

# **ХИМИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ СОЗДАНИЯ НОВЫХ МАТЕРИАЛОВ И ТЕХНОЛОГИЙ**



Сборник статей

Выпуск 2

ХИМИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ  
СОЗДАНИЯ НОВЫХ МАТЕРИАЛОВ  
И ТЕХНОЛОГИЙ

Выпуск 2

УДК 66.08(082)  
ББК 35.11  
Х46

Редакционная коллегия:

*О. А. Ивашкевич* (ответственный редактор),  
*Г. А. Браницкий, Г. Я. Кабо, Ф. Н. Капуцкий, Л. П. Круль, А. И. Кулак,*  
*Ю. В. Нечепуренко* (ответственный секретарь), *С. К. Рахманов*

Рецензенты:

академик НАН Беларуси, доктор химических наук,  
профессор *А. И. Лесникович*;  
академик НАН Беларуси, доктор химических наук,  
профессор *В. С. Солдатов*

**Химические** проблемы создания новых материалов и технологий:  
Х46 Сб. ст. Вып. 2 / Под ред. О. А. Ивашкевича. – Мн.: БГУ, 2003. – 424 с.  
ISBN 985-485-001-3.

Во втором выпуске сборника (первый – в 1998 г.) представлены результаты фундаментальных и прикладных исследований Учреждения Белорусского государственного университета «Научно-исследовательский институт физико-химических проблем» за последние годы по основным научным направлениям его деятельности.

Адресован научным и инженерно-техническим работникам, деятельность которых связана с созданием новых материалов и технологий, а также преподавателям, аспирантам, студентам магистратуры и химических специальностей вузов.

УДК 66.08(082)  
ББК 35.11

ISBN 985-485-001-3

© Коллектив авторов, 2003  
© БГУ, 2003



## ПРЕДИСЛОВИЕ

Второй выпуск сборника научных трудов подготовлен к 25-летию юбилею Учреждения Белорусского государственного университета «Научно-исследовательский институт физико-химических проблем» (НИИ ФХП БГУ)<sup>1</sup>. В него включены обзоры и оригинальные статьи, отражающие результаты фундаментальных и прикладных исследований, выполненных в институте за последние пять лет. Отличительной особенностью научных исследований, проводимых в НИИ ФХП БГУ совместно с химическим факультетом БГУ, является широкий диапазон разрабатываемых проблем. Это обусловлено бурным развитием химических наук и технологий, необходимостью подготовки студентов, приобретающих знания в различных областях химии, а также специалистов высшей квалификации (кандидатов и докторов наук) для обеспечения современного уровня преподавания.

Несмотря на широкий круг исследуемых объектов, представленные в сборнике статьи условно можно подразделить на две группы. Работы первой группы вносят значительный вклад в разработку научных проблем создания методов и технологий получения новых химических продуктов, материалов или их компонентов, основанных на методах тонкого химического синтеза. Среди них особое место занимают исследования в новой бурно развивающейся области – физикохимии нанодисперсных и наноструктурированных систем: кластеров металлов, пленочных металлических и оксидных наносистем, получаемых методами химического восстановления, электрохимического осаждения и контактного вытеснения, а также золь-гель методом; нанокомпозитов различного типа и наноструктур типа «ядро – оболочка».

---

<sup>1</sup> Первый выпуск под редакцией В. В. Свиридова издан в 1998 г. в связи с 20-летием основания института.

Вторая группа объединяет исследования ученых института в еще одной интенсивно развивающейся области – химии материалов. Это работы по созданию новых практически важных материалов на основе природных и синтетических полимеров: лекарственных препаратов, мембран, клеев, антипиренов, стабилизаторов полимеров и др. В сборнике представлены также наиболее значимые результаты в области термодинамики органических веществ, биохимии, экстракции и ионометрии, полученные в последние годы.

Научное издание сохранило название «Химические проблемы создания новых материалов и технологий», предложенное академиком НАН Беларуси В. В. Свиридовым (1931–2002), директором НИИ ФХП БГУ в 1979–1993 гг., которое, как представляется, наиболее точно отражает тематическую направленность исследований, проводимых в институте. В дальнейшем предполагается продолжение издания сборника с периодичностью пять лет.

*Редакционная коллегия*



О. А. Ивашкевич, Ю. В. Нечепуренко,  
С. К. Рахманов

---

**УЧРЕЖДЕНИЮ БЕЛОРУССКОГО  
ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА  
«НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ  
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ПРОБЛЕМ» – 25 лет**

**Н**аучно-исследовательский институт физико-химических проблем Белорусского государственного университета был организован в соответствии с постановлением Совета Министров БССР от 22 ноября 1977 г. № 371 и начал функционировать с 1 марта 1978 г., а в октябре этого же года была утверждена его структура. Первоначально в состав института входило 9 научно-исследовательских лабораторий: химии фотографических процессов, физической химии целлюлозы, физической химии твердого тела, радиационной химии, высокотемпературных реакций, полупроводниковой керамики, модификации и стабилизации полимеров, органического синтеза, экстракционных и сорбционных процессов. В институте в момент его организации работал 181 человек, включая 123 научных сотрудника, в том числе 33 кандидата наук. Штат сотрудников был укомплектован в основном за счет исследовательских групп при кафедрах химического факультета.

После государственной перерегистрации в конце 1999 г. институт называется Учреждение Белорусского государственного университета «Научно-исследовательский институт физико-химических проблем» (НИИ ФХП БГУ).

Основными задачами института являются:

- организация и проведение научно-исследовательских, опытно-конструкторских и технологических работ, инновационной и производственной деятельности по наиболее актуальным проблемам химических и смежных наук, техники и производства, развитие соответствующей материально-технической и экспериментально-производственной базы научных исследований;

- подготовка совместно с учебными подразделениями БГУ высококвалифицированных специалистов с высшим образованием по химическим специальностям и научно-педагогических кадров высшей квалификации (кандидатов и докторов наук) для научно-технического комплекса и народного хозяйства республики.

Большая работа по организации института была проведена проректором по научной работе Белгосуниверситета академиком АН БССР Л. В. Володько, заместителем министра высшего и среднего специального образования БССР Ф. Н. Капуцким (директор института в 1978–1979 гг.), Г. А. Браницким (заме-

стититель директора по научной работе в 1978–1989 гг.) и В. В. Свиридовым (директор института в 1979–1993 гг.). В 1993–1997 гг. институт возглавлял С. К. Рахманов, с мая 1997 г. директор института – О. А. Ивашкевич.

Решениями ГКНТ при Совете Министров СССР и Совета Министров БССР были определены два основных направления научной деятельности института: 1) исследование закономерностей химического действия света на твердые тела с целью создания новых материалов для фотохимической записи информации (научный руководитель – В. В. Свиридов); 2) разработка методов улучшения физико-химических свойств целлюлозы с целью создания новых промышленно важных материалов (Ф. Н. Капуцкий). Также выполнялись исследования по разработке и изучению свойств новых материалов специального назначения, и в частности материалов для энергетических устройств новой техники. Работы велись главным образом в двух областях: химия конденсированных систем с регулируемой горючестью (А. И. Лесникович и В. В. Свиридов) и химия высокотемпературных неорганических материалов (А. А. Вечер и И. Ф. Кононюк). Наряду с основными в институте проводились исследования и по другим направлениям: радиационная химия (Е. П. Петряев), химия экстракционных процессов (Г. Л. Старобинец), синтез органических соединений (И. Г. Тищенко), химия высокомолекулярных соединений (П. А. Матусевич и Т. С. Притыцкая), химия низких температур (В. А. Лишневский) и некоторые др. Круг решавшихся задач был обусловлен тем, что научное учреждение в рамках высшей школы должно учитывать интересы учебного процесса в целом и научные направления отдельных кафедр, определяемые их специализацией.

Основные направления научной деятельности не претерпели существенных изменений на протяжении всего периода существования института. Вместе с тем по мере его развития появлялись новые задачи, что нашло отражение в расширении и конкретизации тематики проводимых исследований.

Руководство института проводит политику, направленную на сбалансированное проведение фундаментальных и прикладных исследований, и является одним из инициаторов и активным сторонником инновационного подхода к развитию науки в БГУ и республике в целом. Значительная часть выполняемых научно-исследовательских, опытно-конструкторских и технологических работ доводится до стадии практической реализации, а получаемые от инновационной деятельности средства идут в том числе и на поддержку фундаментальных исследований.

Проблематика исследований, выполняемых в институте в настоящее время, относится к научным направлениям, которые формулируются следующим образом:

- физико-химия и научные основы практического применения ультрадисперсных и наноструктурированных систем, получаемых химическими и электрохимическими методами (академик НАН Беларуси А. И. Лесникович, профессор Г. А. Браницкий, доктора химических наук С. К. Рахманов, А. И. Кулак, Т. Н. Воробьева, Д. В. Свиридов);
- исследование процессов химического модифицирования природных и синтетических полимеров, в том числе целлюлозы, и создание на их основе новых материалов медицинского и технического назначения (академик НАН Беларуси Ф. Н. Капуцкий, доктор химических наук Л. П. Круль, кандида-

ты химических наук Т. Л. Юркштович, Д. Д. Гриншпан, В. П. Прокопович, В. В. Богданова);

- экспериментальное и теоретическое исследование термодинамических свойств органических веществ и термодинамическое обоснование энерго- и ресурсосберегающих технологий органического синтеза (профессор Г. Я. Кабо);

- разработка новых методов синтеза и исследование свойств биологически активных соединений белково-пептидной группы (доктор биологических наук В. М. Шкуматов) и соединений ряда азолов (доктора химических наук П. Н. Гапоник и О. А. Ивашкевич);

- изучение радиационно-индуцированных свободнорадикальных процессов повреждения биологически важных веществ и разработка на этой основе методов создания ингибиторов гомолитических реакций с полезными медицинскими свойствами (профессор О. И. Шадыро);

- научные основы создания новых химических сенсоров (профессора Е. М. Рахманько и Г. А. Браницкий, доктор химических наук В. В. Егоров, кандидат физико-математических наук А. В. Юхневич);

- квантовохимические расчеты сложных молекулярных систем (доктор химических наук О. А. Ивашкевич, кандидат химических наук В. С. Гурин);

- разработка научных основ процессов утилизации различных видов техногенных отходов и химических методов выделения из них индивидуальных элементов и соединений, в том числе благородных металлов (доктора химических наук С. К. Рахманов и О. А. Ивашкевич, кандидат химических наук Г. М. Корзун).

Одновременно с трансформацией научных направлений происходил естественный процесс изменения структуры института: создавались новые научные подразделения, некоторые из них реорганизовывались, упразднялись либо были переведены на химический факультет.

В настоящее время в составе института 18 научных подразделений: лаборатории физической химии и модификации целлюлозы (заведующий – академик НАН Беларуси Ф. Н. Капуцкий), лекарственных средств на основе модифицированных полисахаридов (кандидат химических наук Т. Л. Юркштович), химии ультрадисперсных и наноструктурированных систем (кандидат химических наук Г. П. Шевченко), термодинамики органических веществ (профессор Г. Я. Кабо), химии тонких пленок (профессор Г. А. Браницкий), химии конденсированных сред (доктор химических наук О. А. Ивашкевич), физической химии твердого тела (кандидат химических наук Е. Н. Наумович), ионометрии и химической метрологии (доктор химических наук В. В. Егоров), растворов целлюлозы и продуктов их переработки (кандидат химических наук Д. Д. Гриншпан), газовых сенсоров и систем мониторинга (кандидат химических наук В. Г. Гуслев), структурно-химического модифицирования полимеров (профессор Л. П. Круль), химии драгоценных металлов (кандидат химических наук Д. И. Макута), биохимии лекарственных препаратов (доктор биологических наук В. М. Шкуматов), стабилизации полимеров (кандидат химических наук В. П. Прокопович), свободнорадикальных процессов (профессор О. И. Шадыро), физико-химических методов исследования (кандидат химических наук Л. С. Ивашкевич), а также секторы огнетушащих материалов (кандидат химических наук В. В. Богданова) и неорганических сорбентов и антикоррозионных покрытий (кандидат химических наук В. О. Шабловский).

Коллективу института в последние 10 лет удалось сохранить высокий кадровый потенциал. Численность сотрудников стабилизировалась и составляет

около 200 человек, включая 140 научных сотрудников, из которых более половины – доктора и кандидаты наук.

Структура института постоянно изменяется, адаптируясь к реальным условиям, в которых сегодня функционируют научные учреждения. Наряду с лабораториями и секторами, которые являются основными элементами структуры института, в последнее время получила развитие новая форма: лаборатории двойного подчинения. Такие лаборатории созданы совместно с Борисовским заводом медицинских препаратов, Республиканским научно-производственным унитарным предприятием «Унидрагмет БГУ» и Белорусским государственным технологическим университетом. Главная задача этих подразделений – создание собственной производственной базы для практической реализации прикладных разработок института и химического факультета, а также привлечение научно-технического потенциала коллективов других научных организаций.

На базе структурных подразделений, кадрового потенциала и научно-технических разработок института в 1998–2000 гг. в БГУ созданы научно-производственные унитарные предприятия: «Унидрагмет БГУ», «Унитехпром БГУ», «Унихимпром БГУ» по выпуску импортозамещающих наукоемких продуктов малотоннажной химии. На этих предприятиях занято около 300 человек, а объем выпуска продукции только в 2002 г. составил в эквиваленте более 6 млн долларов США. Созданный в БГУ научно-производственный комплекс позволяет осуществлять полный цикл научно-инновационной деятельности: от проведения фундаментальных и прикладных исследований в области химических наук до организации и выпуска на собственной базе и унитарными предприятиями широкого спектра (более 100 наименований) продуктов малотоннажной химии. В частности, основным видом деятельности РНПУП «Унидрагмет БГУ» является создание золотовалютных запасов Республики Беларусь путем поставки в Гохран банковских слитков металлов (золото, платина, палладий, серебро и др.) высокой чистоты, а также выпуск продукции технического назначения, содержащей драгоценные металлы.

