectroscopy, XPS, polarimetry, microelectrofores.

Канунникова Ольга Михайловна, доктор физико-математических наук, ведущий научный сотрудник ФТИ УрО РАН, e-mail: olam@nm.ru

Карбань Оксана Владиславовна, доктор физико-математических наук, старший научный сотрудник, ФТИ УрО РАН

Аксенова Валерия Викторовна, кандидат физико-математических наук, научный сотрудник ФТИ УрО РАН

Гильмутдинов Фаат Залалутдинович, кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник, заведующий отделом ФТИ УрО РАН

Соловьев Александр Александрович, кандидат медицинских наук, доцент ИГМА

Перевощикова Наталья Борисовна, доцент УдГУ

Ладьянов Владимир Иванович, доктор физико-математических наук, директор ФТИ УрО РАН

УДК 544.6.018.49:543.552:546.3

МИНЕРАЛЬНО-ОРГАНИЧЕСКИЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ С ВЫСОКОЙ СОЛЬВАТИРУЮЩЕЙ СПОСОБНОСТЬЮ И ВОЗМОЖНОСТИ ИХ ПРИМЕНЕНИЯ В ЭЛЕКТРОАНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ МЕТАЛЛОВ

[1]ТРУБАЧЕВ А.В., [2]ТРУБАЧЕВА Л.В.

[1]Институт механики Уральского отделения РАН, 426067, г. Ижевск, ул. Т. Барамзиной, 34
[2]Удмуртский государственный университет, 426034, г. Ижевск, ул. Университетская, 1

АННОТАЦИЯ. Описаны особенности сольватационных процессов с участием ионов металлов в минерально-органических электролитах, содержащих органические растворители с высокой сольватирующей способностью, проанализировано влияние данных процессов на протекание электрохимических реакций в смешанных растворителях, показана перспективность применения минерально-органических растворителей с высокой сольватирующей способностью в электроаналитической химии.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: сольватация, минерально-органический электролит, вольтамперометрия.

ВВЕДЕНИЕ

Свойства минерально-органических электролитов с высокой сольватирующей способностью, их специфические физико-химические характеристики в той или иной мере лежат в основе существующих классификаций данных веществ, которые достаточно подробно описаны в литературе [1 – 5]. Ранее авторами [6] было предложено называть их минерально-органическими растворителями с высокой сольватирующей способностью (МОРС), принимая во внимание, что одной из компонент данных растворителей является неорганическая составляющая. Отмечено, что в зависимости от физических и химических свойств МОРС и растворенных в них веществ, а также от имеющих место концентрационных соотношений в растворе протекают различные процессы с образованием разнообразных частиц, при этом важная роль принадлежит сольватации. Согласно определению Г.А. Крестова [7], под сольватацией понимается вся сумма энергетических и структурных изменений, происходящих в системе в процессе перехода газообразных молекул, ионов, радикалов или атомов в жидкую фазу, исключая те изменения, которые сопровождаются разрывом химических связей в атомно-молекулярных объектах и молекулах растворителя. Авторы [8] определяют сольватацию как всю сумму изменений, вызываемых появлением ионов электролитов в растворе. Таким образом, сольватация – это сложный процесс, охватывающий разнообразные типы химических взаимодействий, главным среди которых является взаимодействие сольватируемых частиц с растворителем. В данной работе рассмотрены особенности сольватации в минерально-органических электролитах с высокой сольватирующей способностью, а также оценены возможности использования эффектов сольватации в МОРС для применения их в электроаналитической химии, в частности, в вольтамперометрии металлов.

ОСОБЕННОСТИ ПРОЦЕССОВ СОЛЬВАТАЦИИ В МИНЕРАЛЬНО-ОРГАНИЧЕСКИХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ С ВЫСОКОЙ СОЛЬВАТИРУЮЩЕЙ СПОСОБНОСТЬЮ

Согласно схеме, предложенной Н.А. Измайловым [9], при растворении электролита, состоящего из частиц $KtAn$, в растворителе S в образующемся растворе существуют как отдельные сольватированные ионы (Kt_c^+ и An_c^-), так и недиссоциированные сложные частицы ($KtAn, KtAnS_n, Kt_c^+An_c^-$) и сила электролита характеризуется константой диссоциации

$$K_д = \frac{a_{Kt_c^+} \cdot a_{An_c^-}}{a_{KtAn} + a_{KtAnS_n} + a_{Kt_c^+An_c^-}}, \quad (1)$$

которая определяется следующим уравнением:

$$K_д = K_в \exp\left[\left(\frac{\Sigma A_{хим.} - A_{сольв.}}{RT}\right)\right], \quad (2)$$

где $K_в$ – константа равновесия в вакууме ($K_в = \frac{a_{Kt^+} \cdot a_{An^-}}{a_{KtAn}}$); $\Sigma A_{хим.}$ – сумма химических энергий сольватации ионов; $A_{сольв.}$ – энергия сольватации молекул растворенного вещества. Для кислот, оснований и солей уравнения констант диссоциации с учетом сольватационных эффектов будут соответственно иметь вид:

$$K_{д,а} = \frac{K_а \gamma'_{0HAnS_n} \cdot a_s}{K_{aSH^+} \cdot \left(1 + K_y^{-1} + K_u\right)} \exp\left[\frac{e^2 N}{2RT} \Sigma \frac{z^2}{r} \cdot \left(1 - \frac{1}{\varepsilon}\right) + \frac{\Sigma A_{сольв.}}{RT}\right], \quad (3)$$

$$K_{д,в} = \frac{K_в \gamma'_{0BS_n} \cdot a_s}{K_{в(S-H)^-} \cdot \left(1 + K_y^{-1} + K_u\right)} \exp\left[\frac{e^2 N}{2RT} \Sigma \frac{z^2}{r} \cdot \left(1 - \frac{1}{\varepsilon}\right) + \frac{\Sigma A_{сольв.}}{RT}\right], \quad (4)$$

$$K_{д,s} = \frac{K_s \gamma'_{0KtAnS_n}}{1 + K_y^{-1} + K_u} \exp\left[\frac{e^2 N}{2RT} \Sigma \frac{z^2}{r} \cdot \left(1 - \frac{1}{\varepsilon}\right) + \frac{\Sigma A_{сольв.}}{RT}\right], \quad (5)$$

где $K_а, K_в, K_s$ – константы диссоциации кислот, оснований и солей; γ'_0 – единый коэффициент активности продукта присоединения, определяемый работой переноса вещества из бесконечно разбавленного неводного раствора в бесконечно разбавленный водный раствор $\gamma'_0 = \exp\frac{A_{пер.}}{RT}$; z – заряд иона; r – радиус иона; ε – диэлектрическая проницаемость.

Из приведенных уравнений следует, что константы диссоциации веществ определяются сольватацией ионной и недиссоциированных частиц, диэлектрической проницаемостью среды, температурой, энергией кристаллической решетки и радиусами ионов, что имеет важное значение при выборе условий проведения аналитических измерений.

Для более полного учета влияния растворителя на свойства растворенного вещества описан ряд корреляционных уравнений, включающих несколько параметров. В [10] рассматривается двухпараметровое уравнение

$$A = A_0 + aE_T + вDN, \quad (6)$$

где A – какой-либо физико-химический параметр или наблюдаемые характеристики процесса в данном растворителе; A_0 – значение параметра в отсутствие растворителя, E_T – мера электрофильности, равная $E_T = 29,5 + 0,68AN$, где AN – акцепторное число; DN – донорное число. Четырехпараметровое уравнение предложено В.А. Пальмом с соавторами [11]:

$$A = A_0 + a\frac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon + 2} + в\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} + cE + dB, \quad (7)$$

где B – параметр нуклеофильности, E – фактор полярности, связанный с E_T соотношением

$$E = E_T - 25,57 - 14,39\frac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon + 2} + 9,08\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}. \quad (8)$$

Как видно из приведенных выше соотношений, сольватационные эффекты тесным образом связаны с донорной (нуклеофильной) активностью растворителя. В рамках количественной оценки донорности индивидуальных растворителей можно выделить два

основных подхода: первый базируется на положении максимума полос поглощения различных реперных соединений, второй – на теплотах смешения растворителя с каким-либо стандартным реагентом. Предложения по введению спектральной шкалы были суммированы В.А. Пальмом в [11], который ввел сдвиг полос (OD) в CH_3OD и полосы OH в феноле в качестве характеристики нуклеофильности растворителя. Калориметрическая шкала [12] представляет собой теплоты химических реакций взаимодействия в дихлорэтане кислород- и азотсодержащих растворителей с пентахлоридом сурьмы в качестве стандартного акцептора. Выбор $SbCl_5$ обусловлен тем, что это соединение – сильная апротонная кислота и в подавляющем большинстве случаев в реакциях присоединения однокоординационна. Величина теплового эффекта данного взаимодействия является донорным числом DN. Между спектральной и калориметрической шкалами донорности растворителей наблюдается хорошая взаимосвязь, нередко линейная. Органические растворители с DN более 20 можно отнести к реагентам, обладающим достаточно высокой сольватирующей способностью (диметилформиамид, диметилсульфоксид, пиридин). Преимуществом МОРС является более высокая растворяющая способность в отношении веществ, плохо растворимых в индивидуальных растворителях. МОРС препятствуют образованию осадков или эмульсий, образующихся в процессе взаимодействия реагирующих веществ в гомогенных системах, подбором соответствующих смесей растворителей можно изменять дифференцирующую способность среды, что важно для оптимизации степени селективности и точности электроаналитических определений.

ОСОБЕННОСТИ ПРОТЕКАНИЯ ЭЛЕКТРОДНЫХ ПРОЦЕССОВ В МИНЕРАЛЬНО-ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЯХ С ВЫСОКОЙ СОЛЬВАТИРУЮЩЕЙ СПОСОБНОСТЬЮ

Одним из условий применения МОРС для электроаналитических исследований является их электрохимическая устойчивость, определяющаяся областью потенциалов, в пределах которой не протекают электрохимические реакции с участием компонентов МОРС, более строго – это область циклических вольтамперных кривых с токами фона, меньшими, чем 10 мкА/см^2. Многие из органических растворителей окисляются или восстанавливаются на электроде труднее воды, что обусловливает их стабильность в более широкой области потенциалов. Протяженность области электрохимической стабильности во многом зависит от природы МОРС. К примеру, разряд катионов, входящих в состав смешанного электролита, ограничивает область отрицательных потенциалов. При вольтамперометрических измерениях соли натрия позволяют работать до потенциалов -1,95 В, соли калия до -2,00 В, соли лития до -2,10 В, тетраалкилзамещенные соли аммония с длинными алкильными радикалами до -3,00 В (нас.к.э.). Из обычно используемых электролитов для неводных сред в анодной области наиболее устойчив перхлорат-ион. Протекание реакций разложения органической части МОРС определяется электрохимическими свойствами самих растворителей. Амиды обычно не восстанавливаются на катоде, если они не содержат обширных π-электронных систем, способных принимать электроны, однако четвертичные соединения проявляют катодную активность, образуя либо нейтральные радикалы, либо происходит восстановление протонов до водорода. Азотсодержащие гетероциклы, например, пиридин, реагирующие при довольно отрицательных потенциалах, в водных растворах не восстанавливаются, однако способны вызывать каталитический разряд водорода [13]. Сульфоксиды в неводных растворах восстанавливаются до соответствующих сульфидов в области потенциалов менее -2,0 В. В кислых водных растворах сульфоксиды дают катодные волны при менее отрицательных потенциалах, отвечающих каталитическому выделению водорода [14]. При исследовании вольтамперометрических характеристик диметилсульфоксида авторы [15] нашли, что на гладком платиновом электроде в данных средах происходит восстановление воды до водорода и гидроксила, а на вольтамперограмме фиксируется катодный ток в области

потенциалов от -1,5 до -1,8 В. При концентрации воды более 0,6 М величина тока не зависит от ее содержания в растворе. Кислород восстанавливается в растворах диметилсульфоксида на фоне 0,1 М перхлората натрия с образованием двух волн при $E_{1/2}$ = -1,15 и -2,50 В. В водных диметилсульфоксидсодержащих растворах хлористоводородной и азотной кислот авторами [16] обнаружены катодные волны в области потенциалов от -0,2 до -0,4 В (нас.к.э.), высоты которых увеличивались при изменении концентрации кислот от 1 до 6 М, при этом деаэрирование растворов не влияло на характер вольтамперограмм. В серно- и фосфорнокислых водных растворах диметилсульфоксида наблюдался пик катодного тока при -0,6 В, который исчезал после деаэрации раствора аргоном. С увеличением концентрации кислот до 5 – 9 М указанный пик не проявлялся. Аналогичное катодное поведение характерно и для кислых водных растворов диметилформамида и пиридина. В таблице приведены величины граничных потенциалов, определяющих область электрохимической устойчивости некоторых органических растворителей.

Таблица

Граничные области электрохимической устойчивости некоторых органических растворителей с высокой сольватирующей способностью [17]

Растворитель	Фоновый электролит	Рабочий электрод	Электрод сравнения	Область рабочих потенциалов, В
Сульфолан	$NaClO_4$	РКЭ	ХСЭ	+1,2 ÷ -1,3
Ацетонитрил	$NaClO_4$	РКЭ	НКЭ	+0,6 ÷ -1,7
Тетрагидрофуран	$LiClO_4$	Pt	НКЭ	+0,5 ÷ -2,0
Диметилформамид	$NaClO_4$	РКЭ	НКЭ	+0,5 ÷ -2,5
Диметилсульфоксид	$NaClO_4$	РКЭ	НКЭ	+0,1 ÷ -1,9

(РКЭ – ртутный капающий электрод, ХСЭ – хлорсеребряный электрод, НКЭ – насыщенный каломельный электрод, Pt – платина)

Исследование влияния растворителей на стандартные электродные потенциалы и ЭДС имеет важное значение для электроаналитической химии в связи с определением параметров, позволяющих прогнозировать протекание электрохимических процессов, ответственных за формирование аналитического сигнала. Известно общее уравнение [4], связывающее свойства электродов, а также энергетические характеристики взаимодействия ионов металлов с растворителем, с величиной ЭДС:

$$E = \left[\left(\Delta G_{суб1} + \Delta G_{ион1} + \Delta G_{сольв1}\right) - \left(\Delta G_{суб2} + \Delta G_{ион2} + \Delta G_{сольв2}\right)\right] \cdot \frac{1}{zF}, \qquad (9)$$

где $\Delta G_{суб}$ – свободная энергия атомизации 1 г-атома металла; $\Delta G_{ион}$ – свободная энергия ионизации 1 г-атома металла, отщепляющего z-электронов; $\Delta G_{сольв}$ – свободная энергия сольватации 1 г-иона металла (индексы 1 и 2 относятся к разным электродам гальванического элемента). Для данного гальванического элемента величины $\Delta G_{суб}$ и $\Delta G_{ион}$ постоянные и не связанные со свойствами растворителя, поэтому, считая, что активность ионов в растворе равна 1 (т.е. $E = E^0$), можно записать:

$$E^0 = const + \left(\Delta G_{сольв1} - \Delta G_{сольв2}\right) \cdot \frac{1}{zF}, \qquad (10)$$

где $const = \left[\left(\Delta G_{суб1} - \Delta G_{суб2}\right) + \left(\Delta G_{ион1} - \Delta G_{ион2}\right)\right] \cdot \frac{1}{zF}$.

Видно, что уравнение ЭДС состоит из 2-х слагаемых – постоянного члена и члена, содержащего алгебраическую сумму свободных энергий сольватации потенциалопределяющих ионов:

$$E^0 = const + \Sigma \frac{\Delta G_{сольв}}{zF}. \qquad (11)$$

Зависимость E^0 от свойств растворителя можно объяснить, представив процесс сольватации как ион-дипольное взаимодействие и выразив свободную энергию данного процесса соответствующим образом:

$$\Delta G_{сольв} = \left[\frac{z^2 e^2}{2r_{Me^{z+}}} \left(1 - \frac{1}{\varepsilon} \right) + \frac{n\mu ze}{r_{Me^{z+}}} \right] N_0, \qquad (12)$$

где $r_{Me^{z+}}$ – кристаллографический радиус иона металла; n – число сольватации; ε – диэлектрическая проницаемость; μ – дипольный момент мономерной молекулы; ze – заряд иона.

С учетом уравнения (12) уравнение (11) может быть представлено в виде:

$$E^0 = const + \frac{ze}{2} \Sigma \frac{1}{r_{Me_i}} \left(1 - \frac{1}{\varepsilon} \right) + \Sigma \frac{\Delta G_{сольв}}{zF}. \qquad (13)$$

Символ Σ в данном случае характеризует алгебраическую сумму сольватационных эффектов, связанных с ионами $Me_1^{z_1^+}$ и $Me_2^{z_2^+}$ в процессе $Me_1^{z_1^+} + Me_2 \rightleftarrows Me_2^{z_2^+} + Me_1$. Из уравнения (13) следует, что ЭДС данной цепи без переноса в различных растворителях изменяется постольку, поскольку изменяется суммарная энергия сольватации и диэлектрическая проницаемость среды. Для цепи с переносом уравнение (11) запишется в форме:

$$E^0 = const + \frac{ze}{2} \left(1 - \frac{1}{\varepsilon} \right) \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) + \frac{\Delta G_{сольв1} - \Delta G_{сольв2}}{zF}. \qquad (14)$$

Изменение ЭДС при переходе от воды к органическому растворителю S выразится уравнением:

$$E^0_{H_2O} - E^0_S = \frac{ze}{2} \left(\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2} \right) \left(\frac{1}{\varepsilon_S} - \frac{1}{\varepsilon_{H_2O}} \right) + \frac{\delta\Delta G_{сольв1} - \delta\Delta G_{сольв2}}{zF}, \qquad (15)$$

где $\delta\Delta G_{сольв}$ – изменение свободной энергии сольватации при переходе от воды к растворителю S. Очевидно, что стандартные электродные потенциалы должны подчиняться тем же зависимостям, что и значения E^0, т.е. формально описываться уравнениями (13) – (15), и чем выше значение донорного числа растворителя, тем в более отрицательной области находится стандартный потенциал данного электрода.

Как отмечалось выше, минерально-органические растворители с высокой сольватирующей способностью могут оказывать существенное влияние на вольтамперометрические характеристики веществ, а использование органических растворителей как составной части МОРС расширяет возможности электрохимических методов анализа. В вольтамперометрии используют преимущественно диполярные апротонные растворители, отличающиеся хорошей растворяющей способностью в отношении органических и неорганических соединений, а также более широким диапазоном рабочих потенциалов. Среди указанной группы растворителей наибольшее практическое применение получили диметилсульфоксид, диметилформамид, ацетонитрил и некоторые другие. Влияние МОРС на потенциалы волн (пиков) вольтамперных кривых обусловливается изменением стандартного электродного потенциала восстанавливающегося вещества, механизма восстановления, образованием комплексных сольватов различного состава в зависимости от соотношения компонентов МОРС, рядом других факторов. При прочих равных условиях, увеличение донорного числа растворителя приводит к сдвигу потенциала электровосстановления в область более отрицательных значений.

Изменение предельных токов деполяризаторов в зависимости от состава МОРС является результатом комплексного сочетания ряда факторов. На основании анализа уравнения Ильковича для диффузионных токов

$$i_d = 607 n D^{1/2} m^{2/3} \tau^{1/6} C, \qquad (16)$$

где n – число электронов, участвующих в элементарной стадии электродной реакции, D – коэффициент диффузии электрохимически активной частицы, C – концентрация деполяризатора, m – масса ртути, вытекающей из капилляра РКЭ за единицу времени, τ – период капания РКЭ, можно сделать вывод о том, что применение органических растворителей оказывает влияние на предельный ток за счет изменения значений целого ряда величин. Значение B зависит от степени сольватации и вязкости среды, значение n может изменяться при перемене растворителя, в частности, при замене протогенных растворителей на апротонные, в среде которых отдельные элементарные стадии электродного процесса разделяются по отношению друг к другу, а на вольтамперограммах образуется несколько сигналов. Кроме того, изменение значения i_d может быть вызвано химическим взаимодействием восстанавливающегося (окисляющегося) вещества с растворителем, изменением pH среды, адсорбируемости деполяризатора и т.д. Не всегда остается постоянным и значение активной концентрации вещества, C. Ее изменение может быть связано с изменением степени диссоциации, с химическим взаимодействием деполяризатора с компонентами фона. Растворитель может оказывать каталитическое действие на электровосстановление некоторых соединений, что также влияет на значение i_d. В целом, в зависимости от природы предельного тока его значение будет определяться влиянием качественного и количественного состава МОРС на те или иные стадии электрохимического процесса.

Таким образом, специфические свойства МОРС, связанные с высокой сольватирующей способностью, дифференцирующим действием, координационными возможностями и сравнительно высокой электрохимической устойчивостью, позволяют рассматривать их в качестве перспективных фоновых сред в вольтамперометрии металлов.

ВЫВОДЫ

Проанализированы особенности процессов сольватации в минерально-органических средах с высокой сольватирующей способностью, оценено влияние МОРС на протекание электродных процессов и электрохимических реакций с участием ионов металлов в данных средах, показана перспективность их применения в качестве фоновых электролитов в электроаналитической химии при вольтамперометрическом определении металлов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Фиалков Ю.Я. Растворитель как средство управления химическим процессом. Л. : Химия, 1990. 240 с.
2. Kolthoff I.M. Acid-Base Reactions in Non-Aqueous Solvents // Anal. Chem. Essays in Memory of Anders Ringbom, ed. by E.Wanninen. 1977. P. 1-21.
3. Крешков А.П. Аналитическая химия неводных растворов. М. : Химия, 1982. 256 с.
4. Измайлов Н.А. Электрохимия растворов. М. : Химия, 1976. 488 с.
5. Ваддингтон Т. Неводные растворители. М. : Химия, 1971. 372 с.
6. Трубачев А.В., Шумилова М.А. Вольтамперометрия молекулярных нанокластеров металлов в минерально-органических электролитах // Химическая физика и мезоскопия. 2013. Т. 15, № 3. С. 378-384.
7. Крестов Г.А. Термодинамика ионных процессов в растворах. Л. : Химия, 1984. 272 с.
8. Мищенко К.П., Полторацкий Г.М. Термодинамика и строение водных и неводных растворов электролитов. Л. : Химия, 1976. 320 с.
9. Измайлов Н.А. Растворы электролитов. М. : Химия, 1966. 576 с.
10. Reichardt C. Solvent effects in Organic Chemistry. N.Y. : Verlag Chemie, 1974. 355 p.
11. Koppel I.A., Palm V.A. Advances in Linear Free Energy Relationships. N.Y. : Plenum Press, 1972. 208 p.
12. Гутман В. Химия координационных соединений в неводных растворах. М. : Мир, 1971. 220 с.
13. Манн Ч., Барнес К. Электрохимические реакции в неводных системах. М. : Химия, 1990. 240 с.
14. Майрановский С.Г., Страдынь Я.П., Безуглый В.Д. Полярография в органической химии. Л. : Химия, 1975. 352 с.
15. Чанкашвили М.В., Денисова О.О., Агладзе Т.Р. Электровосстановление воды из диметилсульфоксидных растворов // Электрохимия. 1982. Т. 18, № 3. С. 318-325.

16. Курбатов Д.И., Трубачев А.В., Подмосковная Т.П., Антонов А.В., Илькова С.Б. Возможности применения кислых сульфоксидсодержащих растворов в полярографии поливалентных элементов // Деп. ВИНИТИ. 1982. № 438-82Деп.

17. Фиалков Ю.Я., Грищенко В.Ф. Электровыделение металлов из неводных растворов. Киев : Наукова Думка, 1985. 240 с.

MINERAL-ORGANIC ELECTROLYTES WITH HIGH SOLVATING ABILITY AND THEIR APPLICATION TO ELECTROANALYTICAL CHEMISTRY OF METALS

[1]Trubachev A.V., [2]Trubacheva L.V.

[1]Institute of Mechanics, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Izhevsk, Russia
[2]Udmurt State University, Izhevsk, Russia

SUMMARY. The solvation processes peculiarities with metal ions participation in the mineral-organic electrolytes containing organic solvents with high solvating ability are described, the influence of these processes upon electrochemical reactions in mixed solvents has been analysed, the perspectiveness of mineral-organic solvents application to electroanalytical chemistry has been shown.

KEYWORDS: salvation, mineral-organic electrolyte, voltammetry.

Трубачев Алексей Владиславович, кандидат химических наук, доцент, ведущий научный сотрудник ИМ УрО РАН, тел. (3412)50-88-10, e-mail: ipm@udman.ru

Трубачева Лариса Викторовна, кандидат химических наук, зав. кафедрой фундаментальной и прикладной химии УдГУ, тел. (3412)91-64-37, e-mail: trub12@mail.ru

УДК 621.565.952.74: 621.791.72

КОРРОЗИОННЫЙ РЕЛЬЕФ ПОВЕРХНОСТИ СВАРНЫХ ШВОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ЭЛЕКТРОДУГОВОЙ И ЛАЗЕРНОЙ СВАРКОЙ

[1]ТУКАЕВ Р.Ф., [1]ДЕМЧЕНКО М.В., [2]СИСАНБАЕВ А.В.

[1]Уфимский государственный нефтяной технический университет,
450062, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1
[2]Институт проблем сверхпластичности металлов РАН, 450001, г. Уфа, ул. Ст. Халтурина, 39

АННОТАЦИЯ. Представлены результаты сравнительных исследований параметров морфологии коррозионного рельефа поверхности (КРП) образцов сварных швов, полученных электродуговой и лазерной сваркой. Показано, что динамика развития параметров КРП сварного шва для данных способов сварки заметно отличается. При лазерном способе сварки параметры КРП в зоне металла шва и зоне термического влияния (ЗТВ) менее дифференцированы, чем при электродуговой сварке.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: теплообменник, трубная решетка, хромомолибденовая сталь, лазерная сварка, коррозионный рельеф поверхности, лазерная сканирующая микроскопия.

ВВЕДЕНИЕ

Принятая в аппаратостроении технология изготовления узла «труба – трубная решетка» кожухотрубчатого теплообменного аппарата из стали 15Х5М имеет ряд сложностей [1 – 3]. Технология электродуговой сварки данной стали требует применения предварительного, сопутствующего подогрева и последующую термообработку. При развальцовке трубок внутри решетки возникают остаточные напряжения. При последующей приварке труб к трубной решетке дополнительные сварочные напряжения влекут за собой прогиб трубной решетки. Из-за большого количества швов и термических сварочных циклов на поверхности трубной решетки совокупное влияние напряжений может нести разрушительный характер. В связи с этим, рассматривается возможность использования лазерной сварки для решения проблем остаточных и сварочных напряжений, снижения трудоемкости и повышения точности изготовления узла. Лазерным лучом можно вести сварку в труднодоступных местах с меньшими размерами сварочной ванны и ЗТВ. При этом упрощаются процессы контроля глубины проплавления, подвода тепла и других технологических параметров. Данная особенность позволяет снизить влияние сварочных напряжений на прогиб трубной решетки и уменьшить ее толщину, что позволит добиться уменьшения затрат на изготовление трубного пучка. Высокое качество сварного шва при отсутствии необходимости подогрева снижает трудоемкость процесса приваривания труб к трубной решетке.

Важным моментом эксплуатации сварных швов в агрессивной среде является их коррозионная стойкость. Структура металла и остаточные напряжения в нем в разной степени будут влиять на особенности КРП. Неблагоприятный тип КРП приводит к существенному снижению механических и эксплуатационных характеристик сварного шва. Одним из эффективных методов исследования 3D-параметров рельефа поверхности является лазерная сканирующая микроскопия [4 – 9]. Количественный анализ морфологии КРП может быть эффективным методом диагностики коррозионной стойкости сварных швов.

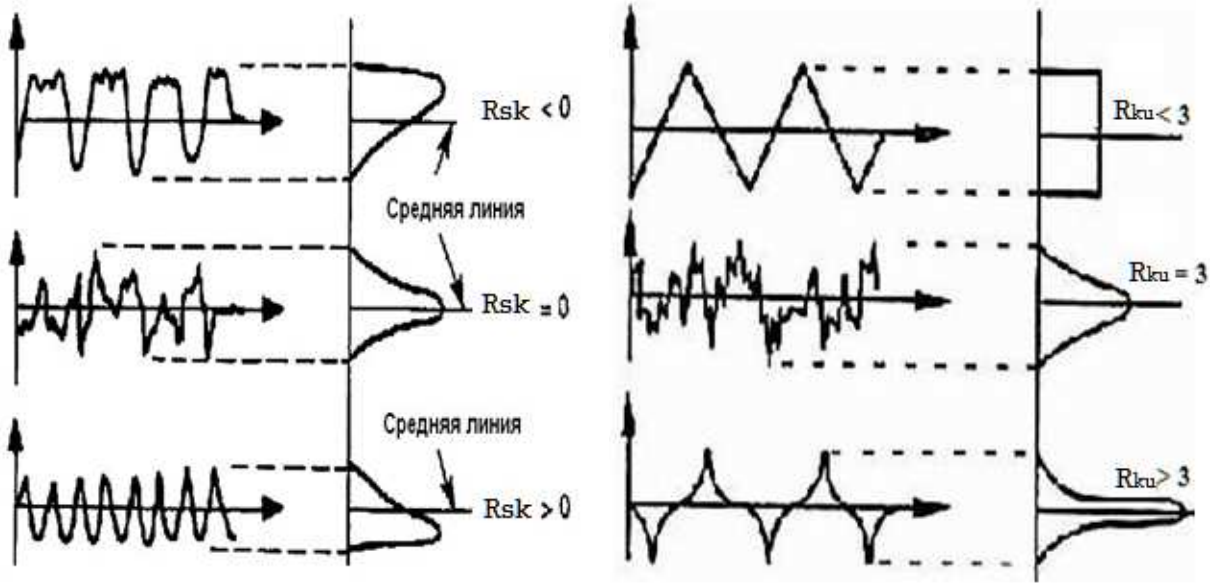
В связи с этим, методом лазерной сканирующей микроскопии были проведены сравнительные исследования динамики развития КРП образцов сварных швов, полученных электродуговой и лазерной сваркой.

МАТЕРИАЛ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Образцы электродугового сварного шва из стали 15Х5М изготовили по стандартной технологии с подогревом до 350 °С. Лазерный сварной шов из стали 15Х5М получили без присадочного материала на торцевой поверхности окружности трубки, развальцованной в решетке. Использовали лазерный технологический комплекс «Хебр-1А» (Болгария) с глубиной проплавления ~ 5 мм при скорости сварки 2… 5 м/мин. Оба образца были подвергнуты термообработке при Т ~ 750 °С согласно ПБ-03-585-04 «Правила проектирования, изготовления и приемки сосудов и аппаратов стальных сварных».

Для изучения динамики развития КРП исходно полированные поверхности сварных швов подвергали коррозии в агрессивной среде в течение времени t = 0, 1, 3, 7 и 15 мин. В качестве агрессивной среды использовали пятипроцентный раствор HNO_3 в этиловом спирте.

Сравнительные исследования микроструктур и анализ КРП у двух типов сварных швов проводили в разных областях зоны металла шва и ЗТВ. Для определения количественных параметров КРП проводили 3D-съемку сварного шва с помощью лазерного сканирующего микроскопа «LSM-5-Exciter» (Carl Zeiss, Germany). Применяли бесконтактный конфокальный метод сканирования, который позволяет визуализировать и измерять топографию КРП разнообразного профиля. С помощью программы 3D-анализа «ZEN» определяли размерные параметры КРП: R_a – дисперсия (среднее арифметическое отклонение от средней линии рельефа), R_z – экстремум (усредненный пик долины) и R_c – средняя высота. Определяли также безразмерные параметры морфологии КРП (рис. 1): R_{sk} – асимметрия и R_{ku} – эксцесс. Асимметрия показывает преобладание в рельефе выступов или впадин. Эксцесс является мерой остроты пиков рельефа, т.е. резкости рельефа.



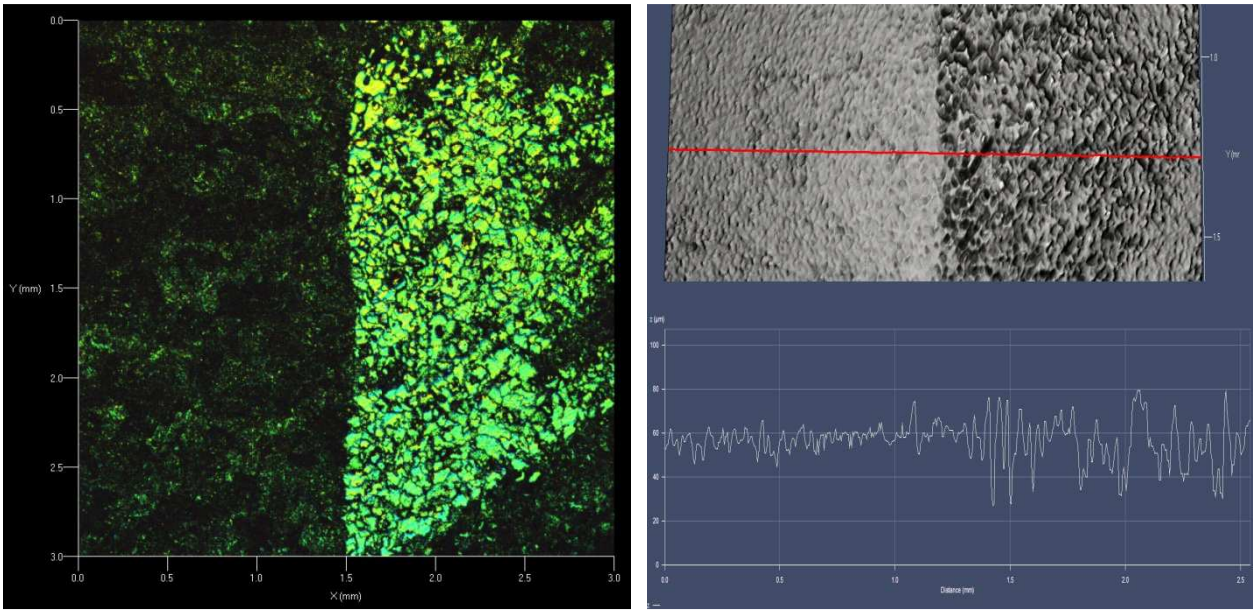
а) *б*)

Рис. 1. Асимметрия и эксцесс для разных морфологий рельефа поверхности [10]:
***а*) –** асимметрия, ***б*) –** эксцесс

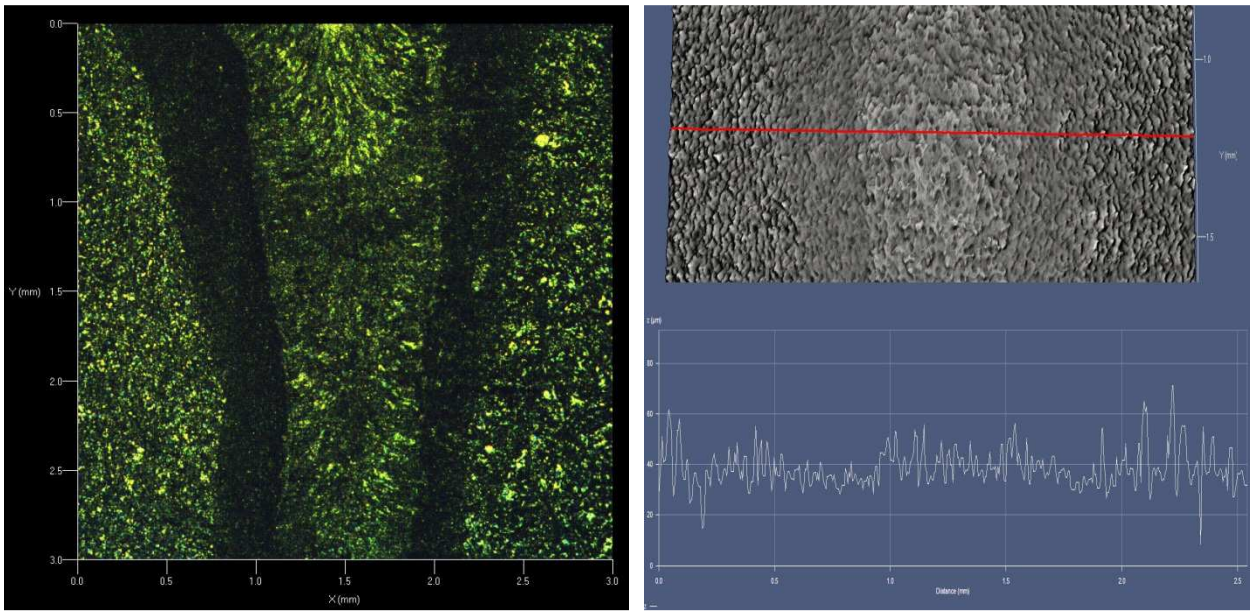
РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 – 4 представлены качественные и количественные результаты сравнительных исследований морфологии КРП швов, полученных электродуговой сваркой и лазерной сваркой. Наблюдается существенное различие в рельефе зоны шва и ЗТВ для образца, полученного электрической дугой, образующее характерное резкое разграничение между зонами (рис. 2, *а*). Такая структурная неоднородность будет способствовать

возникновению концентраций напряжений на границе между данными зонами при нагружении узла конструкции. Измеренные параметры КРП зон (металла шва и ЗТВ) для электродуговой сварки указывает на явное различие коррозионной стойкости шва в разных зонах (рис. 3 – 4). Для параметров R_a и R_z наблюдается двухстадийная зависимость. С увеличением времени травления различие по R_a и R_z существенно возрастает только на второй стадии. В случае лазерной сварки для параметров R_a и R_z также наблюдается двухстадийная зависимость. Однако эти же параметры КРП в разных зонах отличаются незначительно (рис. 2, *б* и 3). Т.е. коррозионная стойкость лазерного шва в целом более однородна. Причем, с увеличением времени травления оба параметра меняются незначительно. Т.е. на второй стадии травления их уровень значений стабилизируется. Кроме того, все размерные параметры КРП для лазерной сварки оказались ниже, чем для электродуговой сварки. Для остальных параметров КРП зависимости от времени носят сложный неустойчивый характер, особенно на первой начальной стадии. Таким образом, динамика развития КРП для исследуемых типов сварных швов в целом довольно разная.



***а*)**



***б*)**

Рис. 2. 2D- и 3D-микроструктуры КРП сварного шва:
***а*) электродуговая и *б*) лазерная**

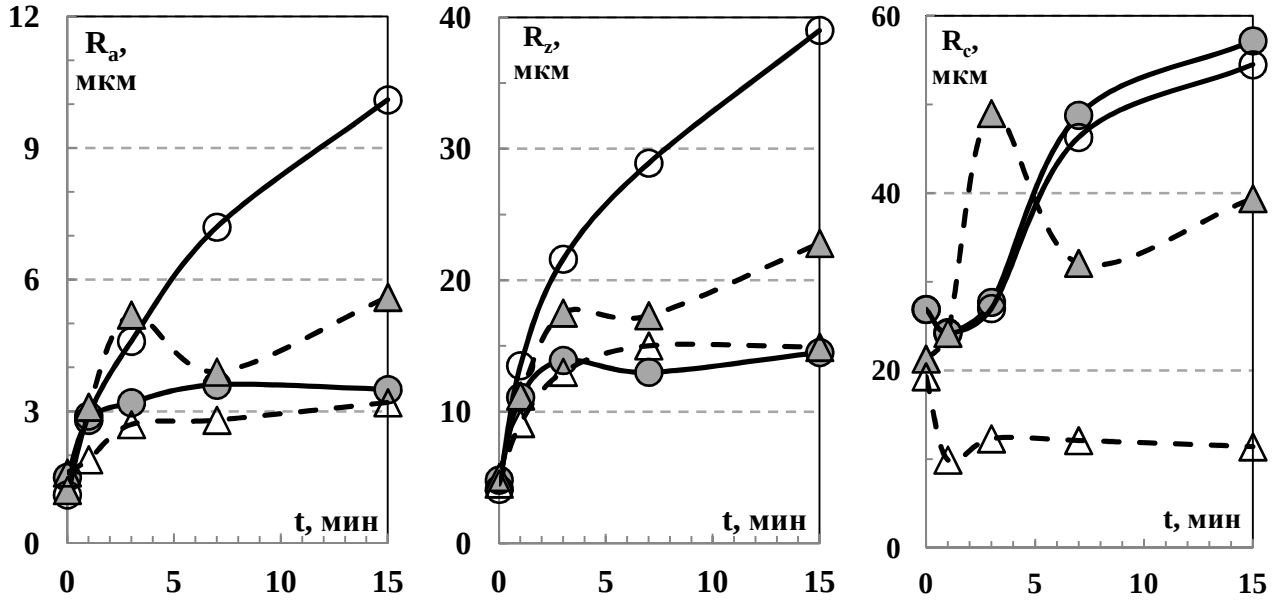


Рис. 3. Динамика развития размерных параметров КРП шва:
электродугового (○ – зона металла шва и ● – ЗТВ) и лазерного (△ – зона металла шва и ▲ – ЗТВ)

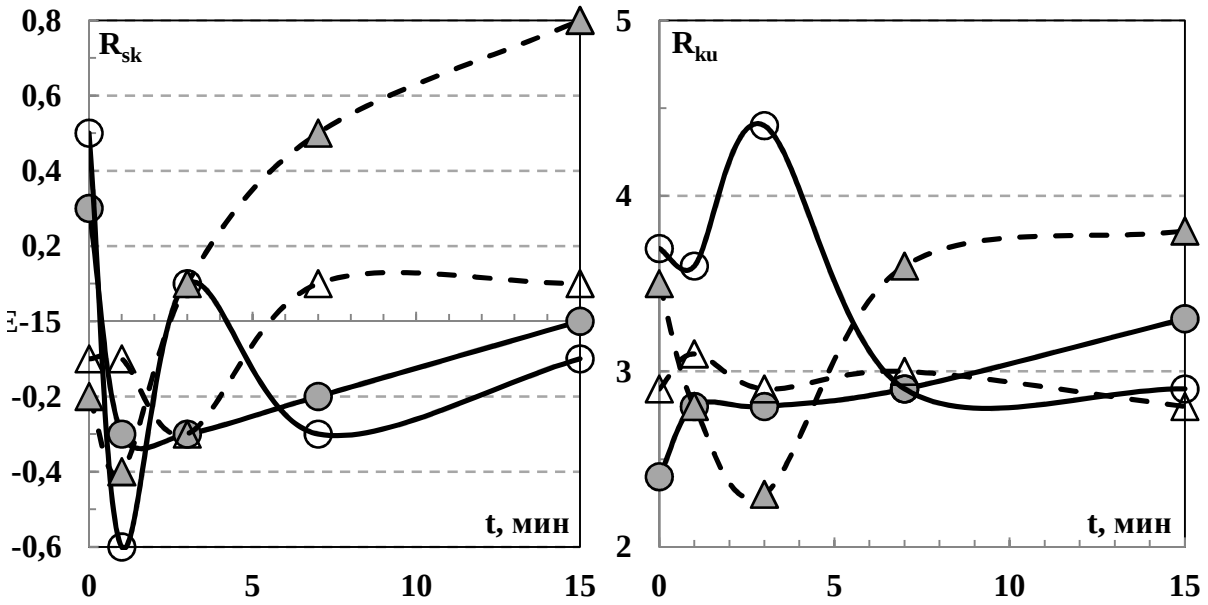


Рис. 4. Динамика развития безразмерных параметров КРП шва:
электродугового (○ – зона металла шва и ● – ЗТВ) и лазерного (△ – зона металла шва и ▲ – ЗТВ)

ВЫВОДЫ

Результаты исследований указывают на преимущество в применении технологии лазерной сварки при изготовлении узла «труба – трубная решетка» кожухотрубчатого теплообменного аппарата из стали 15Х5М. Выявлено, что динамика развития КРП шва для электродуговой и лазерной сварки заметно отличается. Размерные параметры КРП в зоне металла шва для лазерной сварки оказались значительно ниже, чем для электродуговой сварки. Сравнительный анализ параметров КРП показал однородность развития коррозии в зоне металла шва и ЗТВ для лазерного способа сварки, что может значительно снизить вероятность зарождения и развития микротрещин на границах зон.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бакиев А.В., Халимов А.Г., Зайнуллин Р.С., Афанасенко Е.А. Пути повышения качества и надежности нефтехимического оборудования из хромомолибденовых сталей: Обзорная информация. Сер. ХМ-9. М. : ЦИНТИхимнефтемаш, 1987. 32 с.
2. Ибрагимов И.Г., Ямилев М.З., Салмин А.Н. Совершенствование технологии выполнения сварного узла «труба – трубная решетка» кожухотрубчатых теплообменных аппаратов, изготовленных из мартенситных сталей // Нефтегазовое дело. 2009. Т. 7, № 1. С. 194-197.
3. Бакиев А.В., Халимов А.Г., Зайнуллин Р.С. Исследование свариваемости жаропрочных малоуглеродистых сталей типа 15Х5М // Нефть и газ. 1978. № 4. С. 81-84.
4. Бакиев А.В., Сандаков В.А., Сисанбаев А.В. Структурная природа деградации механических свойств металла газопроводов системы газоснабжения // Ростехнадзор. Приуралье. 2010. № 2. С. 12-15.
5. Демченко А.А., Демченко М.В., Сисанбаев А.В., Наумкин Е.А., Кузеев И.Р. Взаимосвязь деформационного рельефа поверхности и степени поврежденности стали при малоцикловом нагружении // Химическая физика и мезоскопия. 2012. Т. 14, № 3. С. 426-429.
6. Демченко А.А., Демченко М.В., Сисанбаев А.В., Кузеев И.Р. Исследования фрактальной размерности деформационной поверхности стали лазерным сканирующим методом // Химическая физика и мезоскопия. 2012. Т. 14, № 4. С. 569-573.
7. Тукаев Р.Ф., Файрушин А.М., Сисанбаев А.В., Кучуков Т.М Совершенствование технологии изготовления узла «труба - трубная решетка» кожухотрубчатого теплообменного аппарата из жаропрочной стали 15Х5М применением лазерной сварки // Материалы 3 Междунар. НПК «Современное машиностроение. Наука и образование». СПб. : Изд-во СПбГПУ, 2013. С. 1179-1185.
8. Тукаев Р.Ф., Ибрагимов И.Г., Файрушин А.М., Сисанбаев А.В. Сравнительный анализ сварных швов в узле «труба - трубная решетка» кожухотрубчатого теплообменного аппарата из жаропрочной стали 15Х5М полученных различными способами сварки // Электронный научный журнал Нефтегазовое дело. 2013. № 5. С. 363-375.
9. Sisanbaev A.V., Demchenko A.A., Demchenko M.V., Shalimova A.V., Zubairov L.R., Mulyukov R.R. Features of strain relief of the surface of the metal strip, obtained by the high pressure shear // In book: «Multifunctional materials and modeling» / edited by M.A. Korepanov, A.M. Lipanov, G.E. Zaikov, A.K. Haghi. CRC Press Book. 2015. 374 p.
10. Табенкин А.Н., Тарасов С.Б., Степанов С.Н. Шероховатость, волнистость, профиль. Международный опыт / под ред. Н.А. Табачниковой. СПб. : Изд-во Политехн. ун-та, 2007. 136 с.

CORROSIVE RELIEF OF SURFACE FOR ARC AND LASER BEAM WELDS

[1]Tukaev R.F., [1]Demchenko M.V. [2]Sisanbaev A.V.

[1]Ufa State Petroleum Technological University, Ufa, Russia
[2]Institute for Metals Superplasticity Problems of Russian Academy of Sciences, Ufa, Russia

SUMMARY. The results of comparative analysis of the morphology parameters of corrosion relief of surface (CRS) sample welds produced arc and laser welding. It is shown that the dynamics of the CRS weld parameters for these welding methods is markedly different. In the laser welding process differences CRS in the area of the weld metal and heat affected zone (HAZ) is less pronounced than in arc welding.

KEYWORDS: heat exchanger tube sheet, chrome steel, laser welding, corrosive surface relief, laser scanning microscope.

Тукаев Рауль Фиделевич, аспирант УГНТУ, e-mail: raul.tukaev@gmail.com

Демченко Мария Вячеславовна, аспирант УГНТУ

Сисанбаев Альберт Василович, кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник ИПСМ РАН, e-mail: sisan-av@yandex.ru

УДК 541.135.2

ЛОКАЛЬНОЕ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ МЕТАЛЛОВ НА АНОДИРОВАННЫЕ ПОВЕРХНОСТИ МИКРОКАТОДОВ

[1]ЧЕРЕПАНОВ И.С., [2]ТРУБАЧЕВ А.В.

[1]Удмуртский государственный университет, 426034, г. Ижевск, ул. Университетская, 1
[2]Институт механики УрО РАН, 426067, г. Ижевск, ул. Т. Барамзиной, 34

АННОТАЦИЯ. Рассмотрены особенности процессов локального электроосаждения металлических покрытий на частично и полностью блокированные анодными поверхностными слоями поверхности при электрохимическом контроле гальванопокрытий с восстановлением. Показано влияние геометрии позиционирования прижимной ячейки, режима электрохимического процесса и состава электролитов на возможность катодного восстановления покрытия.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: локальное электроосаждение, анодные поверхностные слои, микрокатоды.

Анодное растворение металлопокрытия в процессе электрохимического контроля гальванических покрытий сопровождается образованием поверхностной солевой пленки, обладающей различной толщиной и пористостью, при этом особое поведение систем локального осаждения может быть связано со структурой солевой анодной пленки, а также с обнажением части поверхности металла [1]; на электродах с такой поверхностью рост металлического осадка описывается математической моделью, имеющей в своей основе уравнения смешанной кинетики [2].

Сцепление гальванического осадка с поверхностью подложки через анодные слои достигается за счет возникновения химических связей между металлом и составными частями слоев [3, 4]. При этом устойчивые корреляции обнаружить сложно, и литературные данные по этому вопросу противоречивы, что говорит о необходимости дальнейших исследований и рассмотрении каждой конкретной системы “металл – анодный слой – подложка” в отдельности. Следует отметить, что большинство выводов в работах по осаждению покрытий на поверхностные пленки относится к предварительно сформированным по заданному режиму анодным оксидам, прочность сцепления которых с металлом подложки достаточно высокая [4], чего нельзя однозначно сказать об анодных солевых пленках, что предполагает отдельное рассмотрение проблемы.

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ТОКА И МЕТАЛЛА ПО ПОВЕРХНОСТИ, ПОКРЫТОЙ СПЛОШНОЙ ПЛЕНКОЙ

Влияние наличия солевой плохопроводящей пленки на поверхности электрода на результаты расчета полей рассмотрены нами ранее [1]. Ниже приводятся экспериментальные данные относительно осаждения металлов на электроды, покрытые сплошной пленкой (имеется в виду не строение, а процент покрываемой поверхности металла).

Аналитическое решение задачи поля в ячейке с учетом омического падения напряжения в электродах для плоскопараллельной геометрии и линейной поляризационной характеристики представляет собой сложное математическое выражение, содержащее ряды, и применимое только для случая линейной зависимости сопротивления от длины электрода [5]. Модельные представления, рассмотренные нами в [1], при построении точной математической модели осаждения в прижимных ячейках на анодную солевую пленку также наталкиваются на определенные трудности.

Теория стационарных процессов на пористых электродах имеет преимущественно качественный характер, поскольку сопряжена с существенным числом упрощений

[6, с. 86-91]. Кроме того, даже принятые упрощения не всегда справедливы для рассматриваемых нами систем.

Основной особенностью осаждения металлов на плохопроводящие пленки является постепенное изменение сопротивления электрода при прохождении тока. Если дисковый катод со сплошной пленкой на поверхности имеет токоподвод в центре, то при катодной поляризации в растворе, содержащем ионы осаждаемого металла, происходит тангенциальный рост осадка от токоподвода к периферии электрода [7]. При этом одновременно осадок растет в нормальном направлении, причем на ней сказывается роль диффузионного фактора ограничения скорости процесса, если процесс протекает в диффузионной области; в то же время тангенциальная составляющая может полностью определяться закономерностями замедленного разряда и не зависеть от диффузионных ограничений.

При экспериментальном моделировании использовалась методика разборного катода в цилиндрической ячейке [5], имитирующей прижимную ячейку. При принятой геометрии ячейки распределение тока по длине сборного электрода практически не зависит (начиная от некоторой величины) от межэлектродного расстояния. Из экспериментальных данных вытекает важное следствие о том, что на электродах меньшей площади ток распределен менее равномерно, т.е. микрокатоды, покрытие сплошной пленкой с высоким сопротивлением характеризуются неравномерным распределением тока.

Рассмотрим вопрос с учетом особенностей структуры пористого слоя. Осаждение металла в прижимной ячейке при его катодном восстановлении теоретически возможно на поверхность слоя и в донную часть пор. Упрощенно представим пористый слой условно-ячеистого строения: каждая ячейка имеет гексагональную форму и в ее центре имеется вертикальная пора диаметром $d_П$ (рис., позиция А) [8]. Общая площадь S пористого слоя суммируется из площади донной части пор $S_П$ и площади поверхности внешнего слоя S_C:

$$S = S_П + S_C = n\frac{\sqrt{3}}{2}d_0^2, \qquad (1)$$

где n – количество пор (ячеек) на поверхности, d_o – диаметр окружности, вписанной в правильный шестиугольник поверхности гексагональной ячейки.

Вопрос о локализации процесса осаждения металла на анодных пленках изучается давно и выводы из результатов исследований не столь очевидны; особо подчеркивается зависимость от свойств пленки и состава электролита [9]. Поскольку и дно поры, и поверхность ячейки имеют один состав, то с точки зрения энергозатрат образование твердой фазы на дне и на поверхности равновероятны. Снижение вероятности кристаллизации на дне поры может быть обусловлено, например, затратой энергии на вытеснение катодного водорода из поры-капилляра [9]. На основании самых общих представлений, исходя из положений диффузионной кинетики электрохимических процессов, также вытекает, что осаждение металла на поверхности слоя выгоднее, чем в донной части узких пор.

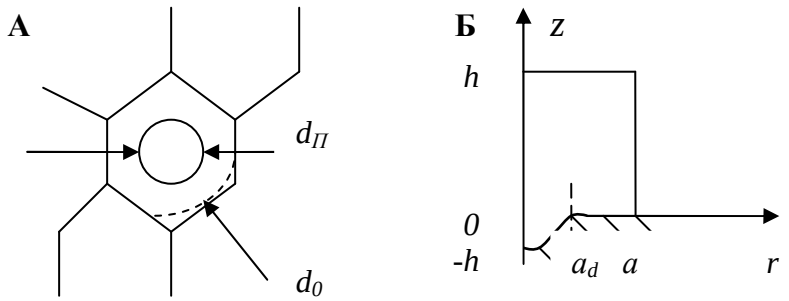


Рис. Упрощенная схема строения пористого анодного слоя (А); схема, поясняющая требование точности позиционирования ячейки при восстановлении покрытия (Б)

С другой стороны, для поддержания высокой скорости процесса необходимо избегать обеднения электролита в порах ионами металла. Количество электричества Q, пропущенного через систему

$$Q = UC\left[1 - \exp\left(\frac{-t}{RC}\right)\right], \qquad (2)$$

где U, R, C – соответствующие электрические параметры цепи «металл-пленка-электролит»; t – импульс поляризации.

Полное закрытие пор металлом, осаждаемого на поверхность слоя, происходит за время t_1; полное истощение электролита в порах наступает за время t_2. Оба временных периода определяются выражениями вида:

$$t_i = -RC_i \ln(1 - \beta_i y_i), \qquad (3)$$

где β_i – функции характеристик осаждаемого металла; y_i – функции параметров системы металл – поверхностный слой.

Дальнейшее количественное описание осложняется отсутствием точных данных о параметрах поверхностных пленок, при этом экспериментальные исследования осаждения металлов малыми катодными импульсами в микропористые слои аналогичного рассмотренному выше строения показали [8], что для многих металлов $t_1<t_2$, т.е. поры закрываются металлом раньше, чем происходит истощение электролита, что приводит к образованию внутренних полостей. При этом необходимо учитывать, что в глубине узких пор потенциал осаждения металла может вообще не достигаться [10], кроме того, на поверхности с высоким электрическим сопротивлением (анодная пленка) возможны специфические эффекты роста осадка [7].

Адгезия наносимого покрытия к подложке через анодный неметаллический слой включает механическую и химическую составляющие [11], при этом первая поддается остаточно точной количественной оценке на основании общих зависимостей силы отрыва от механических и структурных характеристик покрытия, вторая составляющая поддается лишь приближенной теоретической и косвенной экспериментальной оценке. В последнем случае предполагается, что анионы рабочего раствора электролита могут служить адгезионно-активными функциональными группами, связывающими за счет химического взаимодействия ионы осаждаемого металла, при этом степень связывания определяется энергетикой образования химических связей и зависит от геометрии и поляризуемости анионов.

ОСАЖДЕНИЕ МЕТАЛЛА НА ПОВЕРХНОСТЬ, СОДЕРЖАЩУЮ ОСТРОВКОВЫЕ НЕОДНОРОДНОСТИ

Авторами работы [12] был детально исследован процесс врастания лежащих на горизонтальном катоде инертных частиц в металлический осадок при осаждении медных покрытий из кислого и дифосфатного электролитов, что обсуждалось нами ранее [13]. В более поздних работах отмечено [14], что прилипание частиц к катоду зависит от става раствора, плотности тока и времени электролиза и обусловлено дисперсионными силами и силами осмотического давления. Высокий силовой барьер и низкое осмотическое давление являются причинами отсутствия прилипания.

В отдельных случаях для удаления солевых пленок с поверхности может быть рекомендована дополнительная операция, предшествующая электроосаждению металла, для реализации которой нами предложено патентное решение [15]. На участок поверхности, подвергнутый растворению, опускается цилиндрический зонд, торцевая часть которого представляет собой абразивный материал, при этом диаметр торца зонда равен диаметру капилляра прижимной ячейки; при помощи механического привода зонд совершает возвратно-вращательные движения, реализуя механическую обработку поверхности

анализируемого участка, подготавливая, таким образом, поверхность подложки к нанесению покрытия, при этом особое значение имеет точность позиционирования зонда.

Неточность позиционирования ячейки на поверхность образца в дополнение к электрохимической неоднородности может создавать неоднородности геометрические. Для восстановления вытравленного участка покрытия ячейка должна устанавливаться таким образом, чтобы стенка канала наконечника совпадала с границей участка (положение a_d на рис., позиция Б). Смещение ее в положение a от a_d приведет к ситуации, смоделированной на рис. (позиция Б): в новом положении a канал наконечника задает профиль поверхности катода, условно состоящий из прямолинейного участка (покрытие) и сужающегося участка с поверхностью S. Краевые условия задачи для условно замкнутой электродом ($z=h$) области даются как [16]:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial r}\right)_{r=a} = 0,\ 0<z<h;\ \left(\frac{\partial V}{\partial r}\right)_{r=0} = 0,\ -h<z<h; \tag{4}$$

$$\left(V - \sigma\alpha\left(\frac{\partial V}{\partial z}\right)\right)_{z=0} = 0;\ a_d<r<a; \tag{5}$$

$$\sigma\left(\frac{\partial V}{\partial z}\right)_{z=h} = \frac{I}{S},\ 0<r<a; \tag{6}$$

$$\left(V - \Delta E\sigma\left(\frac{\partial V}{\partial z}\right)\right)_{S} = 0, \tag{7}$$

где σ – удельная электропроводность среды; α – переходное сопротивление кольцевой части микрокатода; V – потенциал внутренней (по отношению к электролиту) обкладки двойного электрического слоя; I, ΔE – катодный ток и поляризация соответственно.

На этом примере можно рассмотреть еще ряд особенностей постановки и решения задач поля. Если поляризационная характеристика нелинейна, то удельная поляризуемость, выражающая скорость изменения потенциала с плотностью тока, корректируется нелинейным условием, например, тафелевской зависимостью

$$\Delta E\sigma\left(\frac{\partial V}{\partial z}\right) = a + b\ln i,\ i = -\sigma\frac{\partial V}{\partial z}. \tag{8}$$

Выражению (8), как известно, подчиняются процессы в области электрохимической (не диффузионной) кинетики; рассматриваемая ситуация характерна для начальных этапов осаждения, когда диффузионные ограничения еще не столь существенны. Такая задача является нелинейной, для данного случая результаты расчетов вполне ожидаемы (разностная краевая задача решалась авторами [16] методом верхней релаксации, расчет – методом Ньютона с линеаризацией нелинейного краевого условия (7) с использованием для повышения точности метода экстраполяции Ричардсона). В качестве критерия равномерности распределения тока F_k принимается отношение

$$F_k = \frac{\max i_k}{\min i_k},\ k = 1, 2\ldots, \tag{9}$$

где i_1, i_2 – плотности тока в лунке и на кольцевом участке соответственно.

Уменьшение глубины лунки вызывает более равномерное распределение тока, при этом влияние оказывают два фактора. Первый обуславливает увеличение плотности тока в лунке при уменьшении ее площади как участка с меньшей поляризуемостью. Второй вызывает уменьшение максимальной плотности тока в лунке при уменьшении угла между касательной к поверхности лунки в точке $r=a_d$ и плоскостью $z=0$. Увеличение радиуса лунки приводит к более равномерному распределению тока на катоде. Таким образом, возникающая при дефекте позиционирования геометрия профиля поверхности вызывает дополнительную неравномерность распределения тока (и металла) по поверхности катода. Кроме того, следует учитывать, что дно лунки представляет собой металл основы, что вновь приводит к электрохимической неоднородности поверхности.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Черепанов И.С., Тарасов В.В., Трубачев А.В. К вопросу о постоянстве диаметра канала растворения при электродекристиллизации металлических гальванопокрытий в прижимных ячейках // Химическая физика и мезоскопия. 2010. Т. 12, № 2. С. 248-254.
2. Рудой В.М., Останина Т.Н., Даринцева А.Б. и др. Электроосаждение меди на металлнаполненную композитную основу // Электрохимия. 2010. Т. 46, № 6. С. 747-752.
3. Александров Я.И. О сцепляемости электроосажденного металла с алюминием через анодный оксид // Электрохимия. 1976. Т. 12, № 3. С. 350-354.
4. Александров Я.И., Богоявленский А.Ф., Матяж Н.К. О содержании фосфат- и сульфат-ионов в окисной пленке на алюминии, анодно-окисленном в растворах H_3PO_4-H_2SO_4 // Защита металлов. 1977. Т. 13, № 3. С. 367-369.
5. Боровков В.С., Панов В.А., Луковцев П.Д. Изучение процессов в электрохимическом управляемом сопротивлении. Распределение управляющего тока по длине резистивного электрода // Электрохимия. 1969. Т. 5, № 5. С. 518-523.
6. Ксенжек О.С., Жембель Е.М., Калиновский Е.А., Шустов В.А. Электрохимические процессы в системах с пористыми матрицами. Киев : Вища школа, 1983. 219 с.
7. Рудой В.М., Петрова Н.А. Нестационарная модель роста осадка на неэквипотенциальном электроде // Электрохимия. 1983. Т. 19, № 6. С. 737-741.
8. Гаврилов С.А., Белов А.Н. Электрохимические процессы в технологии микро- и наноэлектроники. М. : Высшее образование, 2009. 257 с.
9. Худяков В.Л. Опыт применения анодных окисных пленок при хромировании алюминия // Труды 1 межвузовской конф. «Анодное окисление металлов». М. : Машиностроение, 1964. С. 292-309.
10. Кругликов С.С., Рудягина О.Т., Балашов М.А. Микрораспределение электроосажденного металла при гальваническом покрытии деталей, изготовленных методом порошковой металлургии // Защита металлов. 1975. Т. 11, № 5. С. 625-629.
11. Александров Я.И. О природе адгезии гальванического осадка к алюминию через анодный оксид // Электрохимия. 1979. Т. 15, № 2. С. 168-172.
12. Полукаров Ю.М., Гринина В.В. Исследование процесса зарастания инертных частиц, лежащих на горизонтальном катоде // Защита металлов. 1975. Т. 11, № 1. С. 27-30.
13. Черепанов И.С., Тарасов В.В., Трубачев А.В., Чуркин А.В. Влияние внешних факторов на электрокристаллизацию медных покрытий в условиях восстанавливающего кулонометрического контроля поверхности // Химическая физика и мезоскопия. 2008. Т. 10, № 1. С. 91-95.
14. Полукаров Ю.М., Лямина Л.И., Тарасова Н.И. Исследование прилипания частицы стекла к катоду при электроосаждении металлов // Электрохимия. 1978. Т. 14, № 10. С. 1468-1472.
15. Черепанов И.С., Тарасов В.В., Трубачев А.В. Устройство для интегрального контроля толщины металлических гальванопокрытий с последующим электрохимическим восстановлением // Патент РФ № 2357237. 2009.
16. Иванов В.Т., Галимов А.А., Глазов Н.П. Численное исследование распределения тока на катоде сложной формы с применением ЭВМ / В сборнике «Прикладная электрохимия». Казань : Изд-во КХТИ, 1983. С. 72-74.

LOCAL ELECTRODEPOSITION OF METALS ON THE ANODIZING MICROCATHODES SURFACES

[1]Cherepanov I.S., [2]Trubachev A.V.

[1]Udmurt State University, Izhevsk, Russia
[2]Institute of Mechanics, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Izhevsk, Russia

SUMMARY. Features of processes of local electrodeposition of metal coverings on partially and the surfaces which are completely blocked by anodic surface layers at electrochemical control of electrodeposits with restoration are considered. Influence of geometry of positioning of a pressed cell, mode of electrochemical process and composition of electrolytes on possibility of cathodic electroplating of a covering is shown.

KEYWORDS: local electrodeposition, anodic surface layers, microcathodes.

Черепанов Игорь Сергеевич, кандидат химических наук, доцент кафедры Фундаментальной и прикладной химии УдГУ, тел. 8(3412)916-434, e-mail: cherchem@mail.ru

Трубачев Алексей Владиславович, кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник ИМ УрО РАН, тел. 8(3412)508-810, e-mail: ipm@udman.ru

УДК 631.4:502.65

ХАРАКТЕРИСТИКА ПОЧВЕННЫХ ОБРАЗЦОВ КАМБАРСКОГО РАЙОНА НА ЗАВЕРШАЮЩЕЙ СТАДИИ РАБОТЫ ОБЪЕКТА ПО УНИЧТОЖЕНИЮ ЛЮИЗИТА

[1]ШУМИЛОВА М.А., [1]ПЕТРОВ В.Г., [2]НАБОКОВА О.С.

[1]Институт механики Уральского отделения РАН, 426067, г. Ижевск, ул. Т. Барамзиной, 34
[2]Лабораторный комплекс регионального центра системы государственного экологического контроля и мониторинга по Удмуртской Республике, г. Ижевск, ул. К. Маркса, 130

АННОТАЦИЯ. Установлены агрохимические характеристики и содержание соединений мышьяка в почве для некоторых точек пробоотбора в районе работы объекта УХО в г. Камбарке. Проведено ИК-спектроскопическое исследование отобранных почвенных образцов и проанализирован их состав. Для получения более объективной картины поступления в окружающую среду загрязняющих веществ предложено применение специальных устройств – накопителей, которые позволят осуществлять системный анализ воздействия производства на природные объекты.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: мышьяк, инфракрасные спектры, полоса поглощения, экологический мониторинг, специальное устройство-накопитель.

ВВЕДЕНИЕ

В рамках выполнения Российской Федерацией своих обязательств по международной Конвенции о запрещении разработки, производства, накопления и применения химического оружия и о его уничтожении, а также Федеральной целевой программы «Уничтожение запасов химического оружия в Российской Федерации» в г. Камбарке Удмуртской Республике в период с 2006 по 2009 гг. проводились работы по уничтожению боевого отравляющего вещества люизита и до 2012 г. – с реакционными массами после его уничтожения.

Обязательным условием обеспечения необходимого уровня безопасности объектов ХУХО (хранения и уничтожения химического оружия) является реализация системы защитных мероприятий, одним из которых является организация государственного экологического контроля и мониторинга (СГЭК и М), с целью обеспечения безопасного функционирования объектов. В Удмуртской Республике наблюдения за выполнением объектами по ХУХО требований экологической безопасности, установленных нормативной и проектной документацией проводятся Региональным центром СГЭК и М по Удмуртской Республике (УР), входящим в состав АУ «Управление Минприроды УР». В продолжение изучения особенностей поведения арсенит-иона в почвах было проведено ИК-спектроскопическое исследование почвенных образцов в некоторых точках пробоотбора РЦ СГЭК и М для объяснения наблюдаемых закономерностей.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В рамках проведения государственного экологического контроля и мониторинга санитарно-защитной зоны (СЗЗ), зоны защитных мероприятий (ЗЗМ) и промышленной зоны объекта по уничтожению люизита (г. Камбарка, УР), накоплен большой объем информации о состоянии различных природных сред, в том числе данных о динамике содержания тяжелых металлов (ТМ) и мышьяка в почвах.

Отбор, консервация, хранение и транспортировка почвенных образцов для проведения экоаналитических исследований осуществлялись в соответствии с ГОСТ 17.4.3.01-83 и ГОСТ 28168-89. Точки отбора проб располагались по 16 секторам на расстояниях, приблизительно в 2, 3 и 5 км от источника загрязнения (объекта УХО) (рис. 1).

В пункте отбора проб почвы выбирался наиболее типичный по ландшафту участок. Отбор производился методом «конверта» с почвенного горизонта глубиной в 10 см. Пять точечных проб, отобранных при помощи лопаты из нержавеющей стали, ссыпались на полиэтиленовую пленку для получения смешанной пробы. Смешанная проба тщательно перемешивалась пластиковым совком, из нее удалялись корни, камни и другие посторонние включения, после чего в полиэтиленовый пакет отбиралась средняя проба массой около 1 кг. Пакет маркировался, оформлялся акт отбора пробы.

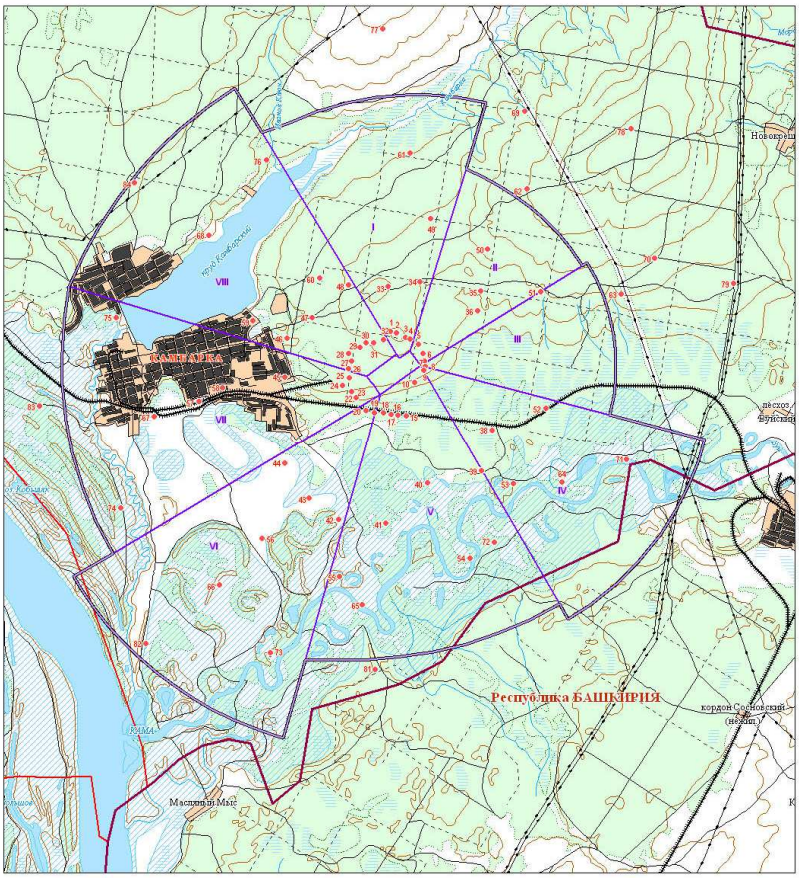


Рис. 1. Карта отбора почвенных образцов в районе объекта УХО г. Камбарка

Перед проведением химического анализа почвенные образцы сушились до воздушно-сухого состояния и измельчались до 0,71 микрона.

Проведение пробоподготовки почвенных образцов и определение таких агрохимических показателей, как содержание гигроскопической влаги, pH водной и солевой вытяжки, содержание гумуса проводили в соответствии с требованиями стандартных методов [1]. Значение pH почвенной вытяжки устанавливали потенциометрическим методом с помощью иономера И-160 МИ. Количество водорастворимых и валовых форм ионов мышьяка в почвенном фильтрате определяли атомно-абсорбционным методом с электротермической атомизацией на спектрофотометре «Shimadzu» AA-7000 по стандартным методикам М-02-902-125-2005 [2]. Все реактивы, используемые для спектрального анализа, имели квалификацию «осч».

ИК-спектры почвенных образцов регистрировали на ИК – спектрометре с Фурье-преобразованием ФСМ 1202 (Санкт-Петербург, Россия) в виде кривых пропускания T, % – ν в области 400 – 55000 см$^{-1}$ относительно воздуха. Разрешение спектров составляло 1 см$^{-1}$, суммирование осуществлялось по 16 сканам. Подготовку исследуемых образцов почв для спектроскопических исследований проводили прессованием таблеток, содержащих по 2 мг почвы и 250 мг KBr квалификации «осч».

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В соответствии с общей характеристикой ландшафтно-климатических и санитарно-гигиенических условий Камбарского района УР местность характеризуется равнинным рельефом с преобладанием легких подзолистых и песчаных почв с развитой гидрографической и овражной сетью. Как известно, ПДК мышьяка для почвы соответствует уровню 2,0 мг/кг. Однако для подзолистых почв, которые доминируют в исследуемом регионе, фоновое содержание мышьяка в районе г. Камбарки (включая окрестности в радиусе 5 км) принимается на уровне 3,0 мг/кг [3].

Установленные в лаборатории ИМ УрО РАН основные агрохимические показатели исследуемых почвенных образцах в некоторых точках пробоотбора объекта УХО в г. Камбарке представлены в таблице. Как следует из данных таблицы, почвы Камбарского района содержат невысокое количество гумуса, что характерно для песчаных и легких подзолистых почв, так в частности, образец №33 является ярко выраженным типом песчаной почвы. Исследуемые почвы, согласно полученным данным, обладают слабокислой, близкой к нейтральному типу, кислотностью.

Таблица

Основные агрохимические показатели исследуемых почвенных образцов

№ образца	% гигроскоп. влаги	pH водн. вытяжки	Гумус, %	Содержание As, мг/кг	
				водораствор.	валовое
33	5,988	5,64	0,995	0,206	12,010
44	9,034	5,79	2,952	0,639	12,563
58	1,429	6,32	1,554	0,538	4,217
60	3,483	5,74	2,221	0,665	6,431
78	1,810	5,83	1,727	0,455	5,015

Следует отметить, что однозначной зависимости между содержанием гумуса и кислотностью не наблюдается. Общее количество сорбированного мышьяка как для песчаной (№33), так и для подзолистой почвы (№44) практически не отличается, и находится на уровне 4ПДК. В других анализируемых образцах суммарное содержание мышьяка варьирует от 1,0 до 1,5 ПДК, при этом видно, что с увеличением гумусовых веществ количество адсорбированного почвой поллютанта возрастает. Зафиксированное различие в количествах адсорбата можно, по нашему мнению, объяснить в различном расположении точек пробоотбора (рис. 1): с приближением к объекту УХО содержание мышьяка в почве резко увеличивается, с удалением от него – начинают влиять физико-химические параметры почвенных поглощающих комплексов (ППК). С другой стороны, повышенное содержание валовых количеств мышьяка в почве в районе Камбарки фиксировалось и ранее, поскольку ещё в прошлые столетия на территории района были обнаружены и использовались медные месторождения, неизменным спутником которых являются природные соединения мышьяка. Таким образом, в общее количество закрепленных в почве ионов мышьяка вносит свою долю элемент не только техногенного, но и природного происхождения. Что же касается водорастворимых форм элемента, то в данном случае налицо прямая зависимость: с увеличением количества гумусовых веществ в почве количество водорастворимых соединений мышьяка увеличивается. Фактор расстояния - удаление от объекта в данном случае не проявляется, а влияют агрохимические параметры почвы. Понятно, что водорастворимые формы мышьяка в почве обусловлены техногенным воздействием на природу, при этом именно растворимые соединения элемента наиболее токсичны и легкодоступны для растений и всей биоты, однако следует отметить, что их количество существенно ниже величины ПДК.

Для объяснения различий в процессах сорбции и десорбции ионов мышьяка почвенными образцами было проведено их спектроскопическое изучение. Инфракрасная спектроскопия (ИКС) дает богатую информацию не только о наборе важных атомных группировок и типов связей, но и о конкретном расположении отдельных групп. Большое преимущество метода заключается в возможности исследования почвенного образца в целом, не прибегая к каким-либо воздействиям на него за исключением растирания.

На рис. 2 представлены ИК спектры исследуемых почвенных образцов. Широкая интенсивная полоса в области 3444 – 3455 см$^{-1}$, обусловленная валентными колебаниями гидроксильных групп –OH гетита, преимущественно связанных межмолекулярными водородными связями, а также NH-группами с различным количеством водородных связей, характерна как для гумусовых кислот, так и для минеральных компонентов почвы [4]. Именно образование водородных связей и смещает стандартную частоту колебаний от 3600 до 3400 – 3300 см$^{-1}$. Наибольшее смещение (3444 см$^{-1}$) зафиксировано у образцов №33 и 60, таким образом, именно в этих образцах обнаружено наличие большего числа гидроксильных групп в почвенном поглощающем комплексе (ППК). На длинноволновом крыле интенсивной и широкой полосы с максимумом поглощения около 3400 см$^{-1}$ зафиксированы две полосы слабой интенсивности, максимумы которых приходятся на 2930 и 2860 см$^{-1}$ с небольшими смещениями.

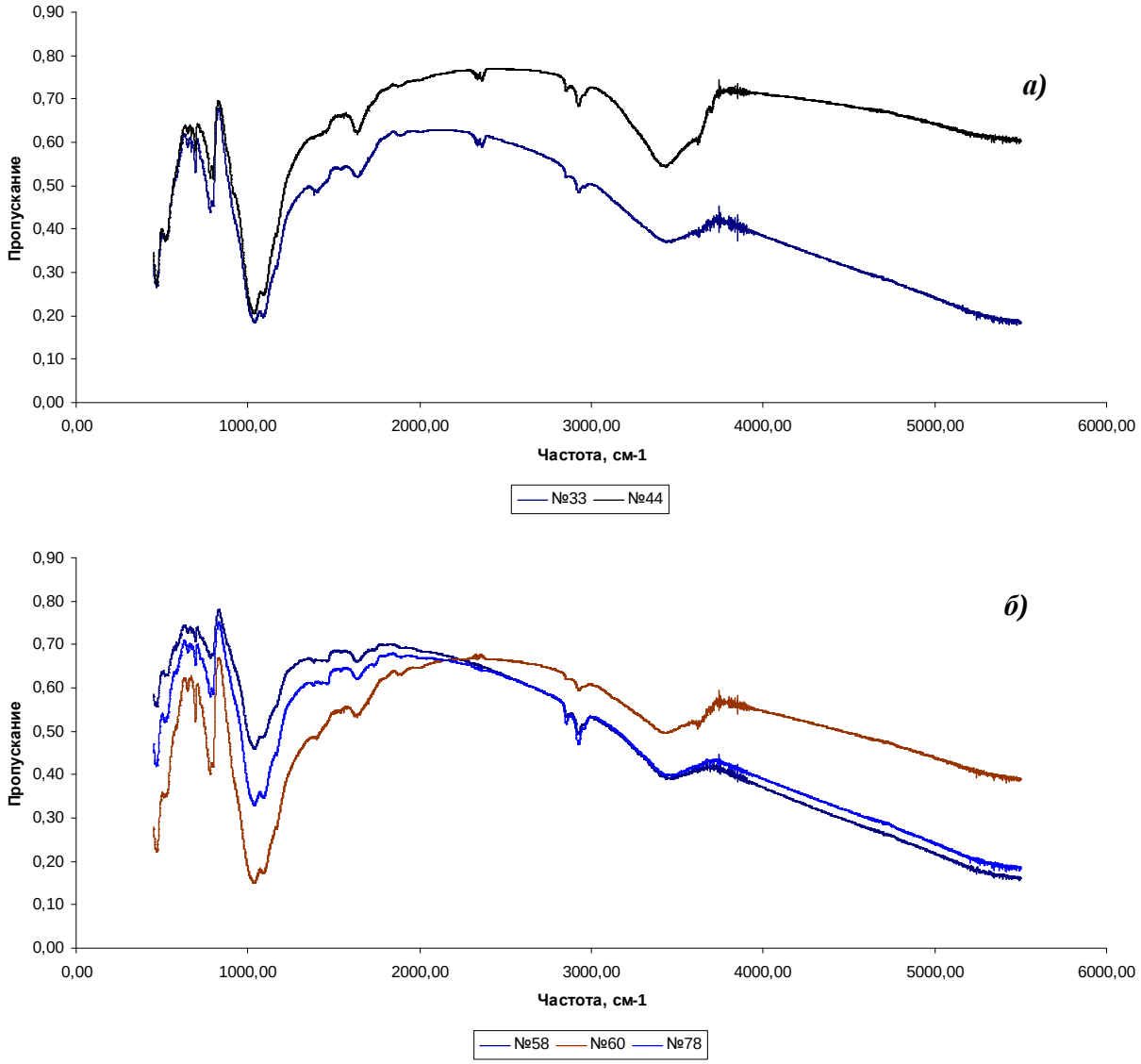


Рис. 2. ИК-спектры исследуемых почвенных образцов в точка пробоотбора г. Кабарки: *а*) №33 и №44; *б*) №58, №60 и №78

По характеру полос их можно отнести за счет валентных колебаний групп CH_3 и CH_2, интенсивность которых возрастает при переводе их в натриевые соли, что влечет за собой изменения в конфигурации молекул и степени их гидратированности [4]. В точках пробоотбора №33, 44, 60 в области 2350 – 2370 см$^{-1}$ появляются слабые полосы поглощения гидроксильных групп в карбоксилах димеров карбоновых кислот. В образцах 33, 44, 60 и 78 зафиксированы очень слабые полосы в виде уступов в области 1900 см$^{-1}$, которые предположительно можно приписать ангидридам кислот [4]. Наблюдаемые очень слабые полосы поглощения в виде уступов в образцах 60 и 78 при 1751 и 1787 см$^{-1}$, обусловлены, по мнению авторов [4], пяти- и семичленными ангидридами гуминовых кислот, у которых примерно до 30 % всех карбоксильных групп находятся в таком расположении.

В ИКС всех исследуемых почв обнаружены достаточно сильные полосы при 1650 – 1640 см$^{-1}$, характерные для карбонила амидной группы или OCN. Очень слабое поглощение при 1550 – 1560 см$^{-1}$ в образцах за исключением №44 относится за счет деформационных колебаний NH, либо смешанных колебаний OCN и NH, которое соответствует вторичным амидам, что позволяет весь набор амидных полос относить за счет полипептидов. В области 1470 см$^{-1}$ в точках 58, 78 существует полоса средней интенсивности и в виде плеча в точке 44, которые соотносят с полосами поглощения за счет антисимметричных деформационных колебаний группы CH_2. У образцов №60 и 33 обнаружено поглощение с разной интенсивностью при 1420 см$^{-1}$, которое обусловлено деформационными колебаниями С – Н, а также ненасыщенными сложными эфирами [5].

Область ИКС почв менее 1100 см$^{-1}$ соответствует влиянию многочисленных минеральных компонентов почвы на её органическую часть. Как видно из рис. 2, все исследованные образцы почв имеют развитую часть спектра в области 1100 – 1050 см$^{-1}$, колебания в которой относят к С–О связям различного происхождения (спирты, полисахариды, простые и циклические эфиры и т.п.). Причем, для разных гуминовых веществ максимум поглощения может приходиться на разные длины волн, однако все этого же диапазона.

Согласно литературным данным [6], зафиксированные на ИКС всех исследуемых образцов почв две достаточно сильные по интенсивности полосы между 800 и 700 см$^{-1}$ вероятно обусловлены внеплоскостными деформационными колебаниями С–Н в ароматических кольцах, имеющих два и более незамещенных атомов водорода.

На основании [6] полосу поглощения 697 см$^{-1}$ средней интенсивности, зафиксированную для всех почв, можно отнести за счет деформационных колебаний связи Si–O у кварца, каолинита и микроклина. Наличие четкого дуплета при 799 – 802 см$^{-1}$ также соответствует деформационным колебаниям связи Si–O кварца, к которым относится также и полоса поглощения в области 1100 и 1050 см$^{-1}$ у каолинита, монтмориллонита, мусковита и микроклина. Средней интенсивности полоса поглощения в интервале 650 – 660 см$^{-1}$ соответствует деформационным колебаниям группы SO_4 гипса. Зафиксированные в районе 530 см$^{-1}$ сильные полосы поглощения всех исследуемых образцов относятся к деформационным колебаниям группы (– Si–O–Al, Mg) монтмориллонита и мусковита. У всех образцов сильная полоса при 470 см$^{-1}$ также в соответствии с литературными данными [6] отвечает за деформационные колебания связи Si –O кварца, каолинита, монтмориллонита, мусковита.

Таким образом, проведенное ИК-спектроскопическое исследование почв из точек пробоотбора в районе работы объекта УХО г. Камбарки в длинноволновой области показало, что в их минеральной основе преобладает кварц (песок) и их структура идентична, поэтому незначительная разница в сорбционных процессах арсенит-иона обусловлена только небольшими отличиями в коротковолновой области ИКС функциональных групп гумусовых веществ.

Результаты эксперимента по содержанию соединений мышьяка в почвенном покрове свидетельствуют о том, что необходимо четко разграничивать происхождение данных веществ. В настоящее время с использованием современных стандартов в организации

мониторинга окружающей среды по воздействию поллютантов невозможно определить естественного либо техногенного происхождения их накопление. Для реализации данной возможности в лаборатории разрабатывается метод контроля загрязняющих веществ (ЗВ) в окружающей среде с использованием специальных устройств, минимизирующих влияние некоторых природных факторов на определение содержания поллютантов в почвах. Данный подход позволяет реализовать системный анализ воздействия производства на окружающую среду, в то время как существующие методы носят, в основном, вероятностный характер.

ВЫВОДЫ

Повышенное содержание соединений мышьяка в почвенном покрове в районе работы объекта УХО в г. Камбарке обусловлено как техногенным, так и естественным происхождением данного элемента. Для четкого разграничения влияния выбросов особо опасных промышленных объектов предлагается применять новые подходы к организации мониторинга с использованием специальных устройств, позволяющих получить более объективную картину поступления поллютантов в природную среду.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Аринушкина Е.В. Руководство по химическому анализу почв. М. : Изд-во МГУ, 1970. 487 с.
2. Методика количественного химического анализа. Определение As, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Mn, Ni, Pb, Sb, Sn, Zn (кислоторастворимые формы) в почвах и донных отложениях атомно-абсорбционным методом. М-02-902-125-2005.
3. Шкодич П.Е., Желтобрюхов В.Ф., Клаучек В.В. Эколого-гигиенические аспекты проблемы уничтожения химического оружия. Волгоград : Изд-во ВолГУ, 2004. 236 с.
4. Орлов Д.С., Осипов Н.Н. Инфракрасные спектры почв и почвенных компонентов. М. : Изд-во МГУ, 1986. 88 с.
5. Юркевич Е.А. Исследование торфа и его отдельных компонентов методом инфракрасной спектроскопии: Автореф. дис. канд. хим. наук. Минск, 1971. 18 с.
6. Орлов Д.С. Гумусовые кислоты почв и общая теория гумификации. М. : Изд-во МГУ, 1990. 325 с.

CHARACTERISTICS OF THE SOIL SAMPLES OF KAMBARKA DISTRICT IN THE FINAL STAGES WORK OF THE LEWISITE DESTRUCTION FACILITY

[1]Shumilova M.A., [1]Petrov V.G., [2]Nabokova O.S.

[1]Institute of Mechanics, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Izhevsk, Russia
[2]Laboratory Complex of Regional Center of the State Environmental Control and Monitoring for the Udmurt Republic, Izhevsk, Russia

SUMMARY. It have been established the agrochemical characteristics and content of arsenic in the soil for some sampling points in the area of work of chemical weapon destruction facility in Kambarka district. The agrochemical characteristics and content of arsenic in the soil for some sampling points in the area of work of chemical weapon destruction facility in Kambarka have established. The infrared spectroscopic study of selected soil samples and the analysis of their composition were carried out. It was suggested the use of special devices - storage for more objective picture of the receipt to the environment of pollutants. These devices allow for the systematic impact analysis of production at natural objects.

KEYWORDS: arsenic, infrared spectra, the absorption band, environmental monitoring, a special storage device.

Шумилова Марина Анатольевна, кандидат химических наук, доцент, старший научный сотрудник ИМ УрО РАН, тел (3412) 21-89-55, e-mail: mashumilova@mail.ru

Петров Вадим Генрихович, доктор химических наук, заведующий лабораторией ИМ УрО РАН, e-mail: petrov@udman.ru

Набокова Олеся Станиславовна, главный специалист отдела ЭМиИАО РЦ СГЭКиМ УР, e-mail: olesya_eco@yahoo.com

УДК 620.193.041:546.72

МИНЕРАЛЬНЫЕ СИЛИКАТЫ КАК КОМПОНЕНТЫ СМАЗОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ УВЕЛИЧЕНИЯ КОРРОЗИОННОЙ СТОЙКОСТИ МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ

[1]ШУМИЛОВА М.А., [1]ТАРАСОВ В.В., [2]НОВИКОВ В.Н.

[1]Институт механики Уральского отделения РАН, 426067, г. Ижевск, ул. Т. Барамзиной, 34
[2]Ижевская государственная сельскохозяйственная академия,
426069, г. Ижевск, ул. Студенческая, 11

АННОТАЦИЯ. Методом ускоренного химического определения коррозионной стойкости материалов в электролите проведено исследование образцов стали. Установлено, что добавление в состав смазочного материала, покрывающего поверхность металла, природных (минералов) компонентов типа шунгита и серпентина значительно уменьшают среднюю удельную скорость электрохимической коррозии.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: средняя удельная скорость электрохимической коррозии, Торсиол-55, шунгит, серпентин.

Надежность работы машин и механизмов достигается за счет высокого качества материалов с требуемым уровнем механических и прочностных свойств. Одной из основных причин выхода машины из строя является износ подвижных сопряжений, при этом значительная доля в процессе изнашивания приходится на абразивный износ и коррозию. Значимость борьбы с коррозией определяется тремя аспектами: экономический – имеет целью уменьшение материальных потерь, второй – повышение надежности оборудования, третий – сохранность металлического фонда.

Создание смазок, повышающих коррозионностойкие и антифрикционные свойства металлов и сплавов, на принципиально новой основе представляет фундаментальную, имеющую большую как теоретическую, так и практическую значимость, задачу. В последние годы было установлено, что введение некоторых минералов, в частности, шунгита, в различные смазочные материалы приводит к радикальному (до 10 раз) снижению коэффициента трения, а также существенному снижению или даже отсутствию износа в парах трения ("сталь-сталь", "сталь-латунь", "чугун-сталь" и т.д.) [1].

Целью представленной работы является изучение влияния минеральных силикатов типа шунгитов и серпентинов в качестве добавок в смазочные материалы на стойкость металла к электрохимической коррозии.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

По характеру разрушения поверхности металла коррозию подразделяют на равномерную и местную. Местной коррозией, или питтингом, называют разрушения локального типа, наблюдаемые в тех случаях, когда скорость коррозии на отдельных участках выше, чем на других. Если значительное разрушение сосредоточено на относительно маленьких участках поверхности металла, возникают глубокие точечные поражения, если площадь разрушения больше и глубина невелика – возникают язвенные поражения. Питтинговая коррозия, как правило, более опасна, чем равномерная, так как процесс протекает на большую глубину.

Испытания на коррозионную стойкость образцов из стали 65Г проводили согласно ГОСТ 9.912-89 методом ускоренного химического определения коррозионной стойкости материалов в электролите [2] при полном погружении образца в коррозионную среду. Исследованию подвергались плоские круглые образцы площадью не менее 600 мм^2 с

отверстием для подвешивания на расстоянии 5 мм от верхней кромки, поверхность которых обрабатывалась наждачной бумагой с последовательно убывающей величиной зерна абразива до придания поверхности гладкого блестящего вида. После шлифовки образцы промывали струей водопроводной воды с одновременным протиранием фильтровальной бумагой, обезжиривали этиловым спиртом, ополаскивали дистиллированной водой и высушивали фильтровальной бумагой. Затем поверхность ряда образцов обрабатывали канатной смазкой марки Торсиол-55 (вариант 2), а в другой группе – смесью торсиола с шунгитом и серпентином в соотношении: Торсиол-55 – 90 % + шунгит – 3,3 % + серпентинит – 6,7 % (вариант 3). Подготовленные образцы и исходные образцы стали без покрытия (вариант 1) взвешивали на аналитических весах ВЛР-200 с погрешностью ±0,05 мг, подвешивали на леске и помещали в десятипроцентный водный раствор гексагидрата трихлорида железа (далее – коррозионная среда) на различное время. Время нахождения образцов в коррозионной среде – от 2 до 240 часов. Объем раствора соли составлял не менее 10 см^3 на 1 см^2 площади поверхности образца.

После испытания с образцов, покрытых смазкой, удаляли с помощью фильтровальной бумаги покрытие, обезжиривали растворителем 646, затем все образцы промывали в струе водопроводной воды, ополаскивали дистиллированной водой, тщательно высушивали фильтровальной бумагой и вновь взвешивали на аналитических весах.

Среднюю удельную скорость коррозии (V_m), г·м$^{-2}$·ч$^{-1}$, вычисляли по формуле

$$V_m = \frac{\Delta m}{S \cdot t} \cdot 10^4,$$

где Δm – суммарная потеря массы параллельных образцов, г; S – суммарная площадь поверхности параллельных образцов, см^2; t – продолжительность испытания, ч.

Для изучения влияния температурных условий нанесения покрытия на скорость коррозии, исследуемые образцы опускались в нагретый Торсиол-55, а также в его смесь с минеральными добавками и выдерживались там в течение 10 мин при температуре ≈110 °С, после чего опускались в раствор хлорного железа на 24 часа.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

По химическому составу сталь 65Г, применяемую как износостойкий сплав, на 97 % состоит из железа. Согласно электрохимической теории коррозии, процесс коррозии обусловлен работой целой сети короткозамкнутых гальванических элементов на поверхности металла. На анодных участках ионы металла переходят в раствор, при этом анодная реакция описывается следующим уравнением:

$$Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2\bar{e}. \quad (1)$$

Скорость данной реакции в большинстве сред достаточно велика, поэтому скорость коррозии железа и сплавов на его основе обычно лимитируется катодной реакцией, которая, как правило, существенно медленнее (катодный контроль). В неаэрируемых растворах катодная реакция имеет вид:

$$H^+ \rightarrow ½\, H_2 - \bar{e}.$$

Катодная реакция ускоряется в присутствии растворенного кислорода (реакция деполяризации):

$$2H^+ + ½\, O_2 \rightarrow H_2O - 2\bar{e}. \quad (2)$$

Растворенный кислород реагирует с атомами водорода, адсорбированными на поверхности железа. Реакция окисления протекает с такой же скоростью, с какой кислород достигает поверхности металла.

Суммируя (1) и (2) и учитывая реакцию $H_2O \rightarrow H^+ + OH^-$, получаем:

$$Fe + H_2O + ½ O_2 \rightarrow Fe(OH)_2.$$

Гидратированный оксид железа $FeO\ nH_2O$ образует на поверхности железа диффузионно-барьерный слой, через который должен диффундировать кислород. На внешней поверхности оксидной пленки, доступной растворенному кислороду, оксид железа (II) окисляется до оксида или гидроксида железа (III) – обычной ржавчины:

$$Fe(OH)_2 + ½ H_2O + ½ O_2 \rightarrow Fe(OH)_3.$$

Величины средней удельной скорости коррозии для образцов, подвергнутых испытаниям, представлены в таблице.

Таблица

Средняя удельная скорость коррозии образцов каната из стали 65Г

Скорость коррозии, V_m, г·м$^{-2}$·ч$^{-1}$	Время, ч						
	2	5	24	48	72	95	240
Вариант 1	92,36	96,63	43,79	43,84	25,05	19,82	9,80
Вариант 2	9,33	10,74	21,71	14,80	4,53	3,25	12,65
Вариант 3	4,46	2,16	7,43	7,87	4,10	3,79	4,81

Как видно из экспериментальных данных, средняя удельная скорость питтинговой коррозии для каната стали 65Г составляет 96,63 г·м$^{-2}$·ч$^{-1}$ в течение 5 ч в соответствии с ГОСТом; покрытие изделия смазкой марки Торсиол-55 приводит к уменьшению скорости коррозии практически на порядок (10,74 г·м$^{-2}$·ч$^{-1}$). Введение в состав смазки шунгита и серпентина уменьшает скорость коррозионного процесса почти в 50 раз (2,16 г·м$^{-2}$·ч$^{-1}$) по сравнению с необработанным образцом. Наблюдаемое резкое снижение удельной скорости коррозии, на наш взгляд, обусловлено тем, что нанесенная на поверхность железа смазка уменьшает контакт металла как с самим электролитом, так и с растворенным в воде кислородом.

Для выяснения роли защитного смазочного покрытия было проведено дополнительное исследование удельной скорости коррозии в расширенном временном диапазоне по сравнению с ГОСТом. Полученные результаты представлены в таблице и графически изображены на рисунке.

Согласно полученным данным, в течение первых пяти часов для образцов без покрытия удельная скорость коррозии возрастает, причем максимальный рост фиксируется в первые часы, после чего в течение первых двух суток скорость уменьшается почти в 2 раза и остается практически неизменной. Далее по истечении 10 суток средняя скорость планомерно снижается, что можно объяснить наличием достаточно мощного слоя гидратированных оксидов железа на поверхности, препятствующих протеканию катодных реакций.