Следует отметить, что с момента организации и до настоящего времени институт осуществляет тесное взаимодействие с химическим факультетом БГУ. Значительная часть научных исследований выполняется по единой тематике, большое число преподавателей, аспирантов и студентов ежегодно участвует в выполнении научно-исследовательских работ института, в то же время многие сотрудники института принимают самое активное участие в учебном процессе (чтение лекций по основным и специальным курсам; организация и проведение на базе подразделений института лабораторных и практических занятий по рентгенографии, электронной микроскопии, электронографии, ИК-спектроскопии, калориметрии, термометрии, хроматографии, биохимии и др., выполнение курсовых и дипломных работ; привлечение студентов к выполнению плановых научно-исследовательских работ института). Сотрудниками института в соавторстве с преподавателями БГУ издано 9 учебных пособий для студентов химических специальностей с грифом Министерства образования Республики Беларусь. Таким образом, осуществляется планомерная деятельность по подготовке молодых специалистов, часть из которых после завершения обучения приходит на работу в научные подразделения института.

На протяжении всего времени существования института проводится целенаправленная работа по подготовке кадров высшей квалификации. В 1978–



2002 гг. на научной базе института подготовлено и защищено 18 докторских и 140 кандидатских диссертаций, в том числе за последние пять лет – 7 докторских и 22 кандидатские диссертации. Помимо удовлетворения собственных потребностей в кадрах высшей квалификации институт готовит высококвалифицированных специалистов для преподавания в БГУ и других учебных заведениях, а также для работы в научных учреждениях и научно-производственных предприятиях. Так, только в 1995–2002 гг. в подразделения БГУ перешли 5 докторов и 15 кандидатов наук, подготовивших диссертации в институте. Кроме этого на работу в другие организации и учреждения республики перешли 10 докторов и кандидатов наук.

Созданный научный и кадровый потенциал позволил институту выдвигаться в число ведущих научных учреждений химического профиля республики. В настоящее время НИИ ФХП БГУ является головной организацией-исполнителем государственных научно-технических программ «Лекарственные средства» и «Малотоннажная химия», государственных программ фундаментальных исследований «Вещество-2» и «Биоорганосинтез-2» и межвузовских программ фундаментальных исследований «Тонкий химический синтез» и «Композиционные материалы».

В последние 5 лет значительно расширилось сотрудничество научных подразделений института с зарубежными партнерами. Наиболее тесные контакты установлены с Термодинамическим исследовательским центром Техасского А&М университета (США), Тюбингенским университетом (Германия), Институтом физической химии Гамбургского университета (Германия), Институтом физики Дортмундского университета (Германия), Институтом Макса Планка (г. Берлин, Германия), университетом г. Авейро (Португалия), Объединенным институтом ядерных исследований (г. Дубна, Российская Федерация) и многими др.

По результатам выполненных исследований издано 25 монографий и сборников научных трудов, сотрудниками института опубликовано более 3500 научных статей и 3000 тезисов докладов. За последние пять лет создано более 100 новых материалов и технологий, большая часть которых доведена до практического использования. Созданные в институте объекты промышленной собственности защищены 760 авторскими свидетельствами и патентами на изобретения.

Научно-технический потенциал НИИ ФХП БГУ позволяет решать сложные комплексные проблемы в различных областях химии и химической технологии и осуществлять научно-техническое обеспечение как отдельных производств, так и некоторых отраслей в целом. Это относится к предприятиям химической и фармацевтической промышленности, а также к деятельности, связанной с переработкой различных техногенных отходов и организацией малотоннажных наукоемких химических производств.

В книге [1] подробно рассмотрены основные этапы и результаты фундаментальных и прикладных исследований, выполненных в институте на протяжении первых 20 лет его существования. В настоящем сборнике представлены результаты исследований, полученные в последние годы.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Химические проблемы создания новых материалов и технологий / Под ред. В. В. Свиридова. Мн., 1998. 588 с.



**В. В. Свиридов, Г. А. Браницкий,  
С. К. Рахманов**

---

## **ФОРМИРОВАНИЕ СТРУКТУР НА ОСНОВЕ НАНОДИСПЕРСНЫХ МЕТАЛЛОВ В РЕЗУЛЬТАТЕ ГЕТЕРОГЕННЫХ ОКИСЛИТЕЛЬНО- ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ**

**В** статье рассмотрены основные результаты исследований по важной в научном и практическом отношении проблеме – установлению закономерностей образования и роста частиц металла и наноструктурированных металлических и металлсодержащих пленок с использованием окислительно-восстановительных превращений в твердой фазе и растворах, которые начались в 1960-е гг. на кафедре неорганической химии под руководством В. В. Свиридова и позже стали одним из основных научных направлений двух лабораторий созданного в 1978 г. Института физико-химических проблем БГУ – лаборатории химии тонких пленок и фототехнологий и лаборатории химии фотографических процессов, переименованной в 2000 г. в лабораторию ультрадисперсных и наноструктурированных систем.

Поскольку процессы образования частиц серебра не осложняются побочными процессами и в то же время представляют значительный интерес для решения многих задач практической направленности, то именно эти процессы и их продукты стали важнейшими объектами выполнявшихся исследований. Много внимания уделяется исследованию процессов, приводящих к образованию других металлов, в частности меди и никеля, в виде малых частиц и тонких пленок, состоящих из малых связанных между собою частиц.

Рассмотренные ниже результаты изучения фотолиза и термического разложения ряда солей серебра и фотохимического восстановления его ионов были получены в основном в 1960-е гг., но за прошедшие десятилетия их научная значимость не снизилась (Г. А. Браницкий, Н. И. Кунцевич, Г. П. Шевченко, Т. Н. Воробьева, Т. М. Пушкарева, Т. М. Леонова, Т. П. Каратаева). В развитие этих работ в период с 1969 и до конца 1980 г. проводились исследования в области химии фотографических процессов в галогенидосеребряных слоях (Г. А. Браницкий, С. К. Рахманов, В. Д. Сташенок, Л. П. Рогач, Г. К. Левчук, О. В. Сергеева, М. В. Артемьев, Г. М. Корзун, В. В. Беленков) и поиски подходов и приемов для создания новых процессов фотографической регистрации информации и новых фототехнологических процессов (Т. В. Гаевская, Л. П. Рогач, Л. И. Степанова, Г. П. Шевченко, Г. А. Браницкий, С. К. Рахманов, Н. И. Кунцевич, Т. Н. Воробьева, В. Г. Соколов, Г. А. Рагойша, Ю. В. Нечепуренко, М. И. Ивановская,

В. Н. Хвалюк, В. С. Гурин). Исследования химических аспектов фотографических и фототехнологических процессов получили свое практическое воплощение в решении целого ряда технологических задач и явились стимулом для углубления исследований по проблеме образования и роста частиц твердой фазы – продуктов реакций химического восстановления ионов серебра и других металлов в виде малых частиц и тонких пленок.

В 1990-е гг. актуальность последних работ возросла в связи с начавшимися во всем мире интенсивными исследованиями в области химии и физики нанодисперсных и наноструктурированных систем (nanoscience). Особое внимание стало уделяться исследованиям регулируемого восстановления ионов металлов с целью получения твердых продуктов в виде частиц определенного размера и формы, а также изучению закономерностей формирования при протекании этих процессов тонких пленок металлов, сплавов и нанокompозитов на основе металлов, содержащих дополнительно оксиды, и процессов электрохимического осаждения металлов и сплавов (Г. А. Рагойша, Г. П. Шевченко, Т. В. Гаевская, Л. И. Степанова, Т. Н. Воробьева, Г. А. Браницкий, Е. А. Стрельцов, Л. С. Цыбульская, Т. И. Бодрых, А. Л. Рогач, Д. Л. Руткевич, А. С. Суша, Ю. А. Федутин, О. Г. Пуровская, А. А. Римская, Н. П. Осипович, Т. В. Мошелевская).

Пленочные структуры «ультрадисперсный металл – оксид многовалентного металла» стали объектом изучения в целой серии работ по созданию новых методов синтеза композитных катализаторов и оценке перспективности использования металл-оксидных композитов в качестве активных элементов газовых сенсоров (Г. А. Браницкий, М. И. Ивановская, Д. И. Мычко, В. И. Ермоленко, Д. Р. Орлик, Е. Ю. Батян).

Далее в статье кратко рассмотрены важнейшие результаты, полученные в рамках перечисленных выполнявшихся в нашем научном коллективе исследований [1–15].

В ходе исследований по названным проблемам стали развиваться три новых самостоятельных направления фундаментальных исследований, только частично ориентированных на получение углубленных представлений о механизме процессов, о которых речь шла выше. Каждое из этих направлений имеет свои задачи, относящиеся к различным областям электрохимии, фотохимии и химии нанодисперсных систем. Одно из них касается изучения закономерностей электрохимических, фотоэлектрохимических и фотокаталитических процессов в наногетерогенных системах на основе полупроводниковых веществ и электропроводящих полимеров (А. И. Кулак, Д. В. Свиридов, С. К. Позняк). Второе направление относится к исследованию электрокаталитических, в том числе периодических, процессов с участием в качестве электрокатализаторов наноструктурированного серебра и разработке новых экспериментальных методов изучения кинетики быстрых электрохимических процессов с разрешением до милли- и микросекунд и измерения емкостных параметров короткоживущих промежуточных продуктов электрохимических процессов (Г. А. Рагойша). Третье направление касается синтеза и изучения структуры, химических, оптических и электрофизических свойств квантово-размерных полупроводников и нанокompозитов на их основе (В. С. Гурин, М. В. Артемьев, А. Л. Рогач). Результаты работ, выполненных в этих направлениях, обобщены в обзорах [16–22].

## 1. ФОТОЛИЗ ТВЕРДЫХ СОЕДИНЕНИЙ СЕРЕБРА

Анализ многочисленной литературы, выполненный в 1960-е гг. [23], позволил сделать выводы, касающиеся факторов, определяющих возможность протекания глубокого фотолиза веществ с ионной кристаллической структурой, который приводит к образованию частиц фазы металла [24, 25]. Был четко определен характер химических превращений дырок, образующихся при поглощении кристаллами световых квантов и обеспечивающих возможность накопления первичных продуктов фотовосстановительного процесса, что делает возможным далее формирование частиц металлической фазы, а также обсуждены факторы, обеспечивающие эффективное протекание фотолиза многих соединений серебра и причины большей светочувствительности этих соединений по сравнению с соединениями других металлов. Заметим, что в настоящее время эти представления существенно более детализированы только в отношении начальных стадий фотолиза галогенидов серебра, подробно изучавшихся во многих работах, посвященных выяснению природы фотографической чувствительности галогенидосеребряных слоев.

В исследованиях, выполненных нашим научным коллективом, ставилась задача проанализировать процессы формирования и роста частиц серебра при фотолизе ряда поликристаллических соединений серебра: оксалата, сульфата, роданида, хлорида и бромида. Параллельно были получены результаты, позволяющие сравнить характер этих процессов при фотолизе и радиоллизе некоторых из изучавшихся соединений серебра. Электронно-микроскопические исследования показали, что во всех случаях формирование частиц серебра происходит преимущественно на дефектных участках поверхности кристаллов. Эти частицы декоорируют ступени роста, границы блочной структуры, участки выхода дислокаций на поверхность кристаллов и области вблизи таких участков. Общая концентрация частиц серебра на ранних стадиях фотолиза оксалата, сульфата и роданида серебра мало отличается и составляет  $1,2 \cdot 10^3 \text{ мкм}^2$ . При этом характерно, что во всех случаях рост частиц серебра прекращается после достижения определенного, очень небольшого (50–100 нм) размера, и новые частицы серебра образуются преимущественно вблизи ранее сформировавшихся, но, как правило, на некотором расстоянии от них. После достижения предельных размеров начинается агрегация частиц, и их общее количество, фиксируемое на электронно-микроскопических снимках, уменьшается. Процесс формирования и роста радиолитических частиц отличается от рассмотренного лишь некоторыми деталями.

Быстрый рост частиц серебра на начальной стадии процесса до достижения ими предельного размера свидетельствует о том, что вероятность фотовосстановления иона серебра, находящегося в контакте с растущей частицей, существенно больше по сравнению с вероятностью восстановления иона, находящегося на расстоянии. По существу, можно говорить, что растущие «активные» частицы катализируют процесс фотовосстановления. Прекращение роста указывает на изменение состояния границы раздела серебро – соль серебра. Можно думать, что в момент прекращения роста происходит перестройка структуры частицы и граничного слоя кристалла, что приводит к резкому уменьшению вероятности присоединения к растущей частице новых атомов серебра. Наличие деформации, вызываемой растущей частицей в решетке соприкасающегося слоя соли, обуславливает повышение вероятности формирования новых ча-

стиц вблизи растущей частицы. Иная картина наблюдалась при фотолизе кристаллов бромида и хлорида серебра. В этих случаях образуется значительно меньшее количество частиц серебра (20–200 мкм<sup>2</sup>), и в процессе роста они достигают больших размеров (до 350 нм).

Таким образом, галогениды серебра существенно отличаются от других его солей характером образования и роста твердого продукта реакции. Причина этого различия в выполненных исследованиях связывается с особенностями процессов роста частиц твердой фазы при разложении галогенидов серебра, в которых участвуют подвижные, легко возникающие межузельные ионы  $\text{Ag}^+$ .

Фотолиз всех перечисленных солей серебра интенсифицируется под слоем воды, а частицы серебра достигают гораздо большего размера. Этот результат, а также ряд наблюдений, сделанных при изучении фотолиза различных твердых веществ, указывают на облегчение протекания процесса фотолиза твердых веществ на поверхности кристаллов, соприкасающихся с водой или сорбировавших воду. В то же время фотохимическое восстановление ионов серебра в водных растворах практически не протекает, если в системе отсутствуют активные компоненты, обладающие химической активностью по отношению к ионам  $\text{Ag}^+$  (это, в частности, характерно для растворов, содержащих муравьиную кислоту или ионы  $\text{SO}_3^{2-}$ ).