Образцы с поверхностью, обработанной Торсиолом, в течение первых суток показывают увеличение скорости коррозионных процессов, однако ее абсолютные величины кратно меньше скорости коррозии необработанных образцов, причем первые 5 часов эти значения близки к 10-кратной величине. Максимальные значения скорости фиксируются через сутки, т.е. пока пленка из нефтяных углеводородов препятствует контакту между металлом и электролитом, то коррозионные процессы протекают незначительно, а с повреждением целостности покрытия – коррозия усиливается. Затем образующиеся в процессе коррозии гидроксиды железа препятствуют подходу молекул кислорода к поверхности металла, поэтому снова, как и в случае с необработанной поверхностью,

наблюдаем снижение удельной скорости коррозии, которая по истечении 10 суток по абсолютной величине близка к таковой для необработанной поверхности. Нарушение целостности покрытия смазочного материала поверхности изделия ведет к возникновению язвенных поражений, что и фиксируется величиной удельной скорости коррозии.

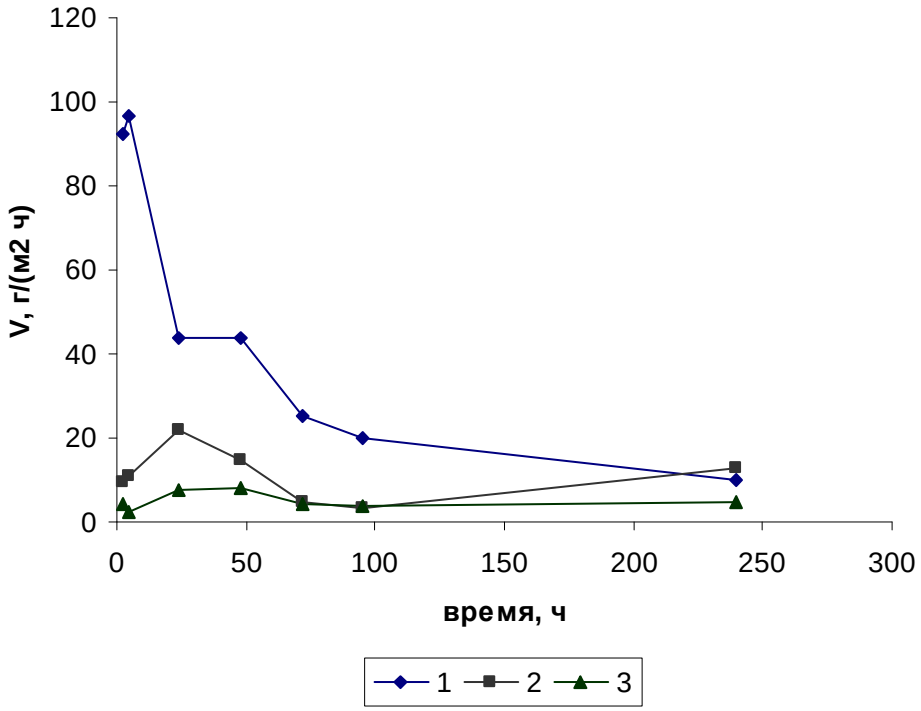


Рис. Динамика средней удельной скорости коррозии образцов каната:
1 – без покрытия поверхности; 2 – покрытие Торсиолом – 55;
3 – покрытие смесью Торсиол -55 с шунгитом и серпентином

Образцы с поверхностью, обработанной смесью Торсиола с шунгитом и серпентином, показывают минимальные величины удельной скорости коррозии. Максимальная величина на уровне 7,43 – 7,87 г·м$^{-2}$·ч$^{-1}$ характерна в течение вторых суток, а затем фиксируется приблизительно в диапазоне 3,79 – 4,81 г·м$^{-2}$·ч$^{-1}$. Данную закономерность, по нашему мнению, можно объяснить тем, что введение в состав смазочного материала шунгита и серпентина, минералов с высоким содержанием аморфного углерода и природных силикатов [4], резко повышает адгезионные свойства смазки по отношению к защищаемой поверхности, тем самым способствуя изоляции металла от агрессивной среды электролита. Таким образом, наличие более прочного слоя смазки на поверхности металла ведет к существенному снижению скорости коррозии.

ВЫВОДЫ

Проведенные исследования показали, что введение в состав смазочного материала природных минералов как шунгит и серпентин значительно снижают среднюю удельную скорость электрохимической коррозии. Ранее было установлено, что подобная добавка в смазку существенно снижает коэффициент трения в сопряжении [3].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Трение, изнашивание и смазка : справочник / под ред. И.В. Крагельского и В.В. Алисина М. : Машиностроение, 1978. 400 с.

2. ГОСТ 9.912-89. (СТ СЭВ 6446-88). Единая система защиты от коррозии и старения. Стали и сплавы коррозионностойкие. Методы ускоренных испытаний на стойкость к питтинговой коррозии. М. 6 ГосСтандарт СССР, 1991.

3. Тарасов В.В., Постников В.А., Дорофеев Г.А., Коныгин Г.Н., Баянкин В.Я., Гильмутдинов Ф.З. Исследование состава минеральных силикатов типа шунгитов и серпентинов // Химическая физика и мезоскопия. 2008. Т. 10, № 1. С. 32-36.

4. Тарасов В.В., Калентьев Е.А., Новиков В.Н. Стальные канаты. Расчет конструкций и оценка эксплуатационных свойств // Материалы научных исследований «Механика и физико-химия гетерогенных сред, наносистем и новых материалов». Ижевск : ИМ УрО РАН, 2015. С. 237-259.

MINERAL SILICATES AS COMPONENTS AND LUBRICANTS FOR INCREASED CORROSION RESISTANCE OF METALS AND ALLOYS

[1]Shumilova M.A., [1]Tarasov V.V., [2]Novikov V.N.

[1]Institute of Mechanics, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Izhevsk, Russia
[2]Izhevsk State Agricultural Academy, Izhevsk, Russia

SUMMARY. Method of accelerated chemical determination of the corrosion resistance of materials to molten steel samples study. Found that adding to the composition of the lubricant, which covers the metal surface, natural (mineral) shungite type components and significantly reduce average specific serpentine speed of electrochemical corrosion.

KEYWORDS: average specific speed of electrochemical corrosion, Torsiol-55, shungite, serpentine.

Шумилова Марина Анатольевна, кандидат химических наук, доцент, старший научный сотрудник ИМ УрО РАН, тел (3412) 21-89-55, e-mail: mashumilova@mail.ru

Тарасов Валерий Васильевич, доктор технических наук, профессор, заведующий лабораторией ИМ УрО РАН, тел. 8(3412) 20-29-25, e-mail: tvv@udman.ru

Новиков Виктор Николаевич, старший преподаватель ИжГСХА

УДК 535.33-536.7

ГЕКСАГОНАЛЬНЫЕ СТРУКТУРЫ В НАНОСИСТЕМАХ

[1]КОРАБЛЕВ Г.А., [1]ВАСИЛЬЕВ Ю.Г., [2]ЗАИКОВ Г.Е.

[1]Ижевская государственная сельскохозяйственная академия,
426069, г. Ижевск, ул. Студенческая, 11
[2]Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН, 119334, г. Москва, ул. Косыгина, 4

АННОТАЦИЯ. На основе пространственно-энергетических представлений проведен анализ некоторых принципов формирования углеродных кластерных наносистем. Дана номограмма зависимости степени структурных взаимодействий от коэффициента α, который рассматривается как аналог энтропийной характеристики. Сделана попытка объяснения специфики формирования гексагональных клеточных кластеров в биосистемах.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: пространственно-энергетический параметр, гексагональные кластеры, клеточные наносистемы, энтропия.

1. ВВЕДЕНИЕ

Главные компоненты органических соединений, составляющие 98 % элементного состава клетки, это углерод, кислород, водород и азот. Связующую основу белковых биополимеров клетки составляет полипептидная связь, образованная группой COOH и группой NH_2 аминокислоты CONH. При этом в узлах полипептидной цепи находятся чаще атомы углерода, а иногда атомы азота.

Таким образом, элемент углерод является основным конформационным центром различных структурных ансамблей, вплоть до образования кластерных соединений. Анализируя механизм формирования углеродных кластеров можно по аналогии понять и гексагональную геометрию клеточных структур.

В нобелевской лекции по физиологии Эдварда Мозера [1] отмечалась такая аналогия, и приводились некоторые опытные данные, которые, наверное, нуждаются в дополнительном теоретическом подтверждении. В целях дальнейшего обсуждения этих проблем в данной работе используется представление о пространственно-энергетическом параметре (P-параметре).

2. ИСХОДНЫЕ КРИТЕРИИ

На основе модифицированного уравнения Лагранжа для относительного движения двух взаимодействующих материальных точек было введено представление о пространственно энергетическом параметре (*P*-параметре), который является комплексной характеристикой важнейших атомных величин, ответственной за межатомные взаимодействия [2] по уравнениям

$$\frac{1}{q^2/r_i}+\frac{1}{W_i n_i}=\frac{1}{P_Э} \quad \text{или} \quad \frac{1}{P_0}=\frac{1}{q^2}+\frac{1}{(Wrn)_i}\ ; \quad P_Э=P_0/r_i\,,$$

здесь: W_i – орбитальная энергия электронов; r_i – орбитальный радиус *i*-й орбитали; $q=Z^*/n^*$, n_i – число электронов данной орбитали, Z^* и n^* – эффективный заряд ядра и эффективное главное квантовое число, *r* – размерные характеристики связи.

В качестве основной количественной характеристики структурных взаимодействий в конденсированных средах использовалась величина относительной разности *P*-параметров взаимодействующих атомов-компонентов – коэффициент α структурного взаимодействия:

$$\alpha = \frac{P_1 - P_2}{(P_1 + P_2)/2} 100\,\% . \qquad (1)$$

Применяя надёжные экспериментальные данные, была получена номограмма зависимости степени структурных взаимодействий (ρ) от коэффициента α, единая для широкого класса структур (рис. 1). Две кривые этого графика соответствуют возможным отклонениям от средней величины для разного класса структур. Степень структурного взаимодействия (ρ) является общей характеристикой взаимодействий, которая в частности может быть процентом растворимости при образовании твердых растворов или величиной энергии активации диффузионных процессов и т.д. Данный подход дал возможность оценить степень и направление структурных взаимодействий процессов фазообразования, изоморфизма и растворимости в многочисленных системах, в том числе – на молекулярном и макромолекулярном уровнях.

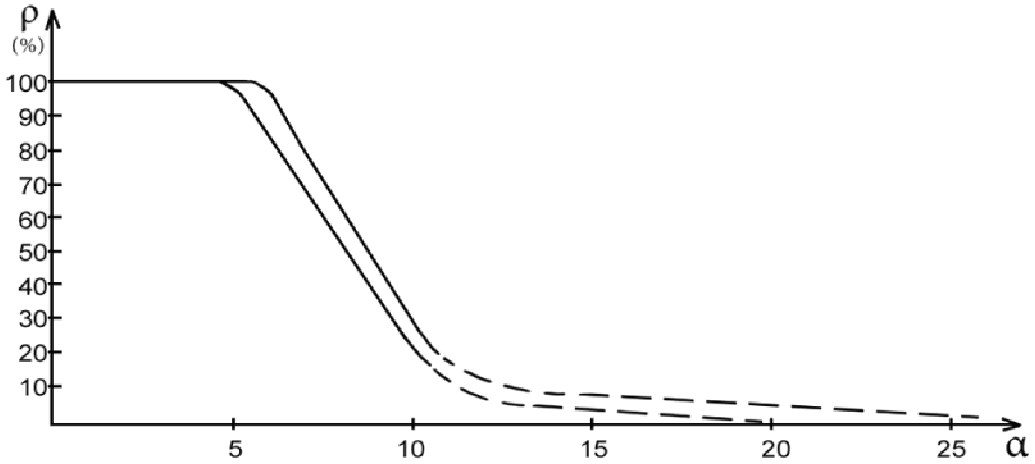


Рис. 1. Номограмма зависимости степени структурных взаимодействий (ρ) от коэффициента α

Такая номограмма может быть представлена [2] и в виде логарифмической зависимости:

$$\alpha = \beta (\ln \rho)^{-1}, \qquad (2)$$

где коэффициент β – постоянная величина для данного класса структур. От среднего значения величина β структурно может изменяться в основном только в пределах ± 5 %. Таким образом, величина α обратно пропорциональна логарифму степени структурных взаимодействий и поэтому по аналогии с энтропийным уравнением Больцмана может характеризоваться как энтропия пространственно-энергетических взаимодействий атомно-молекулярных структур [3].

Действительно, чем больше ρ, тем более вероятно образование стабильных упорядоченных структур (например, образование твердых растворов), то есть тем меньше энтропия процесса. Но тем меньше и коэффициент α.

Уравнение (2) не имеет полной аналогии с энтропийным уравнением Больцмана, так как в данном случае сравниваются не абсолютные, а только относительные значения соответствующих характеристик взаимодействующих структур, которые могут выражаться в процентах. И это касается не только коэффициента α, но и сравнительной оценки степени структурных взаимодействий (ρ), например – процент содержания атомов данного элемента в твердом растворе относительно общего числа атомов.

Вывод: относительная разность пространственно-энергетических параметров взаимодействующих структур может быть количественной характеристикой энтропии взаимодействия: $\alpha \equiv S$.

3. ФОРМИРОВАНИЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОСТРУКТУР

После открытия различных аллотропных модификаций углеродных наноструктур (фуллурены, тубулены) появилось много работ, посвященных исследованиям таких материалов, что определяется большими перспективами их применения в различных областях материаловедения.

В работе [4] даны основные условия стабильности данных структур, сформулированные на основе моделирования строения более тридцати углеродных кластеров:

1. Стабильные кластеры углерода имеют вид полиэдров, в которых каждый углеродный атом трехкоординирован.
2. Более стабильны карбополиэдры, содержащие только пяти- и шестичленные циклы.
3. Пятичленные циклы в полиэдрах – изолированы.
4. Форма карбополиэдра близка к сферической.

Покажем некоторые возможности объяснения таких экспериментальных данных на основе применения пространственно-энергетических представлений. Основным условием образования стабильной структуры в данной модели является приближенное равенство эффективных энергий взаимодействующих подсистем согласно уравнению:

$$\left(\frac{P_0}{KR}\right)_1 \approx \left(\frac{P_0}{KR}\right)_2; \qquad P_1 \approx P_2, \tag{3}$$

где K – координационное число, R – размерная характеристика связи.

При этом критерий стабильности фазообразования (коэффициент α) есть относительная разность параметров P_1 и P_2, которая рассчитывается по уравнению (1) и составляет $\alpha_{ст} < (25 – 30)$ % (согласно номограммы).

При взаимодействиях одноименных орбиталей однородных атомов $P_0^{'} = P_0^{''}$, получаем

$$K_1R_1 \approx K_2R_2. \tag{3а}$$

Рассмотрим эти положения применительно к конкретным аллотропным углеродным модификациям:

1. Алмаз. Модификация структуры, у которой K_1=4, K_2=4; $P_0^{'} = P_0^{''}$, R_1=R_2, P_1=P_2 и α=0. Это – стопроцентная стабильность связи.

2. Неалмазная модификация углерода, для которой $P_0^{'} = P_0^{''}$, K_1=1; R_1=0,77 Å; K_2=4; $P_2^{4+} = 0,2$ Å, α=3,82 %. Стопроцентная стабильность за счет ионно-ковалентной связи.

3. Графит. $P_0^{'} = P_0^{''}$, K_1=K_2=3, R_1=R_2, α=0 – стопроцентная стабильность связи.

4. Цепочки углеводородных атомов, состоящие из серий однородных фрагментов с одинаковыми значениями Р-параметров.

5. Циклические органические соединения как основной вариант углеродных наноструктур. В циклических структурах, по-видимому, имеет место не только внутриатомная гибридизация валентных орбиталей атома углерода, но и общая гибридизация всех атомов цикла.

Основной размерной характеристикой связи будет не только расстояние между ближайшими одноименными атомами по длине связи (d), но и расстояние до геометрического центра взаимодействующих атомов цикла ($Д$), как геометрического центра суммарной электронной плотности всех гибридизированных атомов цикла.

Тогда уравнение стабилизации для каждого атома цикла, учитывающее среднюю энергию гибридизированных атомов цикла, будет:

$$\left(\frac{\Sigma P_0}{Kd}\right)_i^{'} \approx \left(\frac{\Sigma P_0}{K\text{Д}}\right)_i^{''}; \tag{4}$$

$$P^{'} \approx P^{''}, \tag{4a}$$

где $\Sigma P_0 = P_0 N$; N – число однородных атомов, P_0 – параметр одного атома цикла, K – координационное число относительно геометрического центра атомов цикла. Так как в этих случаях $K' = K''$ и $N' = N''$, то получается простое соотношение для парной связи:

$$\frac{P_0^{'}}{d} \approx \frac{P_0^{''}}{\text{Д}}; \qquad P_{\text{Э}}^{'} \approx P_{\text{Э}}^{''}. \tag{5}$$

При взаимодействии одноименных орбиталей однородных атомов $P_0^{'} \approx P_0^{''}$ и тогда:

$$d \approx \text{Д}. \tag{5a}$$

Уравнение (5) отражает простую закономерность стабилизации циклических структур:

Главным условием их стабильности является примерное равенство эффективных энергий взаимодействия атомов по всем направлениям связи.

Соответствующие геометрические сопоставления циклических структур, состоящих из трех, четырех, пяти и шести атомов приводит к выводу о том, что только в шестичленном цикле (гексагоне) длина связи (d) равна длине до геометрического центра атомов (*Д*): $d = \text{Д}$.

Такой расчет α по уравнению, аналогичному (1), дает для гексагона $\alpha = 0$ и стопроцентную стабильность связи. А для пентагона $d \approx 1{,}17\text{Д}$ и получается значение $\alpha = 16$ %, то есть согласно номограммы это относительная стабильность образующейся структуры. Для остальных случаев $\alpha > 25$ % – структуры не стабильные. Поэтому основную роль в образовании наноструктур играют гексагоны и дополнительной подструктурой являются пентагоны, пространственно ограниченные гексагонами. Сами гексагоны в соответствии с уравнением стабилизации могут выстраиваться в симметрично расположенные конгломераты, состоящие из нескольких шестигранников.

Предполагается, что бездефектные углеродные нанотрубки (НТ) образуются в результате свертывания полос плоской атомной сетки графита. Структура графита слоистая, каждый слой составлен из гексагональных ячеек. Причем под центром гексагона одного слоя лежит вершина гексагона следующего слоя.

Процесс свертывания плоских углеродных систем в НТ по-видимому во многом определяется поляризационными эффектами катион-анионных взаимодействий, приводящих к статистической поляризации связей в молекуле и сдвигом электронной плотности орбиталей в направлении более электроотрицательных атомов.

Таким образом, выше изложенные пространственно-энергетические представления позволяют в общем характеризовать направленность процесса формирования углеродных наносистем [5].

4. ГЕКСАГОНАЛЬНЫЕ НАНОСТРУКТУРЫ В БИОСИСТЕМАХ

В полномасштабном докладе Эдуарда Мозера [1] можно в частности выделить следующие проблемные результаты.

1. Кластерные структуры клеток образуют геометрически симметричные гексагональные системы.

2. Сами клетки статистически концентрируются вдоль координатных осей симметрии с отклонениями не более 7,5 % (рис. 2).

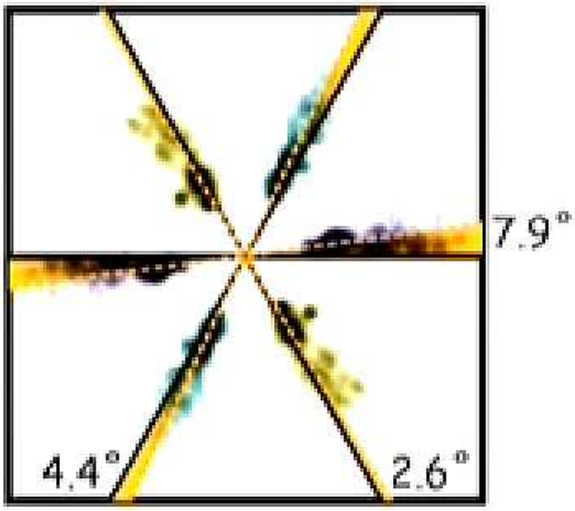


Рис. 2 Статистическое распределение числа клеток вдоль координатных осей [1]

3. Для независимых кластерных систем в разных фазах активности возбуждения можно выделить четыре модуля, которые масштабно отличаются на коэффициенты: 1,4 – 1,421.

Минимальным по размеру стабильным углеродным кластером является кластер C_{60}, в котором есть 60 трехкоординированных атомов и 180 эффективных связей. В биосистемах наиболее вероятна аналогичная структура даже при наличии трехкоординированных связей атомов азота за счет его $2P^3$-орбиталей. Это кластер K_{60}. Второй модуль кластеров при коэффициенте 1,4 имеет 252 связи, что составляет 72 дополнительных связи и соответствует 12 новым гексагонам или 24 новым атомам системы, образующих кластер K_{84}. Кстати в углеродных системах в числе стабильных есть такой кластер C_{84}. Если использовать в расчетах уточненный коэффициент 1,421, то получается ещё четыре дополнительные связи, которые выполняют, по-видимому, связующую роль между подсистемами кластера.

Углеродный кластер C_{60} содержит 12 пентагонов, отделенных друг от друга 20 гексагонами. Пентагоны можно рассматривать как дефект графитовой плоскости, но структурно стабилизирующий всю систему. Пока не ясно есть ли аналогичные образования в биосистемах.

Можно предположить, что энтропийная статистика распределения степени активности структурных взаимодействий, приведенная в разделе 2, согласно номограмме (рис. 1) выполняется и в биосистемах. Так, согласно номограмме при $\alpha < 7$ % наблюдается максимум структурных взаимодействий, а их резкий спад идет при $\alpha > 7$%.

Поэтому максимальный угол отклонения от координатных осей статистического распределения клеток равный 7,5° можно считать проявлением энтропийной закономерности.

Кроме указанных выше примеров, можно привести еще ряд фактов гексагонального образования биологических систем. Примером может служить взаиморасположение тонких и толстых миофиламентов в скелетных мышечных волокнах и кардиомиоцитах. При этом вокруг каждого толстого выявляется по 6 тонких миофиламентов. Эта система функционально связанных макромолекулярных комплексов, составленная кальций-зависимыми транзиторными связями между миозинами и актинами.

Также механотропные взаимодействия в поверхностных слоях многослойных плоских эпителиев, сопряженные с обильными десмосомальными контактами, создающими силовые поля, на фоне имеющегося гидростатического давления в эпителиоцитах, закономерно сопровождаются формированием упорядоченных эпидермальных колонок с поверхностно лежащими плоскими клетками, имеющими преимущественно гексагональную и реже пентагональную форму. Есть и другие варианты проявления вышеприведенных закономерностей.

ОБЩИЙ ВЫВОД

Проведенные на основе пространственно-энергетических представлений сопоставления и расчеты позволяют объяснить некоторые особенности формирования гексагональных наноструктур в биосистемах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кораблев Г.А., Заиков Г.Е. Формирование углеродных наноструктур и пространственно-энергетический критерий стабилизации // Механика композиционных материалов и конструкций. 2009. Т. 15, № 1. С. 106-118.
2. Соколов В.И., Станкевич И.В. Фуллурены – новые аллотропные формы углерода: структура, электронное строение и химические свойства // Успехи химии. 1993. Т. 62, № 5. С. 455-473.
3. Korablev G.A. Spatial-Energy Principles of Complex Structures Formation. Brill Academic Publishers and VSP, Netherlands, 2005. 426 p.
4. Korablev G.A., Petrova N.G., Korablev R.G., Osipov A.K., Zaikov G.E. On Diversified Demonstration of Entropy // Polymers Research Journal. 2014. V. 8, № 3. P. 145-153.
5. Мозер Э. Нобелевская лекция по физиологии. Телеканал «Наука 2,0», 11.03.2015 г.

HEXAGONAL STRUCTURES IN NANOSYSTEMS

[1]Korablev G.A., [1]Vasiliev Yu.G., [2]Zaikov G.E.

[1]Izhevsk State Agricultural Academy, Izhevsk, Russia
[2]Emanuel Institute of Biochemical Physics of Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

SUMMARY. Some principles of forming carbon cluster nanosystems are analyzed based on spatial-energy ideas. The dependence nomogram of the degree of structural interactions on coefficient α is given, the latter is considered as an analog of entropic characteristic. The attempt is made to explain the specifics of forming hexagonal cell clusters in biosystems.

KEYWORDS: spatial-energy parameter, hexagonal clusters, cell nanosystems, entropy.

Кораблев Григорий Андреевич, доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой физики ИжГСХА, e-mail: korablevga@mail.ru

Васильев Юрий Геннадьевич, доктор медицинских наук, заведующий кафедрой физиологии и зоогигиены ИжГСХА, профессор кафедры гистологии, цитологии и эмбриологии ИГМА, e-mail: devugen@mail.ru

Заиков Геннадий Ефремович, доктор химических наук, профессор, заведующий отделом ИБХФ РАН, e-mail: chembio@sky.chph.ras.ru

УДК 541.49+543.420.62+546.73/74

МОДЕЛИРОВАНИЕ КООРДИНАЦИОННЫХ РАВНОВЕСИЙ ОБРАЗОВАНИЯ ПОЛИЯДЕРНЫХ ЭТИЛЕНДИАМИНТЕТРААЦЕТАТОВ КОБАЛЬТА(II) В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ АМИНОЭТАНОВОЙ КИСЛОТЫ

КОРНЕВ В.И., АЛАБДУЛЛА Г.Ф., КРОПАЧЕВА Т.Н., БАТУЕВА Е.В.

Удмуртский государственный университет 426034, г. Ижевск, ул. Университетская, 1

АННОТАЦИЯ. Методом абсорбционной спектрофотометрии исследованы координационные равновесия в тройных системах, содержащих соль кобальта(II), этилендиаминтетрауксусную (ЭДТА) и аминоэтановую (глицин) кислоты при различных мольных соотношениях реагентов в широком диапазоне pH. Математическая обработка полученных данных позволила оценить возможность существования в растворе широкого спектра комплексных частиц и выделить из них те, учет которых достаточен для воспроизведения экспериментальных результатов. Была установлена стехиометрия (Co(II) : глицин : ЭДТА) полиядерных гетеролигандных комплексонатов (2:2:1, 2:4:1, 3:6:1, 4:8:1), их области pH существования и константы устойчивости, а также представлены их возможные структуры.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: кобальт(II), комплексообразование, ЭДТА, полиядерные комплексы.

ВВЕДЕНИЕ

Исследование закономерностей образования полиядерных гетеролигандных комплексов является важнейшей задачей координационной химии. Особый интерес представляют те случаи, когда в координационной сфере находятся несколько катионов металлов и несколько объемных органических лигандов. В этом случае возникают вопросы взаимного влияния металлов и лигандов и их совместимости в координационном узле. Образование таких комплексов обусловлено тем, что полидентатный лиганд, каким, например, является ЭДТА, не всегда в полной мере реализует свою дентантность во внутренней сфере одного иона металла. При этом возникает возможность присоединения молекулой ЭДТА второго иона металла или же его комплекса с вторичным лигандом. Теоретически обоснован и реализован на практике подход к прогнозированию характера взаимодействия комплексонатов некоторых металлов с моноядерными металлохелатными образованиями, в которых роль вторичного лиганда выполняли: галогенид-ионы, SCN^-, SO_3^{2-}, PO_4^{3-}, NO_2^-, $S_2O_3^{2-}$, NH_3, органические амины, фенолы [1 – 3]. Используя классические методы расчета на базе различных физико-химических методов, авторы установили состав, константы равновесия реакций и константы устойчивости некоторых полиядерных гетеролигандных комплексов. Ранее нами были исследованы процессы полиядерного гетеролигандного комплексообразования в тройных системах Ni(II)–этилендиамин–ЭДТА [4 – 6].

Целью настоящей работы является установление моделей комплексообразования и расчет констант устойчивости комплексов, образующихся в тройной системе Co(II)–глицин–ЭДТА, содержащей комплексообразователь Co(II) и два лиганда, один из которых хелатирующий (глицин), а второй – одновременно хелатирующий и мостиковый (ЭДТА).

За основу исследования комплексообразования в двойных и тройных системах было принято изменение формы спектров поглощения и величины оптической плотности (A) раствора соли Co(II) в присутствии ЭДТА и глицина. По виду зависимостей A = f(λ) и A = f(pH), полученных для тройных систем, можно сделать вывод, что во всех изученных системах процессы комплексообразования протекают в широком диапазоне значений pH. Исследование равновесий в тройных системах представляет собой сложную задачу, поскольку во многом зависят от того, каким набором частиц описывается система. В используемых нами для расчета компьютерных программах [7, 8] вопрос о

целесообразности учета той или иной комплексной формы металла или лиганда решался на основе минимизации критерия Фишера, учитывающего расхождения между экспериментальными и расчетными значениями оптических плотностей для каждого компонента системы. Программы с достаточной достоверностью позволяют оценить параметры равновесной системы, их стехиометрию, а также рассчитать константы равновесия реакций и константы устойчивости комплексов. Первоначально нами были опробованы модели образования комплексов в тройных системах без учета полиядерного гетеролигандного комплексообразования. Сравнивая зависимости A = f(λ) и A = f(pH) с экспериментальными, были выявлены отклонения, связанные с образованием моно- и полиядерных гетеролигандных комплексонатов. При расчетах использовали литературные данные по константам гидролиза ионов Co(II), константам диссоциации ЭДТА и глицина, а также константам устойчивости моноядерных однороднолигандных комплексов Co(II) с ЭДТА и глицином [9].

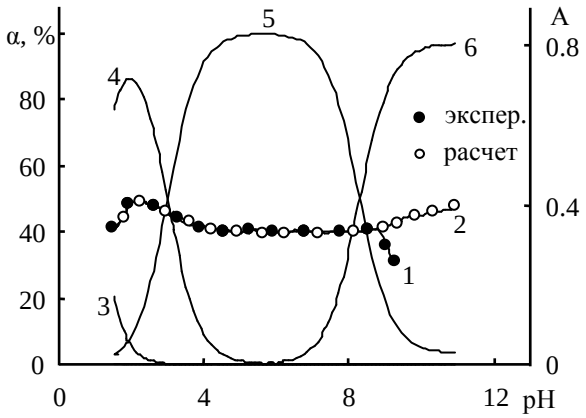
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследование процессов комплексообразования проводили методом спектрофотометрического титрования с использованием специально изготовленной установки с кварцевыми стеклами и толщиной поглощающего слоя 1 см. Такая установка позволяет одновременно создавать и измерять величину pH раствора, измерять его оптическую плотность и контролировать температуру опыта. Оптическую плотность растворов в области 300 – 800 нм измеряли на спектрофотометре СФ-2000. В качестве раствора сравнения использовали дистиллированную воду. Активность ионов водорода измеряли на иономере И-160М с использованием рабочего электрода ЭС-10601/7 и электрода сравнения ЭСР-10101. Прибор калибровали при помощи стандартных буферных растворов, приготовленных из фиксаналов, и проверяли на стенде УПКП-1. Требуемое значение pH растворов создавали растворами NaOH и $HClO_4$ марки ЧДА. Постоянство ионной силы (I ≈ 0,2) поддерживали раствором $NaClO_4$ (ЧДА). Исследования проводили при комнатной температуре (20±2) ºС. Рабочий раствор сульфата кобальта(II) готовили растворением соли $CoSO_4 \cdot 7H_2O$ в воде, точную концентрацию ионов Co(II) в растворе устанавливали комплексонометрически. Растворы ЭДТА и глицина готовили растворением препаратов марки ХЧ в дистиллированной воде. Математическую обработку результатов проводили с помощью программ CPESSP [7] и HypSpec [8]. Модели комплексов построены с помощью программы ACD/Labs [10].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Моделирование равновесий в тройных системах проводили путем анализа ЭСП и кривых A = f(pH), полученных для различных длин волн в области 400 – 600 нм в соответствии с выбранной моделью комплексообразования. Во всех случаях модели без учета гетеролигандных полиядерных комплексов в соответствии с критерием Фишера попадают в критическую область. Произведенные расчеты показали, что в каждой из изученных систем необходимо учитывать образование таких комплексов. В ходе расчетов рассматривалось несколько моделей, состоящих из различных наборов частиц: $[Co(OH)_j]^{2-j}$ (j = 0 – 3), $[H_iEdta]^{i-4}$ (i = 0 – 4), $[CoH_iEdta]^{i-2}$ (i = 0 – 2), $[Co(OH)Edta]^{3-}$, $[CoGly_n]^{2-n}$ (n = 1 – 3) и $[Co_mGly_nEdta]^{2m-4-n}$ (m = 1 – 4, n = 1 – 8).

Состав комплексонатов, образующихся в тройных системах Co(II)–глицин–ЭДТА, зависит как от кислотности среды, так и от концентрационных соотношений компонентов системы. В системе Co(II)–ЭДТА в отсутствии глицина или при соотношении компонентов 1:1:1 при pH > 8 выпадает осадок (рис. 1, кривая 1), что свидетельствует о гидролизе Co(II). В присутствии 10-кратного избытка глицина осадок не образуется (рис. 1, кривая 2), что указывает на процесс комплексообразования.



расчетная и экспериментальная кривые (1, 2) в отсутствии HGly (1), в присутствии HGly (2), Co^{2+} (3), $[CoHEdta]^{-}$ (4), $[CoEdta]^{2-}$ (5), $[CoGlyEdta]^{3-}$ (6), $C_{Co(II)} = 2{,}5\cdot 10^{-2}$ моль/дм^3, λ= 490 нм

Рис. 1. Зависимость оптической плотности (A) и долей накопления (α) комплексов от pH в системе Co(II)–HGly–EDTA при соотношении 1:10:1

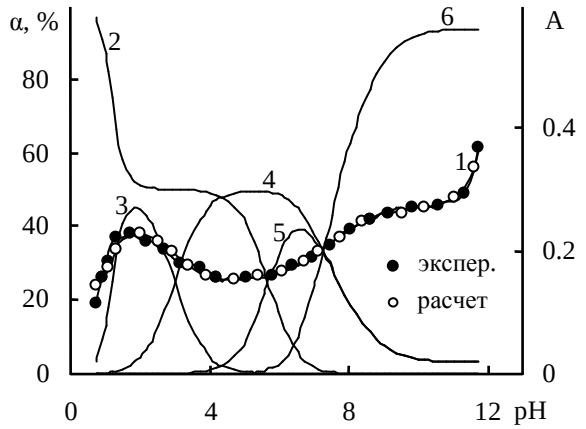
Образование моноядерного гетеролигандного комплекса состава 1:1:1 по уравнению (1) происходит в области практически полной депротонизации ЭДТА (5,5 < pH < 10,5, α = 97 %, при $pH_{опт}$ = 10,5):

$$[CoEdta]^{2-} + Gly^{-} \overset{K_1}{\rightleftharpoons} [CoGlyEdta]^{3-} \qquad (1)$$

Присоединение анионов глицина к комплексу $[CoEdta]^{2-}$, в котором нет свободных валентностей, возможен только в том случае, если происходит размыкание одного их пяти металлхелатных циклов ЭДТА. Вероятно, в первую очередь размыкается один из глицинатных циклов, принадлежащих одному из атомов азота, и высвобождается одна иминодиацетатная группировка, а освобожденные координационные места в комплексе $[CoEdta]^{2-}$ занимаются бидентатным Gly^{-}-ионом.

При двукратном избытке Co(II) и 20-кратном избытке аминоэтановой кислоты по отношению к ЭДТА в растворе формируются как моноядерные, так и двухъядерный гетеролигандный комплекс состава $[(CoGly)_2Edta]^{2-}$ (рис. 2). Образование этого комплекса (максимальная доля накопления α = 100 % при $pH_{опт}$ = 10,5) вероятно протекает по уравнению:

$$[CoGlyEdta]^{3-} + [CoGly]^{+} \overset{K_2}{\rightleftharpoons} [(CoGly)_2Edta]^{2-} \qquad (2)$$



расчетная и экспериментальная кривые (1), Co^{2+} (2), $[CoHEdta]^{-}$ (3), $[CoEdta]^{2-}$ (4), $[CoGly]^{+}$ (5), $[(CoGly)_2Edta]^{2-}$ (6), $C_{Co(II)} = 2{,}5\cdot 10^{-2}$ моль/дм^3, λ = 490 нм

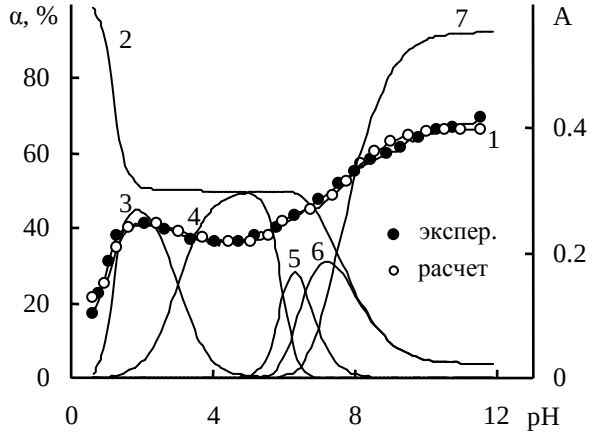
Рис. 2. Зависимость оптической плотности (A) и долей накопления (α) комплексов от pH в системе Co(II)–HGly–EDTA при соотношении 2:20:1

Можно предположить, что октаэдрические сферы ионов Co(II) в двухъядерном комплексе связаны между собой диаминоэтановым мостиком ЭДТА. В каждой из координационных сфер Co(II) молекула глицина занимает транс-положение к одной из карбоксилатных групп ЭДТА, находящихся в экваториальном положении, а вторая карбоксилатная группа занимает аксиальное положение.

Экспериментальная кривая A = f(pH) и долевое распределение комплексов в зависимости от pH для соотношения компонентов Co(II)–глицин–ЭДТА равном 2:40:1 представлены на рис. 3. Из рисунка следует, что в кислой среде (до pH = 6,0) в растворе преобладают моноядерные комплексы: $[CoHEdta]^{-}$ (α = 45 %, при pH = 2,0), $[CoEdta]^{2-}$ (α = 50 %, при pH = 5,0). При pH > 6 начинает формироваться комплекс двухъядерный гетеролигандный комплекс состава $[(CoGly_2)_2Edta]^{4-}$ по схеме:

$$[CoGly_3]^{-} + [CoGlyEdta]^{3-} \overset{K_3}{\rightleftharpoons} [(CoGly_2)_2Edta]^{4-} \qquad (3)$$

Координационные сферы ионов Co(II) в комплексе $[(CoGly_2)_2Edta]^{4-}$ связаны между мостиком ЭДТА, причем, две карбоксилатные группы, ЭДТА, принадлежащие разным атомам азота, в формировании координационной сферы Co(II) не участвуют.



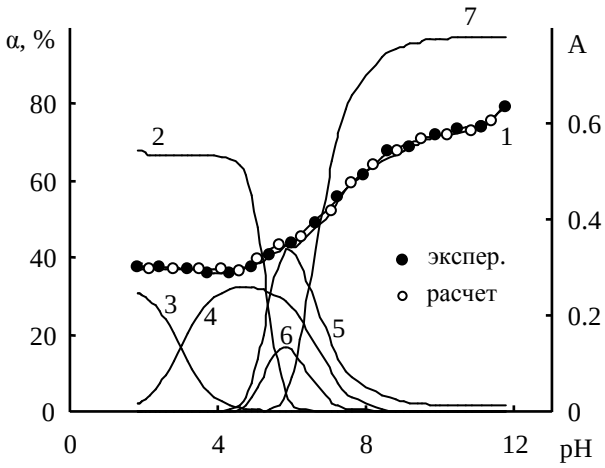
расчетная и экспериментальная кривые (1), Co^{2+} (2), $[CoHEdta]^{-}$ (3), $[CoEdta]^{2-}$ (4), $[CoGly_2]$ (5), $[CoGly_3]^{-}$ (6), $[(CoGly_2)_2Edta]^{4-}$ (7), $C_{Co(II)} = 2,5\cdot 10^{-2}$ моль/дм^3, λ = 490 нм

Рис. 3. Зависимость оптической плотности (A) и долей накопления (α) комплексов от pH в системе Co(II)–HGly–EDTA при соотношении 2:40:1

Анализ кривых A = f(pH) для системы Co(II)–глицин–ЭДТА ЭСП с соотношением компонентов 3:60:1 показал, что в данной системе в кислой среде преобладают моноядерные комплексы кобальта с ЭДТА, а также незакомплексованные ионы Co^{2+}(рис. 4). При pH > 5,0 формируется комплекс $[(CoGly)_2Edta]^{2-}$ с максимальной долей накопления равной 48 % (при pH 6,0). Дальнейшее повышение pH приводит к разрушению этого комплекса и образованию комплексоната $[(CoGly_2)_3Edta]^{4-}$ по схеме:

$$[(CoGly_2)_2Edta]^{4-} + [CoGly_2] \overset{K_4}{\rightleftharpoons} [(CoGly_2)_3Edta]^{4-} \qquad (4)$$

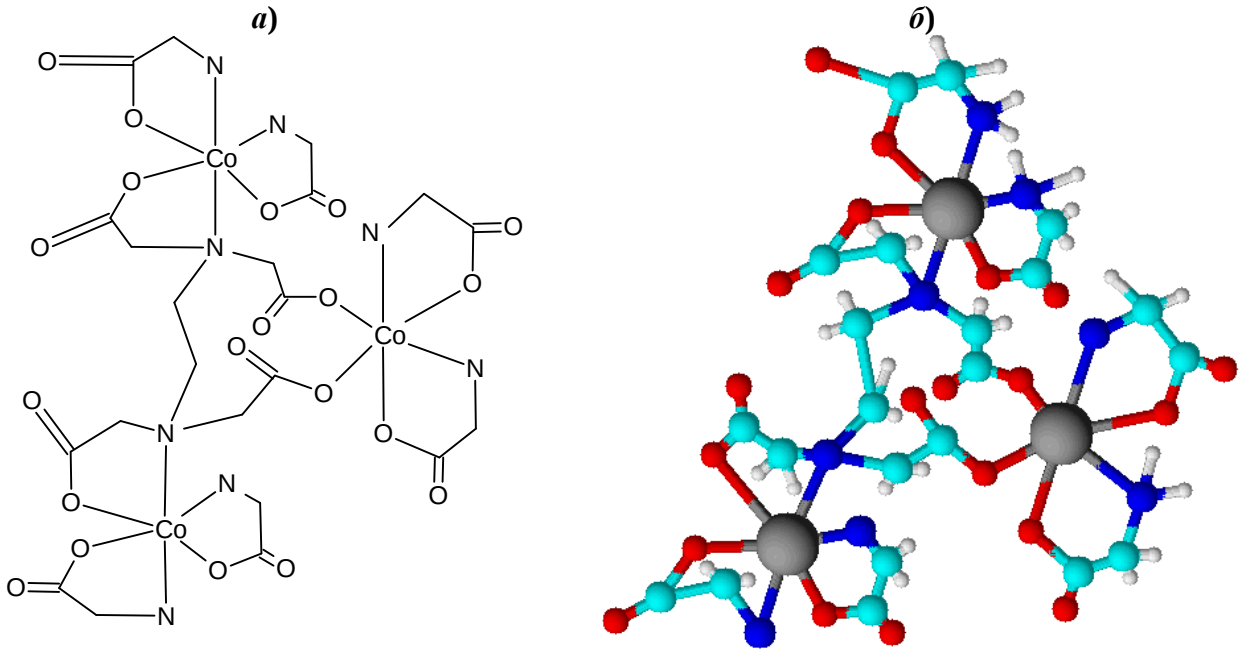
Координационные сферы двух ионов Co(II) в трехъядерном комплексе связаны между собой диаминоэтановым мостиком комплексона, а третий ион Co(II) присоединяется к комплексу за счет двух ковалентных связей карбоксилатных групп ЭДТА. Октаэдрические сферы всех ионов Co(II) содержат по две молекулы глицина.



расчетная и экспериментальная кривые (1), Co^{2+} (2), $[CoHEdta]^{-}$ (3), $[CoEdta]^{2-}$ (4), $[CoGly_2]$ (5), $[(CoGly)_2Edta]^{2-}$ (6), $[(CoGly_2)_3Edta]^{4-}$ (7), $C_{Co(II)} = 2{,}5\cdot 10^{-2}$ моль/дм^3, λ = 490 нм

Рис. 4. Зависимость оптической плотности (A) и долеq накопления (α) комплексов от pH в системе Co(II)–HGly–EDTA при соотношении 3:60:1

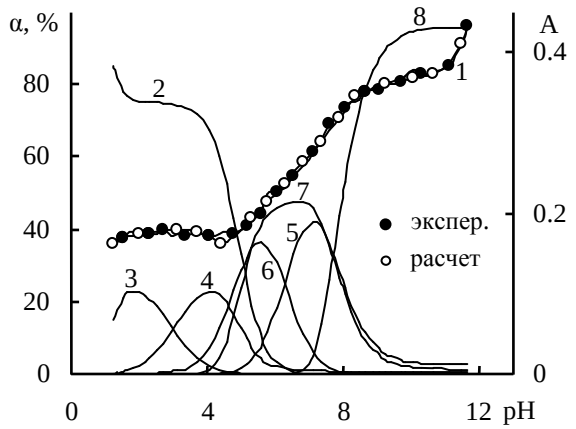
Схематичное строение (*а*) и модель молекулы комплекса $[(CoGly_2)_3Edta]^{4-}$ (*б*), выполненная в соответствии с 3D-оптимизацией, имеют следующий вид:



Моделирование процессов комплексообразования в системе Co(II)–глицин–ЭДТА при соотношении 4:20:1 показало, что в сильнокислой среде образуются моноядерные комплексы Co(II) с ЭДТА. При pH > 4,0 в растворе формируется полиядерный гетеролигандный комплекс $[(CoGly)_2Edta]^{2-}$. Кроме того в слабокислой и нейтральной средах формируются два глицинатных комплекса $[CoGly]^{+}$ и $[CoGly_2]$. При pH > 7,0 в растворе накапливается комплекс состава $[(CoGly_2)_4Edta]^{4-}$ с максимальной долей накопления 100 % (pH > 10,0) (рис. 5).

Процесс комплексообразования последнего можно представить следующим уравнением:

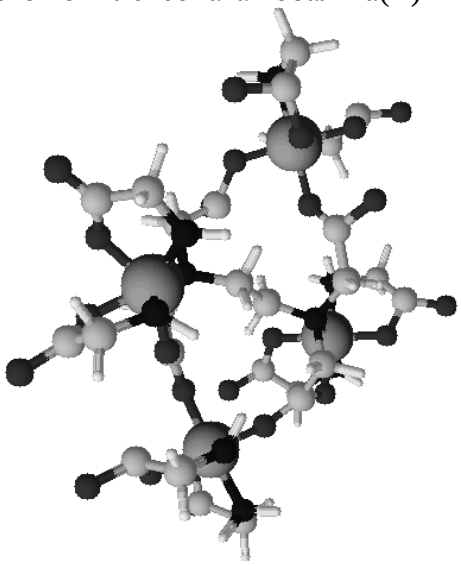
$$[(CoGly_2)_3Edta]^{4-} + [CoGly_2] \overset{K_5}{\rightleftharpoons} [(CoGly_2)_4Edta]^{4-} \qquad (5)$$



расчетная и экспериментальная кривые (1), Co^{2+} (2), $[CoHEdta]^{-}$ (3), $[CoEdta]^{2-}$ (4), $[CoGly]^{+}$ (5), $[CoGly_2]$ (6), $[(CoGly)_2Edta]^{2-}$ (7), $[(CoGly_2)_4Edta]^{4-}$ (8), $C_{Co(II)} = 2{,}5\cdot 10^{-2}$ моль/дм^3, λ = 490 нм

Рис. 5. Зависимость оптической плотности (A) и долей накопления (α) комплексов от pH в системе Co(II)–HGly–EDTA от при соотношении 4:20:1

Можно предположить, что октаэдрические сферы всех четырех ионов Co(II) в данном комплексе связаны между собой молекулой ЭДТА, которая образует по две ковалентные связи с каждым их ионов кобальта(II). Из них четыре связи образуются за счет депротонирования карбоксильных групп ЭДТА. Еще четыре координационных связи возникают за счет двух атомов азота и двух атомов кислорода карбоксильных групп. Координационные сферы кобальта также содержат по две молекулы глицина. 3D-модель тетраядерного гетеролигандного комплексоната кобальта(II) имеет следующий вид:



Найденные нами константы устойчивости полиядерных комплексов кобальта(II) хорошо согласуются с известными литературными данными (таблица).

Таблица

Константы равновесия реакций и константы устойчивости комплексов при I = 0,2 ($NaClO_4$ и T = (20±2) ºC)

Комплекс	Номер уравнения образования комплекса	lg K_i	lg β	lg β (литературные данные)
$[CoGlyEdta]^{3-}$	(1)	2,03	18,39±0,04	18,52 [1]
$[(CoGly)_2Edta]^{2-}$	(2)	2,96	26,41±0,03	
$[(CoGly_2)_2Edta]^{4-}$	(3)	2,35	32,32±0,11	32,27 [1]
$[(CoGly_2)_3Edta]^{4-}$	(4)	2,55	44,03±0,02	
$[(CoGly_2)_4Edta]^{4-}$	(5)	6,45	54,70±0,04	

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Барханова Н.Н., Фридман А.Я., Дятлова Н.М. Одно- и двуядерные соединения этилендиаминтетраацетатов никеля, кобальта и меди с ионами глицина и оксалата в растворе // Журнал неорганической химии. 1973. Т. 18, № 2. С. 432-435.
2. Барханова Н.Н., Фридман А.Я., Дятлова Н.М. Образование смешанных соединений переходных металлов с этилендиамином и этилендиаминтетрауксусной кислотой // Журнал неорганической химии. 1972. Т. 17, № 11. С. 2982-2988.
3. Фридман А.Я., Барханова Н.Н., Вшивцева О.Е. Образование смешанных полиядерных комплексных соединений никеля(II) и меди(II) с этилендиаминтетраацетат-ионом и бидентатными лигандами в растворе // Журнал неорганической химии. 1981. Т. 26, № 7. С. 1792-1799.
4. Корнев В.И., Булдакова Н.С. Протолитические и координационные равновесия в водных растворах солей никеля(II), этилендиаминтетрауксусной кислоты и диаминоэтана // Химическая физика и мезоскопия. 2012. Т. 14, № 2. С. 285-291.
5. Булдакова Н.С., Корнев В.И., Кропачева Т.Н. Моделирование равновесий в водных растворах солей никеля(II) в присутствии 2,2'-дипиридила // Вестник Удмуртского университета. Физика и химия. 2012. № 4. С. 75-81.
6. Корнев В.И., Булдакова Н.С. Протолитические равновесия в водных растворах этилендиаминтетраацетата никеля(II) и диаминоэтана // Бутлеровские сообщения. 2012. Т. 31, № 8. С. 30-35.
7. Сальников Ю.И., Глебов А.Н., Девятов Ф.В. Полиядерные комплексы в растворах. Казань : Изд-во Казан. ун-та, 1989. 288 с.
8. Gans P., Sabatini A., Vacca A. Investigation of equilibria in solution. Determination of equilibrium constants with the Hyperquad suite of programs // Talanta. 1996. V. 43, № 10. P. 1739-1753.
9. www. acadsoft.co.uk (Academic Software. IUPAC Stability Constants Database (SC-Database, data version 4.74)).
10. www. acdlabs.com (дата обращения 25.08.2013).

MODELING OF COORDINATION EQUILIBRIA OF POLYNUCLEAR COBALT(II) ETHYLENEDIAMINETETRAACETATES FORMATION IN AQUEOUS SOLUTIONS OF AMINOETHANOIC ACID

Kornev V.I., Alabdullah Ghusoon Faidhi, Batueva E.V., Kropacheva T.N.

Udmurt State University, Izhevsk, Russia

SUMMARY. Coordination equilibria in ternary systems containing cobalt(II) salt, ethylediaminetetraacetic (EDTA) and aminoethanoic (glycine) acids were investigated by absorption spectrophotometry at various molar ratios of reagents and at a wide pH- range. Mathematical treatment of obtained data allowed to evaluate the existence of a variety of complex species in solutions and to choose those which were sufficient to describe the experimental results. It was determined the stoichiometry (Co(II):glycine:EDTA) of polynuclear mixed-ligand complexes (2:2:1, 2:4:1, 3:6:1, 4:8:1), their pH-ranges of existence and stability constants and also their possible structures were suggested.

KEYWORDS: cobalt(II), complexation, EDTA, polynuclear complexes.

Корнев Виктор Иванович, доктор химических наук, профессор кафедры фундаментальной и прикладной химии УдГУ, тел. (3412)91-64-34, e-mail: nah@uni.udm.ru

Алабдулла Гусун Файди, аспирант УдГУ

Кропачева Татьяна Николаевна, кандидат химических наук, доцент кафедры фундаментальной и прикладной химии УдГУ, тел. (3412)91-64-37, e-mail: krop@uni.udm.ru

Батуева Екатерина Викторовна, заведующий лабораторией УдГУ, тел. (3412)91-64-38

УДК 539.23+539.216.1+539.186:537

СПИНОВАЯ ДИНАМИКА КОГЕРЕНТНЫХ ТРИПЛЕТ-ДУБЛЕТНЫХ ПАР СЕЛЕКТИВНО РЕАГИРУЮЩИХ МОЛЕКУЛ ВО ВНЕШНЕМ МАГНИТНОМ ПОЛЕ

КУЧЕРЕНКО М.Г., ПЕНЬКОВ С.А.

Оренбургский государственный университет, 460018, г. Оренбург, пр. Победы, 13

АННОТАЦИЯ. Исследовано влияние внешнего магнитного поля на спин-селективное тушение триплетного (T) электронно возбужденного состояния молекулы спиновым дублетом D. Анализ кинетики населенности T-состояния проведен на основе решения уравнения для спиновой матрицы плотности T-D-пары, с учетом обменного, спин-спинового и зеемановского взаимодействий. Исследованы зависимости величины магнитного эффекта T-D-тушения фосфоресценции от характерных частотных параметров системы и константы скорости реакции. При больших значениях величины индукции магнитного поля (больше 0,1 Т) наблюдался положительный эффект в интенсивности свечения (4 – 6 %), то есть скорость T-D-тушения фосфоресценции уменьшалась, тогда как в слабых полях (до 0,1 Т) эффективность тушения незначительно возрастала (1 – 2 %).

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: магнитное поле, триплетное электронно-возбужденное состояние, спин-гамильтониан, триплет-дублетное тушение фосфоресценции.

ВВЕДЕНИЕ

Проявление влияния внешнего магнитного поля на процессы с участием триплет-возбужденных органических молекул (антрацен) и ион-радикалов (катион «голубой Вюрстера») впервые наблюдали Л. Фолкнер и А. Бард в [1]. В [2] эти результаты были обобщены с привлечением ион-радикалов других соединений, а также показано, что магнитный эффект, регистрируемый по изменению интенсивности замедленной флуоресценции антрацена, изменяет свой знак на противоположный (с «плюса» на «минус») при уменьшении концентрации тушителей триплетных возбуждений до нулевых значений. Для интерпретации наблюдаемых в [1 – 2] и им подобных явлений успешно используются представления о спиновой селективности реакций в системах парамагнитных молекул [3 – 12]. Так, в работе [11] исследовался эффект магнитного поля сенсибилизированной замедленной флуоресценции металлопорфиринов в растворах при комнатной температуре, обусловленный реакцией триплет-триплетной аннигиляции (TTA). Как и в других подобных случаях [3 – 9], наблюдалось подавление интенсивности аннигиляционной замедленной флуоресценции порфирина в магнитном поле, тогда как свечение в ближней инфракрасной области спектра, обусловленное фосфоресценцией сенсибилизатора, становилось более интенсивным при наложении внешнего магнитного поля. По мнению авторов [11], излучение в ближней ИК области от сенсибилизатора возникало в результате обратного триплет-триплетного переноса энергии, в силу чего оно было названо «замедленной фосфоресценцией».

В работе [12] исследован эффект магнитного поля в модуляции интенсивности замедленной флуоресценции TMPD (катион «голубой Вюрстера») в спиртовых смесях при комнатной температуре. Проведенными экспериментами было показано, что в зависимости от концентрации TMPD, замедленная флуоресценция раствора на различных временных стадиях обуславливается преимущественно одним из трех механизмов: радикальной пары, T-D- (триплет-дублетой) пары, и триплет-триплетной пары.

Химические реакции между триплетным атомом позитрония и внутритрековыми радиолитическими продуктами приводят к сокращению времени жизни долгоживущей составляющей сигнала позитронной аннигиляции в воде с ростом температуры. В [13] результатам экспериментов по температурным изменениям времени жизни атомов позитрония в воде и внешнем магнитном поле (до 2 Тл) была дана интерпретация на основе

специальной модели «пузырей», с включением в нее эффекта магнитного тушения. Предполагалось, что радиолитические продукты могли окислять атомы позитрония или идуцировать в них орто-пара-конверсию.

Проводящие свойства кремниевых квантовых точек, допированных фосфором, были исследованы в импульсных магнитных полях вплоть до 48 Тл [14]. При относительно малых значениях индукции поля B < 7 Тл, наблюдались заметные изменения проводимости в результате распада слабой локализации, тогда как в сильных полях, когда характерная магнитная длина становилась сравнимой с эффективным боровским радиусом фосфора в кремнии, имело место существенное подавление проводимости. Эти два обнаруженных режима, сравниваемые с краем кулоновской блокады магнитоиндуцированного тушения отдельных доноров в квантовых точках, достигаются при индукциях поля около 40 Тл.

Таким образом, как показывают исследования последних лет, с помощью внешних магнитных полей можно осуществлять эффективное управление кинетическими режимами процессов, в которых участвуют спин-дублетные состояния нейтральных атомов, молекул и их ионов.

В [15] методом времяразрешенного ЭПР исследован спин-селективный перенос электрона и зарядовая рекомбинация в самоорганизующихся металлопорфирин-пиридилсвязанных нафталиндиимидных диадах в нематических жидких кристаллах. Все изученные комплексы демонстрировали узкий антифазный дублет, возникающий вслед за лазерными импульсами возбуждения. Это указывало на триплетное состояние радикальной пары «металлопорфирин-нафталиндиимид». На начальном этапе антифазная пара дублетов проявляла некоторые характерные эмиссионно-абсорбционные признаки поляризации синглетного электронного переноса. Затем, на более поздних временах, имела место инверсия поляризации по типу «абсорбция-эмиссия». Интенсивность запаздывающего сигнала очень сильно зависела от природы металла в порфирине. Было сделано предположение о том, что имеют место оба типа электронного переноса в диадах: и синглетный и триплетный, и что различия в поляризационных интенсивностях являются результатами различий в спин-селективной интеркомбинационной конверсии для порфиринов с различными атомами металлов.

В [16] исследована кинетика спин селективной реакции, протекающей с участием каротиноид-порфирин-фуллереновых триад, которая ранее рассматривалась в качестве фотохимической реакции, на основе которой мог бы действовать магнитный «сенсорный компас» миграции птиц. Было показано, что магниточувствительность процесса может быть понята без обращения к известному квантовому эффекту Зенона.

Авторы [17] предложили обобщение модели рекомбинации радикальных пар, предложенной D.E. Manolopoulos и P.J. Hore (J. Chem. Phys. 139, 124106 (2013)), посредством введения различных скоростей рекомбинации – синглетной и триплетной. Такое обобщение они считают нетривиальным, поскольку в случае, когда скорости рекомбинации различаются, процесс рекомбинации прямо связан со спиновой динамикой электронов когерентной пары радикалов. Кроме того, поскольку оператор рекомбинации является двухэлектронным, это приводит к необходимости рассмотрения полного набора из 16 двухэлектронных спиновых операторов в качестве независимых переменных. На основе обобщенной модели [17] было обнаружено специфическое «двуфазное» проявление эффекта магнитного поля Земли во времязависящей вероятности выживания фотовозбужденной радикальной пары, обусловленное тонким балансом между асимметричной рекомбинацией и электронной спиновой релаксацией каратиноидного радикала.

Появление работ [15 – 17], и связанных с ними публикаций, свидетельствует о возродившемся интересе к проблеме магнитных эффектов в радикальных реакциях после периода их интенсивных исследований в 70-х годах XX века [6].

В данной работе, на основе специально созданной математической модели исследовано влияние внешнего магнитного поля на реакцию спин-селективного тушения триплетных (T) возбужденных состояний органических молекул ион-радикалами

(спиновыми дублетами D), подобными катиону «голубой Вюрстера» [1, 2, 12]. Особенностью использованной модели является детальный учет всех взаимодействий магнитного типа: зеемановского, спин-спинового, спин-орбитального – проявляющегося в различии g-факторов молекул, а также обменных сил, действующих между молекулами-реагентами. Кроме того, при описании спиновой динамики когерентной T-D-пары, спин-селективная реакция тушения T-возбуждений учитывается непосредственно введением в динамическое уравнение соответствующего проекционного оператора. Таким образом, в данной модели производится прямой учет влияния реакции на спиновую эволюцию пары, причем вклад этого фактора в процесс не предполагается малым. В этом заключается важное отличие предлагаемой модели от ранее исследованных вариантов [7, 8], опирающихся на теорию возмущений второго порядка по взаимодействию тонкой структуры, и игнорирующих влияние реакции на спиновую динамику (т.е. предполагающих это влияние малым). Важным является и то обстоятельство, что несмотря столь общую постановку проблемы удалось получить точное аналитическое решение уравнения для спиновой матрицы плотности T-D-пары. Это дало возможность провести исследование спиновой динамики и изучить формирование величины магнитного эффекта в широком диапазоне изменения параметров задачи, не предполагая малости их значений. В то же время, для простоты анализа, в модель не были включены процессы спиновой релаксации, а особенности миграции реагентов и ее влияния на распад когерентной пары учитывались введением характерного времени жизни ее когерентного состояния.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ

В работе [10] (см., также, [9]) получено аналитическое решение задачи о спиновой динамике двух разнородных триплетных молекул в сильном магнитном поле с явным учетом спин-селективного реагирования их друг с другом, причем с константой скорости произвольной величины. Заметим, что в работе [5] такой учет влияния аннигиляции T-возбуждений на спиновую динамику триплетов произведен не был. Другими словами, в работах [5] и [7, 8] неявно предполагалась малость константы скорости аннигиляции по сравнению с другими характерными частотами задачи. Ограничением моделей [9, 10] являлось приближение сильного магнитного поля, которое позволяло перейти от спиновой матрицы плотности T-T-пары размера 9×9 к редуцированной матрице 3×3, отвечающей рассмотрению актуальных для задачи спиновых состояний T-T пары $|J0\rangle$ с нулевой проекцией суммарного спина.

В данной работе мы рассмотрим спиновую динамику T-D-пары, в модели, свободной от ограничений работ [5, 7, 8] и [9, 10], то есть с явным учетом спин селективного T-D-реагирования с константой скорости, находящейся в произвольном соотношении с характерными частотами задачи, в магнитном поле произвольной величины индукции B. Ниже будет показано, что даже в такой общей постановке задача имеет аналитическое решение, несмотря на то, что размер исходной спиновой матрица плотности T-D-пары равен 6×6.

Спин-гамильтониан T-D-пары может быть записан в виде:

$$H = g_T \mu_B B S_{Tz} + g_D \mu_B B S_{Dz} - 2J_{exc}\mathbf{S}_D\mathbf{S}_T - \mathbf{S}_T\overleftrightarrow{\mathbf{D}}\mathbf{S}_T\,, \qquad (1)$$

где два первых слагаемых правой части определяют энергию зеемановского взаимодействия триплетной и дублетной молекул с магнитным полем индукции **B**; третье слагаемое определяет межмолекулярное обменное взаимодействие, а четвертое – внутритриплетное спин-спиновое взаимодействие. Операторы $\mathbf{S}_T, \mathbf{S}_D$ – векторные операторы электронных спинов молекул T и D; $\overleftrightarrow{\mathbf{D}}$ – тензор внутритриплетного спинового диполь-дипольного взаимодействия. На больших межмолекулярных расстояниях r обменный интеграл зануляется: $J_{exc}(r) \to 0$.

Оператор обменного взаимодействия диагонален в парном базисе $\left|JM\right\rangle$

$$H_{exc}\left|JM\right\rangle = J_{exc}\left(\mathbf{S}^2 - \mathbf{S}_T^2 - \mathbf{S}_D^2\right)\left|JM\right\rangle = J_{exc}\left[J\left(J+1\right) - 11/4\right]\left|JM\right\rangle. \quad (2)$$

Здесь $\mathbf{S} = \mathbf{S}_1 + \mathbf{S}_2$ – векторный оператор суммарного электронного спина T-T-пары, J, M – квантовые числа суммарного спинового момента и его z-проекции. Гамильтониан спин-спинового взаимодействия учитывает только магнитодипольное внутримолекулярное взаимодействие триплета $H_{SS} = -\mathbf{S}_T \overleftrightarrow{\mathbf{D}} \mathbf{S}_T$, межмолекулярное спин-спиновое взаимодействие триплета и дублета полагается малым.

Квадруплетный и дублетный наборы парных спиновых состояний $\left|JM\right\rangle$ объединенной системы T-D могут быть записаны в виде:

$$\left|3/2,+3/2\right\rangle = \left|+1,+1/2\right\rangle = \left|Q_{+3/2}\right\rangle,$$

$$\left|3/2,+1/2\right\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}}\left\{\left|+1,-1/2\right\rangle + \sqrt{2}\left|0,+1/2\right\rangle\right\} = \left|Q_{+1/2}\right\rangle,$$

$$\left|3/2,-1/2\right\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}}\left\{\left|-1,+1/2\right\rangle + \sqrt{2}\left|0,-1/2\right\rangle\right\} = \left|Q_{-1/2}\right\rangle,$$

$$\left|3/2,-3/2\right\rangle = \left|-1,-1/2\right\rangle = \left|Q_{-3/2}\right\rangle;$$

$$\left|1/2,+1/2\right\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}}\left\{\sqrt{2}\left|+1,-1/2\right\rangle - \left|0,+1/2\right\rangle\right\} = \left|D_{+1/2}\right\rangle,$$

$$\left|1/2,-1/2\right\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}}\left\{\sqrt{2}\left|-1,+1/2\right\rangle - \left|0,-1/2\right\rangle\right\} = \left|D_{-1/2}\right\rangle.$$

Два собственных значения обменной энергии:

$$2J_{exc}\mathbf{S}_D\mathbf{S}_T\left|3/2\right\rangle = J_{exc}\left|3/2\right\rangle, \qquad 2J_{exc}\mathbf{S}_D\mathbf{S}_T\left|1/2\right\rangle = -2J_{exc}\left|1/2\right\rangle. \quad (3)$$

В соответствии с гамильтонианом (1) в модели появляется четыре характерные частоты: $\omega_T, \omega_D, \omega_{exc}, \omega_{SS}$. Первые две являются ларморовскими частотами триплета и дублета, соответственно, третья – отвечает обменному взаимодействию $\omega_{exc} = J_{exc}/\hbar$, наконец, последняя частота в этом списке характеризует внутритриплетное спин-спиновое взаимодействие. Кроме того, будем характеризовать скорость T-D-тушения константой K_D, также имеющей размерность частоты.

Описание кинетики спин-селективной реакции тушения триплетных электронных возбуждений радикалами может быть произведено на основе парного оператора плотности $\rho(t)$, удовлетворяющего следующему уравнению со спин-гамильтонианом T-D-пары (1) [4, 5]

$$\frac{d}{dt}\rho(t) = -\frac{i}{\hbar}\left[H,\rho(t)\right] - \frac{1}{2}\left\{\rho\Lambda + \Lambda\rho\right\} - K_{-1}\rho(t), \quad (4)$$

где реакционный оператор Λ в (4) определяется через проектор $P_D = \sum_{M=\pm 1/2}\left|D_M\right\rangle\left\langle D_M\right|$ на дублетное состояние T-D-пары и фиксированную скорость K_D на радиусе реакции r_D. Тогда $\Lambda = K_D \sum_{M=\pm 1/2}\left|1/2,M\right\rangle\left\langle 1/2,M\right|$. Постоянный параметр K_{-1} определяет скорость распада когерентной T-D-пары в результате выхода одного из реагентов из «клетки» растворителя. Вводя кинетический оператор K соотношением

$$K = -\frac{i}{\hbar}\left(H - i\frac{\hbar}{2}\Lambda\right), \quad (5)$$

формальное решение уравнения (4) может быть записано в виде операторных экспонент

$$\rho(t) = \exp(-K_{-1}t)\exp(Kt)\rho(0)\exp(K^{*}t)\,. \tag{6}$$

Используя, далее, теорему Сильвестра для матричной экспоненты

$$\exp(Kt) = \sum_{k=1}^{6} \exp(\lambda_k t) \frac{\prod_{j\neq k}\left(K - \lambda_j I\right)}{\prod_{j\neq k}\left(\lambda_k - \lambda_j\right)},$$

где λ_m – собственные значения кинетического оператора K, все элементы матрицы плотности $\langle JM|\rho|J'M'\rangle$ можно выразить через матричные элементы $\langle JM|K|J'M'\rangle$ [9, 10]:

$$\langle JM|K|J'M'\rangle = \begin{pmatrix} \Omega_1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \Omega_2 & 0 & \Omega_{24} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \Omega_3 & 0 & \Omega_{35} & 0 \\ 0 & \Omega_{24} & 0 & \Omega_4 - \dfrac{iK_D}{2} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \Omega_{35} & 0 & \Omega_5 - \dfrac{iK_D}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \Omega_6 \end{pmatrix}, \tag{7}$$

$$\Omega_1 = \frac{\omega_{SS}}{3} + \omega_{exc} + \frac{\omega_D}{2} + \omega_T\,, \qquad \Omega_6 = \frac{\omega_{SS}}{3} + \omega_{exc} - \frac{\omega_D}{2} - \omega_T\,,$$

$$\Omega_2 = -\frac{\omega_{SS}}{3} + \omega_{exc} + \frac{1}{3}\left(\frac{\omega_D}{2} + \omega_T\right), \qquad \Omega_3 = -\frac{\omega_{SS}}{3} + \omega_{exc} - \frac{1}{3}\left(\frac{\omega_D}{2} + \omega_T\right),$$

$$\Omega_4 = -2\omega_{exc} + \frac{1}{3}\left(-\frac{\omega_D}{2} + 2\omega_T\right), \qquad \Omega_5 = -2\omega_{exc} + \frac{1}{3}\left(\frac{\omega_D}{2} - 2\omega_T\right),$$

$$\Omega_{24} = \frac{\sqrt{2}}{3}\omega_{SS} + \frac{\sqrt{2}}{3}\left(-\omega_D + \omega_T\right), \qquad \Omega_{35} = \frac{\sqrt{2}}{3}\omega_{SS} + \frac{\sqrt{2}}{3}\left(\omega_D - \omega_T\right).$$

Особенности структуры матрицы (7) (в столбцах и строках с частотами Ω_1 и Ω_6 не содержатся другие ненулевые элементы) позволяют свести задачу на собственные значения к уравнению с определителем размера 4×4. Тем самым, собственные значения матрицы (7) могут быть найдены в аналитическом виде, и записаны через характерные частоты (7) как:

$$\begin{aligned} &\lambda_1 = -\mathrm{i}\Omega_1, \\ &\lambda_2 = -\mathrm{i}\Omega_6, \\ &\lambda_{3,4} = \frac{1}{2}\left[-K_D/2 - \mathrm{i}(\Omega_2 + \Omega_4) \mp \sqrt{K_D^2/4 - \mathrm{i}\,K_D(\Omega_2 - \Omega_4) - (\Omega_2 - \Omega_4)^2 - 4\Omega_{24}^2}\right], \\ &\lambda_{5,6} = \frac{1}{2}\left[-K_D/2 - \mathrm{i}(\Omega_3 + \Omega_5) \mp \sqrt{K_D^2/4 - \mathrm{i}\,K_D(\Omega_3 - \Omega_5) - (\Omega_3 - \Omega_5)^2 - 4\Omega_{35}^2}\right]. \end{aligned} \tag{8}$$

Таким образом, матрица оператора (6)

$$\begin{aligned} &\langle JM|\rho(t)|J'M'\rangle = \exp(-K_{-1}t)\times \\ &\times\sum_{J''M''}\sum_{J'''M'''}\langle JM|\exp(Kt)|J''M''\rangle\langle J''M''|\rho(0)|J'''M'''\rangle\langle J'''M'''|\exp(K^{*}t)|J'M'\rangle \end{aligned} \tag{9}$$

с учетом (7) и (8) является полностью определенной.

Поскольку реакция T-D-тушения протекает только через $|D_M\rangle$-состояния, наибольший интерес представляет эволюция населенности парного спинового дублета, представленная элементами $\langle D|\rho(t)|D\rangle$. В начальный момент времени заселены только квартетные состояния, а дублетные состояния опустошены вследствие первого акта реакции

тушения. Анализ динамики когерентных T-D-пар производится для тех молекул, которые не вступили в реакцию при первом контакте из-за неблагоприятной спиновой конфигурации. По этой причине начальное условие для оператора плотности во всех случаях выбиралось в виде:

$$\rho(0) = \frac{1}{6} \cdot \left| Q_M \right\rangle \left\langle Q_M \right| . \tag{10}$$

Интегральная вероятность $p_{TD}(B)$ акта тушения в когерентной T-D-паре может быть записана в виде

$$p_{TD}(B) = K_D \sum_{M_S = \pm 1/2} \int_0^\infty \left\langle 1/2, M \left| \rho(t) \right| 1/2, M \right\rangle \exp(-K_{-1} t) dt . \tag{11}$$

Очевидно, что модель «клетки», определяющая характер распада когерентного состояния T-D-пары, может быть заменена на любую другую модель, более соответствующую специфике конкретной молекулярной системы и ее окружения. Такая замена, однако, никак не скажется на основных результатах проводимого исследования, излагаемых ниже.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В ходе реализации математической модели, различные параметры задачи, кроме g-факторов, варьировались в широком диапазоне. Учитывалось, что энергия обменного взаимодействия экспоненциально зависит от расстояния между молекулами T-D пары. При расстояниях, сравнимых с размерами молекулы, эта энергия может превышать 10 см$^{-1}$. Однако на расстояниях порядка нескольких нанометров обменным расщеплением термов уже можно пренебречь. Обычно для радикальных реакций обменные расщепления оцениваются в 1 мТл [5, 6].

Постоянные тонкой структуры для монокристаллов нафталина, определенные Хатчисоном и Мангумом [18, 19], составляют D = 0,1006 см$^{-1}$ (17 мТл), E = 0,0136 см$^{-1}$ (2 мТл). Однако в маловязких жидкостях, в условиях вращательного усреднения величины спин-спинового взаимодействия, его вклад в спиновую динамику определяется эффективными значениями параметров тонкой структуры, которые, как правило, имеют гораздо меньшие значения, чем приведенные в [18, 19]. В пределе быстрого вращательного усреднения спин-спиновым взаимодействием можно и вовсе пренебречь.

В проведенных расчетах для константы K_D скорости T-D тушения принималось значение K_D = 3 10^{10} с$^{-1}$ (178 мТл).

На рис. 1 представлены временные зависимости населенности парного дублетного состояния $\rho_{DD} = \left\langle D \left| \rho(t) \right| D \right\rangle$ в магнитном поле различной величины индукции B. Наблюдаются характерные затухающие осцилляции населенности с периодом около 100 нс. С ростом индукции B до 0,9 Тл имеет место увеличение амплитуды осцилляций на порядок. Такой характер магнитного эффекта типичен для Δg -механизма влияния поля [9, 10], то есть внутритриплетное спин-спиновое взаимодействие не вносит ощутимого вклада в спиновую динамику T-D-пары в случае использованных для расчетов значений параметров рис. 1. При увеличении частоты спин-спинового взаимодействия на порядок, т.е. при ω_{SS} = 0,1 ГГц, характер магнитного эффекта качественно изменяется: с увеличением индукции B внешнего магнитного поля происходит подавление амплитуды осцилляций, вместе с тем их частота увеличивается и определяется уже не зеемановским, а спин-спиновым взаимодействием. Возникают биения, период которых при B = 0,3 Тл составляет около 200 нс. При дальнейшем увеличении спин-спинового взаимодействия еще на порядок, т.е. при ω_{SS} = 1 ГГц, наблюдаются осцилляции с периодом около 6 нс, а период биений составляет 80 нс при B = 0,6 Тл и 50 нс при B = 0,9 Тл.

Наглядно эта картина представлена на рис. 2, где показаны осцилляции населенности парного дублетного состояния в магнитном поле различной величины индукции B, при ω_{SS} = 0,5 ГГц. Из рисунка видно, что с увеличением индукции поля B уменьшается период биений населенности дублетного состояния T-D-пары.

При увеличении константы K_D скорости тушения до 1 ГГц и частоте спин-спинового взаимодействия ω_{SS} = 0,1 ГГц, осцилляции населенности парного дублетного состояния сменяются активационно-релаксационной зависимостью, причем с ростом индукции магнитного поля нарастающий участок временной зависимости $\rho_{DD} = \langle D | \rho(t) | D \rangle$ увеличивает свой наклон, а в момент около 26 нс происходит пересечение кинетических кривых населенности на ниспадающем участке, так что на больших временах *t* населенность в поле большей индукции становится меньше, чем в поле меньшей индукции.

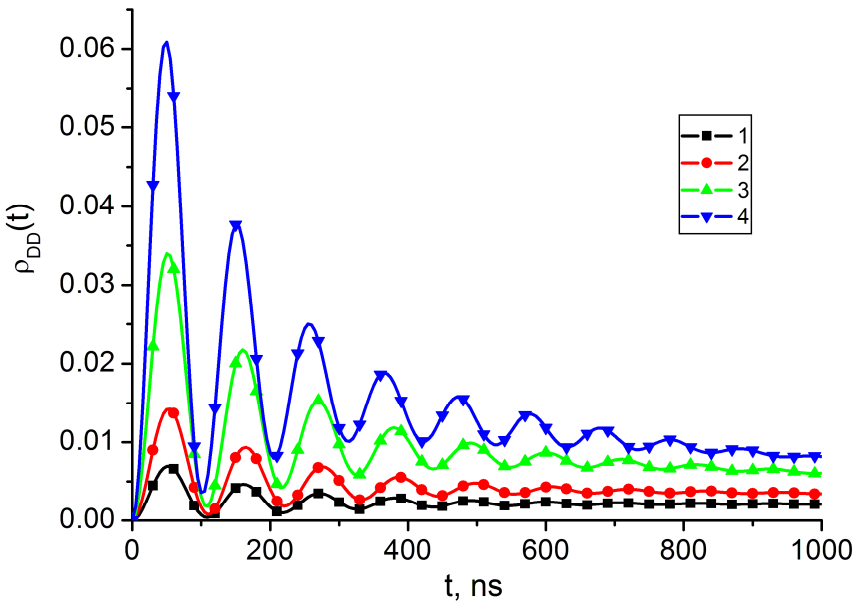


Рис. 1. Эволюция населенности парного дублетного состояния в магнитном поле различной величины индукции B: 1 – 0; 2 – 0,3; 3 – 0,6; 4 – 0,9 T.
Значения других параметров: Δ g=0,01; $K_D = \omega_{SS} = 0,5 \cdot \omega_{exc}$ = 0,01 ГГц

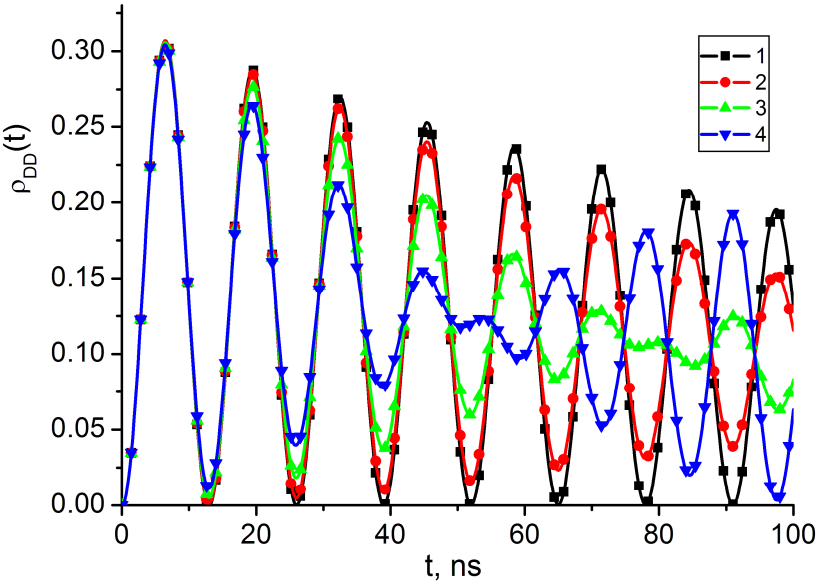


Рис. 2. Эволюция населенности парного дублетного состояния в магнитном поле различной величины индукции B: 1 – 0 T; 2 – 0,3 T; 3 – 0,6 T; 4 – 0,9 T. ω_{SS} = 0,5 ГГц.
Значения остальных параметров – такие же, как и для рис. 1

Кинетика населенности $n_T(t)$ возбужденных Т-состояний молекул люминофора в магнитном поле индукции В определяется уравнением

$$\frac{d}{dt}n_T(t) = Q_T - \frac{1}{\tau_T}n_T(t) - K(B)C_D n_T(t) - K_{TT}(B)n_T^2(t)\,, \tag{12}$$

где $K(B)$ и $K_{TT}(B)$ – магнитозависимые бимолекулярные константы скорости T-D-тушения и T-T-аннигиляции, соответственно; Q_T – постоянная плотность скорости генерации Т-состояний; τ_T – время жизни Т-состояния. В случае относительно невысокого уровня накачки, т.е. когда

$$K_{TT}(B)n_T^2(t) \ll K(B)C_D n_T(t)\,,$$

и в стационарных условиях получаем для концентрации Т-молекул

$$n_T^{\infty}(B) = \frac{Q_T\tau_T}{1+K(B)C_D\tau_T}\,. \tag{13}$$

Величина $\gamma^T(B)$ магнитного эффекта тушения фосфоресценции дублетными молекулами в условиях стационарного возбуждения системы и низкого уровня накачки, позволяющего исключить из рассмотрения реакцию T-T-аннигиляции, может быть определена на основе (12) как величина, не зависящая от мощности внешнего источника Q_T:

$$\gamma^T(B) = \frac{n_T^{\infty}(B)}{n_T^{\infty}(0)} = \frac{1+K(0)C_D\tau_T}{1+K(B)C_D\tau_T}\,. \tag{14}$$

Константу $K(B)$ скорости тушения в (14) можно определить на основе (11) и константы k_{diff} скорости диффузионных встреч реагентов в виде

$$K(B) = \alpha k_{diff}\left[\frac{1}{3}+\left(1-\frac{1}{3}\alpha\right)K_D\sum_{M_S=\pm1/2}\int_0^{\infty}\langle 1/2, M|\rho(t)|1/2, M\rangle\exp(-K_{-1}t)dt\right], \tag{15}$$

где $\alpha = K_D/(K_D+K_{-1})$ – вероятность тушения в отдельном акте диффузионной встречи молекул реагентов.

При слабом тушении, то есть когда $K(0)C_D\tau_T \ll 1$, из (14) получаем

$$\gamma^T(B) \approx 1-\left[K(B)-K(0)\right]C_D\tau_T\,. \tag{16}$$

Объединяя (15) и (16) получаем итоговое выражение для оценки величины магнитного эффекта тушения фосфоресценции дублетными молекулами в условиях стационарного возбуждения системы, низкого уровня накачки и слабого тушения

$$\gamma^T(B) \approx 1-k_{diff}C_D\tau_T\alpha\left(1-\frac{1}{3}\alpha\right)K_D\sum_{M_S=\pm1/2}\int_0^{\infty}\langle 1/2, M|\rho(t\,|\,B)-\rho(t\,|\,0)|1/2, M\rangle\exp(-K_{-1}t)dt\,. \tag{17}$$

В общем случае произвольной величины эффективности тушения, возвращаясь к (14), получаем

$$\gamma^T(B) = \frac{1+\chi\int_0^{\infty}\rho(t|0)K_D\exp(-K_{-1}t)dt}{1+\chi\int_0^{\infty}\rho(t|B)K_D\exp(-K_{-1}t)dt}\,, \tag{18}$$

где

$$\chi = \frac{3\beta(1-\alpha/3)}{1+\beta}\,, \qquad \beta = \frac{\alpha}{3}C_D k_{diff}\tau_T\,.$$

Таким образом, величина $\gamma^T(B)$ магнитного эффекта как в случае сильного тушения (18), так и в случае слабого тушения (17), оказывается зависящей от концентрации дублетных молекул, а также целого ряда кинетических параметров, характеризующих систему. Это накладывает определенные ограничения на условия проведения эксперимента.

На рис. 3 представлены зависимости магнитного отклика (14) для различных значений скорости распада когерентной T-D-пары при изменении индукции B магнитного поля от нуля до 350 мТл. Расчеты величины $\gamma^T(B)$ произведены на основе выражений (15) – (18) при большой величине спин-спинового взаимодействия (1 ГГц). С увеличением скорости K_{-1} до 0,5 ГГц происходит исчезновение отрицательного эффекта поля на участке до 50 мТл, а высокополевое значение отклика достигает величины 3,5 %. Следует отметить, что вклад в наблюдаемую полевую зависимость вносят оба механизма инициирования спиновой эволюции когерентной пары: и спин-спиновый и Δg - механизм.

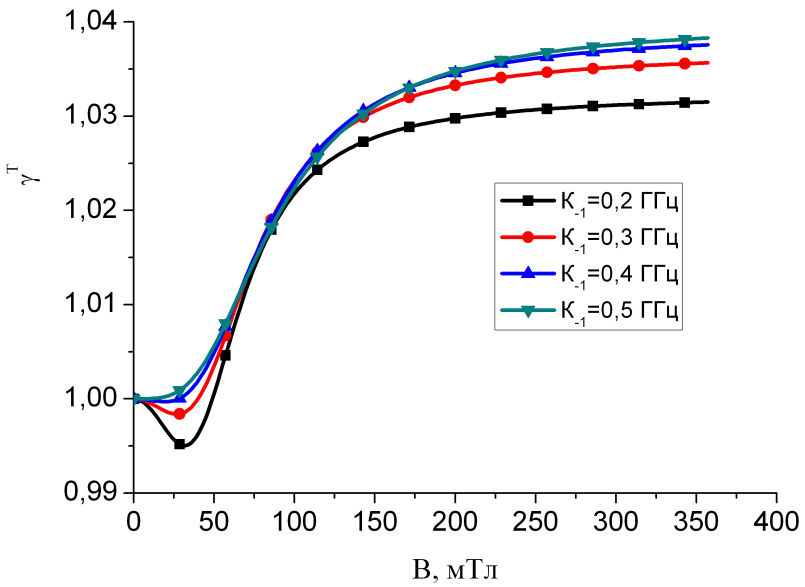


Рис. 3. Эффект магнитного поля в реакции T-D-тушения для различных значений константы скорости K_{-1}: (1) – 0,2; (2) – 0,3; (3) – 0,4; (4) – 0,5 ГГц. Значения других параметров: $K_D = 5$, $\omega_{SS} = 1$, ω_{exc} = 0,1 ГГц, Δg =0,01

На рис. 4 представлены зависимости магнитного отклика $\gamma^T(B)$ от величины обменного взаимодействия в T-D-паре. Из графиков видно, что отрицательный эффект поля в низкополевой области проявляется лишь при малой величине этого взаимодействия (0,1 ГГц). В остальных случаях, при больших обменных частотах, с ростом магнитного поля стационарная населенность триплетного состояния монотонно увеличивается.

На рис. 5 представлены полевые зависимости магнитного отклика для выхода реакции T-D-тушения при различных значениях параметра D тонкой структуры триплетной молекулы. С увеличением спин-спинового взаимодействия амплитуда отрицательного эффекта поля растет, вместе с протяженностью этого участка, а превышение отклика $\gamma^T(B)$ над 1 становится все менее значительным.

На рис. 6 представлены магнитополевые зависимости отклика $\gamma^T(B)$ для выхода реакции T-D-тушения при различных значениях константы K_D скорости T-D-тушения. Заметный 8% отрицательный эффект магнитного поля наблюдается при малых скоростях реакции.

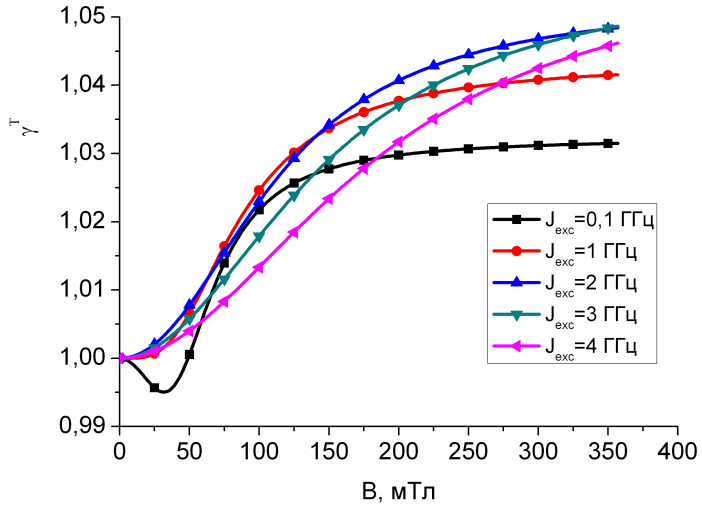


Рис. 4. Эффект магнитного поля в реакции T-D-тушения для различных значений величины J_{exc} обменного взаимодействия: (1) – 0,1; (2) – (5) – от 1 до 4 ГГц.

Значения других параметров: $K_D = 5$, $\omega_{SS} = 1$, K_{-1} = 0,2 ГГц, Δ g=0,01

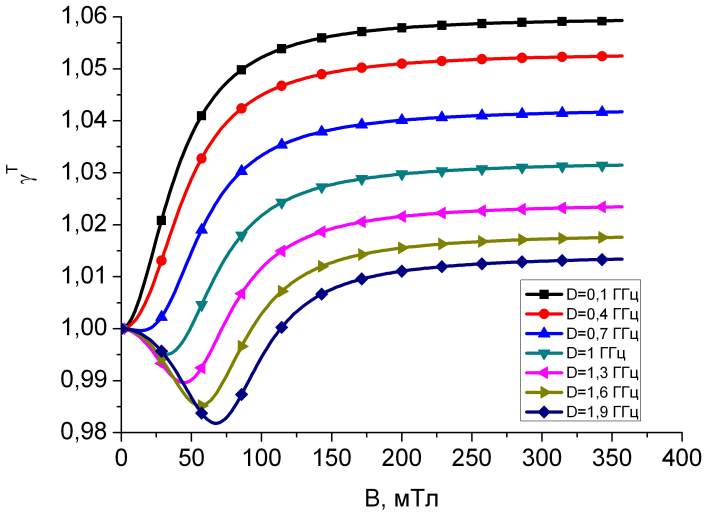


Рис. 5. Эффект магнитного поля в реакции T-D-тушения для различных значений постоянной *D* тонкой структуры триплета: от 0,1 до 1,9 ГГц.

Значения других параметров: $K_D = 5$, $K_{-1} = 0,2$, ω_{exc} = 0,1 ГГц, Δ g=0,01

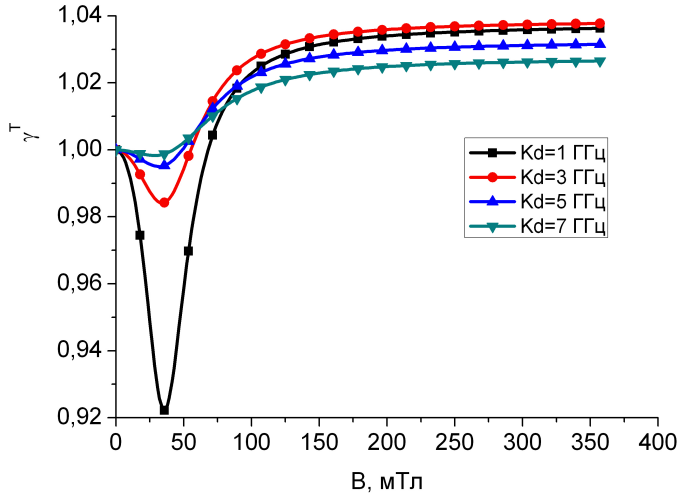


Рис. 6. Эффект магнитного поля в спин-селективной реакции для различных значений константы K_D скорости T-D-тушения: от 1 до 7 ГГц.

Значения других параметров: $K_{-1} = 0,2$, $\omega_{SS} = 1$, ω_{exc} = 0,1 ГГц, Δ g=0,01

Приведенные на рис. 3 – 6 магнитополевые зависимости отклика $\gamma^T(B)$ для выхода реакции T-D-тушения хорошо согласуются с экспериментальными результатами Л. Фолкнера и А. Барда [1] для жидких растворов антрацена с катионом «голубой Вюрстера» в качестве дублетного тушителя, а также Х. Тачикавы и А. Барда [2]. В экспериментах [1 – 2] оценка величины отклика системы на внешнее магнитополевое воздействие производилась посредством регистрации замедленной флуоресценции аннигиляционного типа, возникающей в процессе T-T-аннигиляции электронных возбуждений триплетной подсистемы. В таком случае необходимо учитывать зависимость от магнитного поля бимолекулярной константы $K_{TT}(B)$ скорости T-T-аннигиляции. Если же стационарная концентрация T-молекул $n_T^{\infty}(B)$ измеряется непосредственно – по сигналу фосфоресценции, или T-T-поглощения, а накачка системы невысока, T-T-аннигиляция электронно-возбужденных молекул не будет вносить вклада в отклик $\gamma^T(B)$. Несмотря на указанные особенности формирования величины магнитного отклика $\gamma^T(B)$ между расчетными зависимостями рис. 3 – 6 и экспериментальными кривыми, приведенными в [1 – 2] наблюдается не только качественное, но и, в ряде случаев, количественное соответствие.

Работа поддержана Минобрнауки РФ (Госзадание Министерства. Проект № 1.3.06) и РФФИ (проект № 14-02-97000).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Faulkner L.R., Bard A.J. Wurster's Blue Cation as an Anthracene Triplet Quencher in Fluid Solution and the Effect of Magnetic Field on This Interaction // J. Amer. Chem. Soc. 1969. V. 91, № 23. P. 6497-6498.

2. Tachikawa H., Bard A.J. Effect of concentration and magnetic field on radical ion (Wurster's Blue Cation and benzoquinone anion) Quenching of anthracene triplets in fluid solutions // Chem. Phys. Lett. 1974. V. 26, № 1. P. 10-15.

3. Faulkner L.R., Bard A.J. Magnetic field effects on anthracene triplet- triplet annihilation in fluid solutions // J. Amer. Chem. Soc. 1969. V. 91, № 23. P. 6495-6496.

4. Johnson R.C., Merrifield R.E. Effects of magnetic fields on the mutual annihilation of triplet excitons in anthracene crystals // Phys. Rev. B. 1970. V. 1, № 2. P. 896-902.

5. Atkins P.W., Evans G.T. Magnetic field effects on chemiluminescent fluid solutions // Molecular Physics. 1975. V. 29, № 3. P. 921-935.

6. Зельдович Я.Б., Бучаченко А.Л., Франкевич Е.Л. Магнитно-спиновые эффекты в химии и молекулярной физике // Успехи физических наук. 1988. Т. 155, № 1. С. 3-45.

7. Кучеренко М.Г., Дюсембаев Р.Н. Зависимость скорости спин-селективной аннигиляции электронных возбуждений от внешнего магнитного поля в наноструктурированных системах // Химическая физика и мезоскопия. 2010. Т. 12, № 1. С. 112-119.

8. Кучеренко М.Г., Дюсембаев Р.Н., Измоденова С.В. Влияние магнитного поля на аннигиляцию триплетных электронных возбуждений, мигрирующих в сферических нанопорах. Объемные и поверхностные блуждания // Вестник ОГУ. 2009. № 9. С. 125-131.

9. Кучеренко М.Г., Пеньков С.А. Влияние внешнего магнитного поля на скорость взаимной аннигиляции триплетных электронных возбуждений в наноструктурах с бистабильными пространственными состояниями // Химическая физика и мезоскопия**.** 2014. Т. 16, №4. С. 574-587.

10. Kucherenko M.G., Dusembaev R.N. Positive magnetic field effect on mutual triplet triplet annihilation of mixed molecular pairs: Magnetosensitive geterofusion induced by difference of g-factors // Chem. Phys. Lett. 2010. V. 487. P. 58-61.

11. Mani T., Vinogradov S.A. Magnetic Field Effects on Triplet–Triplet Annihilation in Solutions: Modulation of Visible/NIR Luminescence // J. Phys. Chem. Lett. 2013. V. 4(17). P. 2799-2804.

12. Iwasaki Y., Maeda K., Murai H. Time-Domain Observation of External Magnetic Field Effects on the Delayed Fluorescence of *N,N,N',N'*-Tetramethyl-1,4-phenylenediamine in Alcoholic Solution // J. Phys. Chem. A. 2001. V. 105(13). P. 2961-2966.

13. Stepanov S.V., Zvezhinski D.S., Duplatre G., Byakov V.M., Batskikh Yu.Yu., Stepanov P.S. Incorporation of the Magnetic Quenching Effect into the Blob Model of Ps Formation. Finite Sized Ps in a Potential Well // Materials Science Forum. Trans Tech Publications, Switzerland, 2011. V. 666. P. 109-114.

URL: doi:10.4028/www.scientific.net/MSF.666.109 (дата обращения 15.02.2015).

14. Gonzalez-Zalbaa M.F., Galibertb J., Iacovellab F., Williamsa D., Ferrusa T. Evidence of magnetic field quenching of phosphorous-doped silicon quantum dots : Preprint submitted to Current Applied Physics. 2013. 12 p.

15. Moiseev A.G., Poddutoori P.K., Van Der Est A. Spin-Selective Electron Transfer and Charge Recombination in Self-Assembled Porphyrin Naphthalenediimide Dyads // Applied Magnetic Resonance. 2012. V. 42(1). P. 41-55.

16. Maeda K., Wedge C.J., Storey J.G., Henbest K.B., Liddell P.A., Kodis G., Gust D., Hore P.J., Timmel C.R. Spin-selective recombination kinetics of a model chemical magnetoreceptor // Chemical Communications. 2011. V. 47(23). № 6. P. 6563-6565.