## 2. ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ ИОНОВ СЕРЕБРА

В отличие от ионов  $\text{Ag}^+$  в водном растворе, для которых склонность к фотовосстановлению слабо выражена, ионы  $\text{Ag}^+$ , адсорбированные на поверхности некоторых твердых веществ – прежде всего  $\text{ZnO}$  и  $\text{TiO}_2$ , подвергаются более или менее эффективному фотовосстановлению, в котором оксиды выполняют роль фотокатализаторов (фотосенсибилизаторов). В некоторых случаях квантовый выход фотохимической реакции может достигать предельно возможной величины – единицы. Исследования, выполненные коллективом кафедры неорганической химии еще в 1960-е гг., показали, что фотокаталитическое восстановление ионов  $\text{Ag}^+$  сопровождается их окислением до  $\text{Ag(II)}$  с образованием оксисоли  $\text{Ag}_7\text{NO}_{11}$ , а также нерастворимого соединения  $\text{Ag(I)}$  – оксида  $\text{Ag}_2\text{O}$ . Характерно, что при облучении разбавленного раствора соли серебра, содержащего частицы фотокатализатора  $\text{ZnO}$ , практически все серебро, осаждающееся на поверхности оксида, находится в одновалентном состоянии  $\text{Ag(I)}$ . Окисленная форма серебра не образуется, если в растворе или на поверхности фотокатализатора имеются органические вещества. Образование  $\text{Ag}_2\text{O}$  можно объяснить тем, что параллельно с окислением ионов  $\text{Ag}^+$  происходит окисление фотодырками малых частиц серебра, а также фотовосстановление уже сформировавшегося соединения  $\text{Ag(II)}$ . Сходным образом протекает фотокаталитическое превращение  $\text{Ag}^+$  на поверхности  $\text{TiO}_2$ , хотя соотношение между выходом различных продуктов оказывается иным. Фотоокисление ионов металла, сопутствующее фотовосстановлению этих ионов, отмечено и при исследовании фотохимических превращений соединений палладия(II) на поверхности  $\text{TiO}_2$ .



Оксиды ZnO и  $\text{TiO}_2$ , как было установлено, выполняют функции фотокатализатора и в смеси порошков, содержащих оксиды и твердые соли серебра. В этом случае параллельно с металлическим серебром зафиксировано образование  $\text{Ag}_2\text{O}$ .

Систематическое исследование свойств многих образцов оксидов  $\text{TiO}_2$  и ZnO, отличающихся условиями термообработки (температура и атмосфера при прокаливании), а также наличием примесей различных ионов в решетке, позволило выявить сложную картину влияния этих факторов на их фотокаталитическую активность (ФА), свидетельствующую об отсутствии соответствия между величиной ФА и энергетическим (зонным) строением, определяющим электрофизические объемные свойства оксида, и установить, что ФА низкотемпературной модификации  $\text{TiO}_2$  – анатаза существенно выше ФА рутила. Полученные результаты свидетельствуют о том, что ФА определяется соотношением скоростей фотовосстановительного и фотоокислительного процессов, протекающих на различных участках поверхности оксида, и зависит от характера неоднородности поверхности. При изучении начальных стадий фотовосстановления ионов  $\text{Ag}^+$  на образцах  $\text{TiO}_2$  с различной предысторией была установлена корреляция между ФА и концентрацией кислотных центров на поверхности  $\text{TiO}_2$ , а также между ФА и концентрацией дефектов в решетке  $\text{TiO}_2$ , ответственных за характерные для его различных образцов диэлектрические потери. Сильная гидратация поверхности  $\text{TiO}_2$  приводит к падению ФА. Именно поэтому для формирования активной формы этого оксида необходимо прокаливание гидроксида титана, первоначально образующегося при гидролитических процессах в водной среде. Установлено, что прокаливание  $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , сформировавшегося в виде тонкой прозрачной пленки, до 400 °С, когда появляется кристаллическая модификация  $\text{TiO}_2$  (анатаз), приводит к росту ФА до трех порядков. Различие в несколько порядков наблюдалось и для ФА образцов  $\text{TiO}_2$ , осажденных и прокаленных в различных условиях, причем это различие никак не было связано с величиной удельной поверхности образцов оксида.

Труднопрогнозируемое влияние условий приготовления фотокатализаторов на их ФА следует связывать с необходимостью создания на их поверхности условий для пространственного разделения восстановительного и окислительного процессов и протекания их с сопоставимой скоростью. Можно полагать, что при облучении  $\text{TiO}_2$  и ZnO (полупроводники *n*-типа) под влиянием окислительного процесса, вызываемого выходящими на поверхность кристаллов дырками, происходит локальный разгиб зон в областях, в которых могут протекать восстановительные процессы. Там образуются площадки сбора восстановленных ионов серебра и формирования его малых частиц. Подробнее этот вопрос рассмотрен в [16–19].

Электронно-микроскопическое исследование показало, что фотолитические частицы серебра распределяются по поверхности  $\text{TiO}_2$  (изучались тонкие пленки этого оксида) достаточно равномерно, причем их концентрация на единицу поверхности оказывается сопоставимой с характерной для фотолиза кристаллических солей серебра (п. 1). Если облучение производится при большой концентрации ионов серебра в растворе, то на поверхности фотокатализатора могут образоваться частицы (возможно, агрегаты частиц серебра) размером до 1 мкм и более, а также пластинки серебра такого же размера с хорошо ограниченными контурами. Параллельно образуются и нити серебра.



### 3. ФОТОХРОМНЫЕ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ СОЕДИНЕНИЙ СЕРЕБРА И ДРУГИХ МЕТАЛЛОВ

В процессе проведения исследований закономерностей фотохимических превращений твердых веществ на большом количестве примеров наблюдался эффект существенного повышения скорости фотолиза галогенидов серебра и достигаемой при этом глубины фотолиза в гетерогенных системах хлорид или бромид серебра – хлорид или бромид меди(I) или других металлов (смеси высокодисперсных порошков и пленки, полученные совместным распылением двух веществ в вакууме). В таких системах на границе между контактирующими компонентами гетероструктур происходит эффективное разделение пар электрон – дырка. В пленочных структурах, состоящих из наночастиц галогенидов размером 30–50 нм, эффект усиления фотолиза проявляется гораздо четче, чем в смесях порошков с размерами частиц порядка сотен нанометров. Прогрев окрашенных при облучении образцов приводит к восстановлению исходной окраски. Сходное действие может оказывать и облучение фотолизированной системы длинноволновым светом из области спектра, выходящей за пределы собственного поглощения светочувствительного галогенида. В случае системы галогенид серебра – галогенид меди(I) эффективное разделение пар электрон – дырка на границе контакта между компонентами гетероструктур обусловлено улавливанием дырок-атомов галогена ионами  $\text{Cu}^{2+}$ , принадлежащими контактирующим кристаллам  $\text{CuHal}$ , в результате чего образуется  $\text{CuHal}_2$ . Фотообесцвечивание облученных пленок обусловлено фотоэмиссией электронов малыми частицами серебра и восстановлением в результате этого ионов  $\text{Cu}^+$ . Освобождающиеся при этом ионы  $\text{Hal}$  восполняют дефицит этих ионов, образующийся в кристаллах галогенида при фоторазрушении частиц серебра. Связывание галогена является причиной повышения эффективности фотолиза и других рассматриваемого рода светочувствительных систем. Если это связывание обратимо, то создаются условия для восстановления исходной окраски при прогреве и соответственно проявляется фотохромный эффект.

Стабилизация разделенных пар электрон – дырка за счет улавливания тех и других в различных областях кристаллов, по-видимому, обуславливает и наличие фотохромии в изучавшихся в 1960–1970-е гг. фотохромных соединениях, относящихся к системам халькогенид ртути – галогенид ртути и халькогенид серебра – галогенид ртути. Наряду с ранее описанными фотохромными соединениями  $\text{HgHal}_2 \cdot 2\text{HgX}$  и  $\text{HgHal}_2 - \text{Ag}_2\text{S}$ , где  $\text{Hal} - \text{Cl, Br, I}$ ;  $\text{X} - \text{S и Se}$ , были обнаружены и некоторые новые фотохромные соединения (нестехиометрические халькогенидогалогениды  $\text{HgI}_2 \cdot n\text{HgS}$ ,  $\text{HgI}_2 \cdot n\text{Ag}_2\text{S}$  и др., где  $n$  может быть как больше, так и меньше двух). Можно полагать, что в ртутных фотохромных соединениях фотоэлектроны отщепляются от анионов  $\text{Hal}$  и улавливаются полимерными катионами  $(\text{Hg}_3\text{S}_2)_n^{2n+}$ , которые вместе с анионами  $\text{Hal}$  формируют кристаллическую решетку халькогенидогалогенидов.

Полученные результаты говорят о возможности создания многих наногетероструктур, в которых происходит разделение зарядов и релаксационные процессы протекают с малой скоростью. В связи с этим появляется новая экспериментально пока не реализованная возможность использовать эффект фотоактивирования для регулирования активности или селективности некоторых сложных катализаторов.

#### 4. ВОССТАНОВЛЕНИЕ ДО МЕТАЛЛОВ ТРУДНОРАСТВОРИМЫХ СОЕДИНЕНИЙ В ВОДНОЙ СРЕДЕ

В 1970-е гг. очень актуальной была задача существенного снижения содержания соединений серебра в фотослоях без ухудшения их качества. Уменьшение содержания этих соединений (при одновременном уменьшении толщины эмульсионного слоя) представлялось важным и для создания фотослоев с более высокой разрешающей способностью, которые обеспечивали бы сохранение высокой размерной стабильности элементов изображения при хранении снимков, что требует использования предельно тонких фотоэмульсионных слоев. Проведенные в этом направлении исследования выявили ряд ранее неизвестных особенностей реакций восстановления галогенидов серебра, протекающих в фотослоях при их химико-фотографической обработке.

Были уточнены до настоящего времени недостаточно четко выявленные условия, при которых в процессе восстановления экспонированных фотослоев образуется серебро в виде волокон и изометрических частиц, и предложена модель, позволяющая представить связь между формой частиц серебра, образующихся при проявлении, и соотношением скоростей собственно восстановления ионов серебра и их транспорта к месту реакции. Этим самым появились дополнительные возможности для оценки ожидаемой оптической плотности проявленного изображения. Были найдены новые подходы к значительному повышению оптической плотности серебряного изображения путем химического диспергирования серебра, формируемого при обычной методике проявления, что обеспечило значительное повышение достигаемой чувствительности фотоматериалов различного технического и медицинского назначения (в 2–10 раз для различных фотослоев) и позволило предложить конкретные варианты решения проблемы существенного (в несколько раз) уменьшения расхода серебра при приготовлении фотослоев. Были разработаны также принципы и методики усиления изображений на фотослоях, содержащих на порядок меньшее количество серебра, посредством осаждения на частицы слабо проявленного изображения неблагоприятных металлов из растворов химического осаждения.

Важным практическим следствием изучения процессов формирования и роста частиц серебра, протекающих при проявлении, явилась также разработка новых принципов получения изображений на галогенидосеребряных слоях, обеспечивающих появление окраски у изображений без использования окрашенных пигментов и без участия в проявлении красителей. Было разработано несколько вариантов получения полихромных (многоцветных) изображений [2, 4].

Исследования закономерностей процессов, протекающих на начальной стадии реакций, обуславливающих проявление, т. е. локальное протекание восстановления ионов серебра, принадлежащих экспонированному фотослою, позволили установить возможность и условия повышения разницы в оптической плотности проявленного серебряного изображения на экспонированных и неэкспонированных участках фотослоя. Именно различие в скорости восстановления микрокристаллов галогенида серебра, экспонированных и не подвергавшихся фотохимическому воздействию, при минимальной дозе падающего на слой излучения определяет фотографическую чувствительность фотослоев. Эффективность проявления удалось повысить за счет использования восстанавливающего (проявляющего) раствора сложного состава, включающего два восстановителя, слабо

действующий растворитель поверхностного слоя кристаллов галогенида серебра и ингибитор каталитической активности центров чувствительности в фотослоях, на которых формируются катализирующие процесс восстановления центры скрытого изображения, что понижает вероятность их функционирования в качестве начальных центров восстановления неэкспонированных кристаллов галогенида. В таком растворе обнаружено повышение скорости восстановления слабо экспонированных микрокристаллов галогенида, которые при обычном режиме проявления ведут себя подобно неэкспонированным микрокристаллам. Разработанный прием проявления обеспечивает повышение фотографической чувствительности от нескольких до 10 раз.

Исследования фотографического процесса на галогенидосеребряных носителях светочувствительности подтвердили рассматриваемую в литературе идею относительно того, что центрами фотографического проявления в этих фотослоях являются малоатомные кластеры серебра, стабилизированные кластерами или наночастицами  $\text{Ag}_2\text{S}$ , т. е. наногетероструктуры  $\text{Ag}_n\text{--Ag}_2\text{S}$ . Вполне естественно, что такого рода центры могут возникать только на химически сенсibilизированных фотослоях, в которых на стадии их приготовления сформировались сульфидосеребряные центры и малоатомные кластеры серебра, не обладающие каталитической активностью. Неэффективность малоатомных частиц серебра, возникающих при фотолизе чистых, не активированных кристаллических соединений серебра, в том числе и бромида серебра, как каталитически активных центров обуславливает малое различие в скорости восстановления необлучавшихся и получивших небольшую экспозиционную дозу микрокристаллов галогенида серебра. Существенное повышение светочувствительности галогенидосеребряных фотослоев достигается лишь в результате их химической сенсibilизации, создающей центры чувствительности. Способность к проявлению несенсibilизированных слоев галогенида и других соединений серебра появляется только после образования гораздо более крупных частиц фотолитического серебра, чем в сенсibilизированных фотослоях.

Следует, однако, отметить, что важнейшим фактором, обуславливающим особую роль галогенидов серебра (точнее, бромида серебра и твердых растворов небольшого количества иодида в бромиде) в высокочувствительных фотографических материалах, является, кроме малого размера центров проявления, также и локализованный характер фотохимического процесса, протекающего в кристаллах соли серебра. Выше уже отмечалось, что при фотолизе кристаллов бромида и хлорида серебра образуется существенно (на порядок) меньшее количество наночастиц серебра по сравнению с другими солями серебра. В случае сенсibilизированных фотослоев при экспонировании образуется только один или несколько центров проявления, что, однако, вполне достаточно для обеспечения полного восстановления фотоэмульсионного зерна.

Таким образом, можно говорить о двух факторах, определяющих особое место галогенидов серебра среди других соединений как носителя фотографической чувствительности: малый размер кластеров серебра, входящих в состав центров проявления, и предельно локализованный характер фотолиза, обеспечивающий появление лишь малого количества частиц фотолитического серебра.

Наши исследования и литературные данные позволили сделать вывод о том, что процесс химической сенсibilизации протекает гораздо менее эффективно и в случае модельных фотослоев, содержащих соединения серебра, не

относящиеся к галогенидам. Что касается квантового выхода процесса фотолиза, то в этом отношении галогениды серебра не отличаются от других его соединений: во всех случаях предельное значение квантового выхода не может быть больше единицы.

Учитывая все сказанное, можно с определенностью утверждать, что галогениды серебра являются уникальными носителями светочувствительности, с которыми по достигаемой величине этого параметра не могут конкурировать никакие другие светочувствительные соединения.