17. Lewis A.M., Manolopoulos D.E., Hore P.J. Asymmetric recombination and electron spin relaxation in the semiclassical theory of radical pair reactions // J. Chem. Phys. 2014. V. 141(4), № 7. doi:10.1063/1.4890659.

18. Hutchison C.A., Mungum B.W. Paramagnetic Resonance Absorption in Naphthalene in Its Phosphorescent State // J. Chem. Phys. 1958. V. 29. P. 952-953.

19. Hutchison C.A., Mungum B.W. Paramagnetic Resonance Absorption in Naphthalene in Its Phosphorescent State // J. Chem. Phys. 1961. V. 34. P. 908-922.

SPIN DYNAMICS OF THE COHERENT TRIPLET-DOUBLET PAIRS OF SELECTIVELY REACTING MOLECULES IN AN EXTERNAL MAGNETIC FIELD

Kucherenko M.G., Pen'kov S.A.

Orenburg State University, Orenburg, Russia

SUMMARY. The influence of an external magnetic field on spin-selective suppression of triplet (T) electronic excited state by the spin doublet D is investigated. Analysis of the T-states population kinetic is conducted on the basis of the solution of the equation for the T-D-pair spin density matrix, taking into account the exchange, spin-spin and Zeeman interactions. The dependencies of the magnetic effect magnitude of the T-D-quenching of phosphorescence from characteristic frequencies parameters of the system and the rate constants of the reaction are investigated. For large values of the magnetic field induction (greater than 0.1 T) a positive effect in the radiation intensity (4 – 6 %) is observed (the T-D-quenching rate was decreased), whereas at low fields (0.1 T), the quenching efficiency slightly (1 – 2 %) increased.

KEYWORDS: magnetic field, triplet electronic excited state, spin-Hamiltonian, triplet-doublet quenching of phosphorescence.

Кучеренко Михаил Геннадьевич, доктор физико-математических наук, профессор, заведующий кафедрой радиофизики и электроники ОГУ, тел. (3532)37-24-57, e-mail: clibph@yandex.ru

Пеньков Сергей Александрович, ведущий инженер кафедры РФиЭ ОГУ,
тел. (3532)37-28-40, e-mail: ingineer-rf2013@yandex.ru

УДК 678.01:541.61+543.41.6

САМОПРОИЗВОЛЬНОЕ ОКИСЛЕНИЕ НА ВОЗДУХЕ ФЕНИЛОНА, НИТРОВАННОГО ОКИСЛАМИ АЗОТА

ПОХОЛОК Т.В., ГАПОНОВА И.С., ПАРИЙСКИЙ Г.Б., ЗАИКОВ Г.Е., МИХЕЕВ Ю.А., ЛОМАКИН С.М.

Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН, 119334, г. Москва, ул. Косыгина, 4

АННОТАЦИЯ. Методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) установлено, что среди валентно насыщенных продуктов реакции полимера фенилона с диоксидом азота присутствуют соединения, вступающие в реакцию с кислородом воздуха при комнатной температуре с образованием свободных радикалов. В результате этой реакции в полимере накапливаются стабильные при $T_{комн.}$ радикалы феноксильного и диариламиноксильного типов. Рассмотрен химический механизм реакции.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: нитрованный фенилон, окисление на воздухе, диариламиноксилы и феноксилы.

Действие диоксида азота ($2NO_2 \leftrightarrow N_2O_4$) на фенилон (поли-*м*-фениленизофталамид) приводит к появлению макромолекулярных стабильных иминоксильных и ариламиноксильных радикалов в малых количествах [1, 2] и больших количеств валентно насыщенных нитро-, нитрозо- и нитритных производных фенилона [3]. Образование этих соединений вызывает полную потерю такого важного технологического свойства, как исходно высокая термостойкость фенилона, не испытавшего действия диоксида азота. В настоящем сообщении изложены результаты, согласно которым спектры стабильных радикалов, неизменные в отсутствие кислорода в течение многих месяцев, трансформируются при хранении нитрованных образцов на воздухе ($T_{комн.}$) вследствие увеличения числа стабильных радикалов. Накапливающиеся при этом радикалы имеют феноксильную и диариламиноксильную структуры. Рассмотрен химический механизм окислительных превращений.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

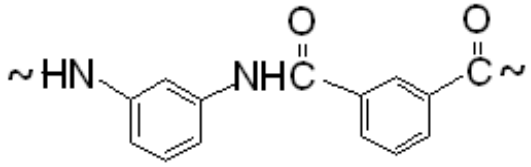
Использовали порошок промышленного фенилона, полученного поликонденсацией *м*-фенилендиамина и изофталевой кислоты. Диоксид азота готовили термическим разложением нитрата свинца $Pb(NO_3)_4$ в вакууме. При этом образующуюся смесь $NO_2 + O_2$ пропускали через трубку с P_2O_5 для удаления воды и конденсировали NO_2 в ловушке, охлаждённой до температуры -35 ºС смесью ацетона с “сухим” льдом. Полученный диоксид азота чистили от следов кислорода трёхкратным повторением цикла “замораживание при 77 К с вакуумированием до $\approx 10^{-3}$ мм рт. ст. + размораживание при $T_{комн.}$”. Очищенный NO_2 перепускали в предварительно вакуумированную шарообразную ёмкость (0,5 л), снабжённую кранами для вакуумирования и присоединения цилиндрической кварцевой ампулы для ЭПР-измерений, а также кварцевой оптической кюветы для определения концентрации NO_2 в газовой фазе.

При проведении опыта ампулу снабжали порошком фенилона массой 0,06 г, присоединяли через запорный кран к шарообразной ёмкости с очищенным NO_2 и вакуумировали до $\approx 10^{-3}$ мм ртутного столба. После этого ампулу с образцом, не нарушая связи с шарообразной ёмкостью, помещали в резонатор малогабаритного спектрометра ЭПР-10 Мини (SPIn и Co, Ltd), имеющего характеристики: частота ВЧ модуляции 100 кГц, мощность СВЧ (1÷3) мВт. Затем, открыв запорный кран, заполняли ампулу газообразным диоксидом азота с концентрацией $6{,}6 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Концентрацию диоксида азота определяли спектрофотометрически по величине оптической плотности при $\lambda = 410$ нм [1, 2] на спектрофотометре “Specord M 40 UV-VIS”.

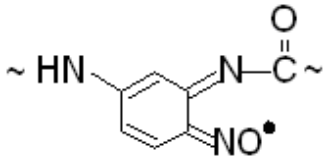
Значения g-факторов и констант сверхтонкого взаимодействия (СТВ) определяли при одновременной регистрации сигналов ЭПР радикалов полимера и сигнала ЭПР от образца, содержащего ионы Mn^{2+} в решётке MgO. ИК-спектры исходных и экспонированных на воздухе (предварительно нитрованных) образцов регистрировали методом многократного нарушенного полного внутреннего отражения на ИК-спектрометре с Фурье-преобразователем Tensor 27 (Bruker) со стандартной ATP-ячейкой Pike Miracle (ZnSe).

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

Полимерные цепи фенилона состоят из большого числа звеньев, строение которых передаёт формула:



Фенилон экспонировали в ЭПР-ампуле в течение 12 ч ($T_{комн.}$) в атмосфере диоксида азота при концентрации $NO_2 = 6{,}6 \cdot 10^{-4}$ моль/л, затем диоксид азота удаляли путём вакуумирования и прогревали 8 ч при 373 К в ходе вакуумирования (остаточное давление 10^{-3} мм Hg). ЭПР-спектр радикалов, накопленных в образце и зарегистрированных при $T_{комн.}$, приведён на рис. 1, *а*. В соответствии с [1, 2], он представляет собой анизотропный сигнал иминоксильных радикалов ImO•, среди которых преобладают радикалы, имеющие концентрацию $2{,}2 \cdot 10^{-4}$ моль/кг, со строением



ImO•

Интенсивность этого сигнала значительно превалирует над анизотропными сигналами иминоксилов с другим строением и сигналом арилациламиноксильных радикалов Ar(NO•)Ac. ЭПР параметры радикалов ImO•: $N_{II} = (4{,}1 \pm 0{,}1)$ мТл, $g_{II} = (2{,}0024 \pm 0{,}0003)$ и $A^N_{\perp} = (2{,}6 \pm 0{,}1)$ мТл, $g_{\perp} = (2{,}0050 \pm 0{,}0003)$, радикалов Ar(NO•)Ac: $A^N_{II} = 1{,}94$ мТл, $g_{II} = (2{,}003 \pm 0{,}003)$ [1, 2].

Спектры этих радикалов остаются неизменными в отсутствие кислорода в течение трёх лет. Между тем, замещение диоксида азота воздухом приводит к появлению сигналов стабильных радикалов, спектры которых отсутствуют на рис. 1, *а*. В ходе экспозиции нитрованного образца в атмосфере воздуха при $T_{комн.}$ интенсивность сигналов новых радикалов значительно растёт, достигая предельных значений за время ≈ 560 ч (23,3 суток). На этом этапе сигнал ЭПР (рис. 1, *б*) соответствует сумме двух спектров. Один из спектров является анизотропным триплетом, характерным для аминоксильных радикалов, чьё движение заторможено в твёрдой полимерной среде. Он характеризуется ЭПР-параметрами: $A^N_{II} = (2{,}6 \pm 0{,}05)$ мТл и $g_{II} = (2{,}0021 \pm 0{,}0003)$, которые практически совпадают с аналогичными показателями дифениламиноксильных радикалов в матрице монокристалла бензофенона [4]. Отсюда следует, что в реакции нитрованного фенилона с кислородом образуется ещё один тип азотокисных радикалов с общей формулой Ar(NO•)Ar, соответствующей радикалам диариламиноксильного типа.

Другой спектр представляет собой достаточно интенсивный синглет, который увеличивает интенсивность сигнала в области центральной компоненты спектра радикалов Ar(NO•)Ar. Этот синглет можно охарактеризовать показателями $\Delta H_{1/2} = (0{,}74 \pm 0{,}05)$ мТл и $g = (2{,}0046 \pm 0{,}0005)$, соответствующими радикалам феноксильного типа [5; 6, с. 142].

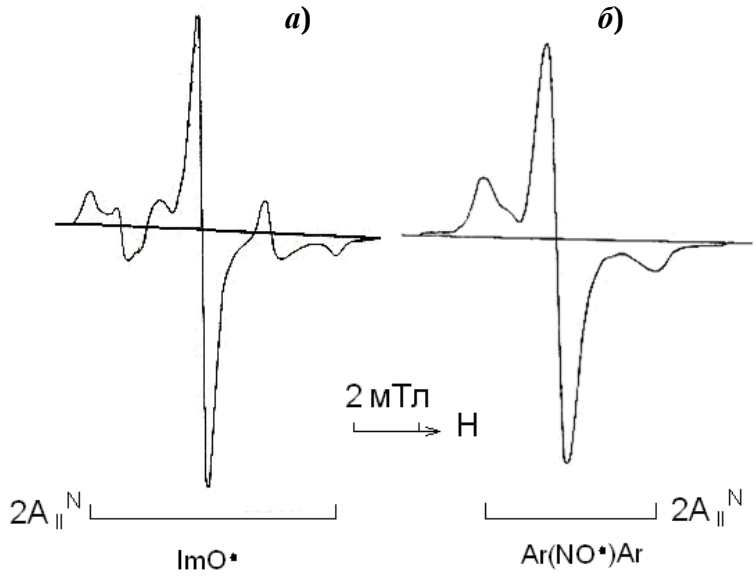


Рис. 1. ЭПР-спектры нитрованного фенилона:
***а*) непосредственно после вакуумирования с прогревом;**
***б*) после 170 ч экспозиции на воздухе (пояснения в тексте)**

Одновременно с ростом сигналов указанных радикалов в экспонируемых на воздухе образцах происходит снижение низкополевой компоненты спектра радикалов ImO• (рис. 1, *а*), которая не перекрывается с сигналами других радикалов. (Отметим, что реальные высоты линий на рис. 1, *а* значительно ниже по сравнению с высотами линий на рис. 1, *б*, для наглядности они произвольно увеличены).

На рис. 2 представлены экспериментальные кинетические кривые, полученные на основании установленных спектральных трансформаций. Здесь кривая *1* обозначает изменение во времени относительных значений $(A_c/A_{st})_t$, отложенных в произвольном масштабе, где A_c – амплитуда центральной компоненты ЭПР спектра указанных выше радикалов, нормированная на амплитуду эталонного сигнала A_{st} (эталон – монокристалл $CuCl_2$), и в нулевой момент времени величина $(A_c/A_{st})_0 = 3{,}5$ относится к радикалу ImO•.

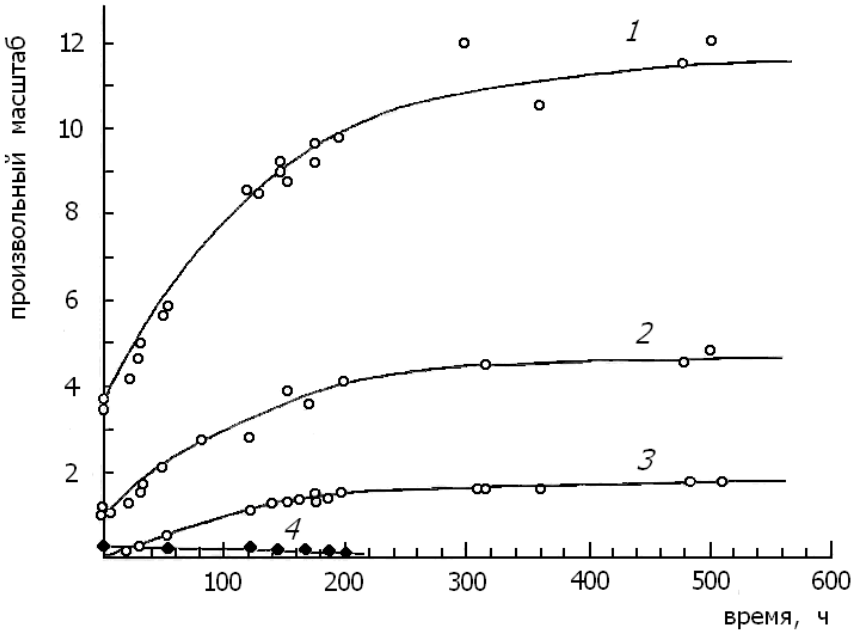


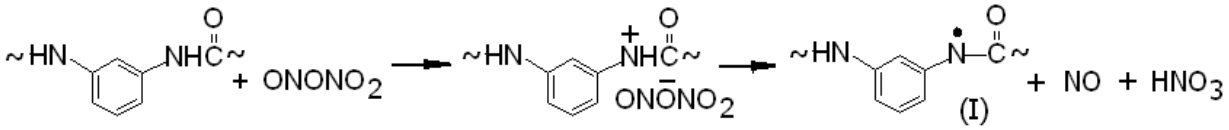
Рис. 2. Изменение интенсивности сигналов ЭПР (в произвольных единицах) во время аэрирования нитрованного фенилона: *1* – амплитуда центральной компоненты спектра; *2* – площадь спектра; *3* – высота низкополевой компоненты спектра радикалов Ar(NO•)Ar; *4* – высота низкополевой компоненты спектра радикала ImO• (пояснения в тексте)

Кривая *2* характеризует изменение во времени отношения интегральной площади спектра к его исходной площади (s_t/s_0). Величина (s_t/s_0) пропорциональна содержанию накапливающихся свободных валентностей в образце. В соответствии с кривой *2* (рис. 2), доля свободных валентностей изменяется на воздухе от $(s_t/s_0)_0 = 1$ (при $t = 0$) до предельной величины $(s_t/s_0)_\infty = 4{,}7$.

Кривая *3* на рис. 2 характеризует рост нормированной на амплитуду ЭПР-эталона высоты низкополевой компоненты $(h_{Ar(NO\bullet)Ar}/A_{st})_t$ сигнала радикалов Ar(NO•)Ar. Здесь же кривая *4* относится к нормированной на амплитуду эталона высоте низкополевой компоненты сигнала иминоксильных радикалов ImO• $(h_{Imo\bullet}/A_{st})_t$. Последние в отсутствие воздуха сохраняют стабильность в течение ~ 3 лет, а на воздухе расходуются полностью ко времени достижения стационарной интенсивности сигналов, характеризуемых кривыми *1 – 3* (рис. 2).

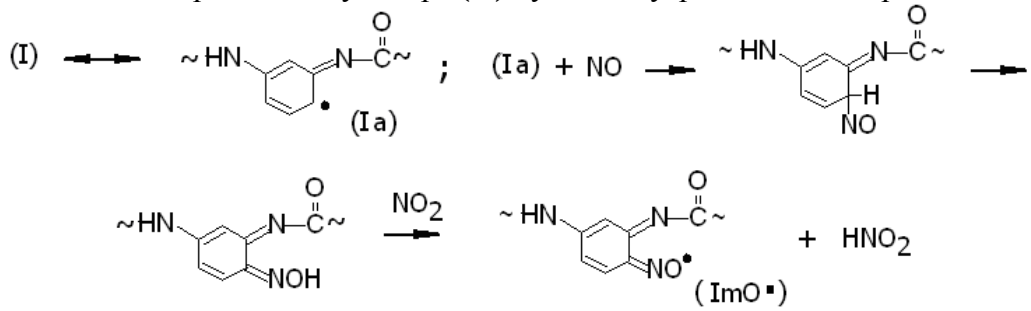
ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Реакция фенилона с окислами азота инициируется переносом электрона с NH-группы на катион нитрозилнитрата $ON^+NO_3^-$, находящегося в химическом равновесии с неполярной формой димера N_2O_4 [1, 2]:



Описанный выше опыт с нитрованием (12 ч) образца и его прогревом в условиях непрерывного вакуумирования привёл к образованию стабильных в вакууме радикалов ImO• с концентрацией ($2{,}2\cdot10^{-4}$ моль/кг, или $1{,}3\cdot10^{-8}$ моль/образец), которая значительно меньше концентрации валентно насыщенных продуктов реакции. О громадном превосходстве концентрации валентно насыщенных продуктов над концентрацией радикалов ImO• свидетельствует изменение интенсивности ИК-полосы поглощения NH-связей при 3 340 см$^{-1}$, установленное в [1, 2] на плёнке фенилона. Так, после экспозиции плёнки в атмосфере NO_2 в течение 20 мин оптическая плотность в максимуме ИК-полосы (ν_{max} = 3 340 см$^{-1}$) составила 0,75 от исходной величины [1, 2]. Соответственно, содержание NH-связей снизилось на четверть от исходного значения $2{,}57\cdot10^{-4}$ моль/образец, т.е. в образце исчезла четверть ($6{,}4\cdot10^{-5}$ молей/образец,) NH-связей (или ≈ 1,0 моль/кг). Вместо этого возникло столько же валентно насыщенных продуктов с нитрозо-, нитро- и нитритными группами [3], и, как видно, их содержание кардинально превышает содержание накопленных радикалов ImO$^\bullet$.

В соответствии с работами [1, 2], иминоксилы ImO$^\bullet$ образуются с участием промежуточного электронного таутомера (Ia) путём “внутриклеточных” реакций:



Как отмечалось, в отсутствие диоксида азота и воздуха радикалы ImO$^\bullet$ стабильны много месяцев. Постепенное исчезновение их ЭПР-сигнала на воздухе можно объяснить реакцией, связанной с электронной таутомеризацией между хиноидно сопряжённой структурой ImO$^\bullet$ и ароматически сопряжённой структурой амидильного типа:

$$\text{ImO}^\bullet \longleftrightarrow \sim\text{Ph-(N=O)-N}^\bullet\text{(CO)}\sim \quad \text{(Ib)}.$$

Протекающие вслед за окислением радикала (Ib) акты показаны в схеме 1:

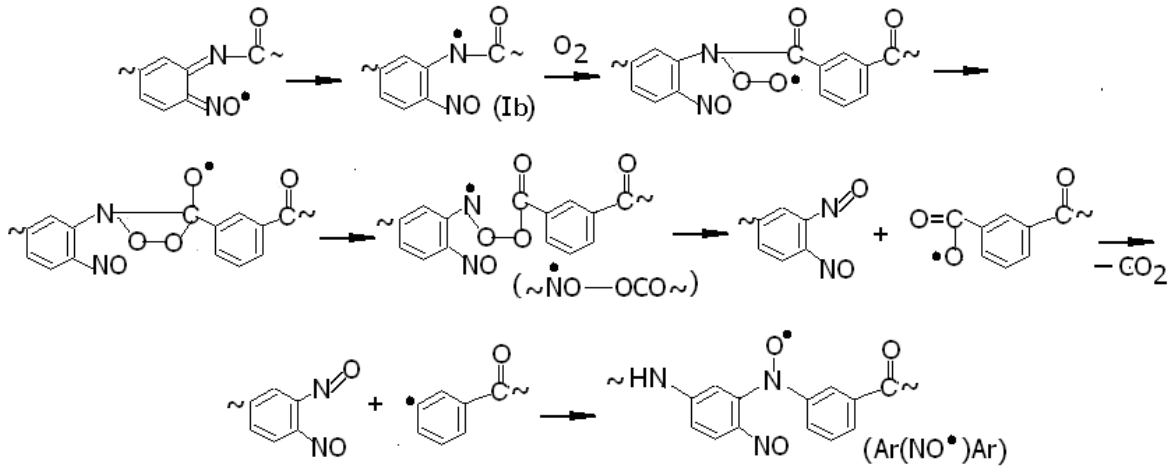


Схема 1

В схеме 1 радикалы (Ib) присоединяют молекулы кислорода, образуя азотпероксидные радикалы (>NOO•). Последние атакуют соседние карбонильные группы, создавая циклические оксирадикалы с пероксигруппой в цикле. Последние изомеризуются в макрорадикалы, несущие свободные валентности на атомах азота и пероксидные группы в полимерных цепях. Вслед за этим происходит разрыв полимерных цепей. При этом появляются концевые нитрозогруппы и бензоатные радикалы, которые декарбоксилируются, превращаясь в замещённые фенильные радикалы. Далее фенильные радикалы соединяются с нитрозогруппами, исполняющими роль спиновых ловушек [7; 8, с. 86]. Одновременно в результате сшивания обрывков полимерных цепей появляются диариламиноксилы Ar(NO•)Ar, стабильные в атмосфере воздуха при $T_{комн.}$.

Кинетическая феноменология процесса

Исходя из вышесказанного, следует ожидать, что накопленные в отсутствие воздуха радикалы ImO• должны перейти, реагируя с кислородом, в устойчивые на воздухе диариламиноксильные радикалы при сохранении числа свободных валентностей:

$$[ImO\bullet]_0 - [ImO\bullet]_t = [Ar(NO\bullet)Ar]_t \text{ или } [ImO\bullet]_0 = [ImO\bullet]_t + [Ar(NO\bullet)Ar]_t.$$

Здесь важно отметить следующее: если такая спиновая компенсация действительно имеет место, то показатель, пропорциональный величине $[ImO\bullet]_0 = [ImO\bullet]_t + [Ar(NO\bullet)Ar]_t$, должен сохранять свое значение на всём отрезке времени окисления нитрованного фенилона. Иначе говоря, такой показатель, являясь константой, может служить в качестве оси абсцисс для всего интервала времени окисления, на котором сигнал ЭПР регистрируется выше указанной константы. В этой связи, при кинетическом анализе кривой *2* (рис. 2) в координатах $[(s_t/s_0), t]$, такую ось следует сместить вверх по оси ординат на безразмерный отрезок $(s_t/s_0)_0 = 1$, а в качестве предельного значения взять разность

$$(s_t/s_0)_\infty - (s_t/s_0)_0 = 4{,}7 - 1 = 3{,}7 = (s_\infty/s_0).$$

С помощью несложных расчётов, можно показать, что ход кривой *2* (рис. 2) на отрезке оси абсцисс [0, 560 ч] и на отрезке оси ординат $[(s_t/s_0)_0 = 1, (s_\infty/s_0) = 3{,}7]$ описывается кинетическим уравнением первого порядка, то есть выражением

$$(s_t/s_0) = 3{,}7\{1 - \exp(-kt)\}. \quad (1)$$

Для определения численного значения константы скорости k уравнение (1) преобразовали к виду $\ln[1 - (s_t/s_0)/3{,}7] = -kt$. Затем, взяв отложенные на кривой *2* (рис. 2) экспериментальные точки, построили график в координатах $(\ln[1 - (s_t/s_0)/3{,}7], t)$, и получили

прямую линию, у которой тангенс угла наклона дал значение константы k = 0,008 ч$^{-1}$. Используя значение константы скорости k = 0,008 ч$^{-1}$ в выражении суммарной кривой $y_s(t) = 1 + (s_t/s_0)$, где (s_t/s_0) – уравнение (1), построили расчётную кривую *2* (рис. 2), которая, как видно, хорошо согласуется с экспериментальными точками.

Полученный результат, свидетельствующий о применимости уравнения (1), важен потому, во-первых, что подтверждает предположение о компенсации расходуемых свободных валентностей радикалов ImO• новыми свободными валентностями радикалов Ar(NO•)Ar по всему ходу процесса окисления нитрованного фенилона. Во-вторых, этот же эффективный первый порядок, обусловливая рост суммарной относительной площади (s_t/s_0) сверх величины $(s_t/s_0)_0 = 1$, единообразно характеризует накопление смеси радикалов феноксильного типа и Ar(NO•)Ar. Этот факт позволяет предполагать, что процесс окисления инициируется реакцией кислорода не с продуктами нитрования нескольких типов, а реакцией с фрагментами одного типа, обеспечивая единую константу скорости.

Сходное с уравнением (1) уравнение первого порядка с той же константой k = 0,008 ч$^{-1}$ хорошо описывает и экспериментальные точки при кривой *3* (рис. 2), относящиеся к накоплению диариламиноксильных радикалов. В данном случае низкополевая компонента радикалов Ar(NO•)Ar (в первой производной ЭПР-спектра) смещена вдоль оси напряжённости магнитного поля относительно низкополевой компоненты радикалов ImO• таким образом, что спиновая компенсация позволяет использовать уравнение кривой

$$(h_{\mathrm{Ar(NO\bullet)Ar}}/A_{\mathrm{st}})_t = (h_{\mathrm{Ar(NO\bullet)Ar}}/A_{\mathrm{st}})_\infty\{1 - \exp(-kt)\} = 1{,}75\{1 - \exp(-kt)\}.$$

Обращаясь к кривой *1* (рис. 2), напомним, что она характеризует кинетику изменения безразмерной амплитуды центральной компоненты ЭПР-спектра, которая на оси ординат начинается с величины 3,5 и заканчивается предельной величиной 8,1. Следует отметить, что кривая *1* (рис. 2), тоже хорошо описывается кинетическим уравнением первого порядка

$$(A_c/A_{\mathrm{st}})_\infty\{1 - \exp(-kt)\},$$

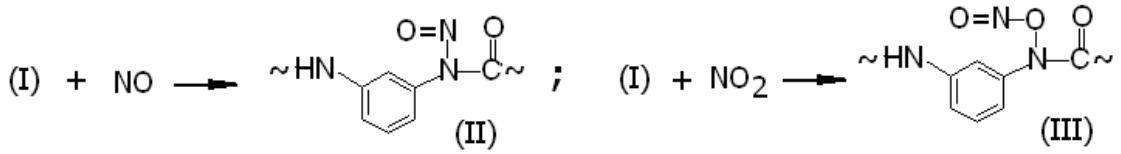
которое адекватно входит в итоговое выражение:

$$(A_c/A_{\mathrm{st}})_t = (A_c/A_{\mathrm{st}})_0 + (A_c/A_{\mathrm{st}})_\infty\{1 - \exp(-kt)\},$$

где $(A_c/A_{\mathrm{st}})_\infty = 8{,}1$; k = 0,008 ч$^{-1}$ и показатель $(A_c/A_{\mathrm{st}})_0 = 3{,}5$ является константой на всём протяжении кривой *1* (рис. 2). Это, в свою очередь, свидетельствует, что снижение амплитуды центральной компоненты в ЭПР-спектре, связанное с убылью радикалов ImO•, компенсируется ростом амплитуды этой же компоненты за счёт образования радикалов Ar(NO•)Ar из ImO•.

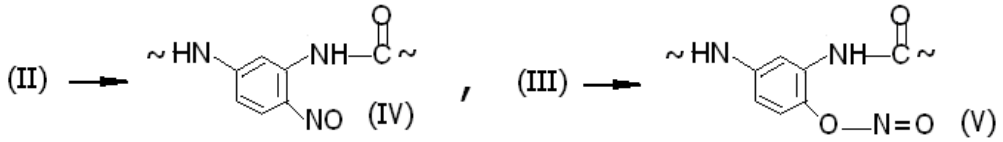
Механизм окисления на воздухе

Первичные амидильные радикалы (I), образующиеся в атмосфере диоксида азота, служат источником большого числа разнообразных валентно насыщенных продуктов нитрования фенилона [1 – 3], первичными из которых являются N-нитрозо и N-нитрито-производные (II) и (III):



В эксперименте настоящей работы с нагреванием нитрованного образца при 373 K и непрерывном вакуумировании соединения (II) и (III) распадаются с освобождением NO и NO_2 и изомеризуются практически нацело [3]. При этом возникающие амидильные радикалы (I) реагируют с NO и NO_2 в виде ряда электронных таутомерных структур. В итоге в образце возникает множество относительно стабильных при комнатной температуре соединений, чьи

полимерные звенья содержат фенильные кольца с присоединёнными нитро-, нитрозо- и нитрито-группами. В частности, в результате изомеризации соединений (II) и (III) возникают фрагменты:



Термическая нестойкость соединений (II) и (III) обусловлена, во-первых, ослаблением связей N–N и N–O вследствие отталкивания несвязывающих неподелённых пар электронов на атомах N и O. Например, в гидразине ($H_2N–NH_2$) энергия связи равна 38,4 ккал/моль, подобно энергии связи O–O в пероксиде водорода (33,2 ккал/моль) [9, с. 161]. В случае соединений (II) и (III) эти связи ещё несколько ослабляются вследствие того, что образование амидильного радикала сопровождается определённым энергетическим выигрышем за счёт делокализации электрона между амидильной группой и π-системой фенильного кольца.

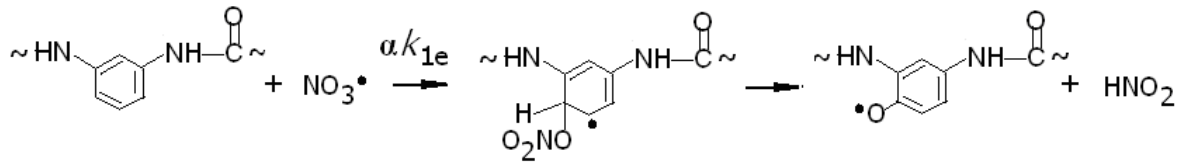
Относительно нитрозо-фенильных (типа IV) и нитро-фенильных фрагментов фенилона (типа ~$PhNO_2$) [3] следует сказать, что при комнатной температуре они вполне устойчивы. Достаточно прочна и связь C–ONO в нитритных группах, равная прочности C–NO_2 связей (около 57 ккал/моль [10]). В то же время связь RO–NO в алкилнитритах значительно слабее (около 37 ккал/моль [10]), это увеличивает вероятность её термического разрыва. Такая связь должна разрываться ещё легче в случае производных фенилнитритов типа соединения (V) вследствие того, что при этом образуется “резонансно” стабилизированный феноксильный радикал (т.е. за счёт делокализации электрона в фенильное кольцо). Именно образование “резонансно” стабилизированных феноксилов ~PhO• при разрыве связей ~PhO–NO позволяет выбрать соединения типа (V) в качестве инициатора реакции с кислородом.

В данном случае бимолекулярное инициирование соответствует эффективному первому порядку вследствие практически постоянной концентрации кислорода в атмосфере воздуха:

$$\sim PhO–NO\ (V) + O_2 = \sim PhO\bullet + NO_3\bullet \quad (k_2[O_2] = k_{1e}).$$

В актах такого инициирования одновременно образуются стабилизированные на полимерных цепях феноксильные радикалы ~PhO• и достаточно активные нитратные радикалы NO_3•, способные отщеплять атомы H от органических молекул, таких как метан, этан и т.д., образуя HNO_3. По химическому действию нитратные радикалы схожи с радикалами HO•, но обладают меньшей реакционной способностью [11].

Нитратные радикалы присоединяются к фенильным кольцам, дополнительно поставляя феноксильные радикалы на полимерных цепях, например, путём:



здесь коэффициентом α обозначена доля нитратных радикалов, расходуемых на образование дополнительных феноксилов в реакциях со всем массивом образовавшихся азот-замещённых и оставшихся незамещёнными фенильных колец. Остальная доля (1 – α) нитратных радикалов отрывает атомы водорода от групп NH, создавая молекулы HNO_3 и амидильные радикалы типа (I). Набор радикалов этого типа весьма разнообразен по числу и расположению нитро- и нитрозо-групп в фенильных кольцах нитрованного фенилона. Ниже приведена схема 2, с упрощённым набором сопряжённых реакционных актов, однако

достаточным для кинетического описания процесса. При этом учтено, что для промежуточных (реагирующих) радикалов выполняется условие стационарной концентрации (то есть концентрации, при которой скорость расходования радикалов равна скорости их образования):

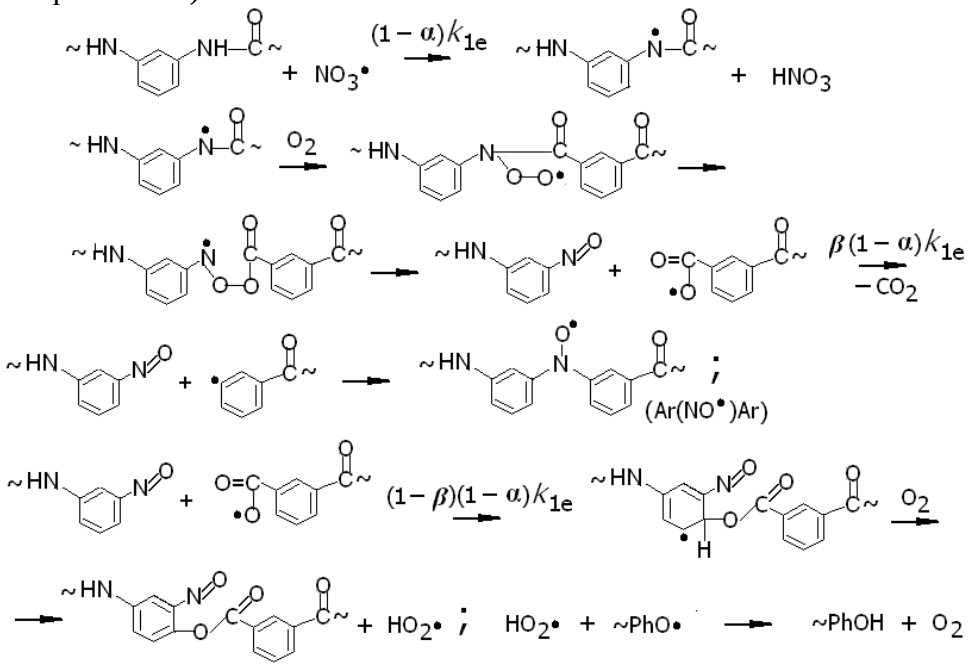


Схема 2

В схеме 2 доля (1– α) нитратных радикалов идёт на отщепление атомов H от групп –NH–, запуская в ход акты, ведущие к разрыву полимерных цепей (на стадии промежуточного радикала ~N•OO(CO)~) с образованием концевых замещённых бензоатных радикалов и фенилнитрозогрупп. Из бензоатных радикалов доля β претерпевает декарбоксилирование, а появляющиеся при этом концевые фенилнитрозогруппы и фенильные радикалы соединяются путём “внутриклеточной” реакции, “сшивая” обрывки полимерных цепей с образованием диариламиноксилов Ar(NO•)Ar.

Другая доля бензоатных радикалов ($1-\beta$) присоединяется (внутри “клетки”) к концевым фенильным кольцам, “сшивая” обрывки полимерных цепей и образуя циклогексадиенильные радикалы с лабильным атомом водорода. Последние взаимодействуют с кислородом путём диспропорционирования, выделяя неактивные гидропероксидные радикалы HO_2•. Лёгкие радикалы HO_2• покидают “клетки”, очаги своего рождения, и диспропорционируют преимущественно с феноксильными радикалами, приводя к появлению фенольных групп. Некоторая доля радикалов HO_2• может, вообще говоря, диспропорционировать ещё и с бензоатными радикалами, образуя фрагменты бензойных кислот, однако она пренебрежимо мала, так как бензоатные радикалы реагируют в “клетке” практически нацело.

Как отмечалось, схема 2 не охватывает полного набора реакций с участием промежуточных радикалов и суммы накопленных валентно насыщенных продуктов нитрования фенилона. Вместе с тем, в ней выделены наиболее существенные моменты, сопряжённые с кинетическим первым порядком расходования инициирующих реакцию фенилнитритных группировок. Дифференциальное кинетическое уравнение расходования этих группировок имеет вид

$$-\,d[\sim\mathrm{ONO}]/dt = k_{1e}[\sim\mathrm{ONO}]$$

и в результате интегрирования даёт кинетическое уравнение расходования нитритных фрагментов:

$$[\sim\mathrm{ONO}] = [\sim\mathrm{ONO}]_0\exp(-k_{1e}t).$$

Образующиеся в результате расходования нитритных фрагментов феноксильные и диариламиноксильные радикалы копятся в соответствии с теоретическими кинетическими уравнениями:

$$[\text{phO}\bullet] = \{(1 + \alpha) - (1 - \beta)(1 - \alpha)\}[\sim\text{ONO}]_0\{1 - \exp(-k_{1e}t)\} = [\text{phO}\bullet]_\infty\{1 - \exp(-k_{1e}t)\},$$

$$[\text{Ar(NO}\bullet\text{)Ar}] = \beta(1 - \alpha)[\sim\text{ONO}]_0\{1 - \exp(-k_{1e}t)\} = [\text{Ar(NO}\bullet\text{)Ar}]_\infty\{1 - \exp(-k_{1e}t)\}.$$

Действие этих теоретических уравнений полностью согласуется с экспериментально установленным кинетическим первым порядком накопления суммы концентраций радикалов ([PhO•] + [Ar(NO•)Ar]) по ур.(1).

Нетрудно показать, что сходными уравнениями первого порядка должны описываться также процессы накопления фенилбензоатных и фенольных групп, кинетику которых в настоящей работе не изучали, ограничившись регистрацией ИК-спектров в варианте МНПВО (рис. 3).

На рис. 3 представлены спектры фенилона до (кривая *1*) и после обработки “нитрование (12 ч) + аэрирование (2200 ч)” (кривая *2*).

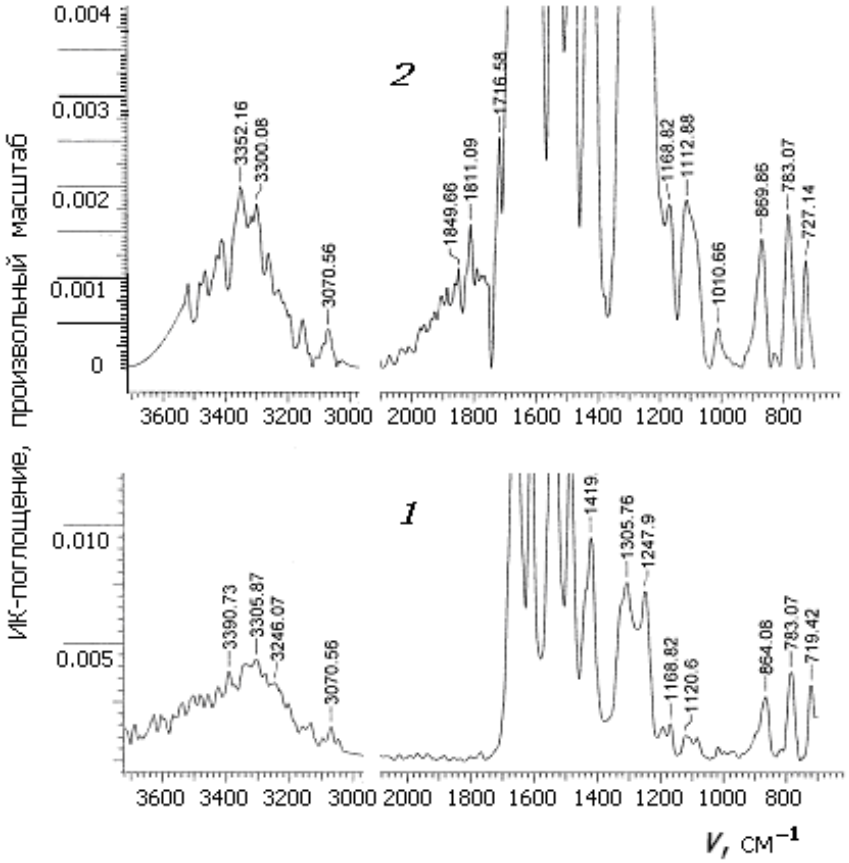


Рис. 3. ИК-спектры порошкообразных образцов фенилона до (*1*) и после цикла “нитрование + аэрирование” (*2*)

Присутствующие в ИК-спектрах (рис. 3, кривые *1, 2*) полосы 3070 см$^{-1}$ принадлежат валентным С–Н колебаниям ароматического ядра [12, с. 98, с. 318]. Полосы ν = 3520 и 3352 см$^{-1}$ в спектре *2* (рис. 3), отсутствующие в спектре (*1*) фенилона, соотносят с валентными колебаниями фенольных групп ОН. Часть из них может быть свободной или образующей слабые межмолекулярные водородные связи [12, с. 138], тогда как другая их часть образует более сильные внутримолекулярные водородные связи с группами N=O, NO_2, NH, находящимися в орто-позициях. Отсутствующую на спектре *1* (рис. 3) полосу 1010 см$^{-1}$, наблюдаемую на спектре *2* (рис. 2), соотносят с валентными колебаниями фенольных связей С–О [12, с. 155)].

Бросается в глаза значительное различие между спектрами *1* и *2* (рис. 3) в области частот 1716 – 2000 см$^{-1}$. Если в спектре *1* поглощение в этой области отсутствует, то в спектре *2* на широкой полосе поглощения чётко выражены полосы 1716, 1811 и 1850 см$^{-1}$. Полосу 1716 см$^{-1}$ можно сопоставить с С=О-группой фенилбензоатного фрагмента [12, с. 261]. Наличие нитрогруппы в бензоатном фрагменте вызывает смещение в высокие частоты (у *о*-, *м*- и *п*-нитробензоатов полоса поглощения смещается к 1733 см$^{-1}$). У сложных эфиров с фрагментом СО–О–С=С наблюдается увеличение карбонильной частоты независимо от того, является ли двойная связь С=С обычной или она входит в ароматическое ядро. Так, частоты винилацетата и фенилацетата – 1776 см$^{-1}$, но ещё большее смещение частоты происходит у нитробензоилацетата (1786 см$^{-1}$) под влиянием нитрогруппы [12, с. 262]. В этой связи можно ожидать, что поглощение при частотах 1811 и 1850 см$^{-1}$ (рис. 3, спектр *2*) связано с наличием нескольких нитрогрупп в фенильном и бензоатном фрагментах, возникающих при реакции нитрованного фенилона с кислородом.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что взаимодействие окислов азота с фенилоном в отсутствие кислорода приводит к образованию иминоксильных радикалов, способных реагировать с кислородом воздуха. В такой реакции сохраняется число свободных валентностей вследствие компенсирующего накопления стабильных на воздухе радикалов диариламиноксильного типа.

Установлено также, что в числе валентно насыщенных продуктов нитрования фенилона содержатся соединения, которые реагируют с кислородом при комнатной температуре и увеличивают количество свободных валентностей, принадлежащих к относительно стабильным на воздухе радикалам феноксильного и диариаминоксильного типов. Приведена схема процесса, объясняющая прирост свободных валентностей с учётом того, что реакцию с кислородом инициируют макромолекулярные фрагменты с фенилнитритными группами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Pokholok T.V., Gaponova I.S., Davydov E.Ya., Pariiskii G.B. Mechanism stable radical generation in aromatic polyamides on exposure to nitrogen dioxide // Polymer Degradation and Stability. 2006. V. 91, № 10. P. 2423-2428.
2. Zaikov G., Davydov E., Pariiskii G., Gaponova I., Pokholok T. Interaction of Polymers with Polluted Atmosphere. Shawbury, Shrewsbury, Shropshire, SY4 4NR, United Kingdom: *i*Smithers – A Smithers Group Company, 2009. 264 p.
3. Похолок Т.В., Гапонова И.С., Парийский Г.Б., Заиков Г.Е., Михеев Ю.А., Щеголихин А.Н. Стабильные радикалы и валентно-насыщенные продукты реакции диоксида азота с фенилоном // Вестник Казанского технологического Университета. 2015. Т. 18, № 5. С. 51-56.
4. Lin Tien-Sung. Study of Diphenylnitroxide in Benzophenone // J. Chem. Phys. 1972. V. 57, №6. P. 2260-2263.
5. Счастнев П.В., Жидомиров Г.М., Чувылкин Н.Д. Об изотропном сверхтонком взаимодействии с ядрами фтора во фторзамещенных ароматических радикалах // Журнал структурной химии. 1969. Т. 10, № 6. С. 998-1004.
6. Бучаченко А. Л., Вассерман А. М. Стабильные радикалы. Электронное строение, реакционная способность и применение. М.: Химия, 1973. 408 с.
7. Спиновых ловушек метод. URL: www.ximia.org/encyklopedia/2/4170.html (дата обращения 10.06.2015).
8. Резников В.А. Химия азотсодержащих органических соединений : учебное пособие. Новосибирск : Изд-во Новосибирского гос. ун-та, 2006. 130 с.
URL: http://window.edu.ru/resource/245/28245/files/nsu125.pdf (дата обращения 10.06.2015).
9. Коттон Ф., Уилкинсон Дж. Современная неорганическая химия. Химия непереходных элементов. Часть 2. М. : Мир, 1969. 494 с.
10. Фросин В. Н. Нитриты органические. Краткая химическая энциклопедия. Том 3 Пиролиз / под ред. И.Л. Кнунянца. М. : Советская энциклопедия, 1964. 498 с.
11. Ларин И.К. Химия ночной тропосферы. II. Процессы с участием органических соединений // Экологическая химия. 2011. Т. 20, № 3. С. 163-172.
12. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. М. : Издательство иностранной литературы, 1963. 590 с.

SPONTANEUOS AIR-OXIDATION OF THE PHENYLONE (NOMEX) NITRATED BY NITROGEN OXIDES

Pokholok T.V., Gaponova I.S., Pariiskii G.B., Zaikov G.E., Mikheev Y.A., Lomakin S.M.

Emanuel Institute of Biochemical Physics of Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

SUMMARY. As ESR-technique showed, the products of reaction of Nitrogen dioxide with Phenylone (Nomex-aromatic polyamide: poly-*m*-phenylene isophthalamide) include compounds which are sensitive to Oxygen and generate stable macroradicals under air at room temperature. The radicals are of Phenoxyl and Diarilaminoxyl types. The corresponding reaction chemical mechanism is presented.

KEYWORDS: aromatic polyamides, nitrated phenylone, nitrogen dioxide, diarylamimoxyl and phenoxyl macroradicals.

Похолок Татьяна Васильевна, кандидат химических наук, старший научный сотрудник ИБХФ РАН,
e-mail: pgb@sky.chph.ras.ru

Гапонова Ирина Стефановна, научный сотрудник ИБХФ РАН, e-mail: pgb@sky.chph.ras.ru

Парийский Георгий Борисович, кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник ИБХФ РАН,
e-mail: pgb@sky.chph.ras.ru

Заиков Геннадий Ефремович, доктор химических наук, заведующий отделом, профессор ИБХФ РАН,
e-mail: chembio@sky.chph.ras.ru

Михеев Юрий Арсенович, доктор химических наук, заведующий лабораторией ИБХФ РАН,
e-mail: mik@sky.chph.ras.ru

Ломакин Сергей Модестович, кандидат химических наук, заведующий лабораторией ИБХФ РАН,
e-mail: lomakin@sky.chph.ras.ru

УДК 541(64+15):542.952

ВЛИЯНИЕ ДЛИНЫ МОЛЕКУЛЫ ТЕТРАФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МОНОМЕРОВ НА КИНЕТИКУ ИХ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ В РАМКАХ ФОРМИРОВАНИЯ НАНОГЛОБУЛЫ

[1]СИВЕРГИН Ю.М., [2]ГАЙСИН Ф.Р., [1]КИРЕЕВА С.М., [2]УСМАНОВ С.М.

[1]Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, 119991, г. Москва, ул. Косыгина, 4
[2]Бирский филиал Башкирского государственного университета,
452453, г. Бирск, ул. Интернациональная, 10

АННОТАЦИЯ. Методом Монте-Карло выполнен численный эксперимент по кинетике моделирования трёхмерной свободно-радикальной полимеризации тетрафункциональных мономеров (ТФМ) в рамках формирования единичного трёхмерного структурного элемента (ЕТСЭ, наноглобула) на простой кубической решётке 40×40×40 в зависимости от длины молекулы ТФМ. Установлено влияние длины молекулы ТФМ на степень полимеризации ЕТСЭ, кинетику изменения числа радикалов, сшивок, циклов, механизмов элементарных реакций в процессах сшивания макроцепей и циклообразования, остаточной ненасыщенности. Выявлен бимодальный характер гранулометрического распределения ЕТСЭ.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: метод Монте-Карло, моделирование, радикалы, циклы, сшивки, степень полимеризации, единичный трёхмерный структурный элемент, гранулометрическое распределение.