Исследования процессов восстановления труднорастворимых веществ позволили получить ряд результатов, указывающих на неодинаковый характер роста частиц серебра при восстановлении различных его соединений и образцов одного и того же соединения, отличающихся размерами частиц и условиями облучения.

При рассмотрении особенностей химического восстановления в водной среде труднорастворимых соединений серебра и других металлов существенное значение имеет то, участвуют ли в реакции непосредственно ионы металла, принадлежащие кристаллической решетке, или же ионы, предварительно перешедшие из кристаллов в раствор. Согласно литературным данным при проявлении галогенидосеребряных фотографических слоев процесс восстановления идет параллельно по двум механизмам, причем в реальных условиях обработки фотослоев роль второго механизма оказывается преобладающей или очень существенной. Такие особенности реакции восстановления галогенидов серебра создают немалые трудности в оценке роли каждого из направлений реакции в конкретных условиях ее проведения и прогнозировании характера морфологии и структуры продукта с учетом этих условий. В частности, имеются основания полагать, что образование волокнистого серебра при восстановлении его галогенидов обусловлено не только спецификой диффузии (транспорта ионов в растворе к месту реакции), но и преимущественным участием в реакции ионов  $\text{Ag}^+$ , принадлежащих кристаллической решетке (перемещающихся к зоне реакции по междоузлиям или находящихся непосредственно в контакте с растущими кристаллами серебра).

Заметим, что в тех случаях, когда растворимость твердых соединений серебра достаточна для обеспечения участия в реакции ионов  $\text{Ag}^+$ , переходящих в раствор при медленном протекании реакции, создаются условия для образования кристаллов серебра достаточно большого размера. Это наблюдалось при изучении локализации реакции восстановления кристаллов оксалата серебра в водном растворе гидроксиламина, когда формируются кристаллы серебра с четкой огранкой и размерами до 3 мкм и более.

Интересно, что наночастицы серебра, образующиеся при фотолизе  $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$ , не выполняют роли центров локализации продукта восстановления: помещение в раствор восстановителя облученных образцов оксалата серебра приводит к появлению новых частиц в дополнение к уже образовавшимся фотолитическим частицам. При этом характерно, что скорость восстановления  $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$  после предварительного облучения увеличивается. Можно полагать, что, как и при термическом разложении оксалата серебра, увеличение скорости реакции облученных образцов не связано с каталитическим действием частиц серебра с размерами, достаточными для их наблюдения в электронном микроскопе, а обусловлено появлением дефектов в кристаллах в процессе формирования фотолитического серебра.

Рассмотренные результаты имеют существенное значение для препаративной химии твердого тела, свидетельствуя о целесообразности использования для получения частиц серебра с требуемыми геометрическими параметрами различных труднорастворимых соединений этого металла.

## 5. КОНТАКТНОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ ИОНОВ МЕТАЛЛОВ

Несмотря на то, что эффект контактного вытеснения, основанный на восстановлении ионов металлов, находящихся в растворе, более активным металлом, приведенным в контакт с раствором, давно известен и его природа в общем понятна, в последние годы удалось получить ряд принципиально новых результатов, характеризующих закономерности этих процессов.

Прежде всего заслуживает внимания тот факт, что основной процесс – процесс переноса электронов от металла к восстанавливаемым ионам при восстановлении ионов благородных металлов медью, никелем и цинком, как правило, сопровождается протеканием побочных процессов. При восстановлении ионов серебра никелем и цинком параллельно может происходить выделение водорода. Тот же эффект наблюдается при восстановлении ионов золота (в составе комплексов) никелем. Восстановление ионов благородных металлов медью сопровождается окислением меди с участием кислорода воздуха. Протекание рассмотренных процессов может существенно усложнить получение пленки металла хорошего качества на поверхности другого металла, способного участвовать в контактном восстановлении. В то же время процесс восстановления благоприятно сказывается на формировании зародышей металлической фазы на поверхности металла, используемого в качестве подложки для электрохимического осаждения на нем другого металла. Сверхстехиометрическое растворение металла-восстановителя способствует образованию продукта в виде твердого раствора или интерметаллида (например, при осаждении меди на поверхности олова обнаружено образование интерметаллидов  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  и  $\text{CuSn}_3$ ).

Другая интересная особенность рассматриваемых процессов заключается в том, что при большой скорости реакции продукт может выделяться не в виде малых частиц, которые при обычной реакции восстановления ионов металла, находясь в контакте, могут образовывать сплошную пленку, а в виде нитевидных и дендритных структур сложной геометрической конфигурации, причем этот процесс может сопровождаться образованием высокодисперсного металла, способного образовывать стабильный золь. Отдельные результаты исследования этих интересных явлений рассмотрены в статье [12].

## 6. ОБЩИЕ ОСОБЕННОСТИ И МЕХАНИЗМ РЕАКЦИЙ ХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ МЕТАЛЛОВ В РАСТВОРАХ

Реакции химического осаждения металлов (ХОМ) в растворах исследовались под разными углами зрения. Информация, полученная в процессе этих исследований, может быть отнесена к четырем блокам.

1. Изучение закономерностей протекания реакций ХОМ в растворах, содержащих различные восстановители при разных их концентрациях и восста-



навливаемые ионы в виде разных комплексов, и выяснение закономерностей формирования твердой фазы на различных стадиях реакции.

2. Изучение процессов формирования пленок металлов различного состава с различной фазовой структурой и морфологией и установление связи между структурными параметрами пленок и их свойствами, определяющими перспективность практического использования этих пленок. Значительное внимание в последнее десятилетие уделялось также сопоставлению закономерностей ХОМ и формирования пленок того же или сходного состава при действии электрического тока.

3. Выявление возможностей и реальных путей использования реакций ХОМ для избирательного селективного осаждения металлов на определенные места подложек или отдельные участки пленок со светочувствительным веществом или светочувствительной композицией. Эти работы тесно увязывались с задачами фототехнологии и химии фотографических процессов.

4. Синтез ультрадисперсных металлов и биметаллических систем с регулируемым размером и формой частиц.

Остановимся только на некоторых наиболее общих особенностях реакций химического осаждения металлов.

Оправданно отдельно рассматривать особенности:

а) начальной стадии реакций ХОМ, приводящей к образованию устойчивых начальных центров формирования частиц твердой фазы либо непосредственно в объеме раствора, либо на поверхности каких-либо частиц и на твердых поверхностях веществ, катализирующих этот процесс;

б) последующей стадии, когда происходит рост первоначально образовавшихся малых частиц, а также формируются их агрегаты, в частности в виде пленочных структур. На этой стадии реакция носит, как правило, автокаталитический характер. При этом характерно, что в большинстве случаев рост частиц твердой фазы прекращается не из-за уменьшения концентрации реагентов по мере протекания реакции, а в результате пассивации поверхности продукта, что приводит не только к уменьшению, но и к полному исчезновению его каталитической активности.

Большинство окислительно-восстановительных каталитических реакций на поверхности металлов, в том числе автокаталитические реакции ХОМ, протекают по электрохимическому механизму. Это означает, что в разных местах поверхности металла одновременно идут окислительный, или анодный, процесс, приводящий к переносу электронов реагента к катализатору, и восстановительный, или катодный, процесс переноса электронов к восстанавливаемым частицам. При этом лимитирующей может быть либо та, либо другая стадия.

Результаты выполненных в нашем коллективе работ подтверждают, что по электрохимическому механизму протекают реакции восстановления ионов никеля борогидридом натрия, ионов меди формальдегидом, ионов висмута и никеля комплексными соединениями титана(III) и др.

Сказанное не означает, что анодная и катодная стадии идут совершенно независимо. Их взаимное влияние обычно выражается в том, что наличие восстанавливающихся ионов в растворе влияет на скорость окисления восстановителя и наоборот. Характерно, что для реакций восстановления борогидридом анодная стадия обычно является лимитирующей. Именно ее скорость оп-



ределяет скорость протекания всей реакции ХОМ. Исследования показали, что механизм начальной стадии реакций восстановления ионов никеля боргидридом и ионов висмута комплексами титана, когда происходит формирование частиц металлов, не носит электрохимический характер. Также нельзя применить модель электрохимического механизма к рассмотрению начальной стадии реакции восстановления ионов  $\text{Ag}^+$ .

Достаточно подробно изучена начальная стадия радиолитического восстановления ионов  $\text{Ag}^+$  и показано, что заметной устойчивостью в водном растворе (в особенности в полимерной среде) обладают малоатомные кластеры  $\text{Ag}_n$ , где  $n$  – несколько единиц, а также соответствующие положительно заряженные ионы, которые обнаружены и при изучении начальных стадий некоторых реакций химического восстановления ионов  $\text{Ag}^+$ . Процесс роста малоатомных кластеров при радиоллизе протекает по двум механизмам: посредством постепенного присоединения ионов  $\text{Ag}^+$  к нейтральным кластерам или атомам  $\text{Ag}$  с последующим присоединением электронов –  $\text{Ag}_n + \text{Ag}^+ \rightarrow \text{Ag}_{n+1}^+ + e^- \rightarrow \text{Ag}_{n+1}$ , а также путем агрегации малоатомных кластеров –  $\text{Ag}_n + \text{Ag}_m \rightarrow \text{Ag}_{n+m}$ . Можно предположить, что оба этих процесса играют роль в формировании малоатомных частиц серебра и при химическом восстановлении ионов  $\text{Ag}^+$ . Однако, принимая во внимание известную закономерность протекания этих реакций – резкое увеличение скорости после индукционного периода, можно утверждать, что при достижении частицами металла определенного размера вероятность переноса к ним электронов от молекул или ионов восстановителя возрастает, т. е. с этого момента частица  $\text{Ag}_n$  начинает проявлять каталитическую активность. Значение  $n$ , определяющее границу между размерами каталитически активных и неактивных частиц, зависит от характера взаимодействия  $\text{Ag}_n$ -центров с поверхностью, на которой они локализованы. В случае галогенидосеребряных фотослоев каталитическую активность могут проявлять частицы  $\text{Ag}_4$  или  $\text{Ag}_5^+$ , стабилизированные решеткой галогенида (возможно, кластерами или наночастицами сульфида  $\text{Ag}_2\text{S}$ ). В других случаях, и в особенности в объеме раствора, минимальное значение  $n$  больше. Однако определенное заключение относительно конкретных значений  $n$  сделать в настоящее время невозможно.

Нередко вопрос о каталитической активности малых частиц металла рассматривают как составную часть вопроса об их стабильности (она, естественно, для малых частиц увеличивается с ростом их размеров) в условиях, в которых протекает реакция. Однако в исследованиях, выполненных научным коллективом кафедры неорганической химии и НИИ ФХП, показано, что даже нестабильные (с учетом их размера) частицы могут проявлять каталитическую активность, в частности благодаря защитному действию других частиц серебра, способных поставлять данным частицам электроны. Эти последние частицы выполняют роль «жертвы», поддерживая «существование» малых нестабильных, но уже каталитически активных частиц.

Первоначально каталитически активная частица растет посредством последовательного присоединения иона и электрона, что ведет к периодической перезарядке частиц. Однако по достижении определенного размера процессы окисления и восстановления могут протекать на разных участках поверхности уже сформировавшихся частиц, и реакция начинает идти по электрохимическому механизму.

Следует, однако, иметь в виду, что в системах, содержащих сильный восстановитель типа борогидрида, процесс образования малых кластеров может протекать с большой скоростью, и если их концентрация становится высокой, то существенную роль в формировании частиц серебра может играть процесс агрегации, но уже не только малоатомных, но и более крупных частиц  $\text{Ag}_n$ .

Приведенные рассуждения о росте малоатомных частиц не могут быть перенесены на реакции, в которых формируется металл, химически более активный, чем серебро, и в частности на реакции, приводящие к образованию металлического никеля и висмута. Очень вероятно, что в данном случае формирование малых частиц металла происходит посредством сложного процесса, представляющего собою частичное восстановление ионов типа  $\text{Ni}^{2+}$  или  $\text{Bi}^{3+}$  и образование промежуточных гидроксокомплексов, содержащих частично восстановленные ионы металла  $\text{Ni}^+$  и  $\text{Bi}^+$  или  $\text{Bi}^{2+}$ . После достижения этими комплексами определенного размера (возможно, здесь играет роль агрегация гидроксокомплексов), как можно предполагать, наряду с процессами переноса к ним электронов от молекул или ионов восстановителя начинают протекать и процессы диспропорционирования ( $2\text{Ni}^+ \rightarrow \text{Ni}^0 + \text{Ni}^{2+}$  и др.), в результате чего формируются многоатомные металлические частицы.

Рассмотренное предположение согласуется с довольно многочисленными экспериментальными результатами, из которых следует, что не существует прямой связи между стабильностью малых частиц никеля, меди и других металлов и их каталитической активностью: неактивные, но имеющие достаточно большие размеры частицы могут растворяться в среде восстановителя, не выполняя функций начальных центров реакции.

Важнейшим фактором, определяющим возможность практического использования растворов химического осаждения для получения пленок металлов, является устойчивость этих растворов при хранении и в особенности в процессе их применения при химическом осаждении. Многочисленные систематические исследования, выполненные нашим коллективом, показали, что повышение стабильности, о которой идет речь, возможно за счет введения в раствор большой серии органических добавок с активными группами, обеспечивающими их прочную адсорбцию на поверхности малых частиц металлов, а также добавления в раствор ряда поверхностно-активных веществ в концентрации, превышающей критическую концентрацию мицеллообразования. Эти добавки препятствуют росту частиц металла в объеме раствора на стадии реакции, когда они еще не достигли минимального размера, обеспечивающего появление каталитической активности. В то же время поверхность растущей пленки осаждаемого металла эту каталитическую активность проявляет. Таким же образом катализировать реакцию осаждения из стабилизированных растворов могут частицы некоторых металлов (палладия, серебра и др.), которые специально наносятся или формируются на подложке.

До сих пор, говоря о механизме реакций ХОМ, мы акцентировали внимание на роли процесса анодного окисления восстановителя, каталитический характер протекания которого определяет общую скорость реакции. Однако на общем механизме реакции существенно сказываются и особенности стадий формирования частиц металла за счет присоединения к адсорбированным ионам электронов от частиц катализатора. Исследование показало, что частицы меди формируются на поверхности частиц серебра с существенно большим пе-

ренапряжением по сравнению с частицами висмута. Это объясняет интересный наблюдавшийся факт: на серебряной частице при реакции восстановления ионов меди комплексами титана(III), как правило, образуется и растёт только одна частица меди, причем эта частица соприкасается лишь с небольшой частью поверхности серебряной каталитической частицы, в то время как висмут осаждается из раствора с тем же восстановителем на всей поверхности частицы серебра, которая в конечном счете вырастает внутрь образующихся больших частиц висмута. Различная вероятность присоединения электронов к ионам способных к восстановлению металлов в растворах, содержащих два сорта таких ионов, приводит к сложным зависимостям состава продукта совместного восстановления от природы каталитически активных частиц, на которых они формируются, а также к различиям в соотношении между концентрацией восстанавливаемых ионов в растворе и соотношением содержания восстановленных металлов в образовавшемся сплаве. Конкретные данные по этим вопросам приведены в обзорах [1, 5, 8, 10, 13, 14].

Как видно из сказанного, в процессе образования и роста частиц химически восстанавливаемого металла существенную роль играет агрегация малоатомных частиц. Термодинамическое благоприятствование этому процессу, с одной стороны, и малая стабильность малых частиц по отношению к действию кислорода и водных растворов, в которых они формируются, с другой стороны, создают большие трудности в тех случаях, когда возникает необходимость в синтезе ультрадисперсного металла с размерами частиц  $\sim 1$  нм и менее. Синтез такого рода частиц, по существу, сводится к синтезу кластерного соединения, существование которого возможно благодаря сильному взаимодействию с кластерами различных присоединяемых к ним лигандов, не обладающих окислительной активностью.

Процесс управления размерами частиц восстанавливаемого металла наталкивается и на другую трудность, о чем речь шла выше, связанную с ярко выраженной склонностью поверхности растущих частиц к ингибированию ее каталитической активности за счет адсорбции различных компонентов среды, в которой протекает реакция химического осаждения.

Однако образование таких адсорбционных слоев не всегда препятствует связыванию частиц металла в прочные агрегаты или пленочные структуры. Этому при росте пленок способствует формирование новых зародышей твердой фазы на поверхности растущей частицы, которая не теряет полностью каталитической активности. Рост новых частиц на поверхности ранее образовавшихся соприкасающихся частиц, по существу, способствует их химическому сращиванию.

Поверхностные адсорбционные слои не всегда препятствуют рекристаллизационным процессам, приводящим к потере соприкасающимися частицами индивидуальности и образованию более крупных частиц. Однако такое сращивание соприкасающихся частиц может приводить и к формированию более крупных зерен с огранкой, характерной для кристаллов, причем эти зерна могут содержать отдельные блоки, создающие области когерентного рассеяния на рентгенограммах. Таким образом, процесс сращивания частиц при химическом осаждении имеет очень сложный характер, а его последствия могут быть различными для разных случаев и притом их далеко не всегда можно прогнозировать.

## 7. СТРУКТУРА И МОРФОЛОГИЯ ХИМИЧЕСКИ ОСАЖДЕННЫХ МЕТАЛЛОВ И НАНОКОМПОЗИТОВ

В литературе содержится обширная информация относительно возможности и условий получения ультрадисперсных серебра и золота в виде золей с регулируемыми в широких пределах оптическими свойствами (последние очень сильно зависят от размеров наночастиц металла), однако до настоящего времени отсутствует полная ясность в отношении аргументированного выбора условий, позволяющих получать эти и другие благородные металлы в виде наночастиц определенных размера и формы. Этот выбор в конкретных случаях осуществляется в основном эмпирически. Хотя в наших работах не ставилась специальная задача установить закономерности, ориентируясь на которые можно было бы выбирать условия для синтеза нанодисперсных металлов с вполне определенными геометрическими параметрами частиц, однако некоторый вклад в решение данного вопроса эти исследования внесли. Установлено, что сильный восстановитель – борогидрид – позволяет получать золи серебра с размерами частиц от 1–2 до 8–10 нм (в зависимости от среды, в которой протекает реакция), но при использовании этого восстановителя невозможно увеличить размер серебряных частиц. Процесс формирования новых зародышей фазы серебра при приливании реагентов в раствор, содержащий уже сформировавшиеся в этой реакции наночастицы, происходит настолько легко, что рост ранее сформировавшихся частиц не наблюдается. При этом существенную роль играет и пассивация поверхности частиц серебра сорбирующимися компонентами среды, в которой они образовались. При использовании более мягких восстановителей возможно формирование частиц серебра существенно большего размера, если реакция протекает в среде с малой концентрацией ионов серебра. В данном случае важно, чтобы в системе отсутствовали компоненты, способствующие пассивации поверхности растущих частиц серебра. При этом в зависимости от условий проведения реакции можно получить золи серебра или композиты «частицы серебра в полимерной набухающей в воде матрице» с различными оптическими свойствами. Этот эффект явился основой для разработанного в нашем научном коллективе нового, ранее не описанного, метода получения полихромных (многоцветных) изображений на галогенидосеребряных фотографических материалах с различным размером частиц галогенида серебра.

В рамках исследования свойств серебряных частиц, формируемых в фотослоях при проявлении, было обнаружено явление химического окислительно-восстановительного диспергирования серебра. Этот процесс реализуется при проведении последовательного окисления серебра проявленного изображения в среде, в которой при этом образуются наночастицы нерастворимого соединения серебра бромид, йодида или ферроцианида, и дальнейшего восстановления продукта окисления сильным восстановителем. Существует возможность произвести диспергирование и при воздействии на серебряные частицы раствора, содержащего одновременно окислитель и восстановитель, которые медленно реагируют между собой (например, раствор, содержащий борогидрид и феррицианид-ионы).

На основе этого эффекта были разработаны приемы существенного повышения чувствительности фотослоев, а также отличающийся от упоминавшегося ранее один из вариантов получения полихромных изображений. Повыше-

ние чувствительности основано на повышении оптической плотности участков фотослоя, содержащих элементы изображения, благодаря уменьшению до 10–40 нм размеров частиц, формирующих высококонцентрированную дисперсию наночастиц серебра вместо первоначально образующихся при обычном проявлении конгломератов соприкасающихся частиц серебра, размеры которых определяются размерами фотоэмульсионных кристаллов галогенида серебра. Возможность получения полихромных изображений (из предварительно полученных в черно-белом варианте) также определяется возможностью управления размерами частиц диспергируемого серебра.

Эффект изменения дисперсности малых частиц серебра, формирующих золи, был обнаружен при действии на эти золи раствора  $H_2O_2$ . В этом случае наряду с появлением частиц серебра меньшего, чем исходные, размера происходит формирование более крупных частиц серебра. Причиной такой «химической рекристаллизации» серебра является параллельное протекание окисления ультрадисперсного серебра в среде каталитически разлагающегося  $H_2O_2$  и восстановления образующихся при этом ионов  $Ag^+$ , что ведет как к дополнительному росту уже существующих частиц серебра, так и к формированию новых малых частиц.

Выше говорилось о роли пассивации поверхности малых частиц металлов, которая может приводить к уменьшению их каталитической активности или ее полному исчезновению. Пассивационные эффекты при получении достаточно активных металлов типа никеля играют существенно большую роль, чем при получении ультрадисперсных благородных металлов. В этих случаях к дополнительным пассивационным эффектам приводит окисление поверхности частиц металла кислородом в водной среде, а также непосредственное химическое взаимодействие металла с водой. Это делает практически невозможным осуществление в водной среде синтеза крупнокристаллического никеля и других аналогичных металлов.

Восстановление ионов серебра и золота можно проводить и в таких условиях, когда реакция локально протекает на твердой поверхности. В процессе разработки способов получения пленок золота путем химического осаждения (результаты этого исследования рассмотрены в [15]) было установлено, что несмотря на благоприятные термодинамические условия для восстановления золота из комплексов сильным водородсодержащим восстановителем гипофосфитом, этот процесс не идет из-за сильной кинетической заторможенности окисления ионов восстановителя на поверхности золота, которое является лимитирующей стадией процесса восстановления золота на его поверхности. Однако если в раствор, содержащий названные соединения золота и восстановитель, помещается подложка из металлического никеля, то реакция восстановления золота идет благодаря участию никеля в передаче электронов от ионов восстановителя к восстанавливаемым ионам не только на стадии формирования малых частиц золота – начальных центров реакции, но и на более глубокой стадии процесса ХОМ. В данном случае катализатором реакции, приводящей к формированию пленки золота, является чужеродный каталитически активный металл – никель. Данный процесс осложняется тем, что параллельно с химическим восстановлением золота растворенным восстановителем происходит и его контактное восстановление металлом подложки. Отсутствие каталитической активности по отношению к реакциям восстановления гипофосфит-ионами наблюдалось и в случае серебра.



В рассмотренных случаях продуктом реакции восстановления является чистый металл. Однако при использовании водородсодержащих восстановителей, активность которых определяется наличием в их ионах связей В–Н и Р–Н (борогидрид, аминобораны, гидразинборан, гипофосфит), для восстановления металлов подгруппы железа – никеля и кобальта – ситуация оказывается существенно иной. В дополнение к литературным данным об осаждении фосфора с никелем и кобальтом при использовании в качестве восстановителя гипофосфита научным коллективом лаборатории химии тонких пленок НИИ ФХП были получены систематические данные, касающиеся особенностей состава и структуры продуктов, образующихся при восстановлении ионов никеля борогидрид-ионами. Качественно сходные результаты были получены и при восстановлении этих ионов гидразинбораном, а также ионов кобальта гипофосфитом. В зависимости от условий проведения реакций с участием борогидрида и никеля соосаждается различное, причем значительное, количество бора (12–26 ат. % при получении пленок и 11–43 ат. % при получении порошков). При этом характерно, что наличие бора в продукте реакции проявляется в уменьшении размеров зерен твердого продукта (областей когерентного рассеяния рентгеновских лучей) со 140–150 нм для чистого никеля до 3–4 нм для никеля, содержащего 6 ат. % бора. При содержании бора более 20 % формируется аморфный продукт. Сходная ситуация наблюдается и при электрохимическом восстановлении никеля в растворах, содержащих соединения бора, обладающие восстановительной активностью.

Здесь не рассматривается механизм реакций, протекающих при восстановительных процессах с участием борсодержащих восстановителей. Этот вопрос обсуждается в работах [1, 6, 14]. Получение пленок сплава никель-бор с регулируемой структурой представляет значительный интерес не только потому, что эти пленки сами по себе важны в практическом отношении. Дополнительное значение имеет то, что результаты этой работы расширили круг экспериментально легко осуществимых методик получения аморфных металлов – очень важного класса материалов. Сплавы никель-бор оказались в такой мере коррозионно-устойчивыми, что это позволило использовать данные пленки вместо пленок золота при производстве некоторых типов печатных плат.

Заслуживает внимания вопрос о расширении возможностей для получения ряда аморфных металлов и наноструктурированных металлических систем с ультрамалыми размерами зерен за счет использования реакций восстановления других металлов борсодержащими восстановителями. К сожалению, если судить по имеющимся сведениям относительно каталитической активности металлов в реакциях дегидрирования (именно процесс дегидрирования соединений со связями В–Н происходит на первой стадии реакции, приводящей к переходу электронов к металлу-катализатору), этот ряд совсем невелик. К таким металлам относятся лишь металлы VIII группы периодической системы химических элементов, которые сами по себе обладают малой химической активностью. Больше возможностей для получения аморфных и наноструктурированных пленок с малыми размерами зерен может появиться, если ориентироваться на получение таких продуктов на основе сплавов никеля и кобальта с другими металлами.

В этой связи заслуживают внимания результаты исследования процессов и продуктов совместного химического восстановления никеля с молибденом и



вольфрамом при использовании в качестве восстановителя гипофосфита. Была установлена возможность получения аморфных сплавов, относящихся к системам Ni–Mo–P и Ni–W–P, причем существование такого рода продуктов определяется не только соосаждением фосфора с металлами, но и наличием в сплавах соосаждаемого молибдена или вольфрама, присутствие которых способствует образованию более разупорядоченной структуры. Параллельно с изучением процессов химического осаждения пленок проводилось также изучение электрохимического соосаждения никеля с молибденом и вольфрамом. Результаты изучения процессов и продуктов химического и электрохимического осаждения этих сплавов рассмотрены в обзорах [1, 8, 13]. Здесь обратим внимание лишь на некоторые результаты, значение которых выходит за рамки проблемы получения сплавов конкретного состава.

Во-первых, заслуживает внимания тот факт, что как молибден, так и вольфрам при химическом и электрохимическом соосаждении с никелем образуют твердые растворы не только равновесного состава, но и сильно пересыщенные. При этом характерно, что твердые растворы, обогащенные молибденом и вольфрамом, несмотря на свою термодинамическую нестойкость, характеризуются значительной термической устойчивостью, не подвергаясь распаду вплоть до температуры 900 °С.

Второй важный результат заключается в том, что в процессе восстановления при формировании сплавов участвуют как легко кинетически восстанавливаемые комплексы Ni(II), так и мономерные или олигомерные анионы шестивалентных молибдена и вольфрама, что связано с протеканием процессов переноса шести электронов к каждому из этих атомов. Если эти анионы подвергать электрохимическому восстановлению в растворе, не содержащем соединения никеля, то восстановление не доходит до конца, а заканчивается образованием оксида или гидроксида трех- или четырехвалентного металла. Параллельно протекающее восстановление комплексов никеля активизирует процесс восстановления Mo(VI) и W(VI), что, как можно полагать, в значительной мере обусловлено участием в реакции атомарного водорода, вероятность рекомбинации которого в молекулы H<sub>2</sub> в процессе реакции снижается из-за растворяющего действия никеля. Характерно, что восстановление Mo(VI) и W(VI) может протекать не до конца и при соосаждении с никелем. Выявлены условия, способствующие полноте этого восстановления.

Возможность неполного восстановления молибдена и вольфрама определяет третий важный результат проведенного исследования: возможность получения нанокompозитов металл – оксид металла при электрохимическом соосаждении металлов, подобных никелю, с продуктом неполного восстановления ионов многовалентных металлов. Особо обратим внимание и на то, что при электрохимическом соосаждении никеля, о котором здесь идет речь, были получены аморфные сплавы при содержании молибдена или вольфрама более 25–27 ат. %. Вопрос о том, какую роль при этом играет образование продукта неполного восстановления Mo(VI) и W(VI), окончательно пока не выяснен, тем не менее можно говорить, что выполненное исследование выявило новые пути получения аморфных металлов.