ВВЕДЕНИЕ

Кинетика трёхмерной свободно-радикальной полимеризации тетрафункционального мономера (ТФМ) изучена недостаточно, при этом используют спекулятивные допущения, что обусловлено недостатками экспериментальной аппаратуры и данных. Доказано, что для трёхмерных полимеров (ТП) типична микронеоднородная глобулярная морфология [1]. Полагаем для ТП следующую схему структурообразования: мономер → наноглобула (ЕТСЭ) → микроглобула (множество наноглобул) → макротело ТП (множество макроглобул и отдельных наноглобул). Из схемы очевидно, что первичной структурной единицей является наноглобула и именно она не изучена (ни кинетика, ни структура). Рассматривая первичную глобулу (или наноглобулу) структуры ТП как единичный трёхмерный структурный элемент (ЕТСЭ) нами была разработана модель ГСУ-ЕТСЭ МК для изучения кинетики трёхмерной свободно-радикальной полимеризации ТФМ в рамках формирования ЕТСЭ [2]. В работе [2] мы исследовали эту проблему на решётках разной геометрии и размерности. Настоящая работа посвящена выявлению влияния длины l молекул ТФМ в широких пределах l (l = 1÷40 рёбер решётки). Экспериментальных данных по указанной проблеме в литературе нет, что обусловлено отсутствием современной экспериментальной техники с необходимой чувствительностью, позволившей бы решить эту проблему.

В [2] дан подробный анализ литературы, имеющей отношение к проблеме кинетики трёхмерной свободно-радикальной полимеризации полифункциональных мономеров, в том числе, проводится чёткое различие при анализе процессов структурообразования с позиций перколяции в условиях физического и химического структурообразования. Выполненный анализ освобождает нас от необходимости обзора литературы в данной работе.

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Моделирование трёхмерной свободно-радикальной полимеризации ТФМ осуществляли статистическим методом Монте-Карло (МК) на простой кубической решётке размерности 40×40×40 с инертными стенками. Случайным образом на решётке располагали молекулу (М) ТФМ и инициировали одну из двойных связей (выбор был случаен) ТФМ. В рамках формирования ЕТСЭ реакция инициирования М реализуется только один раз – в

момент начального акта инициирования цепи. На последующих стадиях процесса инициируются подвешенные к макроцепям двойные связи PG (долю этих групп обозначим символом *D*); полагаем реакционноспособность двойной связи в M и PG одинаковой.

В процессе реализации трёхмерной полимеризации ТФМ протекают реакции сшивания и циклообразования по механизмам R-PG, R′-PG, R-R, R-R′ и R′-R′. Возможность протекания той или иной элементарной реакции из вышеупомянутых будет определяться вероятностью попарных встреч (контактом) соответствующих реакционноспособных центров.

На начальных стадиях полимеризации трёхмерная полимеризация ТФМ есть чисто стохастический процесс (выбор возможной реакции и др.), но, начиная с определённой степени превращения (*G*), вмешивается элемент детерминизма и его вклад возрастает с ростом *G* с переходом на конечных стадиях процесса преимущественно в детерминистский режим. Нарастание молекулярной массы остова ЕТСЭ происходит только по реакциям роста цепи. Реакции сшивания и циклообразования не ведут к росту молекулярной массы ЕТСЭ, а обусловливают лишь топологические изменения в остове ЕТСЭ – сшивание макроцепей между собой либо образование циклических структур разного размера. Процесс проводили до наступления момента возможности протекания реакций (исчерпание доступных двойных связей и т. д.). Повторное посещение узлов было запрещено (отсутствие самопересечений).

При моделировании процесса полимеризации ТФМ методом МК на каждом этапе моделирования случайным образом выявляли выбор элементарной реакции (случайный выбор состояния, в которое перейдет реакционная система), ее направление, расположение молекулы ТФМ, выбор функциональной группы, время ожидания перехода [2].

Были приняты следующие значения для констант скоростей реакций:

$k_i = k_p = 400$ л/(моль·с), $k_t = 10^6$ л/(моль·с), $k'_p = 40$ л/(моль·с). Длину *l* молекул ТФМ варьировали в диапазоне 1 ÷ 40 рёбер решётки (2 ÷ 41 узлов). Если принять плотность ТФМ равной 1,05 г/мл и молярную массу = 200 г/моль, то имитируемый объём для данной решётки и молекулы ТФМ с $l = 2$ ребра составляет 13179 нм^3 (в решётку 40^3 входит 21333 штуки этого мономера). Соответственно, для мономеров с другой длиной *l* этот реакционный объём будет иным для такого же количества мономера, а так как реакционный объём принят постоянным, то в него входит другое число молекул мономера (от 32000 штук при $l = 1$ до 1560 штук молекул мономера с $l = 40$). Усреднение получаемых параметров к текущему моменту времени проводили по 5000 реализаций (опытов) эксперимента; понятно, что каждый опыт есть независимое от других опытов событие.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Кинетические кривые свободно-радикальной полимеризации ТФМ в координатах степень полимеризации P_n от времени tk_p (рис. 1) имеют вид сигмоидальных кривых (исключая случай ТФМ с $l = 1$, для которого процесс не успел развиться до высоких значений P_n), по форме совпадающих с видом экспериментальных кривых глубина превращения *G(t)*, полученных в случае блочной полимеризации ОЭА. Количественно предельные значения P_n понижаются в ряду $l = 2 \rightarrow 40$, что вполне естественно и ожидаемо, т. к. в этом же ряду уменьшается число молекул, размещающихся в данном постоянном реакционном объёме (табл. 1, рис. 1). При соответственных *G* кривые $P_n(t)$ в некоторой степени сдвигаются в сторону меньших времён с удлинением молекул ТФМ, что согласуется с экспериментом. Формирующийся ЕТСЭ есть нанореактор, в котором реализуется полимеризация ТФМ. В режиме блочной (в массе) полимеризации ТФМ подобных нанореакторов, располагающихся в реакционном объёме, множество.

Существенное отличие кривой $P_n(t)$ для мономера с $l = 1$ ребро обусловлено тем, что такой короткоцепной мономер характеризуется высокой вероятностью к циклообразованию, возникающей в процессе его полимеризации. Вследствие присутствия высокой доли циклических структур при числе параллельных опытов 5000 усреднение параметров

обусловливает наблюдаемую форму кривой $P_n(t)$ для этого мономера (рис. 1, кривая 1). Конечно, среди множества 5000 структур ЕТСЭ при l = 1 встречаются и ЕТСЭ с высокими значениями $P_n \approx$ 23665 – 23840, но доля таких ЕТСЭ, как будет показано ниже, существенно меньше доли ЕТСЭ с низкими значениями P_n.

Таблица 1

Предельные значения кинетических параметров при разных длинах *l* молекул ТФМ

l, число рёбер	P_n	N_R	$N_{R'}$	$N_R+N_{R'}$	$N_R/N_{R'}$	D	N_{PG}	k_{pack}
1	3226	124	129	253	0,96	0,124	457	0,25
2	18696	3580	491	4071	7,3	0,012	227	0,786
3	13716	3568	464	4032	7,69	0,018	251	0,765
4	11119	3884	320	4204	12,1	0,009	107	0,822
7	6818	3556	186	3742	19,1	0,004	24	0,837
10	4919	3116	109	3225	28,6	0,0008	4	0,836
14	3565	2574	66	2640	39	0,0006	2	0,831
19	2637	2073	40	2113	51,8	0,003	6,9	0,825
25	2019	1686	25	1711	67,4	0,001	2	0,81
30	1684	1451	18	1469	80,6	0,001	1,9	0,808
40	1262	1130	9,4	1139,4	120,2	0,001	1,3	0,773

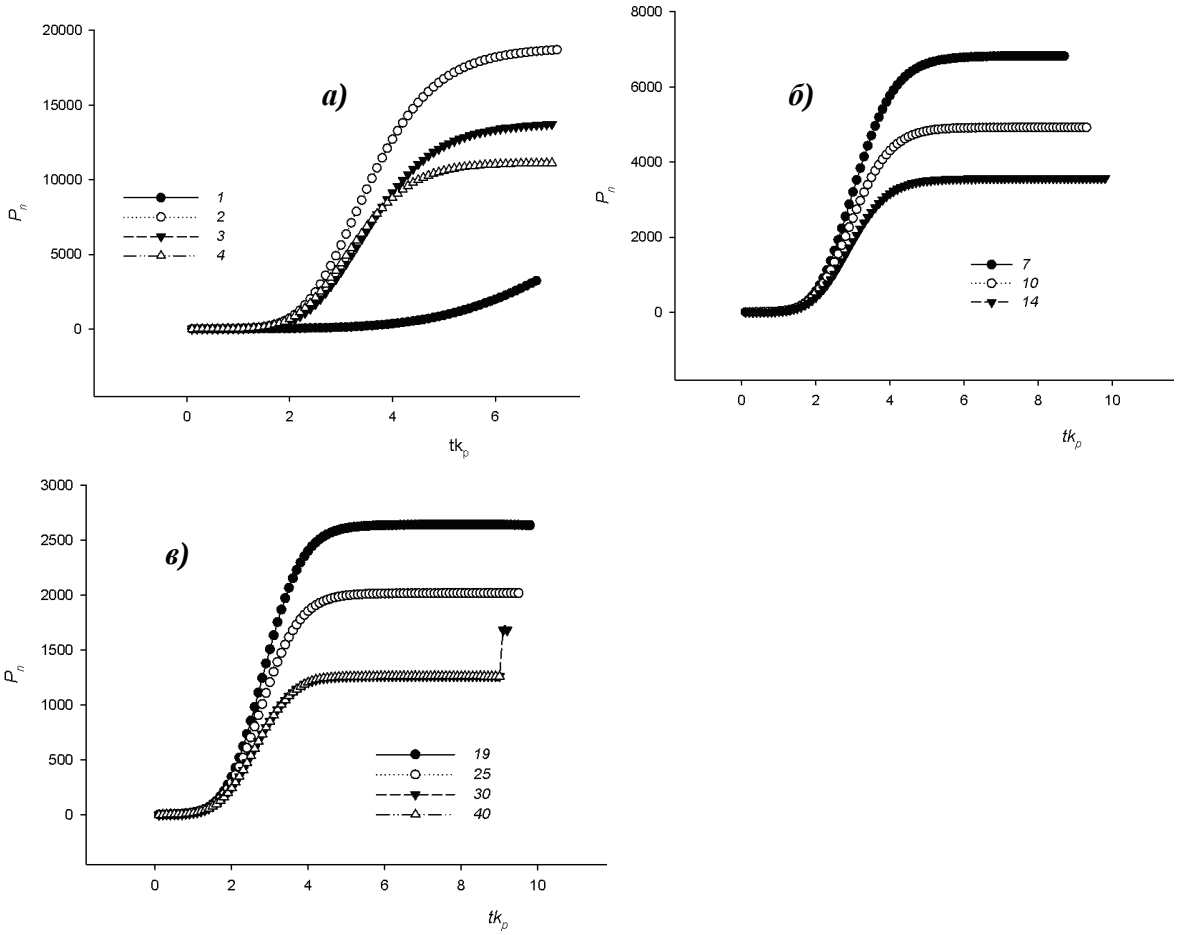


Рис. 1. Кинетическая зависимость степени полимеризации P_n ЕТСЭ при разной длине *l* (в рёбрах решётки, число перед скобкой) молекул ТФМ:
***а*) – 1 (1), 2 (2), 3 (3), 4 (4); *б*) – 7 (1), 10 (2), 14 (3); *в*) – 19 (1), 25 (2), 30 (3), 40 (4)**

Как видим из табл. 1, различие между P_n для мономеров с l = 2 и l = 40 достигает величины 15,5 раза, но по значениям достигнутых молярных масс m ЕТСЭ это различие существенно меньше: отношение $m_{l=2}/m_{l=40}$ = 0,75, а для всего ряда длин l величина отношения $m_{l=2}/m_l$ варьирует в пределах 0,91÷0,74, понижаясь с ростом l.

Уравнения (1) – (4) позволяют оценить величину предельной степени полимеризации ЕТСЭ P_n при выбранной длине и рассматриваемых условиях трёхмерной полимеризации ТФМ:

$$P_n = 30925\cdot\exp(-0{,}026l) \quad (l = 2\div4) \tag{1}$$
$$P_n = 12735\cdot\exp(-0{,}092l) \quad (l = 7\div14) \tag{2}$$
$$P_n = 7215\cdot\exp(-0{,}051l) \quad (l = 14\div25) \tag{3}$$
$$P_n = 4335\cdot\exp(-0{,}031l) \quad (l \geq 25) \tag{4}$$

Изменение числа радикалов N_R и $N_{R'}$ по ходу процесса полимеризации ТФМ иллюстрирует рис. 2: число радикалов N_R уменьшается в ряду ТФМ с l = 4 > 2 > 3 > 7 > 10 > 14 > 19 > 25 > 30 > 40 > 1, а для изменения числа радикалов $N_{R'}$ получили зависимость l вида l = 2 > 3 > 4 > 7 > 1 > 10 > 14 > 19 > 25 > 30 > 40. Предельные значения чисел N_R и $N_{R'}$ укладываются в эти же зависимости, а зависимость суммы предельных значений (N_R + $N_{R'}$) симбатна зависимости N_R от l (табл. 1). Исключая вариант с l = 1, все зависимости $N_R(t)$ имеют вид сигмоидальных кривых, а для кривых $N_{R'}(t)$ подобный же характер, но выраженный менее ярко, имеют кривые для l = 2, 3, 4, 7 (рис. 2). Выпадающим из этих закономерностей является случай для ТФМ с l = 1 – число N_R в этом варианте заметно меньше по сравнению с другими l, а число $N_{R'}$, почти равное величине N_R, меньше при l = 2÷7, но большее чем при l > 10 (рис. 2, табл. 1). Зависимости предельных значений N_R и $N_{R'}$ от l имеют вид экспоненциальных функций (5) – (8):

$$N_R = 4715\cdot\exp(-0{,}043l) \quad (l = 4\div22) \tag{5}$$
$$N_R = 3240\cdot\exp(-0{,}026l) \quad (l = 22\div40) \tag{6}$$
$$N_{R'} = 750\cdot\exp(-0{,}195l) \quad (l = 2\div11) \tag{7}$$
$$N_{R'} = 210\cdot\exp(-0{,}084l) \quad (l = 12\div40), \tag{8}$$

позволяющих оценить величины N_R и $N_{R'}$, для иных значений l. Функции являются сходящимися с пределом → 0.

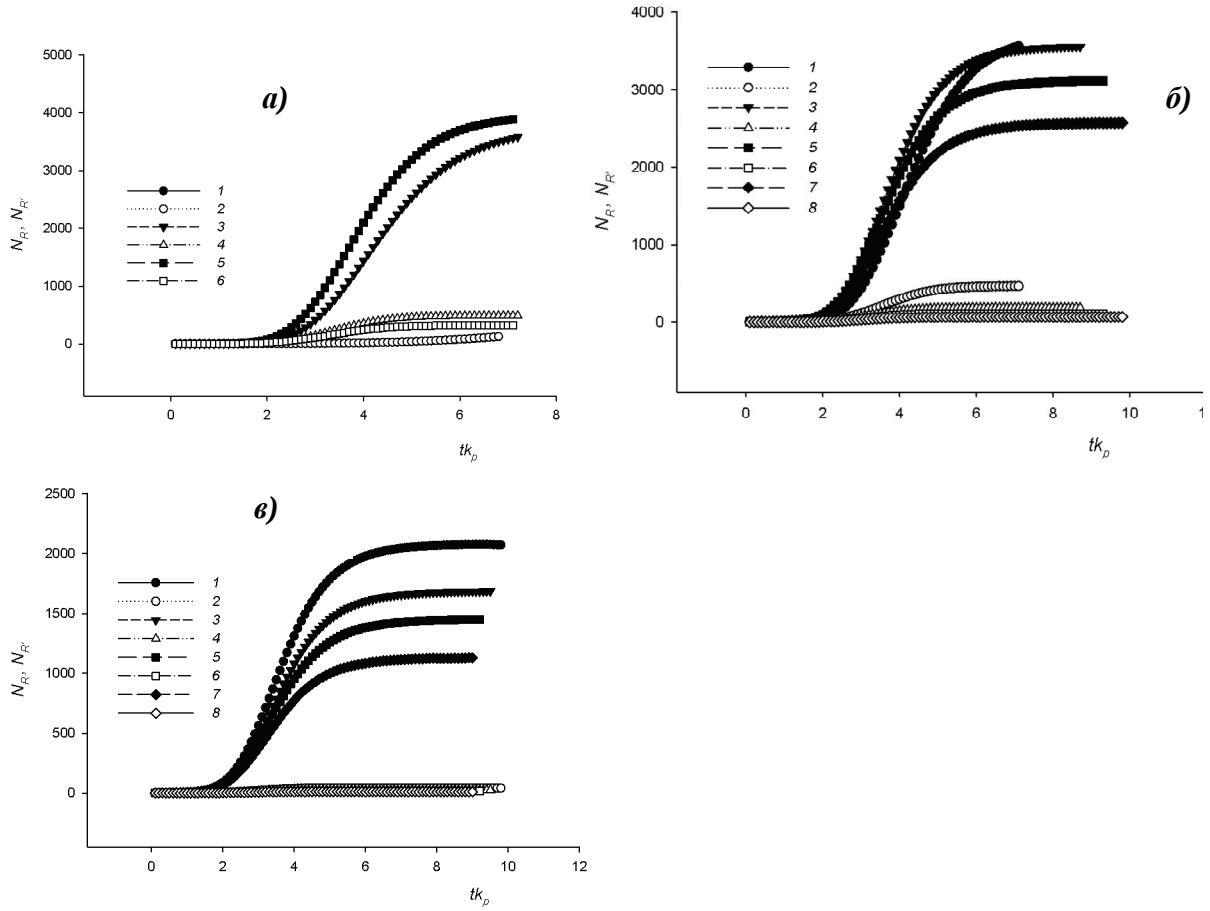


Рис. 2. Изменение числа радикалов N_R (1, 3, 5, 7) и $N_{R'}$ (2, 4, 6, 8) от времени для ЕТСЭ, полученном при: *а*) l = 1 (1, 2), 2 (3, 4), 4 (5, 6); *б*) l = 3 (1, 2), 7 (3, 4), 10 (5, 6), 14 (7, 8); *в*) l = 19 (1,2), 25 (3, 4), 30 (5, 6), 40 (7, 8)

Из зависимостей N_R и $N_{R'}$ следует, что скорости изменения радикалов в процессе трёхмерной свободно-радикальной полимеризации ТФМ не равны нулю, т. е. использовать приближение стационарности процесса относительно радикалов в этом случае неправомочно. Этот вывод весьма полезен и его необходимо учитывать при анализе экспериментальных результатов кинетических исследований полимеризации ТФМ. Из отношения предельных значений $N_R/N_{R'}$ (табл. 1) ясно, что с увеличением l это отношение возрастает, т. е. с ростом длины молекул ТФМ падает число образующихся радикалов типа R', в том числе и по причине снижения вклада доли процесса циклообразования с возрастанием l.

По мере развития процесса трёхмерной полимеризации ТФМ происходит накопление первого радикала RO (образуется в первом акте реакции инициирования цепи $R_o + M \rightarrow RM\cdot$ и мы его обозначаем как RO) в ряду $l = (1 – 10)$ рёбер по кривой с выходом на плато, но при дальнейшем увеличении $l \rightarrow (14 \div 40)$ рёбер кривая RO(t) проходит через максимум, стремясь в пределе к числу радикалов $N_{RO} = 0 – 1$.

Во всех случаях l число сшивок N_{cr} превосходит число циклов N_{cy} ($N_{cr} > N_{cy}$), а в ряду увеличения l, как и ранее, из закономерности роста N_{cr} и N_{cy} с подъёмом l выпадает вариант с $l = 1$ (рис. 3, табл. 2). Как и следовало ожидать, с увеличением l должен уменьшаться вклад процесса циклообразования, что мы и наблюдаем на примере отношения N_{cr}/N_{cy}.

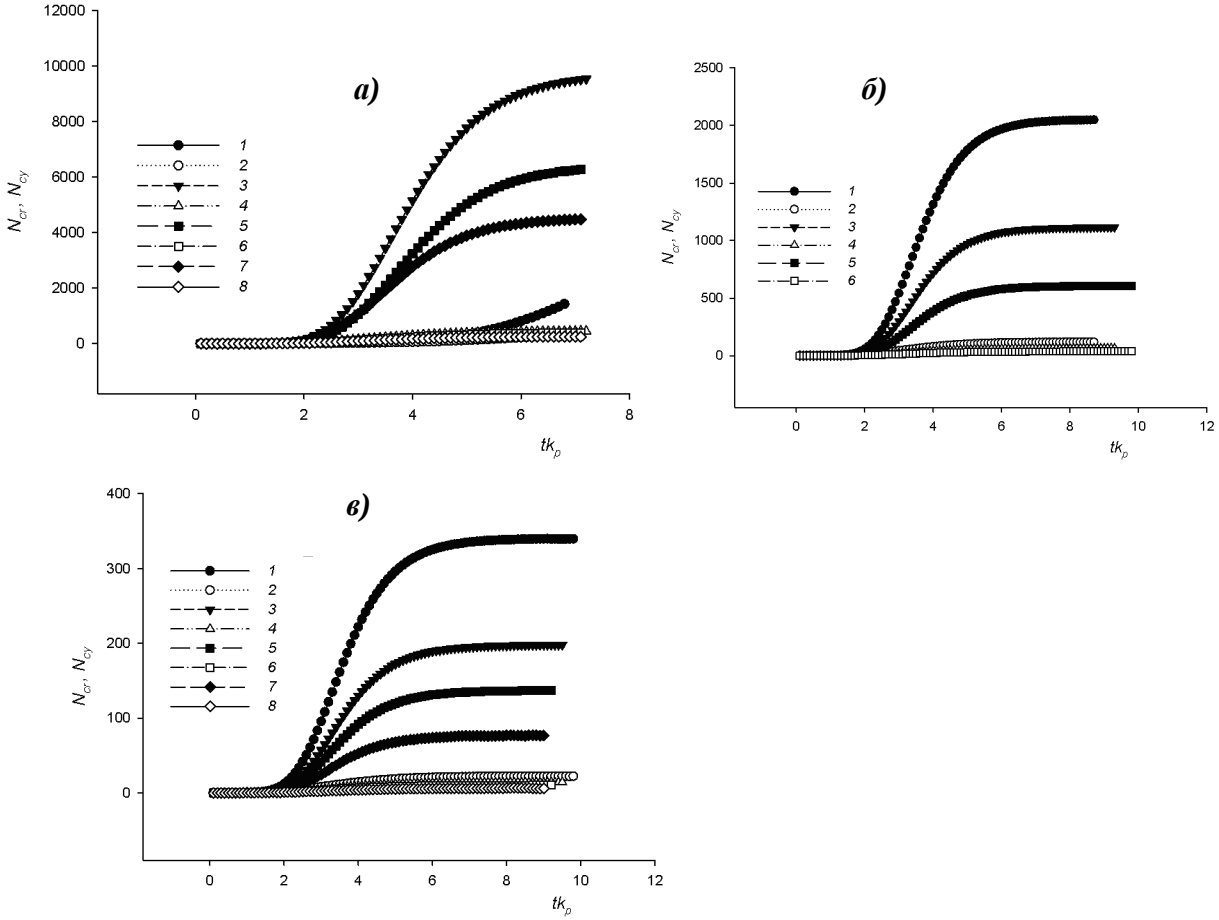


Рис. 3. Зависимость числа сшивок N_{cr} (1, 3, 5, 7) и числа циклов N_{cy} (2, 4, 6, 8) от времени для ЕТСЭ, полученном при:
***а*) l = 1 (1, 2), 2 (3, 4), 3 (5, 6), 4 (7, 8); *б*) l = 7 (1, 2), 10 (3, 4), 14 (5, 6);**
***в*) l = 19 (1, 2), 25 (3, 4), 30 (5, 6), 40 (7, 8)**

Известно, что с удлинением цепи вероятность встречи двух концов этой цепи в каком-либо микрообъёме уменьшается. Для молекулы ТФМ с $l = 1$ вероятность встречи двух концов этой молекулы равна нулю, но в ходе процесса полимеризации возникают ситуации, когда два конца растущей макроцепи вступают в контакт друг с другом, обусловливая образование цикла, чему способствует и высокая вероятность реализации реакции обрыва

цепи в случае контакта радикалов. Эти ситуации возникают при l = 1 часто, о чём свидетельствует достижение N_{cy} ~ 950 – 1050 в гипотетическом варианте достижения k_{pack} ~ 0,76 – 0,83 для ТФМ с l = 1.

Таблица 2

Предельные значения N_{cr} и N_{cy}, суммы (N_{cr} + N_{cy}), отношения (N_{cr}/N_{cy}) и числа реакций R-PG, R'-PG, R-R, R-R', R'-R' при разных длинах l молекул ТФМ

l, число рёбер	N_{cr}	N_{cy}	$N_{cr}+N_{cy}$	N_{cr}/N_{cy}	$N_{R\text{-}PG}$	$N_{R'\text{-}PG}$	$N_{R\text{-}R}$	$N_{R\text{-}R'}$	$N_{R'\text{-}R'}$
1	1421	313	1734	4,54	1133	74	188	219	120
2	9542	451	9993	21,16	5208	602	2046	1338	799
3	6278	382	6660	16,43	3670	376	1561	604	449
4	4482	250	4732	17,93	2472	282	1356	314	308
7	2048	118	2166	17,4	1185	100	711	69	101
10	1115	64	1179	17,42	629	43	441	24	42
14	605	37	642	16,35	344	17	256	9,0	16
19	339	22	361	15,41	198	7	146	3,6	6,4
25	198	14	212	14,14	116	3	89	1,6	2,4
30	137	10	147	13,7	78	1,9	64,4	1,1	1,6
40	77	6	83	12,83	43	1	38	0,4	0,6

Такие значения N_{cy} заметно превосходят N_{cy} даже для ТФМ с = 2. Число N_{cy}, найденное из одиночных опытов, в ходе которого P_n ЕТСЭ является максимальной, подтверждают нижеследующие зависимости $N_{cy}(l)$ и $N_{cr}(l)$ (где цифры у N_{cy} означают: I – усреднённый ЕТСЭ (см. табл. 2), II – одиночный максимальный ЕТСЭ, III – в расчёте на 100 звеньев (усреднённый ЕТСЭ), IV – в расчёте на 100 звеньев (одиночный максимальный ЕТСЭ); там же указаны число сшивок N_{cr} на 100 звеньев (V – усреднённый ЕТСЭ, VI – одиночный максимальный ЕТСЭ)):

l	1	2	3	4	7	10	14	19	25	30	40
N_{cy} (II)	1487	565	405	286	133	63	34	19	15	13	8
N_{cy} (III)	9,7	2,5	2,78	2,25	1,72	1,31	1,04	0,84	0,69	0,61	0,47
N_{cy} (IV)	6,8	3,04	2,8	2,16	1,86	1,43	0,99	0,75	0,58	0,8	0,63
N_{cr} (V)	44	51	45,8	40,3	30	22,7	17	12,9	9,8	8,1	6,1
N_{cr} (VI)	58	50,4	45,6	40,7	29,6	22,6	17,1	12,6	9,6	8,1	5,4

Как видим, N_{cy} оказалось наибольшим (случай 1) с l = 1, указывая на весьма существенный вклад процесса циклообразования для этого варианта ТФМ. Этот случай, возможно, распространяется и на другие ТФМ, молекулы которых длиннее l = 1, но они также являются жёсткими (симбатны l = 1), исключая вероятность встречи её концов, и тем не менее, доля процесса циклообразования может быть весьма существенной для них в ходе построения ЕТСЭ по причинам, указанным для молекулы с l = 1.

Сравнение числа N_{cy} на 100 звеньев ЕТСЭ (варианты III и IV) также подтверждает наибольшую вероятность циклообразования для ТФМ с l = 1 (расчёт N_{cy} выполнен исходя из средних (по 5000 опытов) значений N_{cy} и из значений N_{cy} для одиночных ЕТСЭ). Оценку числа циклов N_{cy} для вышеперечисленных разных вариантов возможно осуществить по нижеследующим уравнениям:

I) ЕТСЭ с усреднённой P_n

$$N_{cy} = 737\cdot\exp(-0{,}251l) \quad (l = 2\div7) \tag{9}$$

$$N_{cy} = 123\cdot\exp(-0{,}088l) \quad (l = 10\div19) \tag{10}$$

$$N_{cy} = 55\cdot\exp(-0{,}056l) \quad (l \geq 25) \tag{11}$$

II) одиночные ЕТСЭ с максимальным значением P_n

$$N_{cy} = 910\cdot\exp(-0{,}271l) \quad (l = 2\div10) \tag{12}$$

$$N_{cy} = 230\cdot\exp(-0{,}133l) \quad (l = 10\div19) \tag{13}$$

$$N_{cy} = 42\cdot\exp(-0{,}041l) \quad (l \geq 19) \tag{14}$$

III) в расчёте на 100 звеньев ЕТСЭ (усреднённые ЕТСЭ)

$$N_{cy} = 3{,}15\cdot\exp(-0{,}082l) \quad (l = 2\div14) \qquad (15)$$

$$N_{cy} = 1{,}52\cdot\exp(-0{,}03l) \quad (l = 14\div40) \qquad (16)$$

IV) в расчёте на 100 звеньев (одиночные ЕТСЭ с максимальным значением P_n)

$$N_{cy} = 3{,}5\cdot\exp(-0{,}09l) \quad (l = 2\div19) \qquad (17)$$

$$N_{cy} = 0{,}92\cdot\exp(-0{,}008l) \quad (l \geq 19) \qquad (18)$$

В уравнениях вида $N_{cy} = N_{0cy}\cdot\exp(-\Delta\cdot l)$ предэкспоненциальный член N_{0cy} указывает на число циклов для цепи с самопересечением, а коэффициент Δ есть вариация циклов в реальной цепи.

Зависимость $N_{cy}(l)$ наглядно представлена на рис. 4 для вариантов I и III, IV и даёт ясное представление для них. Экспериментальная проверка числа циклов в трёхмерных полимеризатах достаточно скудна и выполнена, например, для диаллиловых производных дикарбоновых кислот [3]. Было выявлено изменение числа циклов для полимеризатов диаллилсебацината (ДАС) (N_{cy} = 3,8 – 26,9 для фракций предгелевой стадии с P_n = 28,4 – 191, при P_n = 100 N_{cy} = 10 – 18) и диаллилизофталата (ДАИФ) (N_{cy} = 2,7 – 68,4 для фракций предгелевой стадии с P_n = 7-407, при P_n = 100 N_{cy} = 16-34). При полимеризации диаллиловых производных большой вклад в формирование структурных единиц вносит реакция передачи цепи на мономер, в том числе влияя и на процесс циклообразования. Длина молекулы ДАС больше длины молекулы ДАИФ, что и объясняет увеличение числа циклов в макроцепях ДАИФ. Эти результаты коррелируют с закономерностями, выявленными нами в настоящей работе, что свидетельствует в пользу модели ГСУ-ЕТСЭ-МК, разработанной нами. Ранее [2] мы показали, что на процесс циклообразования при трёхмерной полимеризации ТФМ влияют скорость инициирования цепи, размер реакционного объёма (V), геометрия решётки (g.l. или реакционного объёма), активность стенок реактора (a.w.), химическая природа ТФМ (c.n.), а в данной работе доказали влияние длины молекул ТФМ на этот процесс. Таким образом, можно записать, что $N_{cy} = f(\nu_i, V, g.l., a.w., c.n., l)$.

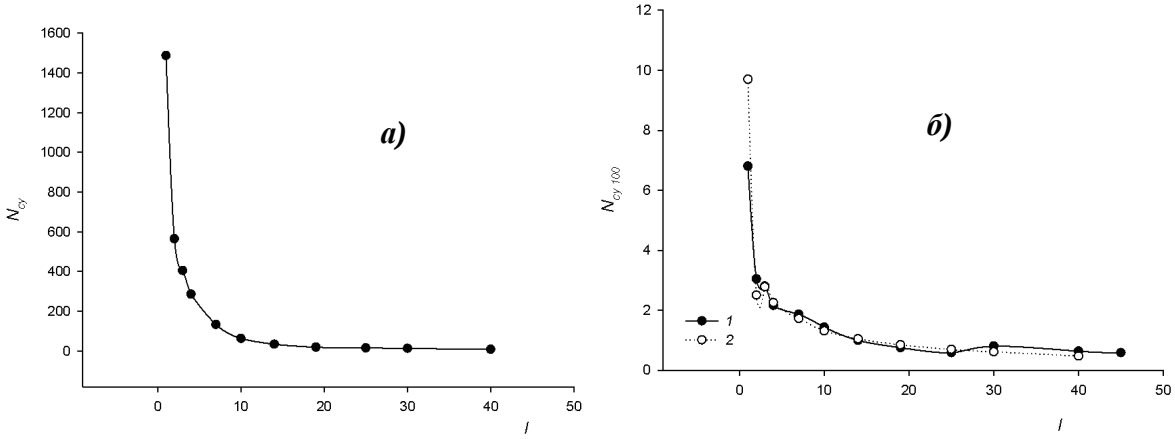


Рис. 4. Изменение числа циклов N_{cy} с удлинением молекул ТФМ для вариантов II (*а*) и III, IV (*б*)

Изменение числа сшивок N_{cr} в расчёте на 100 звеньев ЕТСЭ имеет ниспадающий характер с возрастанием l и этого следовало ожидать (реакционный объём постоянен, а l растёт). Оценку числа N_{cr} на 100 звеньев ЕТСЭ позволяют осуществить выражения:

V) в расчёте на 100 звеньев ЕТСЭ (усреднённый ЕТСЭ)

$$N_{cr} = 61{,}6\cdot\exp(-0{,}1l) \quad (l = 2\div14) \qquad (19)$$

$$N_{cr} = 27{,}5\cdot\exp(-0{,}04l) \quad (l = 14\text{-}40) \qquad (20)$$

VI) в расчёте на 100 звеньев ЕТСЭ (одиночное ЕТСЭ с максимальной P_n)

$$N_{cr} = 62{,}6\cdot\exp(-0{,}104l) \quad (l = 1\div14) \qquad (21)$$

$$N_{cr} = 29{,}7\cdot\exp(-0{,}043l) \quad (l = 14\text{-}40) \qquad (22)$$

$$N_{cr} = 49{,}7\cdot\exp(-0{,}062l) \quad (l = 1\text{-}40) \qquad (23)$$

Во всех случаях коэффициент корреляции r = 0,98-0,999. В выражениях (19) и (21), (20) и (22) значения численных коэффициентов близки между собой, предэкспоненциальный член N_{0cr} есть число сшивок в случае цепи с самопересечением, а коэффициент Δ есть изменение числа сшивок в реальной цепи. Уравнение (23) иллюстрирует приемлемость использования более общей функции для l = (1-40). В [3] оценено число точек разветвления в цепях преполимеров диаллиловых производных. Поскольку сшивке принадлежит две точки ветвления, то для случаев V и VI получим от 10 до 116 точек ветвления в ряду l = 1-40, что заметно превосходит число точек ветвления (6-7) для преполимеров диаллиловых производных, но этот факт не должен вызывать удивления, поскольку в последнем случае рассматривается предгелевая стадия, присутствует реакции передачи цепи и др. В ряду l = (2 → 40) число сшивок закономерно понижается, также как и отношение N_{cr}/N_{cy}, причём, число образующихся сшивок заметно превосходит величину N_{cy} (табл. 2, рис. 3). Зависимость N_{cy} от P_n имеет преимущественно линейный характер, а N_{cr} от P_n – криволинейный возрастающий характер.

Как сказано выше, процессы сшивания и циклообразования при трёхмерной полимеризации ТФМ включают реакции R-PG, R'-PG, R-R, R-R' и R'-R'. Соотношение вкладов этих реакций в сшивание макроцепей и циклообразование ясно из табл. 2 и рис. 5, т. е. основная доля этих реакций приходится на образование сшивок. Мы не разделяем в данной работе доли каждой из реакций, которые приходятся раздельно на образование сшивок и циклов (хотя в принципе это возможно реализовать). Из конкуренции указанных реакций очевидно, что превалирующей является реакция R-PG (рис. 5, табл. 2). Исключая ТМФ с l = 1, видим, что рассматриваемые реакции составляют ряд $N_{R\text{-}PG} > N_{R\text{-}R} > N_{R\text{-}R'} > N_{R'\text{-}R'} > N_{R'\text{-}PG}$ при l = 2-4; при $l \geq 7$ ряд имеет вид $N_{R\text{-}PG} > N_{R\text{-}R} > N_{R'\text{-}PG} > N_{R'\text{-}R'} > N_{R\text{-}R'}$, отражая влияние на эти реакции длины молекул ТФМ. В варианте l = 1 ряд этих реакций таков $N_{R\text{-}PG} > N_{R\text{-}R'} > N_{R\text{-}R} > N_{R'\text{-}R'} > N_{R'\text{-}PG}$ и на этой зависимости отражается тот факт, что $N_{R'} > N_R$ при l = 1 (табл. 1).

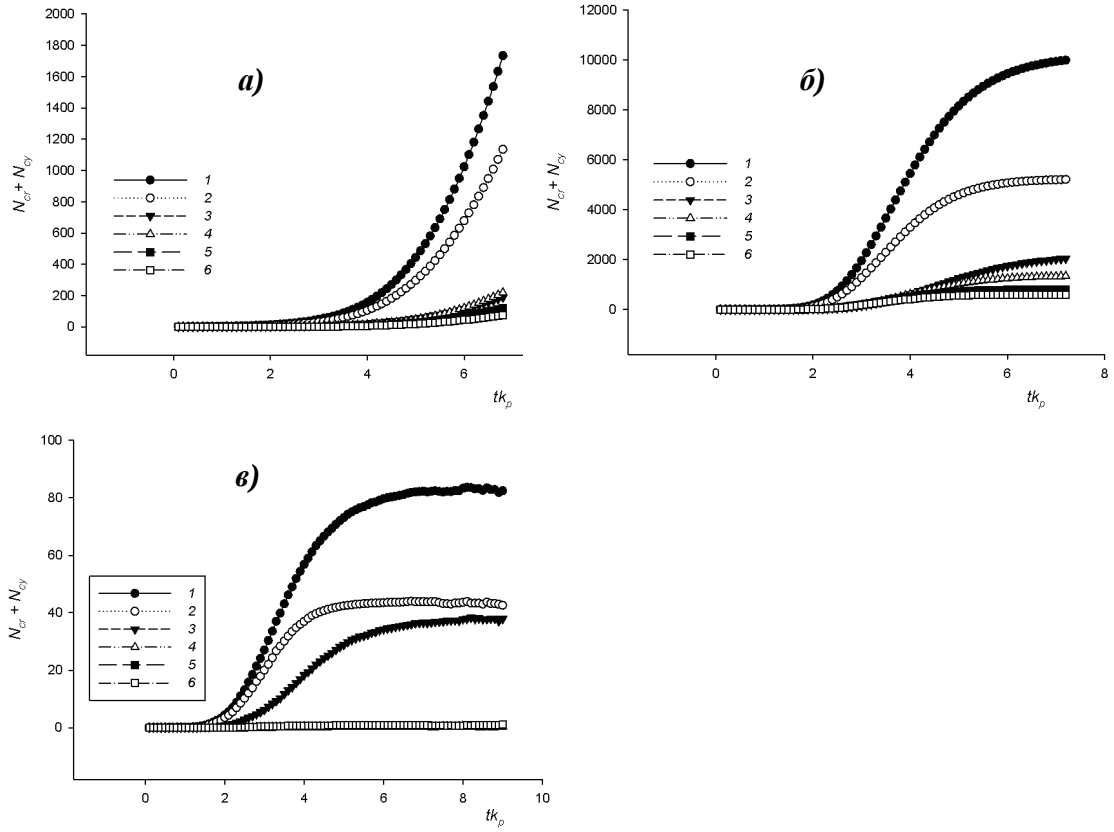


Рис. 5. Влияние механизмов реакций R-PG (кривая 2), R-R (3), R-R′(4), R′-R′ (5), R′-PG (6) на число сшивок и циклов (сумма $N_{cr} + N_{cy}$, кривая 1) при l = 1 (*а*), 2 (*б*), 40 (*в*)

Из сравнения предельных величин числа реакций вытекает, что в ряду l = 2-40 отношение $N_{R\text{-}PG}/N_{R\text{-}R}$ уменьшается (относительный вклад реакции R-R растёт), а отношения $N_{R\text{-}PG} > N_{R'\text{-}R'}$, $N_{R\text{-}PG} > N_{R'\text{-}PG}$ и $N_{R\text{-}PG} > N_{R'\text{-}R'}$ возрастают (относительный вклад реакции R-PG снижается) (табл. 2). Кривые зависимости числа реакций от t являются сигмоидальными кривыми в ряду $l \rightarrow (2 \div 40)$, а при l = 1 – усреднённые кривые имеют вид кривых с самоускорением (но в случае одиночной ЕТСЭ с максимальной P_n кривые также оказываются сигмоидальными) (рис. 5). Полученные закономерности являются уникальными и в литературе отсутствуют. Приведенные кинетические зависимости (N_{cr} + N_{cy}) (рис. 5) отражают характер изменения таких топологических характеристик как число сшивок и число циклов в рамках формирования ЕТСЭ, а изменение N_{cr} и N_{cy} с нарастанием P_n (или глубины превращения ТФМ) позволяет понять характер их вариации по ходу процесса полимеризации.

Падение остаточной ненасыщенности в ЕТСЭ (или – доли подвешенных к остову ЕТСЭ двойных связей PG) при l = 1 имеет вид плавной ниспадающей кривой (рис. 6), а с увеличением l кривые $D(t)$ имеют участок резкого падения D, переходящий в кривую сигмоидального вида, начальный участок которой располагается в области $D \approx$ 0,34-0,36, а конечный – в области предельных величин $D \approx$ 0,001-0,018 (табл. 2, рис. 6) с числом $N_{PG} \approx$ 1,3-251. В ряду $l \rightarrow$ (1-15) предельные значения падают, при l = 19 – возрастают и вновь понижаются в ряду $l \rightarrow$ (19-40) (табл. 1, рис. 6).

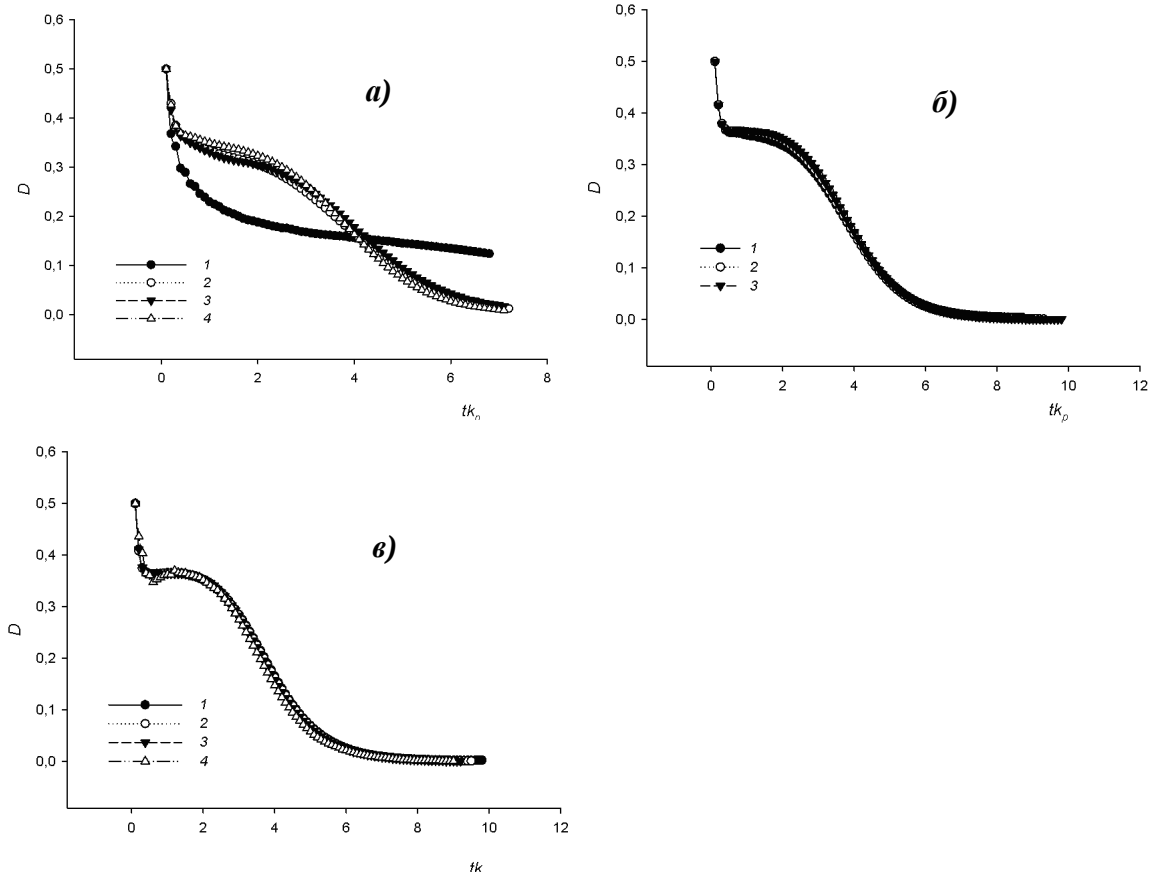


Рис. 6. Кинетическая зависимость доли остаточной ненасыщенности *D* в ЕТСЭ при: *а*) *l* = 1 (1), 2 (2), 3 (3), 4 (4); *б*) *l* = 7 (1), 10 (2), 14 (3); *в*) *l* = 19 (1), 25 (2), 30 (3), 40 (4)

В условиях статистики 5000 опытов достаточно надёжно установлено существование бимодального гранулометрического распределения (ГМР) ЕТСЭ (рис. 7), для которого характерно заметное нарастание плотности вероятности (q) в области более высоких P_n с увеличением l:

l, число рёбер	1	2	3	4	7	10	14	19	25	30	40
Пик 1, q_1	0,715	0,207	0,211	0,134	0,082	0,057	0,042	0,031	0,035	0,029	0,04
Пик 2, q_2	0,285	0,793	0,789	0,866	0,918	0,943	0,958	0,969	0,965	0,971	0,96
$P_{n\ max}$	~23500	18890	14010	11131	6855	4920	3565	2650	2020	1685	1265

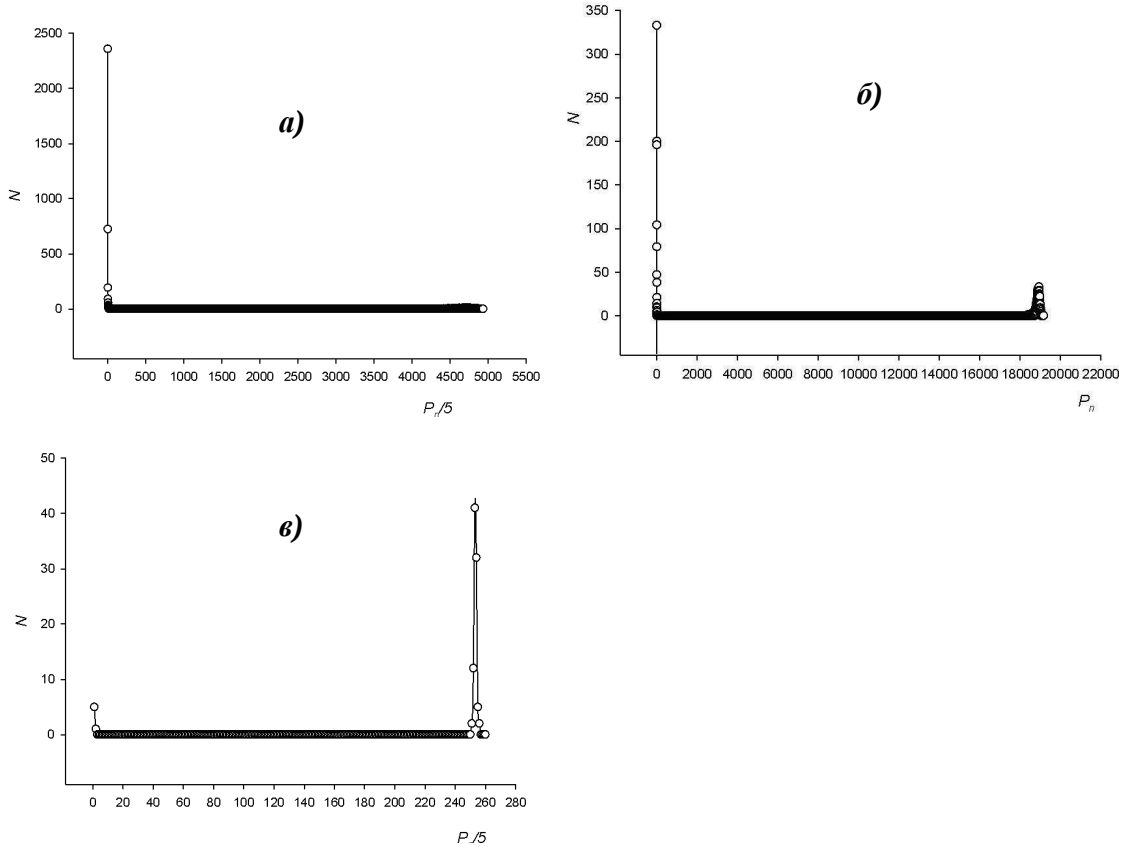


Рис. 7. Кривые ГМР ЕТСЭ при: *l* = 1 (*а*), 2 (*б*), 40 (*в*)

Максимум пика 1 располагается в области $P_{n\ max}$ ~ 3-5. Пик 2 для l = 1 выражен слабо (размазан). Очевидно, что если при l = 1 q_1/q_2 = 2,51, то, например, при l = 30 отношение q_1/q_2 = 0,03, т. е. с увеличением l возрастает образование ЕТСЭ с более высокими значениями P_n. Формирование значительной доли низкомолекулярных ЕТСЭ при $l = 1$ подтверждает вышеописанные особенности формирования ЕТСЭ для ТФМ с $l = 1$. Результаты исследования ГМР ЕТСЭ имеют важное значение для решения некоторых практических задач материаловедения. Заметим, что в [4] также наблюдали бимодальное ГМР для случая трёхмерной полимеризации 1,2-диметакрилоилоксиэтилена.

В ходе трёхмерной полимеризации ТФМ с l = 1 коэффициент упаковки (заполнение реакционного объёма структурными элементами) $k_{pack} = 0{,}25$, указывая на низкую заполняемость реакционного объёма, что вполне коррелирует с данными ГМР-исследования (высокая доля низкомолекулярных ЕТСЭ). С удлинением молекул ТФМ при l = 2-7 рёбер значение k_{pack} = растёт от 0,786 до 0,837, а при l > 10 k_{pack} вновь несколько понижается до значений k_{pack} ~ 0,773 при l = 40 (табл. 1).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, выполненное исследование позволило выявить ряд вышеописанных специфических особенностей и закономерностей формирования ЕТСЭ, соблюдающихся с возрастанием длины молекул ТФМ при проведении процесса трёхмерной свободно-радикальной полимеризации ТФМ, а именно – выявлены особенности изменения кинетических зависимостей степени полимеризации P_n, числа радикалов N_R и $N_{R'}$, числа

сшивок N_{cr} и циклов N_{cy}, доли подвешенных двойных связей D и закономерности изменения этих топологических параметров ЕТСЭ в зависимости от длин молекул ТФМ. Сформулированы положения: а) молекулярная масса остова ЕТСЭ нарастает по реакции роста цепи, а топологическое обрамление остова радикалами и циклами реализуется по реакциям инициирования цепи, R-R, R-R', R'-R', R-PG, R'-PG; б) сшивание j-х макроцепей осуществляется по последним пяти реакциям; в) структурообразование макротела трёхмерного полимера протекает по схеме – мономер → наноглобула (ЕСЭ (единичная разветвлённая макромолекула) и ЕТСЭ) → микроглобула (множество наногелей) → макротело (множество микрогелей и отдельные наноглобулы); г) нельзя использовать принцип стационарного состояния относительно радикалов. Обнаружено бимодальное гранулометрическое распределение ЕТСЭ, рассчитаны соотношения пиков в области низко- и высокомолекулярных ЕТСЭ. Показана тенденция к нарастанию заполняемости решёток с увеличением длины молекул ТФМ (в том числе и вследствие изменения комплементарности ЕТСЭ с решёткой). Полученные результаты полезны для понимания природы трёхмерной свободно-радикальной полимеризации ТФМ, при изготовлении промышленных изделий и разработке гелевой технологии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сивергин Ю.М., Перникис Р.Я., Киреева С.М. Поликарбонат(мет)акрилаты. Рига : Зинатне, 1988. 213 с.
2. Гайсин Ф.Р., Сивергин Ю.М., Усманов С.М. Моделирование методом Монте-Карло трёхмерной свободнорадикальной полимеризации тетрафункциональных мономеров (на решётках разных размеров и геометрии в рамках формирования единичного трёхмерного структурного элемента). Уфа : Гилем, 2009. 180 с.
3. Pavlova O.V., Kireeva S.M., Sivergin Yu.M. Topologische Structur und Losungseigenschaften von verzweigten Diallylesterpolymeren // Acta Polymer. 1992. V. 43. P. 112-118.
4. Chiu Y.Y., Lee L.J. Microgel formation in the free radical cross-linking polymerization of ethylene glycol dimethacrylate (EGDMA) // J. Polym. Sci.: Part A: Polymer Chemistry. 1995. V. 33. P. 269-283.

THE INFLUENCE OF THE MOLECULE LENGTH OF TETRAFUNCTIONAL MONOMERS UPON THE KINETICS OF THEIR POLYMERIZATION IN THE FRAMES OF FORMING A NANOGLOBULE

[1]Sivergin Y.M., [2]Gaisin F.R., [1]Kireyeva S.M., [2]Usmanov S.M.

[1]Semenov Institute of Chemical Physics RAS, Moscow, Russia
[2]Birsk Branch Bashkir State University, Birsk, Russia

SUMMARY. The investigation of the kinetics of the three-dimensional free radical polymerization of tetra-functional monomers (TFM) was carried out by the Monte Carlo method (the numerical experiment) in the frames of nanoglobule (UTSE) formation upon the simple cubical lattice 40×40×40 depending on the length of the molecule of TFM. The influence of the TFM molecule on the UTSE degree of polymerization, the kinetics of the change of the number of radicals, cross-links, cycles, residual unsaturation, the mechanisms of elementary reactions in the processes of cross-linking of macro-chains and cycle-formation was established. The bimodal character of the granulo-metric distribution of UTSE was found.

KEYWORDS: Monte Carlo method, simulation, radical, cycles, cross-links, the degree of polymerization, unitary three-dimensional structural element, granulo-metric distribution.

Сивергин Юрий Михайлович, доктор химических наук, ведущий научный сотрудник отдела полимеров и композиционных материалов ИХФ им. Н.Н. Семёнова РАН

Гайсин Фанил Рафакович, кандидат физико-математических наук, доцент Бирского филиала БГУ, тел. (8-917)42-20-193, e-mail: gaisinfanil@rambler.ru

Киреева Светлана Михайловна, кандидат химических наук, старший научный сотрудник отдела ПиКМ ИХФ им. Н.Н. Семёнова РАН, тел. (8-495)939-72-64, e-mail: oligoacrylate@chph.ras.ru

Усманов Салават Мударисович, доктор физико-математических наук, директор Бирского филиала БГУ, e-mail: usm@birsk.ru

УДК 535.399+62-529

АВТОМАТИЗИРОВАННЫЙ КОМПЛЕКС ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ОПТИЧЕСКОГО ОГРАНИЧЕНИЯ МОЩНОСТИ И НЕЛИНЕЙНОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА МЕТОДОМ Z-СКАНИРОВАНИЯ

КРИВЕНКОВ Р.Ю., МИХЕЕВ Г.М., ЗОНОВ Р.Г., МОГИЛЕВА Т.Н., СТЯПШИН В.М.

Институт механики Уральского отделения РАН, 426067, г. Ижевск, ул. Т. Барамзиной, 34

АННОТАЦИЯ. Впервые разработан и создан автоматизированный комплекс для исследования оптического ограничения мощности и нелинейного рассеяния света в материалах методом z-сканирования, позволяющий в автоматическом режиме за один проход получать кривые зависимостей коэффициентов, характеризующих нелинейное поглощение, нелинейную рефракцию и нелинейное рассеяние света. Для управления комплексом разработано и создано оригинальное программное обеспечение, позволяющее проводить высокоточные исследования нелинейного взаимодействия лазерного излучения с веществом в различных режимах, гибко менять ход проведения эксперимента. Работоспособность комплекса продемонстрирована на примере исследования оптического ограничения мощности в суспензиях детонационных наноалмазов.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: автоматизированный комплекс, лазерное излучение, оптическое ограничение мощности, нано углеродные материалы.

ВВЕДЕНИЕ

В области исследования взаимодействия лазерного излучения с веществом особое место занимает нелинейная оптика. Она открывает новые области применения лазеров в науке и технике. Одним из интересных нелинейно-оптических явлений является оптическое ограничение мощности (ООМ) [1, 2]. Механизмами, ответственными за ООМ, могут быть нелинейное поглощение, нелинейное рассеяние и нелинейная рефракция. В экспериментах ООМ наблюдают по уменьшению коэффициента пропускания среды по мере увеличения плотности мощности падающего излучения. В технике физического эксперимента исследования ООМ в различных средах представляют интерес с точки зрения изыскания новых материалов, обладающих высокой нелинейностью, для создания эффективных ограничителей мощности, защищающих различные фотоприемные устройства от разрушения мощными световыми потоками (см., например, [3]), а также для управления формой и длительностью лазерных импульсов [4].

Одним из методов исследования ООМ является, так называемая, техника *z*-сканирования [5], когда исследуемый образец, располагаемый на координатном столике, перемещается вдоль оси сфокусированного лазерного пучка с одновременной регистрацией падающей и проходящей через него лазерной мощности. Это позволяет определять зависимость коэффициента нелинейного пропускания T от плотности мощности P_{in} падающего излучения, изменение которой при *z*-сканировании происходит по известному закону [6].

В экспериментах по ООМ в суспензиях наноуглеродных материалов обычно используются лазеры, генерирующие импульсы наносекундной и пикосекундной длительности [7 – 11]. В этих случаях при *z*-сканировании осуществляется регистрация с помощью двух фотоприемников энергий лазерных импульсов E_{in} и E_{out} на входе и на выходе кюветы с исследуемой суспензией, такая геометрия эксперимента называется схемой «с открытой диафрагмой». Величины T и P_{in} вычисляются по формулам $T = E_{\text{out}} / E_{\text{in}}$ и $P_{\text{in}} = E_{\text{in}} / \tau s(z)$, где τ – длительность лазерных импульсов, $s(z)$ – сечение лазерного пучка, зависящее от координаты z ($z = 0$ в перетяжке пучка). Следует отметить, что T описывает суммарный вклад в ООМ нелинейного поглощения и нелинейного рассеяния, а для определения вклада нелинейной рефракции перед вторым фотоприемником, на

определенном расстоянии от перетяжки сфокусированного лазерного пучка размещается диафрагма [6]. Такая геометрия эксперимента называется схемой «с закрытой диафрагмой». В этом случае исследуется зависимость коэффициента нелинейного пропускания $T_d = E_{out,d} / E_{in}$ от координаты z, где $E_{out,d}$ – энергия лазерных импульсов, прошедших через диафрагму. Между тем, введением дополнительного канала регистрации энергии лазерных импульсов можно осуществить измерения с открытой и закрытой диафрагмой за один проход сканирования, и, тем самым, уменьшить время проведения измерений в два раза [12, 13].

В суспензиях сажи, наноуглеродных трубок, углерода с луковичной структурой и наноалмазов существенное влияние на ООМ оказывает нелинейное рассеяние света, возникающее на рассеивающих центрах (паровых пузырьках, микроплазме), которые образуются при больших плотностях мощности лазерного излучения [11, 14 – 16]. Для выявления роли нелинейного рассеяния света на ООМ классическая схема z-сканирования может быть усовершенствована установкой дополнительного фотоприемника, регистрирующего энергию E_{scat} лазерных импульсов, рассеянных под прямым углом к падающему пучку, непосредственно на координатном столе. Это позволяет определять взаимосвязь нелинейного поглощения и нелинейного рассеяния света в ходе сканирования исследуемого образца вдоль оси сфокусированного лазерного пучка [15, 16]. Однако описанные в работах [12, 15 – 17] оптические схемы эксперимента не обеспечивают возможности проведения за один ход сканирования всех трех видов измерений: z-сканирования с открытой диафрагмой, z-сканирования с закрытой диафрагмой и z-сканирования с регистрацией нелинейного рассеяния света в образце. Реализация данного решения, несомненно, предоставит уникальные возможности для исследователя в плане всестороннего коррелированного анализа наблюдаемых физических процессов за одно сканирование образца. Насколько нам известно, такие публикации на данный момент отсутствуют.

Для проведения большого количества экспериментов по исследованию нелинейно-оптических свойств материалов вышеописанным методом z-сканирования необходимо применять средства автоматизации измерений. Например, в работе [17] представлен автоматизированный комплекс для исследования нелинейно-оптических характеристик материалов методом z-сканирования. В этой работе для измерения зависимости коэффициента нелинейного пропускания $T(z)$ использовался двухканальный измеритель энергии лазерных импульсов на основе фотодиодов, стробоскопических преобразователей напряжения В9-5 и микропроцессора, связанного с персональным компьютером по последовательному каналу связи, а также система перемещения исследуемого образца на основе шагового двигателя. Очевидно, что применение стробоскопических преобразователей напряжения В9-5 в качестве элементов многоканальной системы регистрации энергии лазерных импульсов приводит к громоздкости измерительного комплекса. Кроме этого, разработанное к описанному автоматизированному комплексу программное обеспечение не позволяет разбивать общий диапазон сканирования на несколько участков с различным шагом сканирования. Между тем, это очень важно для ускорения проведения эксперимента в целом при сохранении высокой точности измерений вблизи перетяжки лазерного пучка. Также для перепроверки полученных результатов возникает необходимость повторных измерений в любой координате z после окончания полной процедуры z-сканирования с сохранением экспериментальных данных в одном массиве и перестройкой графика экспериментальной зависимости в режиме реального времени.

Для выявления механизмов лазерно-индуцированного просветления суспензий наноуглеродных материалов [18, 19] возникает необходимость в одновременной регистрации нелинейного пропускания, нелинейной рефракции и нелинейного рассеяния света в любой точке области z-сканирования в зависимости от количества вспышек лазера. Реализация такого режима измерений нам не известна.

Целью данной работы является создание современного автоматизированного комплекса *z*-сканирования, позволяющего за один проход получать кривые зависимостей коэффициентов, характеризующих нелинейное поглощение, нелинейную рефракцию и нелинейное рассеяние света, от положения исследуемого образца относительно перетяжки сфокусированного лазерного пучка, работающего совместно с оригинальным программным обеспечением, позволяющим проводить широкий спектр исследований и обладающим возможностью гибко и оперативно менять ход проведения эксперимента.

ОПТИЧЕСКАЯ СХЕМА

Разработанная и созданная система включает в себя (см. рис. 1) источник лазерных импульсов наносекундной длительности на длине волны 1064 нм *I*, генератор второй гармоники *II*, оптический измерительный блок *III* и блок автоматизации *IV*.

Источник лазерных импульсов состоит из блока питания *1* и резонатора *2* лазера. В качестве блока питания служит БПЛ 75/33У, а резонатор лазера выполнен по оптической схеме, описанной в работах [20, 21]. Активным элементом лазера служит кристалл YAG:Nd^{3+} размерами ∅ 6,3 × 65 мм. Модуляция добротности лазера осуществляется пассивным затвором на основе кристалла LiF:F_2^-. Лазер генерирует линейно поляризованное одночастотное излучение TEM_{00} моды на длине волны 1064 нм. При длине резонатора 1 м длительность лазерных импульсов, измеренная с помощью быстродействующего фотоприемника SIR5-FC (ThorLabs) и широкополосного осциллографа Tektronix TDS7704B, составляет 16,7 нс.

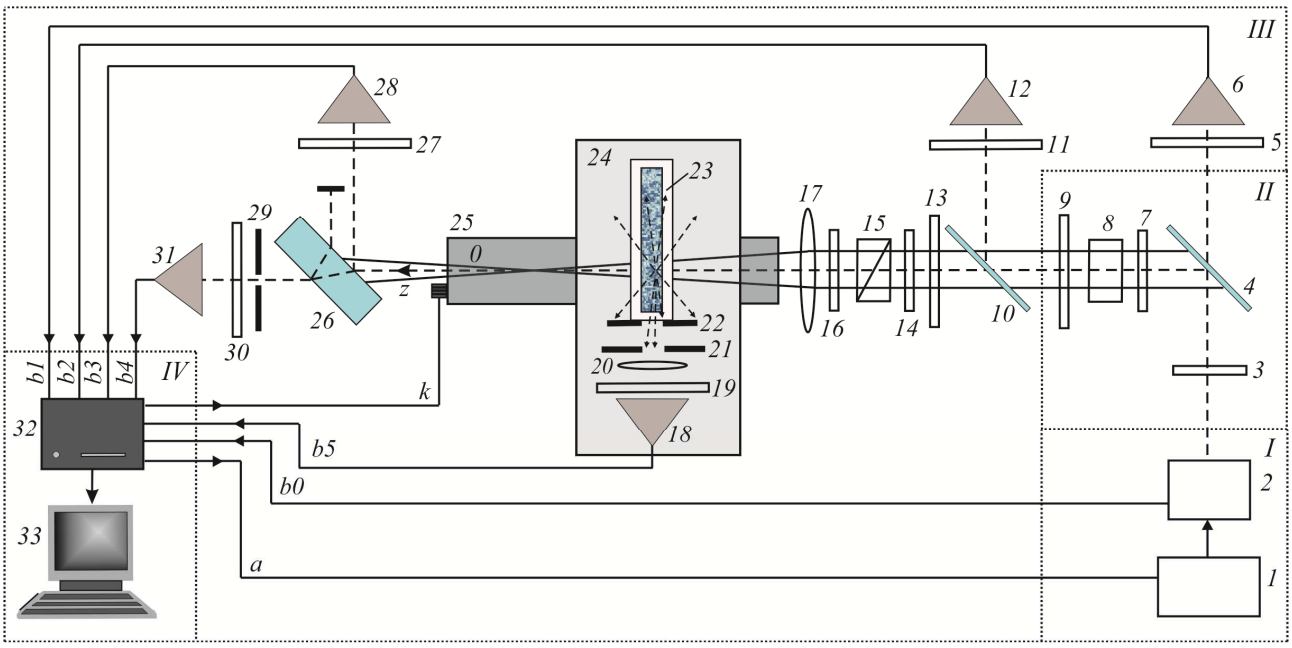


Рис. 1. Схема автоматизированного лазерного комплекса

Генератор второй гармоники *II* выполнен на кристалле КТР *8* размерами 4 × 4 × 10 мм. Он также включает инфракрасный фильтр *3* типа ИКС для подавления излучения лампы-вспышки лазера, поворотное зеркало *4*, полуволновую пластину *7* для поворота плоскости поляризации лазерного излучения на 45° и фильтр СЗС-21 *9* для выделения излучения на длине волны 532 нм. Длительность лазерных импульсов на данной длине волны составляет 12 нс, а параметр лазерного пучка $M^2 = 1{,}15$. Измерение M^2 осуществлялось по стандартной методике с помощью профилометра Throlabs Beam Profiler BC106-VIS.

Основными частями оптического измерительного блока *III* являются фокусирующая линза *17*, координатный столик *25*, подвижная платформа *24* с установленным на ней исследуемым образцом *23*, в качестве которого в данном случае выступает прозрачная оптическая кювета с анализируемым веществом, делительные пластины *10*, *26*, диафрагма *29* и фотоприемники *12*, *18*, *28*, *31*. Делительная пластина *10* часть падающего излучения направляет на опорный фотоприемник *12*, а делительная пластина *26* часть проходящего через исследуемый образец излучения направляет на фотоприемник *28*. Основная часть проходящего излучения падает на диафрагму *29* и регистрируется фотоприемником *31*.

Плоскопараллельная делительная пластина *26* выполнена из стеклянного диска толщиной 15 мм. На фотоприемник *28* попадает пучок, отраженный от передней поверхности пластины, а отражение от тыльной поверхности блокируется специальным поглощающим экраном *34*, размещенным перед фильтром *27*. Это позволяет избежать интерференции лучей, отражённых от её передней и задней поверхностей, приводящей к изменению коэффициента отражения пластины в ходе *z*-сканирования, что исключительно необходимо при применении одночастотного (высокомонохроматичного) лазерного излучения. Данное решение является принципиальным моментом, не описанным в известных публикациях.

Фотоприемник *18* расположен на подвижной платформе, которая перемещается вдоль оси *z* с помощью координатного столика. Он регистрирует энергию лазерных импульсов, рассеянных в исследуемом образце под углом 90° к оптической оси лазерного пучка. К торцевой части оптической кюветы приклеена щелевидная диафрагма *22* для предотвращения попадания на фотоприемник лазерного излучения, рассеянного на стенках кюветы. Вторая щелевидная диафрагма *21* служит для дополнительной пространственной селекции рассеянного излучения, которое затем собирается с помощью короткофокусного объектива *20* и направляется на фотоприемник.

Таким образом, в ходе сканирования исследуемого образца вдоль оси *z* сфокусированного лазерного пучка фотоприемник *12* регистрирует энергию E_{in} падающих лазерных импульсов, фотоприемник *28* – энергию E_{out} проходящих лазерных импульсов в геометрии «с открытой диафрагмой», фотоприемник *31* – энергию $E_{\mathrm{out,d}}$ проходящих лазерных импульсов в геометрии «с закрытой диафрагмой», а фотоприемник *18* – энергию E_{scat} рассеянных лазерных импульсов.

Оптический измерительный блок *III* также содержит фотоприемник *6*, предназначенный для контроля лазерных импульсов на длине волны 1064 нм, и другие дополнительные оптические элементы. К ним относятся полуволновая пластина *14* и поляризатор *15*, используемые для плавного регулирования E_{in}, полуволновая пластина *16*, служащая для изменения плоскости поляризации лазерного излучения, падающего на исследуемый образец, а также нейтральные ослабляющие фильтры *5*, *11*, *13*, *19*, *27* и *30* марки НС.

Следует добавить, что для проведения экспериментов с открытой диафрагмой необходимо иметь фотоприемники, обладающие большой площадью фоточувствительного элемента. В связи с этим, в данной работе в качестве фотоприемников использовались фотодиоды ФД-24 с диаметром фоточувствительного элемента 10 мм.

ОПИСАНИЕ РАБОТЫ БЛОКА АВТОМАТИЗАЦИИ

Блок автоматизации *IV* (рис. 1) создан на базе ПК и состоит из системного блока *32* и монитора *33*. Он осуществляет согласованное управление работой всего автоматизированного комплекса: синхронизирует перемещения координатного столика с работой лазера, производит одновременную цифровую регистрацию энергий лазерных импульсов, поступающих на фотоприёмники, выполняет математическую обработку данных и отображает пользователю результаты измерений.

На рис. 2 показана функциональная схема блока автоматизации. Системный блок ПК помимо стандартных компонентов содержит блок коммутации *32-1*, предназначенный для сопряжения лазера и фотоприемников с компьютером. В качестве устройства сопряжения компьютера с лазерной установкой выбрана плата E14-140M фирмы L-Card (далее "плата сопряжения"). Эта плата является быстродействующим устройством многоканального ввода-вывода аналоговой и цифровой информации на базе шины USB персонального компьютера. На плате установлен 14-разрядный АЦП с максимальной частотой преобразования 200 кГц и различными диапазонами измерения, которые достигаются посредством усиления входного сигнала в 1, 4, 16 и 64 раза. В зависимости от режима работы к АЦП может быть подключено 16 или 32 аналоговых канала посредством разъема DRB-37M. Плата также содержит совместимые с ТТЛ-логикой входные и выходные цифровые линии, подключаемые через разъём DRB-37F.

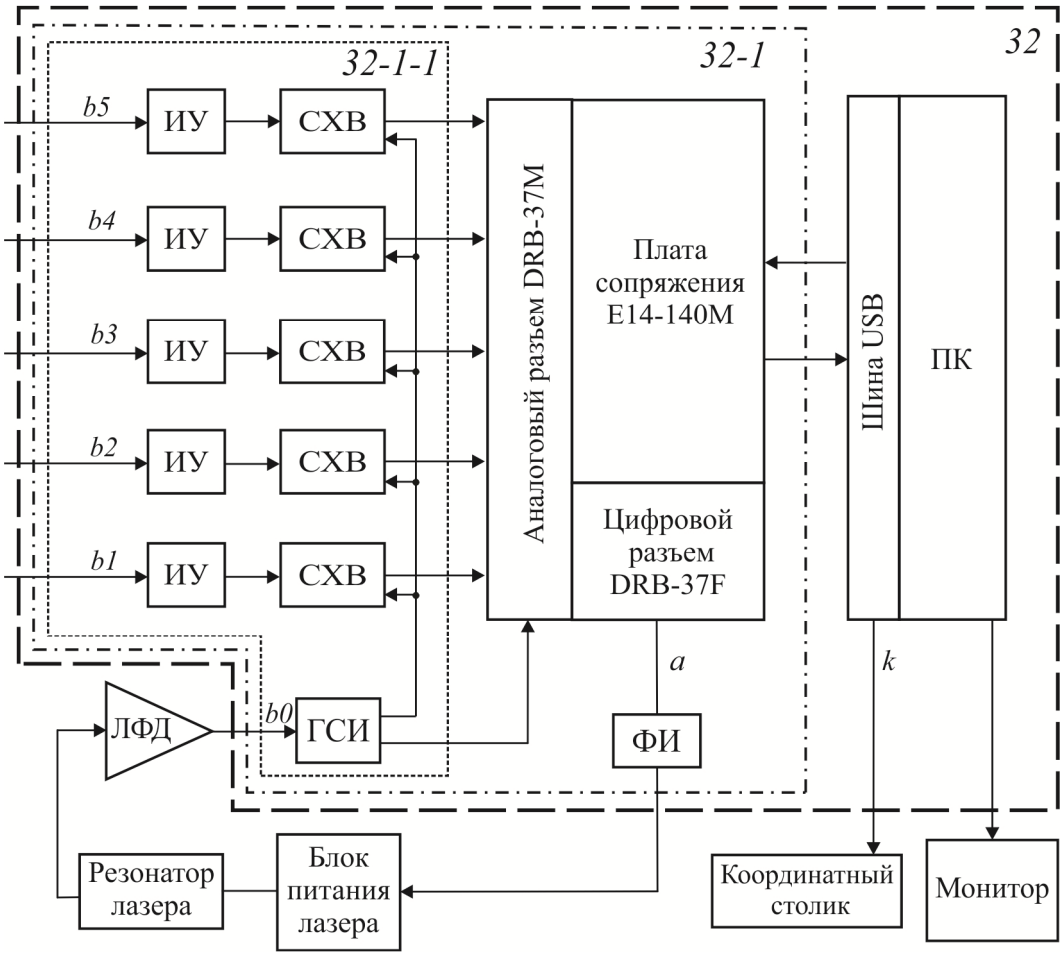


Рис. 2. Функциональная схема сопряжения лазера, фотоприемников и координатного столика с блоком автоматизации

Блок автоматизации работает следующим образом. По команде компьютера по USB-кабелю *k* в координатный столик поступает сигнал, задающий положение подвижной платформы (см. рис. 1) по координате *z*. После остановки столика по выходной цифровой линии *a* платы сопряжения на вход формирователя импульсов (ФИ) поступает положительный сигнал, по которому ФИ вырабатывает положительный импульс запуска лазера длительностью 22 мкс. Выход ФИ подсоединен к входу блока питания лазера. В результате происходит разрядка накопительных конденсаторов блока питания и возникает лазерная генерация. Малая часть импульсного лазерного излучения проходит через глухое зеркало и попадает на размещенный непосредственно за ним лавинный фотодиод (ЛФД). Импульс ЛФД по каналу *b0* запускает генератор синхроимпульсов (ГСИ), вырабатывающий

импульсы стробирования для работы схем хранения выборки (СХВ) многоканальной системы регистрации энергии лазерных импульсов *32-1-1*. Одновременно сигналы с фотоприемников *6*, *12*, *18*, *28* и *31* (см. рис. 1) по каналам *b1-b5* поступают на входы интегрирующих усилителей (ИУ), выходы которых подсоединены к соответствующим входам СХВ. В результате напряжения, пропорциональные энергии лазерных импульсов, запоминаются СХВ и подаются на аналоговые входы платы сопряжения, далее оцифровываются и передаются в компьютер. ГСИ также вырабатывает положительный импульс, поступающий на плату сопряжения через синхровход аналогового разъема для запуска цифровой покадровой синхронизации ввода АЦП. Коэффициент усиления входного сигнала АЦП равен 4, при этом диапазон измерений составляет ± 2,5 В, что при разрядности АЦП равной 14 бит соответствует ± 8196 отн. ед. выходного цифрового сигнала. Электронные части ИУ, СВХ и ГСИ выполнены по схемам, представленным в [22], причем СХВ состоит из двух микросхем 1100СК2, а коэффициент усиления ИУ равен десяти.

ПРОГРАММНЫЙ КОМПЛЕКС

Компьютерная программа управления автоматизированным комплексом была разработана в среде программирования MS Visual Studio 2010 Express. Для ее работы необходима операционная система Windows XP либо Windows 7. Программа по установленному сценарию управляет перемещением исследуемого образца относительно перетяжки сфокусированного лазерного пучка, генерацией лазера и позволяет регистрировать энергию лазерных импульсов по 5 независимым каналам. Зарегистрированные значения автоматически усредняются по заданному числу импульсов, производится вычисление коэффициентов нелинейного пропускания T_d и T с закрытой и открытой диафрагмой соответственно, определяется нормированное значение $S = E_{scat} / E_{in}$ сигнала нелинейного рассеяния света, полученные данные сохраняются в формате таблиц csv. В ходе эксперимента графики зависимостей $T_d(z)$, $T(z)$ и $S(z)$ выводятся на экран монитора в режиме реального времени. Имеется возможность измерять фоновую составляющую регистрируемого фотоприемниками излучения и, по желанию пользователя, вычитать её из экспериментальных данных.

Графический интерфейс пользователя предоставляет возможность устанавливать следующие параметры и настройки:

1. Число каналов, по которым производится сбор данных.
2. Число лазерных импульсов, по которым производится усреднение показаний фотоприемников при фиксированном положении исследуемого образца.
3. Верхний и нижний пороги регистрации энергий лазерных импульсов для выбранного канала.
4. Предельно допустимый разброс показаний по одному из каналов от среднего значения.
5. Частоту повторения лазерных импульсов.

В программе предусмотрены вспомогательные режимы работы автоматизированного комплекса и режимы измерений. К вспомогательным относятся:

1. Подстройка. Лазер работает с установленной частотой повторения, а программа с помощью звуковой и цветовой индикации помогает пользователю добиться необходимых параметров показаний фотоприемников.
2. Определение фоновых сигналов. Регистрируется уровень шумов и фонового излучения.
3. Определение линейного коэффициента пропускания. Измеряются линейные коэффициенты пропускания с закрытой T_{d0} и открытой T_0 диафрагмой при размещении образца на значительном расстоянии от перетяжки (где плотность мощности лазерного

излучения мала и не наблюдаются нелинейно-оптические эффекты). Данные коэффициенты используются для нормировки значений коэффициентов нелинейного пропускания.

К режимам измерений относятся:

1. Сканирование с прерыванием генерации лазера. Программа по заданному сценарию управляет передвижением (сканированием) исследуемого образца при помощи координатного столика (рис. 1). В точках его остановки осуществляется генерация заданного числа лазерных импульсов с установленной частотой повторения, регистрируются показания фотоприемников. Диапазон изменения z сканируется с заранее заданным шагом Δz, при этом данный диапазон может быть разбит на несколько участков, на каждом из которых осуществляется сканирование со своим заранее заданным шагом Δz_i (i = 1, 2, 3). В процессе сканирования на экран монитора выводятся графики зависимостей $T_d(z)$, $T(z)$ и $S(z)$, которые автоматически масштабируются по мере поступления новых данных. Кроме всего этого предусмотрена возможность перепроверки полученных результатов в любой координате z после окончания полной процедуры z-сканирования с сохранением экспериментальных данных в одном массиве и перестройкой графиков зависимостей $T_d(z)$, $T(z)$ и $S(z)$ в режиме реального времени. Реализация этой функции позволяет проверять воспроизводимость полученных результатов и отсекать ложные «эффекты».

2. Сканирование без прерывания генерации лазера. Данный режим аналогичен предыдущему, за исключением того, что генерация лазерных импульсов осуществляется непрерывно с заранее заданной частотой. Это улучшает стабильность генерации и, в некоторых случаях, положительно сказывается на точности результатов эксперимента.

В программе осуществлена возможность высокоточного управления положением исследуемого образца относительно перетяжки сфокусированного лазерного пучка с последующим измерением сигналов, характеризующих нелинейное пропускание, нелинейную рефракцию и нелинейное рассеяние света в зависимости от количества вспышек лазера. Точность позиционирования определяется характеристиками координатного столика и в нашем случае составляет 2,5 мкм. Эта функция очень полезна для выявления механизмов лазерно-индуцированного просветления суспензий наноуглеродных материалов. Такой режим измерений реализован впервые.

Интерфейс пользователя позволяет приостанавливать и возобновлять измерения, калибровать показания фотоприемников относительно измерителя энергии лазерных импульсов и оценивать время проведения эксперимента по исполняемому сценарию. Кроме этого, имеется возможность сохранения и загрузки настроек программы для различных схем и сценариев проведения экспериментов.

МЕРЫ ПО УМЕНЬШЕНИЮ УРОВНЯ ПОМЕХ И ШУМОВ

Для исключения наводок, вызванных разрядом конденсаторов блока питания лазера, а также наводок силовой сети был разработан цифровой фильтр и задействовано два режима работы платы сопряжения. Первоначально плата находится в режиме «цифровой покадровой синхронизации ввода» для определения момента генерации лазерного импульса. Приход импульса от ГСИ на синхровход аналогового разъема платы сигнализирует о генерации лазерного импульса. Далее программа находится в режиме ожидания в течение времени Δt_1 = 5 мс (время, через которое исчезают наводки от блока питания лазера). Затем плата сопряжения переводится в режим «отсутствия синхронизации ввода», при котором автоматически с частотой 200 кГц в течение заданного промежутка времени Δt_2 = 40 мс (два полных периода на частоте силовой сети 50 Гц) происходит оцифровка выходных напряжений задействованных СХВ. Полученные данные усредняются как одно показание фотоприемника.

Такой гибридный режим работы платы сопряжения требует от программы выполнения точных временных интервалов Δt_1 и Δt_2 для фиксации моментов начала и окончания процедуры сбора данных. Также требуется соблюдение точности временного

интервала Δt между импульсами запуска лазера для стабильности частоты генерации, от которой зависит стабильность энергии лазерных импульсов. С этой целью была проведена оптимизация программы, в результате которой удалось достигнуть установления временных интервалов с точностью $\pm 0{,}5$ мс, что является достаточным для решения поставленных задач.

В ходе предварительных экспериментов были выявлены флуктуации энергии лазерных импульсов (до 15 %), вызванные конструктивными особенностями лазера. Для уменьшения влияния данных флуктуаций на результаты измерений могут быть использованы настройки верхнего и нижнего порогов регистрации лазерных импульсов по уровню энергии E_{in}, регистрируемой опорным фотоприемником *12*. При выходе измеренного значения энергии за пределы установленного диапазона данное значение отбрасывается, а лазер генерирует дополнительный импульс взамен выбракованного.

АПРОБАЦИЯ АВТОМАТИЗИРОВАННОЙ СИСТЕМЫ

Перед исследованием нелинейно-оптических свойств материалов методом *z*-сканирования необходимо убедиться в линейности всех каналов измерения энергии лазерных импульсов. Данная проверка проводилась по той же оптической схеме, что представлена на рис. 1, в которой исследуемый образец был удален, а на месте фотоприемника *31* была размещена пироэлектрическая измерительная головка ES111C калиброванного измерителя энергии лазерных импульсов PM100D (ThorLabs). Энергия лазерных импульсов E_{in} плавно менялась с помощью полуволновой пластины *14*. Как видно из рис. 3, *а*, зависимость показаний измерителя энергии от величины оцифрованного сигнала U_1, поступающего с фотоприемника *28* по каналу *b3* (см. рис. 1), является линейной. Аналогичные результаты были получены для каналов *b1*, *b2*, *b4*, *b5* с соответствующими фотоприемниками, установленными на место фотоприемника *28*. Кроме того, была проведена дополнительная проверка линейности измерительных каналов друг относительно друга. Например, на рис. 3, *б* продемонстрирована линейность показаний U_1 и U_2 фотоприемников *28* и *31* соответственно (см. рис. 1) друг относительно друга при плавном изменении энергии лазерных импульсов с помощью полуволновой пластины *14*.

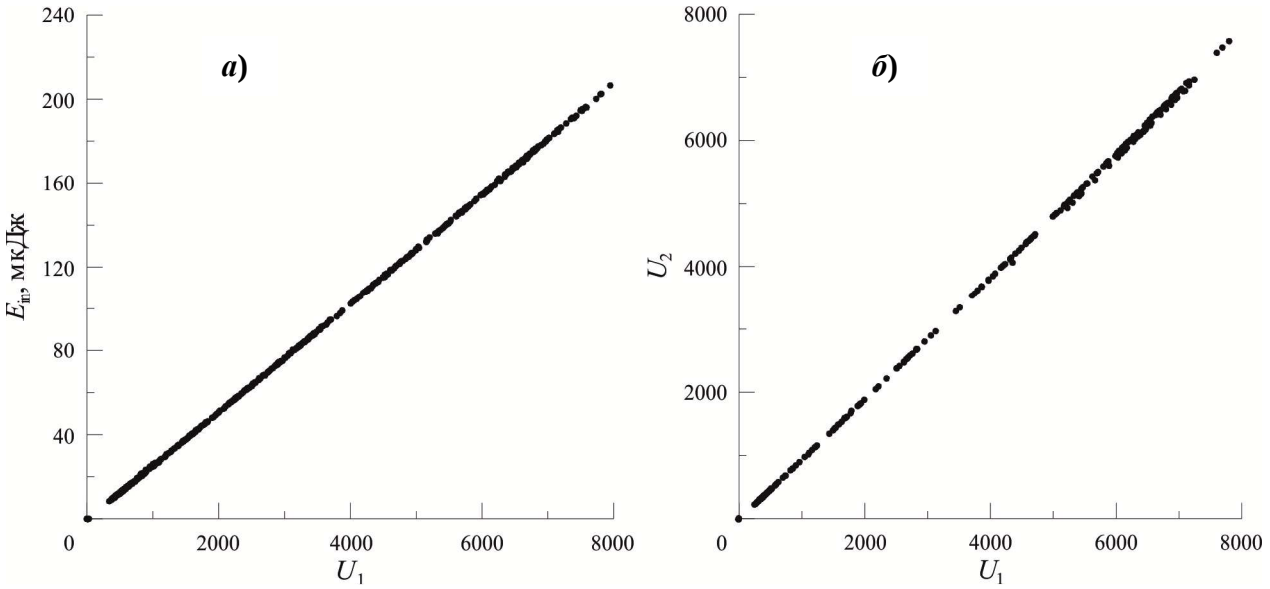


Рис. 3. Зависимости показаний U_1 фотоприемника *28* относительно калиброванного измерителя энергии лазерных импульсов (*а*) и относительно показаний U_2 фотоприемника *31* (*б*)

Апробация созданного комплекса проводилась на примере исследования ООМ и нелинейного рассеяния света в водной суспензии детонационных наноалмазов (ДНА) со средним размером частиц 110 нм. Концентрация наночастиц в суспензии составляла 0,03 вес. %. Особенности и основные характеристики исследуемых ДНА представлены в [23, 24]. Энергия одиночных лазерных импульсов на длине волны 532 нм равнялась 27 мкДж. Фокусное расстояние линзы *17* (см. рис. 1) составляло 192 мм. Диаметр перетяжки сфокусированного пучка, измеренный с помощью профилометра, находился на уровне 63 мкм, таким образом, длина Рэлея составляла 5,86 мм, а плотность мощности в перетяжке – 72 МВт/см^2.

Перед проведением *z*-сканирования проводилось измерение линейных коэффициентов пропускания образца (T_0 = 70,5 %, T_{d0} = 76,3 %). Далее эти значения автоматически вводились в память компьютера и в дальнейшем использовались для нормировки коэффициентов нелинейного пропускания с открытой и закрытой диафрагмами в ходе *z*-сканирования.

На рис. 4 представлены зависимости нормированных коэффициентов нелинейного пропускания с закрытой (*а*) и открытой (*б*) диафрагмой и нормированного сигнала нелинейного рассеяния света (*в*) от положения исследуемого образца относительно перетяжки сфокусированного лазерного пучка. При этом зависимость $S(z)$ приведена к максимальному значению. Как видно из рис. 4, *а* и 4, *б*, зависимости $T_d(z)$ и $T(z)$ имеют глубокий провал в точке $z = 0$. Это говорит о том, что исследуемая суспензия обладает ярко выраженным свойством ООМ В то же время симметричность указанных зависимостей относительно точки $z = 0$ свидетельствует об отсутствии в водной суспензии ДНА нелинейной рефракции. Из рис. 4 также видно, что провальное уменьшение коэффициентов нелинейного пропускания вблизи точки $z = 0$ сопровождается нарастанием сигнала нелинейного рассеяния (рис. 4, *в*). Это говорит о том, что одним из механизмов ООМ в суспензиях ДНА является нелинейное рассеяние света. Все это находится в согласии с результатами работы [23].

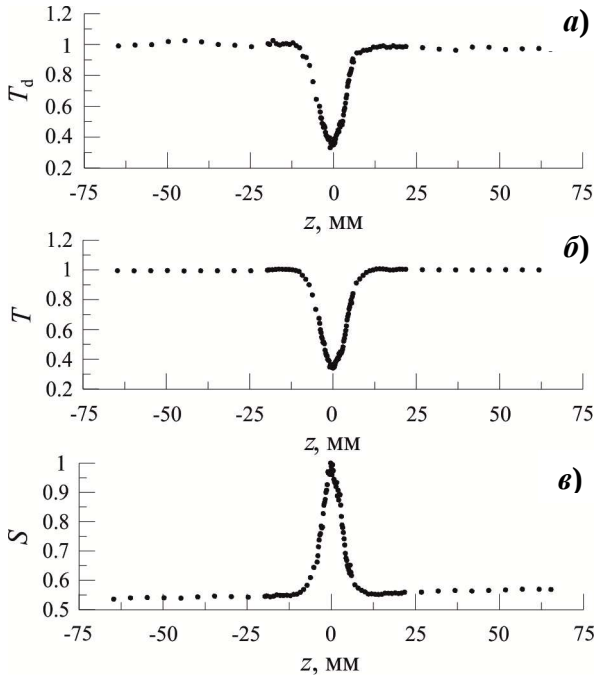


Рис. 4. Зависимости нормированного коэффициента нелинейного пропускания с закрытой (*а*) и открытой (*б*) диафрагмой и нормированного сигнала нелинейного рассеяния света (*в*) от координаты *z* кюветы с исследуемой суспензией ДНА

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработан и создан автоматизированный лазерный комплекс для исследования оптического ограничения мощности в материалах методом *z*-сканирования. Созданный комплекс под управлением оригинального программного обеспечения в автоматическом режиме за один проход сканирования исследуемого образца относительно перетяжки сфокусированного пучка лазера позволяет получать зависимости коэффициентов нелинейного поглощения, нелинейной рефракции и сигнала нелинейного рассеяния света от положения исследуемого образца. Автоматизированный лазерный комплекс позволяет задавать разнообразные условия проведения эксперимента и обеспечивает получение результатов измерений с высокой точностью. Работоспособность автоматизированного комплекса продемонстрирована на примере исследования оптического ограничения мощности в суспензии детонационных наноалмазов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты № 13-02-96037 р_урал_а и № 13-02-96016 р_урал_а) и Президиума УрО РАН (проект № 14-1-ИП-64).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tutt L.W., Boggess T.F. A review of optical limiting mechanisms and devices using organics, fullerenes, semiconductors and other materials // Prog. Quantum Electron. 1993. V. 17, № 4. P. 299-338.
2. Zhang L., Wang L. Recent research progress on optical limiting property of materials based on phthalocyanine, its derivatives, and carbon nanotubes // J. Mater. Sci. 2008. V. 43, № 17. P. 5692-5701.
3. Belousova I.M., Mironova N.G., Scobelev A.G., Yur'ev M.S. The investigation of nonlinear optical limiting by aqueous suspensions of carbon nanoparticles // Opt. Commun. 2004. V. 235, № 4-6. P. 445-452.
4. Михеев Г.М., Ванюков В.В., Могилева Т.Н., Окотруб А.В. Регулирование длительности наносекундных лазерных импульсов с помощью суспензии углеродных нанотрубок // Приборы и техника эксперимента. 2010. № 6. С. 81-85.
5. Sheik-Bahae M., Said A.A., Wei T.-H., Hagan D.J., Stryland E.W. Sensitive measurement of optical nonlinearities using a single beam // IEEE J. Quantum Electron. 1990. V. 26, № 4. P. 760-769.
6. Stryland E.W., Sheik-Bahae M. Z-scan measurements of optical nonlinearities // Charact. Tech. Tabul. Org. Nonlinear Mater. 1998. № 3. P. 655-692.
7. Vivien L., Riehl D., Lançon P., Hache F., Anglaret E. Pulse duration and wavelength effects on the optical limiting behavior of carbon nanotube suspensions // Optics Letters. 2001. V. 26, № 4. P. 223-225.
8. Wang J., Blau W.J. Solvent Effect on Optical Limiting Properties of Single-Walled Carbon Nanotube Dispersions // J. Phys. Chem. C. 2008. V. 112, № 7. P. 2298-2303.
9. Михеев Г.М., Булатов Д.Л., Могилева Т.Н., Окотруб А.В., Шляхова Е.В., Абросимов О.Г. Оптическое ограничение в наноразмерных продуктах лазерного пиролиза диэлектрической жидкости // Письма в Журнал технической физики. 2007. Т. 33, № 6. С. 41-48.
10. Josset S., Muller O., Schmidlin L., Pichot V., Spitzer D. Nonlinear optical properties of detonation nanodiamond in the near infrared: Effects of concentration and size distribution // Diam. Relat. Mater. 2013. V. 32. P. 66-71.
11. Papagiannouli I., Bourlinos A.B., Bakandritsos A., Couris S. Nonlinear optical properties of colloidal carbon nanoparticles: nanodiamonds and carbon dots // RSC Adv. Royal Society of Chemistry. 2014. V. 4, № 76. P. 40152-40160.
12. George M., Muneera C.I., Singh C.P., Bindra K.S., Oak S.M. Z-scan studies and optical limiting of nanosecond laser pulses in neutral red dye // Opt. Laser Technol. 2008. V. 40, № 2. P. 373-378.
13. Ferdinandus M.R., Reichert M., Ensley T.R., Hu H., Fishman D. A., Webster S., Hagan D.J., Stryland E.W. Dual-arm Z-scan technique to extract dilute solute nonlinearities from solution measurements // Optical Materials Express. 2012. V. 2, № 12. P. 1776-1790.
14. Mansour K., Soileau M.J., Van Stryland E.W. Nonlinear optical properties of carbon-black suspensions (ink) // J. Opt. Soc. Am. B. 1992. V. 9, № 7. P. 1100-1109.
15. Михеев Г.М., Могилева Т.Н., Окотруб А.В., Булатов Д.Л., Ванюков В.В. Нелинейное рассеяние света в суспензии углеродных нанотрубок // Квантовая электроника. 2010. Т. 40, № 1. С. 45-50.
16. Михеев Г.М., Пузырь А.П., Ванюков В.В., Пуртов К.В., Могилева Т.Н., Бондарь В.С. Нелинейное рассеяние света в гидрозоле наноалмазов // Письма в Журнал технической физики. 2010. Т. 36, № 8. С. 23-32.
17. Ганеев Р.А., Камалов Ш.Р., Кулагин И.А., Зиновьев А.В., Редкоречев В.И., Ряснянский А.И., Тугушев Р.И., Усманов Т. Автоматизированный комплекс для исследования нелинейно-оптических характеристик различных материалов методом z-сканирования // Приборы и техника эксперимента. 2002. № 6. С. 87-93.

18. Михеев Г.М., Кузнецов В.Л., Булатов Д.Л., Могилева Т.Н., Мосеенков С.И., Ищенко А.В. Оптическое ограничение и просветление в суспензии углеродных наночастиц с луковичной структурой // Квантовая электроника. 2009. Т. 39, № 4. С. 342-346.
19. Михеев Г.М., Кузнецов В.Л., Михеев К.Г., Могилева Т.Н., Шуваева М.А., Мосеенков С.И. Лазерная модификация оптических свойств суспензии углеродных нанотрубок в диметилформамиде // Письма в Журнал технической физики. 2013. Т. 39, № 7. С. 43-50.
20. Михеев Г.М., Малеев Д.И., Могилева Т.Н. Эффективный одночастотный ИАГ:Nd^{3+} - лазер с пассивной модуляцией добротности и поляризационным выводом излучения // Квантовая электроника. 1992. Т. 19, № 1. С. 45-47.
21. Михеев Г.М., Могилева Т.Н., Попов А.Ю., Калюжный Д.Г. Автоматизированная лазерная система для диагностики водорода в газовых смесях // Приборы и техника эксперимента. 2003. № 2. С. 101-107.
22. Малеев Д.И., Михеев Г.М., Могилева Т.Н. Многоканальная система регистрации энергии лазерных импульсов на базе персональной ЭВМ // Приборы и техника эксперимента. 1991. № 5. С. 80-83.
23. Vanyukov V.V., Mogileva T.N., Mikheev G.M., Puzir A.P., Bondar V.S., Svirko Y.P. Size effect on the optical limiting in suspensions of detonation nanodiamond clusters // Appl. Opt. 2013. V. 52, № 18. P. 4123-4130.
24. Михеев Г.М., Михеев К.Г., Могилева Т.Н., Пузырь А.П., Бондарь В.С. Лазерная запись изображений на пленках из наноалмазов детонационного синтеза // Квантовая Электроника. 2014. Т. 44, № 1. С. 1-3.