Здесь мы не будем затрагивать вопрос о свойствах сплавов, о которых шла речь, укажем только, что они интересны с точки зрения выявления закономерностей, связывающих химический и фазовый составы, а также размер на-

ноблоков металлических и металл-оксидных пленок с их механическими свойствами и коррозионной устойчивостью. В процессе исследования был получен ряд результатов, имеющих явное практическое значение, рассмотрение которых выходит за рамки данной статьи и частично приведено в [8, 13].

За последние годы в лаборатории химии тонких пленок был получен ряд результатов, указывающих на возможность электрохимического соосаждения с никелем оксидов (безводных и гидратированных) различных металлов. Некоторые из полученных нанокомпозитов характеризуются хорошими механическими свойствами. В этом отношении особый интерес представляют нанокомпозиты никель – оксид молибдена, полученные путем электрохимического восстановления никеля из раствора с диспергированным в нем оксидом молибдена(VI) с частицами размером 60–120 нм. Износоустойчивость пленки, содержащей несколько процентов оксида молибдена, превышает износоустойчивость пленки никеля в 30 раз.

Пересыщенные твердые растворы были получены также при химическом соосаждении меди с кадмием из растворов, содержащих в качестве восстановителя формальдегид, и при электрохимическом осаждении сплавов Cu–Sn и Ni–Sn [1, 6, 8, 13].

В то же время нельзя не отметить, что несмотря на неограниченную взаимную растворимость никеля и меди, при их совместном химическом осаждении наблюдалось образование твердых растворов ограниченного состава. Склонность данной системы к расслоению можно объяснить существенным различием кинетических параметров восстановления комплексов никеля и меди. Полученные при изучении системы никель – медь результаты указывают, с одной стороны, на существенную роль кинетических затруднений при получении твердых растворов химическим и электрохимическим восстановлением, а с другой стороны, на пока не выявленные в полной мере возможности регулирования фазового состава и однородности продуктов соосаждения металлов за счет изменения условий проведения процесса восстановления.

## **8. ФОТОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ, ОБЕСПЕЧИВАЮЩИЕ ВОЗМОЖНОСТЬ СЕЛЕКТИВНОГО ОСАЖДЕНИЯ МЕТАЛЛОВ**

Селективное осаждение металлов в виде рисунков заданной формы без использования фоторезистов, как показали наши исследования и ряд опубликованных работ, выполненных в других научных коллективах, может быть осуществлено, если предварительно на поверхности подложки прошла локальная фотохимическая реакция, что непосредственно или после проведения некоторых операций обеспечивает появление каталитически активных центров осаждения металла на экспонированных или, наоборот, неэкспонированных участках подложки. Так как оптическая плотность слоя осаждаемого металла при малых экспозициях зависит, как показано в наших работах, от величины экспозиции, то это дает возможность получения не только металлических рисунков из слоя металла с теми или иными функциональными свойствами, но и фотографических изображений с заметными полутонами. В наших работах установлена возможность достижения высокого разрешения при получении изображений: на нескольких фотослоях рассматриваемого типа можно прово-

дить запись голограмм при пространственных частотах до 5000 л/мм и больше. Это указывает на принципиальную возможность использования процесса фотоселективного осаждения металла для нанесения рисунков из ультратонких слоев металлов с разрешением в десятки нанометров, что важно для развития различных методов нанотехнологии (в данном случае сложность заключается не в самом нанесении рисунка, а в создании условий для удовлетворительной адгезии формирующей его пленочной структуры на гладкой подложке без потери при прогреве разрешения, достигаемого при экспонировании и операции осаждения металла).

Как показали многочисленные выполненные в нашем коллективе исследования, для фотоселективного осаждения можно использовать различные светочувствительные системы и принципы получения центров, ответственных за избирательное осаждение металлов.

1. Обычный фотолиз ультрадисперсного твердого вещества или соединения в молекулярно-дисперсном состоянии (они могут быть распределены в полимерной среде) с образованием ультрадисперсного металла. Таким путем можно получать прежде всего центры осаждения серебра, а также других металлов (палладий, медь, висмут), которые, однако, обеспечивают меньшую светочувствительность.

2. Фотохимическое генерирование вещества, обладающего восстановительной активностью, например ферриоксалата  $K_3Fe(C_2O_4)_2$ , при облучении которого образуются комплексы  $Fe(II)$ , способные восстанавливать ионы  $Ag^+$  и  $Pd^{2+}$ .

3. Фотохимическое окисление восстановителя. Примером такой системы (ранее описанной в литературе) являются соединения  $Sn(II)$ , способные восстанавливать ионы  $Ag^+$  и  $Pd^{2+}$ . Окисление  $Sn(II)$  резко усиливается при действии ультрафиолетового излучения. В работах нашего коллектива этот процесс изучен детально и показаны его преимущества перед рядом других фотохимических процессов в технологии изготовления металлических рисунков из меди и никеля на различных полимерных и керамических подложках [10]. Существенно, что соединения олова(II) обеспечивают хорошую адгезию металла к подложке.

4. Фотокаталитическое восстановление ионов серебра или палладия, адсорбированных на твердых поверхностях, обладающих фотокаталитической или фотосенсибилизационной активностью (ФА). Эта активность характерна не только для оксидов титана и цинка (см. п. 2), но, как показали исследования, выполненные в нашем коллективе, присуща многим твердым веществам (прежде всего оксидам  $WO_3$ ,  $Nb_2O_5$  и гидроксидам), однако, как правило, ФА этих веществ на несколько порядков меньше характерной для высокочувствительных образцов  $TiO_2$  и  $ZnO$  (исключением является  $WO_3$ , ФА которого сопоставима с ФА  $TiO_2$ ). При использовании фотокатализаторов для решения фототехнологических задач важно, чтобы при экспонировании образовывалось лишь небольшое количество продукта, достаточное для формирования центров осаждения металла из раствора.

5. Фотохимическое активирование ряда твердых веществ, на поверхности которых при облучении образуются центры, обладающие восстановительной активностью, и ряда наноструктур, локализованных на твердых поверхностях, активность которых (способность инициировать процесс химического осаждения металлов из растворов) изменяется (увеличивается или уменьшается) в результате действия света.

Кратко рассмотрим сущность эффектов фотоактивирования (не касаясь особенностей химического осаждения металлов в виде фотографических изображений и металлических рисунков).

Наши исследования показали, что большинство твердых веществ, обладающих ФА, о которой речь шла выше, обладают светочувствительностью в отсутствие адсорбированных легко восстанавливаемых ионов металлов или различных способных к восстановлению веществ. Ярко выражена эта способность у эффективных фотокатализаторов –  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{WO}_3$ . Светочувствительность в данном случае проявляется в приобретении облучаемым веществом способности вызывать восстановление некоторого количества ионов серебра (вероятно, и ионов других легко восстанавливаемых металлов), что означает появление на поверхности облученных частиц центров химического осаждения металлов. Механизм фотоактивирования, как можно полагать, сходен с механизмом процессов, протекающих при фотокаталитическом восстановлении. Различие заключается в том, что в отсутствие глубоких ловушек (ионов типа  $\text{Ag}^+$ ) на фотоактивируемой поверхности фотоэлектроны улавливаются другими поверхностными дефектами, откуда могут переходить на сорбируемые из раствора ионы после помещения в него облученного твердого вещества. Естественно, восстановительные центры, о которых идет речь, не могут обладать значительной стойкостью. В зависимости от химической природы вещества, обладающего рассматриваемого типа фотопамью, а также в зависимости от того, изолирована ли поверхность и насколько эффективно от действия кислорода (такого рода изолирующую функцию могут проявлять, например, тонкие пленки поливинилового спирта), восстановительные центры сохраняются от нескольких минут до многих часов. Малая стойкость восстановительных центров, естественно, создает трудности в практическом использовании эффекта фотоактивирования.

Наряду с рассмотренным эффектом фотоактивирования могут быть реализованы другие эффекты такого рода, когда носителями светочувствительности являются наногетероструктуры. Простейший вариант фотоактивирования наблюдался на пленках  $\text{TiO}_2$ , содержащих на поверхности малые частицы серебра, которые сами по себе могут инициировать локальный процесс ХОМ. Однако после воздействия ультрафиолета скорость осаждения на этих частицах восстанавливаемых ионов металла может увеличиться. Эффект фотоактивирования в гораздо более яркой форме и при использовании существенно меньших экспозиций, включая облучение видимым светом из области до 500 нм, как было установлено, характерен для пленочных структур  $\text{PbI}_2$ , содержащих наночастицы серебра и меди. Подробные сведения о сущности этого эффекта можно найти в [1, 5, 11].

Размеры частиц металла, способных к эффектному фотоактивированию в составе композитных пленок, составляют не более нескольких нанометров. Существенное увеличение скорости осаждения частиц серебра и меди из растворов, содержащих ионы этих металлов и восстановители (разные в случае осаждения серебра и смесь формальдегида с аскорбиновой кислотой в случае осаждения меди), может наблюдаться для гетероструктур определенного состава при действии очень малых экспозиций, сопоставимых с необходимыми для получения фотографического изображения на галогенидосеребряных фотослоях высокого разрешения. При увеличении длительности операции осаждения металла на экспонированный слой становится заметным его осаждение также на

неэкспонированные участки светочувствительного слоя. Однако при необходимости получения металлического рисунка можно, прервав операцию осаждения металла, полностью растворить светочувствительный слой на неэкспонированных участках поверхности и продолжить наращивание слоя металла на экспонированных участках. Исследование показало, что свойствами, сходными со свойствами названных систем, обладают и другие системы, включающие галогениды тяжелых металлов ( $\text{PbBr}_2$ ,  $\text{CdI}_2$ ,  $\text{TlI}$ ). Значительная светочувствительность характерна для систем  $\text{Cu}_2\text{S-PbI}_2$  и  $\text{Cu}_2\text{S-Au-PbI}_2$ , причем эти системы гораздо более стабильны при хранении по сравнению с пленочными структурами более простого состава (например,  $\text{Ag-PbI}_2$ ). Характерно, что эффект фотоактивирования не только сохраняется, но даже не ослабляется, если перед операцией осаждения металла из раствора облученный слой подвергнуть воздействию воды, способной практически растворить иодид свинца.

Для установления природы фотоактивирования названных наногетероструктур было выполнено систематическое исследование влияния на светочувствительность содержания отдельных компонентов этих гетероструктур, их спектральной чувствительности, а также влияния облучения на редокс-потенциал металлических частиц, входящих в состав гетероструктур, и характер действия на их стабильность слабых окислителей с определенным редокс-потенциалом. Также были изучены электронно-микроскопические картины осаждения металла из раствора на необлучавшиеся и экспонированные пленки.

Выполненное исследование позволило установить, что элементы наноструктуры, обеспечивающие фоточувствительность композитных пленок, представляют собою ультрамалые ( $< 1$  нм) частично окисленные металлические частицы  $\text{Me}_n^{m+}$ . При экспонировании происходит перенос фотоэлектронов в наногетероструктуре  $\text{Me-PbI}_2$  и других аналогичных структурах, следствием чего является восстановление частиц  $\text{Me}_n^{m+}$ . Это явление несет ответственность за повышение каталитической активности этих частиц. Сохранение ими повышенной активности после растворения галогенида можно объяснить, если предположить, что металлическая составляющая гетероструктуры, остающаяся после растворения основной части галогенида, включает в себя некоторое количество иодида серебра или меди, образовавшегося при контакте между металлом и иодидом свинца. В случае систем типа  $\text{Ag-PbI}_2$  центром осаждения металла из раствора, по-видимому, является наноструктура  $\text{Ag}_n(\text{AgI})_m$ . В случае систем  $\text{Cu}_2\text{S-Au-PbI}_2$  и  $\text{Cu}_2\text{S-PbI}_2$  состав центров осаждения более сложный. Роль иодида свинца в наногетероструктурах состоит в том, что он поставляет фотоэлектроны и, кроме того, обеспечивает повышение устойчивости центра химического осаждения.

Характерно, что пленочные структуры типа  $\text{Ag-PbI}_2$  могут не только фотоактивироваться, но и фотодеактивироваться, что требует, однако, использования на несколько порядков больших экспозиций. Дополнительное введение  $\text{BiI}_3$  в состав светочувствительных пленок  $\text{Ag-PbI}_2$  приводит к повышению эффективности фотодеактивации. Природа эффекта фотодеактивации сравнительно проста, что следует как из результатов нашего исследования, так и из литературных данных. Фотохимическое воздействие на гетероструктуру только на первоначальном этапе экспонирования вызывает перенос электронов на частицы металла, благоприятствующий повышению их каталитической активности. Далее начинается сказываться процесс химического взаимодействия частиц металла с фото-



дырками – нейтральными атомами иода, выходящими на границу контакта  $\text{Me-PbI}_2$  и окисляющими металлические частицы вплоть до полного их разрушения. Вполне понятно, что эффект фотодезактивации, как и эффект фотоактивирования, может быть использован в процессах селективного нанесения металлов на различные подложки. Хотелось бы отметить, что эффект фотоактивирования наногетероструктур металлическая частица – полупроводник, выражающийся в увеличении скорости осаждения на облученные частицы металла из раствора ХОМ, представляет собой наиболее чувствительный метод оценки наличия эффекта фотопереноса электронов в наногетероструктурах (более чувствительный, чем измерения физических параметров облученных и необлученных наногетероструктур). Определяя количество осажденного металла при разных экспозициях, можно получить сведения об интегральной и спектральной светочувствительности наногетероструктур, а также, проводя исследование, выяснить термическую стабильность фотоактивированных наноструктур.

## 9. КОМПОЗИТЫ МАЛЫЕ ЧАСТИЦЫ МЕТАЛЛА – ОКСИДЫ МЕТАЛЛОВ И КРЕМНИЯ

Рассмотренные выше эффекты повышения стабильности частиц серебра на поверхности  $\text{TiO}_2$  и модифицирования свойств частиц этого и других металлов поверхностью  $\text{TiO}_2$  дополнили имеющиеся в литературе сведения о наличии и характере взаимодействия оксидных носителей катализаторов с находящимися на них малыми частицами металлов. Принимая во внимание эту информацию, а также наблюдавшуюся нами способность наночастиц серебра формироваться в нанопорах светочувствительных пленок  $\text{TiO}_2$ , логично было предположить, что возможно создание пленочных нанокомпозитных металл-оксидных катализаторов, в которых частицы металла стабилизируются за счет их включения в объем нанопористого оксида. Было разработано несколько нестандартных методик получения пленочных катализаторов: пиролизом пленочных структур резината металла (с добавкой соединения благородного металла), оксид которого выполняет функцию носителя-матрицы в металлсодержащем композите; прогревом пленок, полученных из золь гидроксидов металлов, содержащих соосажденное соединение благородного металла, и др. Кроме того, серебросодержащий катализатор был получен путем высокотемпературной обработки на воздухе смеси, содержащей силикагель, каолин и  $\text{AgNO}_3$ .