AUTOMATED COMPLEX FOR THE INVESTIGATION OF THE OPTICAL LIMITING AND NONLINEAR LIGHT SCATTERING BY THE Z-SCAN TECHNIQUE

Krivenkov R.Y., Mikheev G.M., Zonov R.G., Mogileva T.N., Styapshin V.M.

Institute of Mechanics, Ural Branch of the Russian Academy of Science, Izhevsk, Russia

SUMMARY. An automated Z-scan technique hardware-software complex to study the optical power limiting and nonlinear light scattering in materials is designed and fabricated for the first time. In a single pass z-scan it allows us to produce the curves indexes characterizing nonlinear absorption, nonlinear refraction and nonlinear scattering automatically. The complex operates by the specially developed control software, which allows to carry out high precision studying of nonlinear interaction between the laser radiation and the sample in different regimes and flexibly to change the course of the experiment. The efficiency of the complex demonstrated by the study of the optical power limiting in suspensions of detonation nanodiamonds.

KEYWORDS: automated complex, laser radiation, optical power limiting, nanocarbon materials.

Кривенков Роман Юрьевич, младший научный сотрудник, аспирант ИМ УрО РАН, e-mail: roman@udman.ru

Михеев Геннадий Михайлович, доктор физико-математических наук, профессор, заведующий лабораторией лазерных методов исследований ИМ УрО РАН, тел. 8(3412)21-89-55, e-mail: mikheev@udman.ru

Зонов Руслан Геннадьевич, кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник ИМ УрО РАН, e-mail: znv@udman.ru

Могилева Татьяна Николаевна, кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник ИМ УрО РАН, e-mail: mogileva@udman.ru

Стяпшин Василий Михайлович, кандидат физико-математических наук, научный сотрудник ИМ УрО РАН, e-mail: vms@udman.ru

УДК 621.385.833

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ МАКРОСКОПИЧЕСКОЙ ФОРМЫ ПЕРЕТРАВЛИВАЕМОЙ ШЕЙКИ ЗАГОТОВКИ СТМ-ЗОНДА НА ЕГО НАНОТОПОЛОГИЮ

ТЮРИКОВ А.В., ШЕЛКОВНИКОВ Е.Ю., ГУЛЯЕВ П.В., ЖУЙКОВ Б.Л., ЛИПАНОВ С.И.

Институт механики УрО РАН, 426067, г. Ижевск, ул. Т.Барамзиной, 34

АННОТАЦИЯ. Рассмотрены вопросы влияния макроскопической формы шейки заготовки СТМ-зонда на образование атомарных нановыступов на его конце при изготовлении зондов методом химического травления. Приведены результаты двухэтапного моделирования процесса разрыва шейки вольфрамовой заготовки методом динамики частиц при макроскопическом и атомном масштабах. Показано, что наиболее приемлемой для получения атомного разрешения нанотопологией острия обладают заготовки СТМ-зондов с более тонкой шейкой ассиметричной формы.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: сканирующий туннельный микроскоп, вольфрамовая игла, зондирующее острие, метод динамики частиц, потенциал взаимодействия.

ВВЕДЕНИЕ

Важной и актуальной задачей в области сканирующей туннельной микроскопии является изучение процесса изготовления атомарно острых вольфрамовых зондирующих игл (ЗИ) методом химического травления [1, 2]. Ее важность обусловлена тем, что на качество формируемых ЗИ существенно влияет множество факторов, обусловленных как протекающими химическими реакциями, так и физическими параметрами схемы травления. Особенности формирования зонда с оптимальной макроскопической геометрической формой, влияющей на рабочие характеристики ЗИ, подробно исследовались в [3 – 5]. Однако главной особенностью зондирующего острия сканирующего туннельного микроскопа (СТМ), обуславливающей атомное разрешение при исследовании поверхности образцов, является наличие на его конце атомарных нановыступов, способных сформировать туннельный ток между иглой и образцом. Теоретически, принципы создания ЗИ с нановыступами на конце невозможно изучать методами гидродинамики, так как это было сделано для исследования формирования макроскопических характеристик иглы. Идеальным методом для такого изучения является метод динамики частиц (МДЧ), предельная вариация которого (в атомном масштабе) носит название метода молекулярной динамики (ММД) [6, 7]. Использование ММД, хотя и позволяет изучать характеристики твердых тел в атомном масштабе, тем не менее, имеет существенное ограничение, связанное с вычислительными возможностями ЭВМ, и не позволяющее одновременно с атомным строением исследовать ЗИ в более крупных масштабах. Опыты по созданию ЗИ, однако, показывают, что между существованием атомарно острых нановыступов и параметрами иглы в более крупном масштабе имеется связь, характеристики которой нуждаются в более подробном исследовании.

В данной работе применен подход, сочетающий в себе использование метода динамики частиц в двух различных масштабах. Более крупный масштаб (называемый далее макроскопическим) дает возможность осуществить моделирование шейки заготовки зонда большего размера, позволяя учитывать те ее геометрические параметры, которые невозможно учесть при атомном масштабе. Напротив, использование атомного масштаба (в котором в качестве частицы используется атом вольфрама) дает возможность прояснить закономерности в появлении нановыступов ЗИ, формирующих туннельный ток, позволяя при этом применять результаты моделирования в макроскопическом масштабе. Критерием корректности моделирования может служить сравнение результатов компьютерного эксперимента с реальными экспериментальными данными. В частности, хорошо известно,

что в момент отрыва нижней части заготовки от неподвижной верхней части (рис. 1, 2) нижняя часть заготовки совершает интенсивные колебания, хорошо видимые в оптический микроскоп. Эти колебания вызваны, как предполагается в [8, 9] тепловым движением частиц травящего раствора, конвекционными потоками в растворе, выделением в нем газовых пузырьков на поверхности заготовки в процессе химической реакции травления [10, 11] и движением нижней части заготовки под действием ее силы тяжести.

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ

Изучение процесса разрыва вольфрамовой заготовки, а также влияния его параметров на характеристики нановыступов острия зонда СТМ изучалось в два этапа. Поскольку влияние колебательного движения кончика ЗИ непосредственно перед разрушением заготовки является существенным фактором формирования атомарно острых нановыступов, необходимо исследовать параметры колебаний, а также выявить те характеристики заготовки, которые влияют на них особенно сильно. Для этого этапа применялся метод динамики частиц, имеющих значительно большие размеры, чем атом (как это производилось, например, в работе [7]), а размеры моделируемой заготовки были макроскопическими. Схема травления заготовки ЗИ в пленке травящей жидкости показана на рис. 1. Заготовка располагается под углом α к нормали кольца с пленкой травящей жидкости.

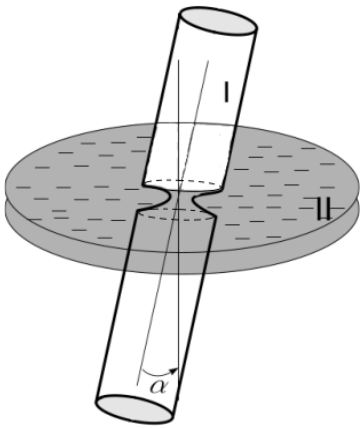


Рис. 1. Схема травления заготовки ЗИ в пленке травящей жидкости: I – заготовка ЗИ; II – пленка травящей жидкости в кольце

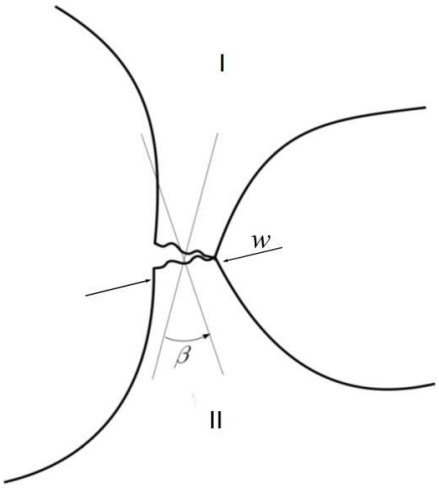


Рис. 2. Момент отрыва нижней части II заготовки зонда от неподвижной верхней части I

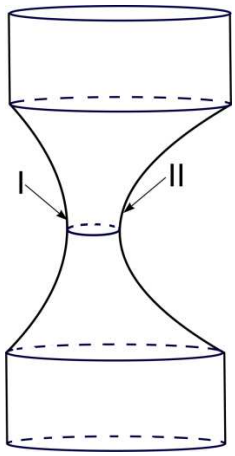


Рис. 3. Асимметрия заготовки, описываемая двумя образующими параболами I и II

На рис. 2 представлена схема отрыва нижней части II заготовки от верхней I в процессе ее колебаний (где угол β – угол, образованный осями нижней и верхней частей заготовки ЗИ).

Уравнения МДЧ описывают движение взаимодействующих классических частиц вещества. Система, состоящая из N частиц, может быть описана уравнениями [6, 7]:

$$\vec{V}_i = \frac{d\vec{r}_i}{dt};\ \vec{F}_i = \frac{m_i d\vec{V}_i}{dt}; \tag{1}$$

$$\vec{F}_i = -\sum_{j(i\neq j)} \vec{\nabla} U\left(\vec{r}_{ij}\right) + \vec{F}_i^{вн}. \tag{2}$$

В выражении (2) $U\left(\vec{r}_{ij}\right)$ – парный потенциал межчастичного взаимодействия, определяемый видом частицы; $\vec{r}_{ij} = \vec{r}_i - \vec{r}_j$; $\vec{F}_i^{вн}$ – внешняя сила, действующая на *i*-ю частицу.

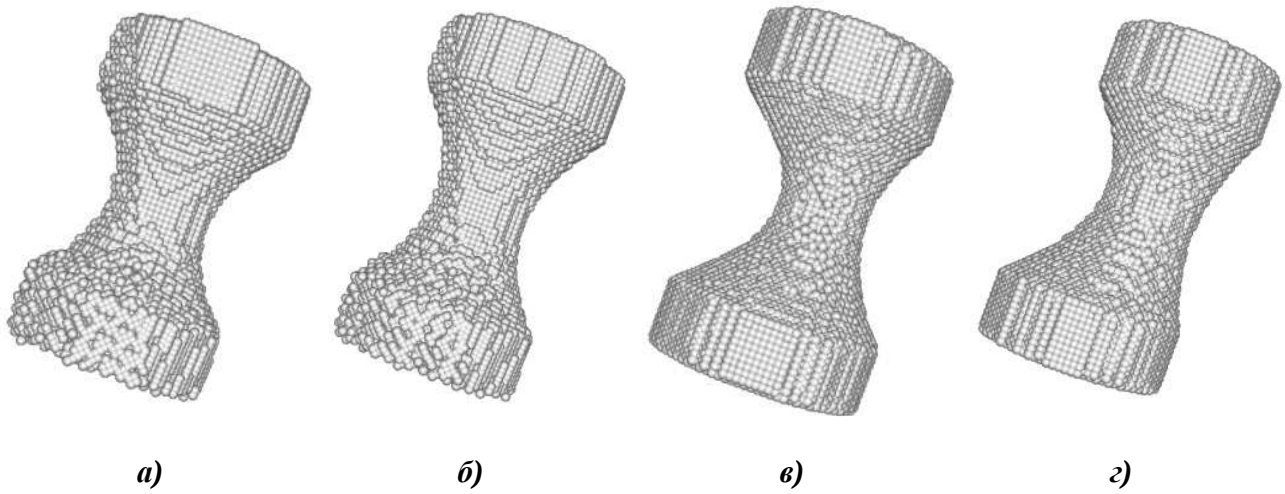
В задаче моделирования объектов, образованных большим числом частиц, традиционно используется парный потенциал взаимодействия Леннарда-Джонса, определяющийся только расстоянием между их центрами r [6]:

$$U(r) = \varepsilon\left[\left(\frac{r_{\min}}{r}\right)^{12} - 2\left(\frac{r_{\min}}{r}\right)^{6}\right], \tag{3}$$

где $r_{\min}$ – расстояние, на котором энергия взаимодействия частиц равна нулю, а параметр ε – определяет глубину «потенциальной ямы». Значение параметра $r_{\min}$ определяется масштабом моделирования системы частиц, а величина ε – может быть вычислена, исходя из существенного макроскопического параметра материала заготовки, непосредственно влияющего на прочностные характеристики ЗИ (например, модуля Юнга, значение которого для вольфрама E = 350 ГПа), так как это делалось в [7].

Важным макроскопическим параметром, существенно влияющим на характер нановыступов острия ЗИ является также отклонение от цилиндрической симметрии заготовки, появление которого неизбежно из-за различных температурных условий процесса травления (приведенных, например, в [4]). В описываемом численном эксперименте такая асимметрия заготовки схематично представлена на рис. 3. При этом профиль сечения заготовки с максимальной и минимальной кривизной (I и II на рис. 3) целесообразно описывать при помощи сплайновой интерполяции (параболическими кривыми) с учетом реально полученных в [4] образующих.

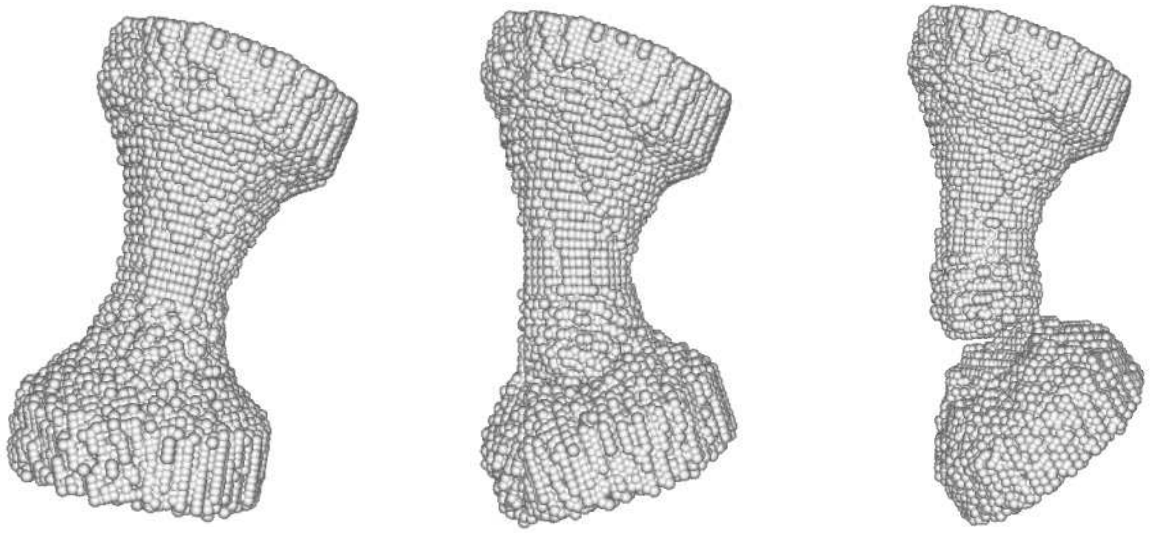
Таким образом, при численном моделировании использовались заготовки ЗИ СТМ четырех видов (выбранные на основе данных компьютерного эксперимента, полученных в [4, 11]). Их изображения представлены на рис. 4, *а – г*.



а) – симметричная заготовка (длина шейки – 3 мкм, диаметр шейки *w* = 1 мкм);
б) – симметричная заготовка с более удлиненной шейкой (длина шейки – 5 мкм, диаметр шейки *w* = 0,8 мкм);
в), *г*) – несимметричные заготовки (длина шейки – 3 и 5 мкм, диаметр 0,7 и 1 мкм соответственно)

Рис. 4. Заготовки, использованные в эксперименте

На первом этапе изучались колебания нижней части заготовки зонда в процессе утоньшения шейки и ее разрушения под действием силы тяжести. Масштаб моделирования считался макроскопическим, соответствующим $r_{\min} = 0{,}1$ мкм. При этом фиксировались угол β (рис. 2), образованный осями верхней и нижней частей заготовки, а также угловая скорость нижней части заготовки в момент разрыва ее шейки. Стадии первого этапа моделирования разрыва заготовки, представленной на рис. 4, *а*, приведены на рис. 5, *а – в*.



а) ***б)*** ***в)***

а), *б*) – «легкая» и более существенная деформация; *в*) – разрушение

Рис. 5. Стадии разрушения заготовки в процессе колебаний на первом (макроскопическом) этапе моделирования

Второй этап исследований посвящен изучению образующихся нановыступов в атомном масштабе, при этом начальными условиями эксперимента (отклонение от положения равновесия, угловая скорость) являлись те, которые были получены на первом этапе исследований. Изучалось разрушение заготовок с различными геометрическими параметрами (рис. 3, *а*, *б*), влияющими (как это уже было показано) на колебательные характеристики нижней части заготовки зонда.

Уравнения, описывающие второй этап численного эксперимента схожи с (1) – (3), отличаясь от них лишь численным значением межчастичного потенциала $r_{\min}$, который характеризует масштаб эксперимента (3) (при атомном масштабе для вольфрама $r_{\min} = 3{,}16$ Å).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

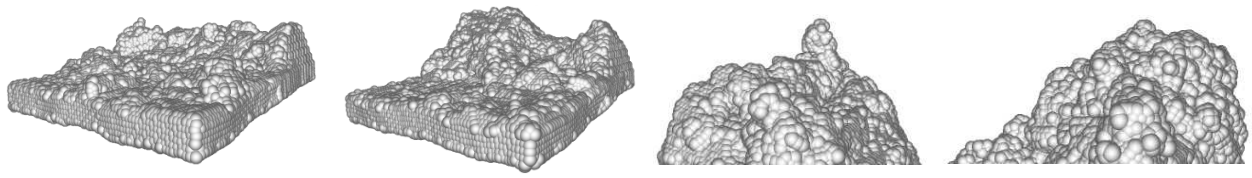
В процессе исследования влияния колебательных движений нижней части заготовки ЗИ СТМ на характер нановыступов, образующихся на кончике ЗИ, было проведено двухэтапное моделирование процесса разрыва шейки заготовки зондирующей иглы СТМ в процессе химического травления.

Результаты первого (макроскопического) этапа моделирования показали, что вариация геометрических параметров заготовки ЗИ (асимметрия, длина и диаметр шейки), имеет значительное влияние на колебания ее нижней части в процессе разрушения шейки и, следовательно, изменяет начальные условия для второго этапа моделирования. Величина первоначального угла α (рис. 1) наклона оси заготовки по отношению к нормали пленки травящего раствора принималась равной 15° (что соответствует ее реальной величине при изготовлении ЗИ СТМ).

Установлено, что результаты второго (с атомным масштабом) этапа моделирования, при использовании параметров момента разрушения шейки (полученных на первом этапе) в значительной степени определяются макроскопическими характеристиками заготовки. Выявлены, в частности, следующие закономерности:

– асимметрия заготовки (рис. 4, *в*, *г*) в сравнении с симметричными заготовками (рис. 4, *а*, *б*) позволяет получать нанотопологию острия ЗИ (рис. 6, *в*, *г*), более приемлемую для получения атомного разрешения, однако, слишком «сильная» асимметрия (рис. 4, *г*) продуцирует более тупое острие (рис. 6, *г*), чем более «легкая» асимметрия (рис. 4, *в* и рис. 6, *в*);

– разрушение заготовок с более тонкими шейками приводит к появлению более выраженных нановыступов, чем разрушение заготовок с большим диаметром шейки; так, например, нанотопология острия ЗИ, представленного на рис. 6, *б* (соответствующая диаметру шейки 0,8 мкм, рис. 4, *б*) обладает более выраженными нановыступами, чем нанотопология на рис. 6, *а* (соответствующая диаметру шейки 1 мкм, рис. 4, *а*); аналогичная ситуация имеет место и с нанотопологиями на рис. 6, *в* и рис. 6, *г* (диаметр «шеек» 0,7 и 1 мкм соответственно).



а) ***б)*** ***в)*** ***г)***

Рис. 6. Нанотопология острия ЗИ СТМ, формирующаяся при разрыве заготовок с различными геометрическими характеристиками: изображения *а – г* соответствуют шейкам заготовок, представленным на рис. 4, *а – г*

Таким образом, результаты моделирования коррелируют с полученными ранее данными о влиянии веса нижней части заготовки на характер нановыступов ЗИ СТМ, а также позволяют сформировать условия изготовления СТМ-зондов подбором параметров травления, обуславливающих появление необходимой степени асимметрии заготовки.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Липанов А.М., Тюриков А.В., Суворов А.С., Шелковников Е.Ю., Гуляев П.В., Кизнерцев С.Р., Жуйков Б.Л. Метод исследования химического травления заготовок измерительных игл туннельного микроскопа // Химическая физика и мезоскопия. 2007. Т. 9, № 2. С. 172-182.
2. Кизнерцев С.Р., Шелковников Е.Ю., Гуляев П.В., Тюриков А.В. Установка для изготовления атомарно острых игл сканирующего туннельного микроскопа // Материалы международной НТК «Измерения, контроль, информатизация». Барнаул : Изд-во АлтГТУ, 2007. С. 86-88.
3. Шелковников Е.Ю., Тюриков А.В., Гуляев П.В, Жуйков Б.Л., Липанов С.И. Исследование трехмерной диффузионно-конвективной модели химического травления зондирующих острий СТМ // Химическая физика и мезоскопия. 2013. Т. 15, № 2. С. 304-309.
4. Шелковников Е.Ю., Тюриков А.В., Гуляев П.В., Жуйков Б.Л., Липанов С.И. Схема численного исследования влияния тепловой гравитационной конвекции на процесс травления зондов СТМ // Химическая физика и мезоскопия. 2013. Т. 15, № 4. С. 645-649.
5. Шелковников Е.Ю., Тюриков А.В., Гуляев П.В., Жуйков Б.Л., Липанов С.И. Анализ проекционного подхода при решении уравнений Навье-Стокса в задаче моделирования процесса изготовления СТМ-зондов // Химическая физика и мезоскопия. 2014. Т. 16, № 1. С. 156-162.
6. Кривцов А.М. Деформирование и разрушение твердых тел с микроструктурой. М. : ФИЗМАТЛИТ, 2007. 304 с.
7. Жуйков Б.Л., Шелковников Е.Ю, Тюриков А.В., Кизнерцев С.Р., Осипов Н.И. Исследование макроскопической формы зондов СТМ при их изготовлении методом механического среза // Химическая физика и мезоскопия. 2015. Т. 17, № 1. С. 138-142.

8. Липанов А.М., Тюриков А.В., Шелковников Е.Ю., Гудцов Е.В. Исследование разрыва шейки заготовки зондирующей иглы СТМ при ее изготовлении методом химического травления // Химическая физика и мезоскопия. 2005. Т. 7, № 2. С. 162-168.

9. Липанов А.М, Тюриков А.В., Шелковников Е.Ю., Гудцов Д.В., Гуляев П.В. Численные исследования микротопологии острия зондирующей иглы СТМ при его формировании электрохимическим методом // Ползуновский Альманах. Барнаул : Изд-во АлтГТУ, 2006. С. 45-46.

10. Полежаев В.И. и др. Математическое моделирование конвективного тепломассообмена на основе уравнений Навье-Стокса. М. : Наука, 1987. 272 с.

11. Шелковников Е.Ю, Тюриков А.В., Жуйков Б.Л., Липанов С.И. Исследование влияния процесса теплопереноса на геометрическую форму острий СТМ-зондов в процессе их травления // Химическая физика и мезоскопия. 2014. Т. 16, № 4. С. 632-636.

RESEARCH OF THE INFLUENCE OF THE MACROSCOPIC SHAPE OF THE ETCHING NECK OF THE STM PROBE BLANK AT ITS NANOSCALE TOPOLOGY

Tyurikov A.V., Shelkovnikov E.Yu., Gulyaev P.V., Zhuikov B.L., Lipanov S.I.

Institute of Mechanics, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Izhevsk, Russian

SUMMARY. The problems of the influence of the macroscopic shape of the neck of the STM probe blank at producing the atomic nanoscale protrusion are observed with manufacturing the probes by chemical etching. The results of a two-stage modeling process (at macroscopic and atomic scale.) of the neck disruption the tungsten blanks with use of particle dynamics method are presented. It is shown that the most suitable for production the atomic STM resolution are the blanks of STM probes with a thin necks and asymmetrical shape.

KEYWORDS: scanning tunnel microscope, the tungsten tip, the probe tip, the method of particle dynamics, the interaction potential.

Тюриков Александр Валерьевич, кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник ИМ УрО РАН, e-mail: alex.tyurikov@mail.ru

Шелковников Евгений Юрьевич, доктор технических наук, профессор, заведующий лабораторией ИМ УрО РАН, профессор кафедры «Вычислительная техника» ИжГТУ имени М.Т. Калашникова, e-mail: iit@udman.ru

Гуляев Павел Валентинович, кандидат технических наук, старший научный сотрудник ИМ УрО РАН, e-mail: lucac@e-izhevsk.ru

Жуйков Богдан Леонидович, аспирант ИМ УрО РАН, e-mail: fastblood@mail.ru

Липанов Святослав Иванович, аспирант ИМ УрО РАН, e-mail: HPotterS@yandex.ru

УДК 536.45

ГОРЕНИЕ СМЕСЕЙ ОНИЕВЫХ СОЛЕЙ 5,5’-АЗОТЕТРАЗОЛА С ОКИСЛИТЕЛЯМИ. Левшенков А.И., Левшенкова Л.Е. ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА И МЕЗОСКОПИЯ. 2015. Т. 17, № 3. С. 331-338.

В работе изучено горение смесей ониевых солей 5,5'-азотетразола с азотистыми основаниями, такими как аммиак, гидразин, гуанидин, аминогуанидин, триаминогуанидин с окислителями: хлорат калия, перхлорат калия, оксид меди (II), оксид висмута, нитрат висмутила, нитрат аммония. Определены характеристики горения: скорость горения, температура горения, предложен механизм горения смесей. Показано, что в отличие от индивидуальных солей в смесях с окислителями при горении реализуются термодинамически равновесные процессы и не происходит выделения токсичных лабильных цианистых соединений.

УДК 665.612.003.1

МОДЕЛИРОВАНИЕ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ИЗОБАРНОГО НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО РАЗДЕЛЕНИЯ НИЗКОКАЛОРИЙНОГО ПОПУТНОГО НЕФТЯНОГО ГАЗА. Блябляс А.Н., Корепанов М.А. ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА И МЕЗОСКОПИЯ. 2015. Т. 17, № 3. С. 339-342.

В статье описывается технология низкотемпературного разделения попутного нефтяного газа на фракции без использования компрессионных установок. Проведен анализ эффективности данной технологии на примере газа с химическим составом, аналогичным попутному нефтяному газу Гремихинского месторождения, характерного для Удмуртской Республики. Проведены численные и экспериментальные исследования и подтверждена работоспособность технологии.

УДК 519.622.2:544.654.2

ГИДРОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА СОВМЕСТНОГО ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ НА ВРАЩАЮЩИЙСЯ ЦИЛИНДРИЧЕСКИЙ ЭЛЕКТРОД. Часть 4. Кинетика процесса адсорбции наночастиц. Вахрушев А.В., Молчанов Е.К. ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА И МЕЗОСКОПИЯ. 2015. Т. 17, № 3. С. 343-352.

Представлены результаты математического моделирования совместного электрохимического осаждения композиционных покрытий $Cu\text{-}Al_2O_3$ на вращающийся цилиндрический электрод с учетом гидродинамики турбулентного потока электролита. Процесс массопереноса вещества описывается уравнениями конвективной диффузии. Движение жидкости описывается на базе осредненных уравнений Рейнольдса (RANS). Катодные и анодные процессы описываются на основе третичного распределения тока. Обнаружено, что знак дзета-потенциала наночастиц оказывает решающее влияние на возможность формирования КЭП. Результаты моделирования хорошо коррелируют с экспериментальными данными.

РЕФЕРАТЫ

УДК 544.171.44

МОДИФИЦИРОВАНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ МЕДЬ/УГЛЕРОДНЫМИ НАНОСТРУКТУРАМИ И ПОЛИФОСФАТОМ АММОНИЯ. Шабанова И.Н., Кодолов В.И., Теребова Н.С. ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА И МЕЗОСКОПИЯ. 2015. Т. 17, № 3. С. 353-359.

В работе методом рентгеноэлектронной спектроскопии изучено модифицирование полимерных материалов (эпоксидной смолы ЭД20 и клея БФ) 0,003 % Cu/C наноструктур функционализированных фосфором и 3 – 15 % полифосфата аммония (ПФА) для замедления горения. Присутствие даже небольшого количества наноструктур в эпоксидной смоле и клее БФ приводит к увеличению прочности, графитизации поверхности, что позволяет снизить горючесть материала.

УДК 621.793.1

ФОРМИРОВАНИЕ МУЛЬТИСЛОЙНЫХ СТРУКТУР ZnS/SiO_2 ВЧ МАГНЕТРОННЫМ НАПЫЛЕНИЕМ НА МОДЕРНИЗИРОВАННОЙ УСТАНОВКЕ КАТОД-1М. Алалыкин С.С., Закирова Р.М., Кобзиев В.Ф., Крылов П.Н., Федотова И.В. ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА И МЕЗОСКОПИЯ. 2015. Т. 17, № 3. С. 360-363.

Представлены результаты по использованию разработанного программно-аппаратного комплекса для получения мультислойных структур ZnS/SiO_2 с заданными толщинами слоев.

УДК 621.793.6

АЛИТИРОВАНИЕ СТАЛЕЙ В ДИНАМИЧЕСКОЙ НАСЫЩАЮЩЕЙ СРЕДЕ. Бурнышев И.Н., Порываев Д.А. ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА И МЕЗОСКОПИЯ. 2015. Т. 17, № 3. С. 364-371.

Исследован процесс диффузионного алитирования стали в динамических насыщающих средах. Исследовано влияние температурно-временных параметров обработки и динамических характеристик установки на кинетику формирования диффузионных покрытий. Показано, что применение динамических насыщающих сред интенсифицирует процесс формирования диффузионных покрытий.

УДК 621.785.4

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СТАЛИ 30ХГСН2А В ТЕХНОЛОГИЯХ ПРОШИВКИ, РЕДУЦИРОВАНИЯ И ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ ОСОБОТОЛСТОСТЕННЫХ ТРУБНЫХ ЗАГОТОВОК. Дементьев В.Б., Засыпкин А.Д. ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА И МЕЗОСКОПИЯ. 2015. Т. 17, № 3. С. 372-379.

Приводятся исследования структуры и механических свойств стали 30ХГСН2А в технологической последовательности получения упрочненной особотолстостенной трубной заготовки с применением высокотемпературной термомеханической обработки (ВТМО). Показано, что материал полностью соответствует по характеру структуры и прочности традиционному упрочнению методом ВТМО и может использоваться в промышленности в качестве упрочненной заготовки для высоконагруженных технических систем. При этом окончательное формирование структуры материала происходит на стадии ВТМО ВО и не зависит от предшествующих операций.

РЕФЕРАТЫ

УДК 544.165:544.144.2:544.182

СТРОЕНИЕ И БИОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ГИДРАЗИДОВ ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ, СОДЕРЖАЩИХ ДИ(2-ХЛОРЭТИЛ)АМИННУЮ ГРУППУ. Жданова Л.И., Рыбин Д.С., Коныгин Г.Н. ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА И МЕЗОСКОПИЯ. 2015. Т. 17, № 3. С. 380-386.

В работе обсуждается влияние модификации гидразидных фрагментов молекул ди-(2-хлорэтил)аминопроизводных фосфорной кислоты на их молекулярное, электронное строение и биологическую активность. Комплексное изучение методами рентгеноструктурного анализа и функционала электронной плотности позволяет установить взаимосвязь структурных параметров и противоопухолевой активности этих соединений.

УДК 544.032.2

ВЛИЯНИЕ МЕХАНОАКТИВАЦИИ В ШАРОВОЙ ПЛАНЕТАРНОЙ МЕЛЬНИЦЕ НА СОСТАВ, СТРУКТУРУ И БИОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЛАКТАТА КАЛЬЦИЯ. Канунникова О.М., Карбань О.В., Аксенова В.В., Гильмутдинов Ф.З., Соловьев А.А., Перевощикова Н.Б., Ладьянов В.И. ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА И МЕЗОСКОПИЯ. 2015. Т. 17, № 3. С. 387-395.

Исследовано влияние механоактивации в шаровой планетарной мельнице на состав и структуру аморфного лактата кальция. Выявлена взаимосвязь изомерной структуры лактат-аниона и биологических свойств лактата кальция.

УДК 544.6.018.49:543.552:546.3

МИНЕРАЛЬНО-ОРГАНИЧЕСКИЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ С ВЫСОКОЙ СОЛЬВАТИРУЮЩЕЙ СПОСОБНОСТЬЮ И ВОЗМОЖНОСТИ ИХ ПРИМЕНЕНИЯ В ЭЛЕКТРОАНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ МЕТАЛЛОВ. Трубачев А.В., Трубачева Л.В. ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА И МЕЗОСКОПИЯ. 2015. Т. 17, № 3. С. 396-402.

Описаны особенности сольватационных процессов с участием ионов металлов в минерально-органических электролитах, содержащих органические растворители с высокой сольватирующей способностью, проанализировано влияние данных процессов на протекание электрохимических реакций в смешанных растворителях, показана перспективность применения минерально-органических растворителей с высокой сольватирующей способностью в электроаналитической химии.

УДК 621.565.952.74: 621.791.72

КОРРОЗИОННЫЙ РЕЛЬЕФ ПОВЕРХНОСТИ СВАРНЫХ ШВОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ЭЛЕКТРОДУГОВОЙ И ЛАЗЕРНОЙ СВАРКОЙ. Тукаев Р.Ф., Демченко М.В., Сисанбаев А.В. ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА И МЕЗОСКОПИЯ. 2015. Т. 17, № 3. С. 403-407.

Представлены результаты сравнительных исследований параметров морфологии коррозионного рельефа поверхности (КРП) образцов сварных швов, полученных электродуговой и лазерной сваркой. Показано, что динамика развития параметров КРП сварного шва для данных способов сварки заметно отличается. При лазерном способе сварки параметры КРП в зоне металла шва и зоне термического влияния (ЗТВ) менее дифференцированы, чем при электродуговой сварке.

РЕФЕРАТЫ

УДК 541.135.2

ЛОКАЛЬНОЕ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ МЕТАЛЛОВ НА АНОДИРОВАННЫЕ ПОВЕРХНОСТИ МИКРОКАТОДОВ. Черепанов И.С., Трубачев А.В. ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА И МЕЗОСКОПИЯ. 2015. Т. 17, № 3. С. 408-412.

Рассмотрены особенности процессов локального электроосаждения металлических покрытий на частично и полностью блокированные анодными поверхностными слоями поверхности при электрохимическом контроле гальванопокрытий с восстановлением. Показано влияние геометрии позиционирования прижимной ячейки, режима электрохимического процесса и состава электролитов на возможность катодного восстановления покрытия.

УДК 631.4:502.65

ХАРАКТЕРИСТИКА ПОЧВЕННЫХ ОБРАЗЦОВ КАМБАРСКОГО РАЙОНА НА ЗАВЕРШАЮЩЕЙ СТАДИИ РАБОТЫ ОБЪЕКТА ПО УНИЧТОЖЕНИЮ ЛЮИЗИТА. Шумилова М.А., Петров В.Г., Набокова О.С. ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА И МЕЗОСКОПИЯ. 2015. Т. 17, № 3. С. 413-418.

Установлены агрохимические характеристики и содержание соединений мышьяка в почве для некоторых точек пробоотбора в районе работы объекта УХО в г. Камбарке. Проведено ИК-спектроскопическое исследование отобранных почвенных образцов и проанализирован их состав. Для получения более объективной картины поступления в окружающую среду загрязняющих веществ предложено применение специальных устройств – накопителей, которые позволят осуществлять системный анализ воздействия производства на природные объекты.

УДК 620.193.041:546.72

МИНЕРАЛЬНЫЕ СИЛИКАТЫ КАК КОМПОНЕНТЫ СМАЗОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ УВЕЛИЧЕНИЯ КОРРОЗИОННОЙ СТОЙКОСТИ МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ. Шумилова М.А., Тарасов В.В., Новиков В.Н. ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА И МЕЗОСКОПИЯ. 2015. Т. 17, № 3. С. 419-423.

Методом ускоренного химического определения коррозионной стойкости материалов в электролите проведено исследование образцов стали. Установлено, что добавление в состав смазочного материала, покрывающего поверхность металла, природных (минералов) компонентов типа шунгита и серпентина значительно уменьшают среднюю удельную скорость электрохимической коррозии.

УДК 535.33-536.7

ГЕКСАГОНАЛЬНЫЕ СТРУКТУРЫ В НАНОСИСТЕМАХ. Кораблев Г.А., Васильев Ю.Г., Заиков Г.Е. ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА И МЕЗОСКОПИЯ. 2015. Т. 17, № 3. С. 424-429.

На основе пространственно-энергетических представлений проведен анализ некоторых принципов формирования углеродных кластерных наносистем. Дана номограмма зависимости степени структурных взаимодействий от коэффициента α, который рассматривается как аналог энтропийной характеристики. Сделана попытка объяснения специфики формирования гексагональных клеточных кластеров в биосистемах.

РЕФЕРАТЫ

УДК 541.49+543.420.62+546.73/74

МОДЕЛИРОВАНИЕ КООРДИНАЦИОННЫХ РАВНОВЕСИЙ ОБРАЗОВАНИЯ ПОЛИЯДЕРНЫХ ЭТИЛЕНДИАМИНТЕТРААЦЕТАТОВ КОБАЛЬТА(II) В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ АМИНОЭТАНОВОЙ КИСЛОТЫ. Корнев В.И., Алабдулла Г.Ф., Кропачева Т.Н., Батуева Е.В. ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА И МЕЗОСКОПИЯ. 2015. Т. 17, № 3. С. 430-436.

Методом абсорбционной спектрофотометрии исследованы координационные равновесия в тройных системах, содержащих соль кобальта(II), этилендиаминтетрауксусную (ЭДТА) и аминоэтановую (глицин) кислоты при различных мольных соотношениях реагентов в широком диапазоне pH. Математическая обработка полученных данных позволила оценить возможность существования в растворе широкого спектра комплексных частиц и выделить из них те, учет которых достаточен для воспроизведения экспериментальных результатов. Была установлена стехиометрия (Co(II):глицин:ЭДТА) полиядерных гетеролигандных комплексонатов (2:2:1, 2:4:1, 3:6:1, 4:8:1), их области pH существования и константы устойчивости, а также представлены их возможные структуры.

УДК 539.23+539.216.1+539.186:537

СПИНОВАЯ ДИНАМИКА КОГЕРЕНТНЫХ ТРИПЛЕТ-ДУБЛЕТНЫХ ПАР СЕЛЕКТИВНО РЕАГИРУЮЩИХ МОЛЕКУЛ ВО ВНЕШНЕМ МАГНИТНОМ ПОЛЕ. Кучеренко М.Г., Пеньков С.А. ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА И МЕЗОСКОПИЯ. 2015. Т. 17, № 3. С. 437-448.

Исследовано влияние внешнего магнитного поля на спин-селективное тушение триплетного (T) электронно возбужденного состояния молекулы спиновым дублетом D. Анализ кинетики населенности T-состояния проведен на основе решения уравнения для спиновой матрицы плотности T-D-пары, с учетом обменного, спин-спинового и зеемановского взаимодействий. Исследованы зависимости величины магнитного эффекта T-D-тушения фосфоресценции от характерных частотных параметров системы и константы скорости реакции. При больших значениях величины индукции магнитного поля (больше 0,1 T) наблюдался положительный эффект в интенсивности свечения (4 – 6 %), то есть скорость T-D-тушения фосфоресценции уменьшалась, тогда как в слабых полях (до 0,1 T) эффективность тушения незначительно возрастала (1 – 2 %).

УДК 678.01:541.61+543.41.6

САМОПРОИЗВОЛЬНОЕ ОКИСЛЕНИЕ НА ВОЗДУХЕ ФЕНИЛОНА, НИТРОВАННОГО ОКИСЛАМИ АЗОТА. Похолок Т.В., Гапонова И.С., Парийский Г.Б., Заиков Г.Е., Михеев Ю.А., Ломакин С.М. ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА И МЕЗОСКОПИЯ. 2015. Т. 17, № 3. С. 449-459.

Методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) установлено, что среди валентно насыщенных продуктов реакции полимера фенилона с диоксидом азота присутствуют соединения, вступающие в реакцию с кислородом воздуха при комнатной температуре с образованием свободных радикалов. В результате этой реакции в полимере накапливаются стабильные при $T_{комн.}$ радикалы феноксильного и диариламиноксильного типов. Рассмотрен химический механизм реакции.

РЕФЕРАТЫ

УДК 541(64+15):542.952

ВЛИЯНИЕ ДЛИНЫ МОЛЕКУЛЫ ТЕТРАФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МОНОМЕРОВ НА КИНЕТИКУ ИХ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ В РАМКАХ ФОРМИРОВАНИЯ НАНОГЛОБУЛЫ. Сивергин Ю.М., Гайсин Ф.Р., Киреева С.М., Усманов С.М. ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА И МЕЗОСКОПИЯ. 2015. Т. 17, № 3. С. 460-470.

Методом Монте-Карло выполнен численный эксперимент по кинетике моделирования трёхмерной свободно-радикальной полимеризации тетрафункциональных мономеров (ТФМ) в рамках формирования единичного трёхмерного структурного элемента (ЕТСЭ, наноглобула) на простой кубической решётке 40×40×40 в зависимости от длины молекулы ТФМ. Установлено влияние длины молекулы ТФМ на степень полимеризации ЕТСЭ, кинетику изменения числа радикалов, сшивок, циклов, механизмов элементарных реакций в процессах сшивания макроцепей и циклообразования, остаточной ненасыщенности. Выявлен бимодальный характер гранулометрического распределения ЕТСЭ.

УДК 535.399+62-529

АВТОМАТИЗИРОВАННЫЙ КОМПЛЕКС ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ОПТИЧЕСКОГО ОГРАНИЧЕНИЯ МОЩНОСТИ И НЕЛИНЕЙНОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА МЕТОДОМ Z-СКАНИРОВАНИЯ. Кривенков Р.Ю., Михеев Г.М., Зонов Р.Г., Могилева Т.Н., Стяпшин В.М. ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА И МЕЗОСКОПИЯ. 2015. Т. 17, № 3. С. 471-481.

Впервые разработан и создан автоматизированный комплекс для исследования оптического ограничения мощности и нелинейного рассеяния света в материалах методом z-сканирования, позволяющий в автоматическом режиме за один проход получать кривые зависимостей коэффициентов, характеризующих нелинейное поглощение, нелинейную рефракцию и нелинейное рассеяние света. Для управления комплексом разработано и создано оригинальное программное обеспечение, позволяющее проводить высокоточные исследования нелинейного взаимодействия лазерного излучения с веществом в различных режимах, гибко менять ход проведения эксперимента. Работоспособность комплекса продемонстрирована на примере исследования оптического ограничения мощности в суспензиях детонационных наноалмазов.

УДК 621.385.833

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ МАКРОСКОПИЧЕСКОЙ ФОРМЫ ПЕРЕТРАВЛИВАЕМОЙ ШЕЙКИ ЗАГОТОВКИ СТМ-ЗОНДА НА ЕГО НАНОТОПОЛОГИЮ. Тюриков А.В., Шелковников Е.Ю., Гуляев П.В., Жуйков Б.Л., Липанов С.И. ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА И МЕЗОСКОПИЯ. 2015. Т. 17, № 3. С. 482-487.

Рассмотрены вопросы влияния макроскопической формы шейки заготовки СТМ-зонда на образование атомарных нановыступов на его конце при изготовлении зондов методом химического травления. Приведены результаты двухэтапного моделирования процесса разрыва шейки вольфрамовой заготовки методом динамики частиц при макроскопическом и атомном масштабах. Показано, что наиболее приемлемой для получения атомного разрешения нанотопологией острия обладают заготовки СТМ-зондов с более тонкой шейкой ассиметричной формы.

УВАЖАЕМЫЕ КОЛЛЕГИ!

Приглашаем Вас в число авторов журнала «Химическая физика и мезоскопия», издаваемого Удмуртским научным центром Уральского отделения Российской академии наук.
Тематика журнала включает в себя:

- Процессы горения и взрыва.
- Математическое моделирование физико-химических процессов.
- Кластеры, кластерные системы и материалы.
- Межфазные слои и процессы взаимодействия в них.
- Квантово-химические расчеты.
- Нелинейные кинетические явления.
- Наноэлектронные приборы и устройства.

Журнал включен в Реферативный журнал и Базы данных ВИНИТИ РАН.
Сведения о журнале ежегодно публикуются в международной справочной системе по периодическим и продолжающимся изданиям « Ulrich's Periodicals Directory».
Индекс по Объединенному каталогу «Пресса России» т.1 Газеты и журналы 86198.
С 2007 г. журнал включен в Перечень российских рецензируемых научных журналов, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученых степеней доктора и кандидата наук. Периодичность: 4 номера в год. Плата за опубликование рукописей аспирантов отсутствует.

Адрес редакции: 426067, Ижевск, ул. Т. Барамзиной, 34, Удмуртский научный центр УрО РАН,
редколлегия журнала «Химическая физика и мезоскопия».
Адрес в сети Интернет: http://www.udman.ru/journal

ТРЕБОВАНИЯ К ОФОРМЛЕНИЮ СТАТЕЙ

1. Статья представляется в одном экземпляре отпечатанная с одной стороны листа формата А4. Шрифт – Times New Roman, кегль 12. Поля: сверху, снизу, слева и справа – 20 мм. Межстрочный интервал – 1,0.

2. К статье прилагается электронная копия.

3. Индекс УДК должен содержать не менее 7 значащих символов.

4. <u>После заглавия указываются фамилия, имя и отчество (полностью) автора(ов), ученая степень, звание, место работы, должность, тел., e-mail.</u>

Аннотация к статье должна содержать не более 700 символов.

Ключевые слова - не более 7 терминов.

5. Иллюстративные материалы представляются в следующем виде:

а) растровые изображения (фотографии) отдельными файлами в формате BMP, TIF, JPG с разрешением 300 dpi или вставленными в текст;

б) иллюстрации, созданные средствами Word, должны быть сгруппированы, векторные изображения, созданные в Corel Draw, Adobe Illustrator – в отдельных файлах.

6. Каждая строка формул набирается как отдельный элемент редактора формул Equation Editor 3.0. В формулах по возможности не применять индексы из букв русского алфавита. В десятичных дробях ставятся запятые.

7. Рисунки и таблицы необходимо пронумеровать и подписать. Если в статье один рисунок (таблица), то название рисунка (таблицы) указывается без номера. Текст обязательно должен содержать ссылки на иллюстрации (таблицы). Единицы измерений физических величин в соответствии с ГОСТом 8.417-2002.

8. Список литературы приводится в алфавитном порядке или по мере упоминания в конце статьи в соответствии с ГОСТом Р 7.0.5-2008. В тексте ссылки на источники указываются в квадратных скобках.

9. В конце статьи на <u>английском языке приводятся:</u>

<u>Название статьи, Фамилия, И.О. автора(ов), место работы, аннотация и ключевые слова.</u>

10. Статья должна быть подписана автором.

Научное издание
ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА И МЕЗОСКОПИЯ

Главный редактор: академик РАН А.М. ЛИПАНОВ

Члены редакционной коллегии:

В.И. Кодолов - **зам. гл. редактора,** Ижевск
М.А. Корепанов - **отв. секретарь,** Ижевск
А.К. Аржников, Ижевск
А.А. Берлин, Москва
А.Л. Бучаченко, Москва
А.В. Вахрушев, Ижевск
Г.Е. Заиков, Москва
В.И. Корнев, Ижевск
А.В. Косточко, Казань
В.И. Ладьянов, Ижевск
А.А. Малыгин, С.-Петербург
В.А. Трапезников, Ижевск
А.В. Трубачев, Ижевск
Ю.В. Фролов, Москва
А.И. Холькин, Москва
С.А. Цыганов, Москва
О.Н. Чупахин, Екатеринбург
И.Н. Шабанова, Ижевск
Ю.К. Шелковников, Ижевск
V.M.M. Lobo, Portugal
S. Rakovsky, Bulgaria

Ответственный секретарь журнала: М.А. Корепанов
426067, г. Ижевск, ул. Т.Барамзиной, 34
Тел.(3412) 20-34-76
e-mail: xfm@udman.ru

Компьютерная верстка Е.Г. Вершининой

Подписано в печать 14.09.2015. Формат 60×84 ⅛.
Бумага «Комус. Standard».
Усл. печ. л. 18,84. Уч.-изд. л. 20,04. Тираж 400 экз.

НИСО Института механики УрО РАН