В пленочных композитных катализаторах наблюдались наночастицы металла существенно меньшего размера по сравнению с катализаторами того же состава, полученными стандартными приемами пропитки носителя раствором соединения благородного металла, при этом температура укрупнения этих частиц повышалась на 100 °C и более.

Композитные структуры оксид металла – малые частицы палладия и платины были использованы также в разработанных в нашем научном коллективе оригинальных по конструкции и эксплуатационным характеристикам терموкаталитических и полупроводниковых сенсорах для обнаружения и контроля содержания взрывоопасных и токсичных веществ в воздушной среде.

Керамический серебряный катализатор, как оказалось, обладает интересной особенностью, заключающейся в том, что при повышении температуры при до-



ступе кислорода частицы серебра подвергаются окислению, а ионы  $\text{Ag}^+$  диффундируют в объем керамики. В восстановительной атмосфере, которая, в частности, создается и во время протекания изучавшейся на этих катализаторах реакции окисления метанола в формальдегид, происходит восстановление ионов серебра с образованием наночастиц серебра, доступных для реагентов. Такого рода циклический процесс окисление нанодисперсного серебра – восстановление продукта окисления обеспечивает возможность сохранения значительной каталитической активности серебра при достаточно высокой температуре, при которой более крупные частицы серебра, не участвующие в окислительно-восстановительном процессе, могут необратимо укрупняться и терять активность.

Приготовленный с учетом этих результатов малосеребряный (6 ат. % серебра) катализатор на основе описанной керамики, как показали промышленные испытания, не уступает по активности и селективности штатному катализатору окисления метанола в формальдегид, содержащему до 38 % серебра, и на протяжении семи месяцев постоянной эксплуатации сохранял свои свойства.

Эффект окисления серебра в оксидной матрице наблюдался также при изучении свойств нанокмпозитов серебро – оксид алюминия, кремния, молибдена, олова. Можно полагать, что возможность окисления малых частиц серебра в этих случаях определяется образованием твердого продукта окисления в виде алюмината, силиката или других сложных оксидных форм.

Наличие сильного взаимодействия наночастиц металла с оксидными матрицами обуславливает и два интересных эффекта, наблюдавшихся в исследованиях, выполненных в нашем коллективе. Один из эффектов заключается в образовании электронографически обнаруживаемых интерметаллидов  $\text{PdTi}_2$ ,  $\text{PdZn}$ ,  $\text{PdSn}$  и  $\text{PdAl}_3$  в прокаленных композитных пленках на основе соответственно  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ . Заметим, что массивный благородный металл не взаимодействует химически с оксидами. Второй обнаруженный эффект заключается в том, что наночастицы серебра, палладия и платины могут оказывать заметное влияние на кинетику структурно-кристаллизационных превращений в оксидных матрицах (например, наблюдается снижение температуры превращения анатаза в рутил в матрицах палладий или платина – диоксид титана, изменение направления структурных превращений в алюмосиликатной матрице, содержащей наночастицы серебра).

Как и следовало ожидать, малые частицы благородных металлов могут выполнять роль центров химического осаждения серебра и других металлов из растворов, о которых речь идет в п. 6, что облегчает задачу определения поверхностной концентрации ультрамалых частиц благородного металла и места их локализации на поверхности носителя при проведении электронно-микроскопических исследований катализаторов на носителях.

Более подробные сведения о рассмотренных в данном пункте системах даны в обзоре [3].

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотренные в статье результаты исследований, как нам представляется, внесли существенный вклад в понимание закономерностей образования и роста частиц металла при протекании нескольких типов низкотемпературных химических реакций, связанных с окислительно-восстановительными превра-

щениями, фотохимически и термически стимулируемыми в твердых телах и на их поверхности, а также с такого рода превращениями в водной среде с участием растворенных в ней реагентов. Эти результаты важны для дальнейших исследований, направленных на более глубокое понимание закономерностей гетерогенных реакций, приводящих к формированию твердой фазы, что должно способствовать созданию теоретической базы для выбора условий получения высокодисперсных твердых веществ с заданными размером и формой частиц, состоянием поверхности частиц и характером образующихся в них дефектов, а также для прогнозирования физических свойств этих веществ, определяющих возможность и целесообразность их практического использования.

Полученные результаты внесли существенный вклад в фотохимию ультрадисперсных твердых веществ, в понимание закономерностей фотохимических процессов, которые протекают на твердых поверхностях, находящихся в водной среде или содержащих адсорбционный слой воды. Такого рода процессы играют активную роль в фотохимической деструкции различных органических веществ в водной и воздушной средах. Продолжение исследований в этой области важно для разработки новых эффективных приемов очистки различных сред от загрязнений и углубления понимания роли инициированных солнечным излучением химических превращений в водной и воздушной среде.

Работы по химии нанодисперсных металлов будут продолжаться главным образом в направлении изучения изготавливаемых на их основе различного рода нанокомпозигов. Значительный интерес представляют нанокомпозицы, содержащие малые частицы металлов с определенными оптическими свойствами, а также организованные структуры с упорядоченным распределением на их поверхности малых металлических частиц. Такого рода нанокомпозицы важны для создания новых систем оптоэлектроники, оптики, магнитоэлектроники.

Дальнейшее исследование электрохимических и фотоэлектрохимических свойств композигов, содержащих ультрадисперсные металлы в сочетании с частицами полупроводников, в том числе квантоворазмерных, создает перспективы для разработки новых электро- и фотоэлектролюминесцентных устройств. Ультрадисперсные твердые вещества, иммобилизованные на твердых поверхностях или распределенные в матрице, проницаемой для молекул и ионов низкомолекулярных веществ, являются перспективными исходными материалами для создания новых катализаторов, электрокатализаторов, электрохимических сенсоров. Большой интерес представляют металлооксидные нанокомпозицы для создания носителей активности селективных полупроводниковых газовых сенсоров.

Особый интерес представляют системы, содержащие биметаллические частицы, – твердые растворы, интерметаллиды или полидоменные (поликластерные) образования. Свойства этого рода сложных металлических систем пока очень плохо изучены.

Заслуживают большого внимания композицы, в том числе на основе неорганических связующих, с наночастицами серебра, золота и сплавов, содержащих эти металлы, для создания декоративных покрытий. Нанодисперсные оксиды и некоторые соли переходных металлов с регулируемым размером частиц могут представлять интерес как пигменты, оптические свойства покрытий на основе которых зависят от размера частиц.

Полученные в нашем коллективе результаты вносят определенный вклад в понимание возможностей управления свойствами наноструктурированных пленочных систем, состоящих из связанных между собой малых частиц металлов. В этом плане особенно важно в дальнейшем развивать исследования наноструктурированных пленок сложного химического и фазового состава, представляющих собою наногетерогенные металлические системы, а также сплавы и интерметаллиды неравновесного состава и нанокомпозиты металл – оксид, металл – непроводящий или электропроводящий полимер. Свойства и возможности управления этими свойствами для нанокомпозитов последнего типа, содержащих большое количество металла, выполняющего роль матрицы, пока очень плохо изучены. Уменьшение размера частиц в наноструктурированных металлических системах в конечном счете приводит к формированию аморфного металла (сплава). Возможности получения такого рода систем при низких температурах пока реализованы далеко не в полной мере.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Свиридов В. В. // Химические проблемы создания новых материалов и технологий. Мн., 1998. С. 323.
2. Свиридов В. В., Браницкий Г. А., Рахманов С. К. // Там же. С. 367.
3. Свиридов В. В., Браницкий Г. А. // Там же. С. 293
4. Свиридов В. В., Браницкий Г. А. // Синтез, структура и свойства неорганических веществ и коллоидных систем. Мн., 2000. С. 153.
5. Шевченко Г. П., Рахманов С. К. // Там же. С. 166.
6. Свиридов В. В., Воробьева Т. Н., Гаевская Т. В., Степанова Л. И. Химическое осаждение металлов из водных растворов. Мн., 1987. 270 с.
7. Свиридов В. В. // Несеребряные фотографические процессы. Л., 1984. С. 242.
8. Степанова Л. И. // Синтез, структура и свойства неорганических веществ и коллоидных систем. Мн., 2000. С. 207.
9. Гаевская Т. В. // Там же. С. 221.
10. Воробьева Т. Н., Рева О. В. // Там же. С. 196.
11. Рахманов С. К. // Химические проблемы создания новых материалов и технологических процессов. Мн., 1988. С. 389.
12. Браницкий Г. А. // Избранные научные труды Белорусского государственного университета: В 7 т. Мн., 2001. Т. 5. С. 178.
13. Степанова Л. И. // Там же. С. 196.
14. Гаевская Т. В., Цыбульская Л. С. // Там же. С. 216.
15. Воробьева Т. Н., Римская А. А. // Там же. С. 230.
16. Кулак А. И. // Химические проблемы создания новых материалов и технологических процессов. Мн., 1998. С. 415.
17. Рагойша Г. А. // Там же. С. 451.
18. Гурин В. С., Артемьев М. В. // Там же. С. 489.
19. Кулак А. И., Свиридов Д. В. // Избранные научные труды Белорусского государственного университета: В 7 т. Мн., 2001. Т. 5. С. 123.
20. Рагойша Г. А., Бондаренко А. С. // Там же. С. 139.
21. Гурин В. С. // Там же. С. 169.
22. Артемьев М. В. // Там же. С. 155.
23. Свиридов В. В. Фотохимия и радиационная химия твердых неорганических веществ. Мн., 1964. 390 с.
24. Свиридов В. В. // Фотохимические и радиационно-химические процессы в водных растворах и твердых телах. Мн., 1970. С. 5.
25. Sviridov V. // Festkerperchemie. Leipzig, 1973. P. 442.



Г. А. Браницкий, В. Д. Стапонок,  
О. В. Сергеева, В. В. Свиридов

---

## ПОЛУЧЕНИЕ МНОГОЦВЕТНЫХ ФОТОГРАФИЧЕСКИХ ИЗОБРАЖЕНИЙ НА ЧЕРНО-БЕЛЫХ AgHal-СЛОЯХ БЕЗ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ КРАСИТЕЛЕЙ И ОКРАШЕННЫХ ПИГМЕНТОВ

**Р**еагирующие на свет AgHal-слои принято делить на две самостоятельные группы – черно-белые и цветные. В случае черно-белых результат действия на них света усиливается при проявлении (коэффициент усиления достигает  $10^9$ ), приводящем к формированию видимого изображения из нитей или клубков нитей серебра. В случае цветных фотослоев результат действия света также усиливается при проявлении, но в окончательно сформированном виде изображение не содержит в своем составе серебро. Оно состоит из ярких красителей различной химической природы.

Известно, что с момента начала развития фотографии неоднократно предпринимались попытки получить цветные изображения без применения окрашенных пигментов или красителей [1]. Достаточно убедительной для этого казалась мотивация: если объектив проецирует цветное изображение, то почему полученное изображение должно быть иным? Более того, было известно, что некоторые галоидные соединения серебра способны при освещении изменять цвет на такой, каким их освещали.

Предпринимавшиеся на ранних стадиях развития фотографии попытки получения естественных цветов, как правило, но не всегда заканчивались неудачей.

В опытах на посеребренных медных пластинах, обработанных в парах йода (их называли дагерротипами в честь одного из основоположников фотографии Луи Жака Манде Дагерра), иногда удавалось получать после экспонирования и проявления в парах ртути интенсивно окрашенные изображения. Однако такие изображения были монохромными: поверхность дагерротипов отражала свет преимущественно только одной длины волны.

Ситуация изменилась после появления на рынке фотопластинок со светочувствительными эмульсиями из мелкозернистого бромида серебра. Французский физик Габриэль Липпман использовал их в своих опытах. Пластинка вставлялась в специальную кассету и соприкасалась с поверхностью ртути. При экспонировании свет, прошедший через пластинку и эмульсионный слой, падал на ртуть, выполняющую функцию зеркала, отражался от нее и вызывал образование в светочувствительном слое стоячих световых волн. Это позволя-

ло сформировать в слое при его проявлении прослойки металлического серебра, толщина и расстояние между которыми зависели от предшествующей экспозиции. При рассмотрении проявленной пластинки под некоторым углом отражаемый свет создавал изображение с естественной цветовой гаммой. За создание метода цветной фотографической репродукции Габриелю Липпману в 1908 г. была присуждена Нобелевская премия по физике [2].

В последующие годы из-за технических трудностей в реализации метода Липпмана начали интенсивно развиваться не прямые методы получения цветных изображений, не утратившие актуальности до настоящего времени. Воспроизведение цветового спектра начало основываться на применении специально разрабатываемых для этих целей фотографических материалов, содержащих органические красители, и самых различных процессов их обработки.

Как предшествующие, так и современные черно-белые AgHal-материалы (пленки, фотобумаги, фотопластинки) не предназначены для получения цветных изображений. Сформированное на таких материалах после экспонирования и проявления фотографическое изображение обычно состоит из серебряных нитей или рыхлых клубков, образованных такими нитями. При такой структурной организации серебряные частицы поглощают свет в видимом спектральном диапазоне практически неизбирательно. В результате этого по мере роста концентрации серебра в фотослое происходит переход цвета от белого к черному через ряд оптических плотностей различной светлоты. При использовании мелкозернистых материалов (типа голографических) нити могут быть очень короткими и не образовывать клубки. В этом случае происходит селективное поглощение света и переход от самых светлых к самым темным участкам изображения осуществляется через ряд более или менее интенсивно окрашенных оптических плотностей. Цвет изображения остается одинаковым при различной концентрации серебра, а морфология и структурная организация последнего в этом случае однородны на всех участках изображения независимо от экспозиции.

Единственным фотографическим процессом, приводящим к формированию серебряного изображения из коллоидных частиц серебра, до недавнего времени оставался хорошо известный одностадийный процесс с диффузионным переносом. В таком процессе серебряно-тиосульфатные комплексы разлагаются в присутствии органических проявляющих веществ в приемном слое, содержащем серебряные зародыши для формирования коллоидных частиц серебра. При этом образуются малых размеров полидисперсные серебряные частицы и изображение в зависимости от условий проявления имеет желто-коричневую или нейтрально-серую окраску, как и в случае наноразмерного нитевидного серебра.

Отметим, что в середине 1980-х гг. были разработаны эмпирические подходы к получению окрашенных коллоидных частиц серебра на черно-белой фотобумаге, используемые в живописи, названной хромоскедасической (слово образовано от греческих корней и означает цвет при рассеянии света) [3, 4]. Один из авторов указанных работ наносил с помощью кисточки на фотобумагу, подвергнутую действию красного света, растворы реактивов, предназначенные для обычной химико-фотографической обработки (проявители, фиксажи, стабилизаторы и т. п.). Варьируя состав растворов, удавалось рисовать картинки с яркими цветовыми оттенками. В этих картинках коллоидные частицы серебра разного размера рассеивают падающий на них свет определенно-го цвета, например желтый свет рассеивают частицы размером от 10 до 30 нм,

красный – от 35 до 65 нм. С сожалением отметим, что в статьях о хромоскеда-сической живописи нет никаких ссылок на наши уже опубликованные к тому времени работы [5–12], в которых сообщалось о получении полноценных полихромных изображений из коллоидных частиц серебра, размер и оптические свойства которых регулируются величиной экспозиции. Это позволяет не «рисовать картинку», а воспроизводить объект съемки в условных цветах; иногда удается в какой-то мере приблизиться к реальной цветопередаче. Так, небо и снег могут быть переданы голубым или розовым цветом, трава и листья деревьев – зеленым, тени – коричневым, песок – желтым или оранжевым. Пейзажные и архитектурные сюжеты выглядят на таких фотографиях без красителей наиболее эффектно – особенно в тех случаях, когда объект сфотографирован при плоском лобовом освещении или при рассеянном свете пасмурного дня.

Как начиналась полихромная фотография? При выполнении исследований, имевших своей целью поиск путей сокращения содержания серебра в составе AgHal-слоев без ухудшения качества формируемого на них изображения и проводившихся нами с начала 1976 г., были установлены две ранее неизвестные закономерности, послужившие основой для практической реализации нескольких методов получения на черно-белых AgHal-слоях полихромных фотографических изображений без использования окрашенных пигментов или красителей.

Одна из этих закономерностей относится к AgHal-слоям на основе монодисперсных эмульсий. Было установлено, что при определенным образом сбалансированной скорости растворения содержащихся в фотослое микрокристаллов (МК) серебра и восстановления переходящих в раствор комплексов серебра увеличение размеров центров скрытого изображения, созданных экспозицией, приводит к образованию не нитевидных, а компактных монодисперсных частиц серебра, оптические свойства которых (поглощение или рассеяние света, обуславливающие их цвет) определяются величиной экспозиции.

Особенность процессов получения полихромных изображений на основе этой закономерности заключается в том, что было найдено удачное сочетание состава фотослоя и условий экспонирования, состава растворов и условий обработки, обеспечивающих возможность регулирования в достаточно широких пределах цветовой гаммы изображения из наноразмерных частиц серебра. Регулируемое изменение параметров монодисперсных частиц серебра (среднего диаметра, формы, характера агрегирования в желатиновой матрице фотослоя) позволяет добиваться того, что на участках фотослоя, получивших разную экспозицию, достигнутые при химико-фотографической обработке оптические плотности отличаются не только по светлоте, но, что особенно важно, и по окраске.

Другая закономерность относится к серебру проявленного черно-белого изображения на AgHal-слоях. Как уже отмечалось, такое изображение состоит из нитевидных форм серебра, практически полностью поглощающих падающий на них свет видимого спектра. Нами установлено, что нитевидная структура серебра может быть разрушена при его последовательной окислительно-восстановительной обработке либо в двух разных растворах, либо в одном растворе, содержащем одновременно сильный окислитель и восстановитель, химическое взаимодействие между которыми кинетически заторможено условиями эксперимента (присутствием щелочи). Конечным результатом такой обработки является образование в желатиновой матрице на месте нитевидного серебра коллоидных частиц этого металла. Размеры подобных частиц, их форма и характер распределения в слое определяют цветовую гамму состоящего



из них изображения. Важным условием для получения изображения с яркими и чистыми тонами является также высокая степень монодисперсности и униформности частиц, т. е. они должны как можно меньше отличаться друг от друга не только по размеру, но и по форме.

Все сказанное обеспечило возможность реализации нескольких методов получения полихромных изображений на черно-белых AgHal-слоях (фотопленках, фотобумагах, фототкани). Для удобства рассмотрения будем называть их полихромными процессами (ПП) и в дальнейшем обозначать в соответствии с хронологией их разработки ПП-1, ПП-2, ПП-3 и ПП-4. Сведения о ПП-1, ПП-3 и частично ПП-2 содержатся в [5–17], результаты, полученные при изучении ПП-4, – в [16–20].

По принципу формирования коллоидных частиц серебра разработанные методы получения полихромных изображений можно разделить на следующие группы:

- конденсационные (ПП-1);
- диспергационные (ПП-2 и ПП-4);
- комбинированные (ПП-3).

Сравнительные характеристики всех процессов приведены в таблице (примеры полихромных изображений – см. цветные вклейки). Далее рассмотрим каждый из этих процессов подробнее, опираясь на весь объем экспериментальных данных, полученных к настоящему времени.

**Конденсационные методы.** Эти методы основаны на использовании черно-белых фотопленок и фотопластинок с небольшим содержанием серебра ( $1 \text{ г/м}^2$  вместо  $5\text{--}7 \text{ г/м}^2$  у обычных AgHal-слоев). Для получения таких слоев на ту или иную основу наносят нечувствительную к красному свету бромсеребряную эмульсию, содержащую микрокристаллы, размеры которых не превышают  $100\text{--}125 \text{ нм}$ , а на обратную сторону подложки наносят светопоглощающий (черный) слой, поскольку готовое изображение следует рассматривать не в проходящем, а в отраженном свете. Чувствительность этого фотографического материала к видимому свету примерно такая же, как у обычной фотобумаги; как и на обычной фотобумаге, печать производят контактным или проекционным способом. Для экспонирования могут быть использованы как обычные черно-белые, так и цветные негативы или позитивы (слайды), причем печать с негатива дает негативное изображение, а при печати со слайдов получается позитивная копия.

После экспонирования фотослой обрабатывают в одном проявляюще-фиксирующем растворе (монованне), содержащем обычные восстановители ионов серебра (метол, фенидон, гидрохинон) и значительное количество растворителя AgHal – роданида калия, а также карбонат и сульфит натрия и трилон Б.

Первые 30–40 с обработку в монованне ведут при красном свете, а затем за образованием полихромного изображения можно следить на обычном свету; при  $20^\circ\text{C}$  процесс практически полностью завершается за 2–3 мин. После этого отпечаток промывают водой (если на нем образовался налет мелкодисперсного серебра, то его удаляют ватным тампоном) и сушат.

Электронно-микроскопическое исследование показало, что при обработке светочувствительного материала в монованне на участках, подвергнутых разной экспозиции, образуются частицы серебра разных размеров, но одинаковой, почти сферической формы. Электронно-микроскопические снимки этих частиц и спектры поглощения для соответствующих участков полихромного изображения приведены на рис. 1.

Таблица

Сравнительные характеристики методов получения полихромных изображений на черно-белых галогенсеребряных фотослоях

Метод	Исходные частицы	Окислитель	Восстановитель	Соединение, подвергающееся восстановлению	Другие компоненты растворов	Дополнительные условия	Размер частиц, нм	Форма частиц	Окраска в проходящем свете
ПП-1	МК AgBr в фотослое		Органические проявляющие вещества	AgBr	KCNS, трилон Б, БТА, ФМТ	Исходные МК размером менее 100 нм, низкое содержание серебра в фотослое	25–350	С, Э (АГ)	Желтая, оранжевая, красная, пурпурная, зеленая и фиолетовая (АГ)
ПП-2	Нитевидное серебряного обычного	$K_3[Fe(CN)_6]$ в щелочной среде		Бесцветные комплексообразования серебра	Амины	Стабилизация в растворе ФМТ после промывки	2–20	С, Э, печочки С	Желтая, розовая, фиолетовая, зеленая, голубая, пурпурная, коричневая
ПП-3	Черно-белого изображения	$K_3[Fe(CN)_6]$ в щелочной среде	$Fe^{2+}$	$Ag_2O$ и другие продукты щелочного разложения $K_3[Fe(CN)_6]$	Оксалат натрия, трилон Б, БТА, ФМТ	Кислая среда во время восстановления	10–60	С	Желтая, оранжевая, розовая, пурпурная, зеленая в присутствии трилона Б
ПП-4		$I_2$ в растворе KI	Органические проявляющие вещества	$AgI$ , возможно, $KAgI_2$	Амины, ФМТ	Интенсивное освещение во время восстановления	12–30 (С); диаметр 8–20, эксцентриситет 1,5–2 (Э)	С, Э	Ярко-желтая, оранжевая, розовая (С), голубая, розовая, фиолетовая (Э)

Примечание: МК – микрокристаллы, С – сфероиды, Э – эллипсоиды; (АГ) – в присутствии акцептора галогена; ФМТ – 1-фенил-5-меркаптотетразол, БТА – бензотриазол.

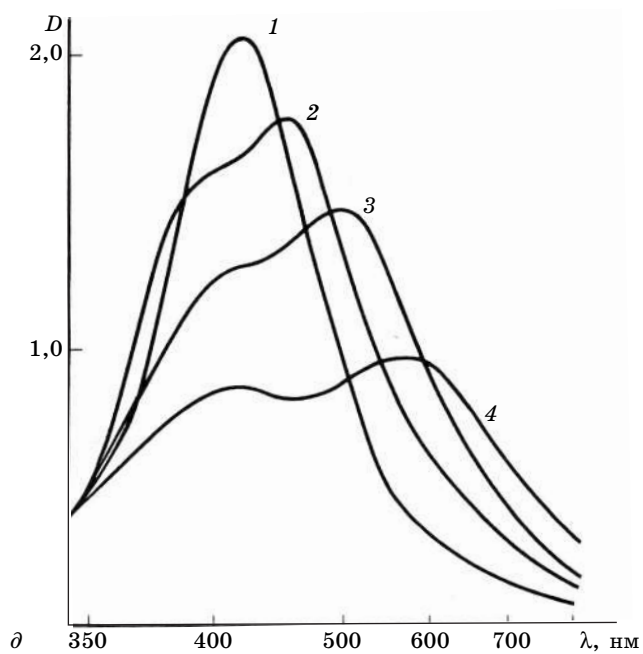
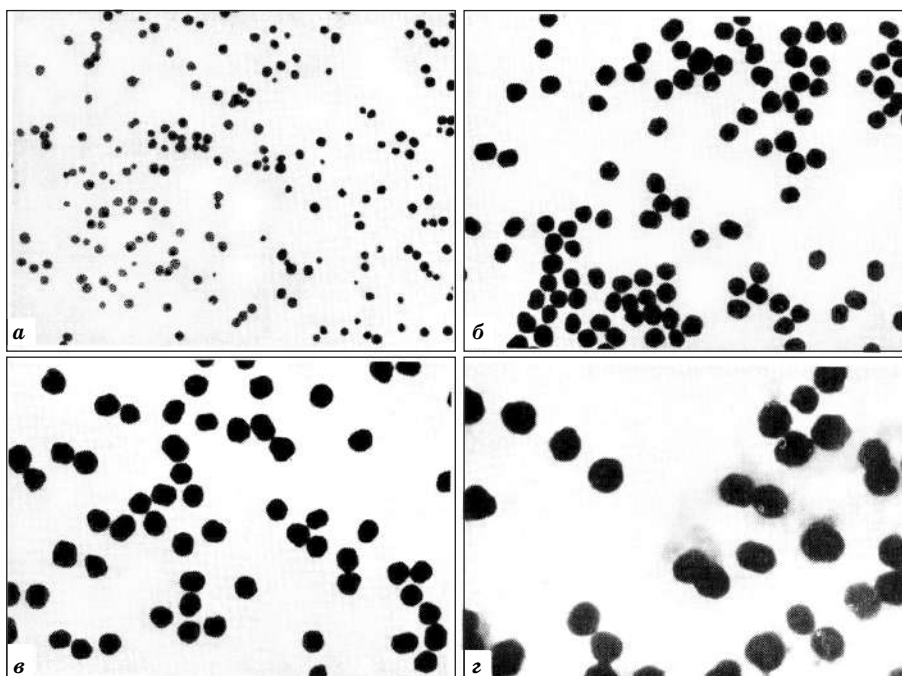


РИС. 1. Электронно-микроскопические снимки ( а, б, в, г; увеличение 20 тыс.) и спектры поглощения ( $D$ ; обозначения спектральных кривых 1, 2, 3, 4 относятся к снимкам соответственно а, б, в и г) частиц серебра, формирующих полихромное изображение в ПП-1

Установлено, что коллоидные частицы металлического серебра имеют разные размеры, определяющие их цвет, из-за того, что скорость растворения микрокристаллов галогенида под действием роданида калия отличается от скорости восстановления ионов серебра из серебряно-роданидных комплексов (превышает ее). Реакция восстановления, как и в обычном фотографическом процессе, локализуется на центрах проявления, образующихся при экспонировании. На участках, где центров проявления много, комплексные ионы серебра расходуются на рост каждого центра, в результате чего образуется большое количество относительно мелких (50 нм) коллоидных частиц серебра. На участках, где концентрация центров проявления невелика, «строительный материал» для роста коллоидных частиц поступает как от микрокристаллов, содержащих центры проявления, так и от соседних микрокристаллов. В результате образуется небольшое количество относительно крупных (до 300 нм) частиц серебра. Цвет изображения в отраженном свете изменяется по мере уменьшения экспозиции от голубого через желтый, оранжевый и розовый до темно-зеленого.

В проходящем свете светлые участки изображений (темно-зеленые в отраженном свете) окрашены в розовый, который затем переходит к серо-фиолетовому и далее к пурпурному, красному и желтому. Такое изображение на прозрачном фоне можно рассматривать как полихромный слайд, однако цветовая гамма его не слишком разнообразна. Изображение становится более ярким и выразительным, если экспонирование исходного фотослоя происходит в присутствии акцепторов галогена (нитрита натрия, тиоцианата калия и др.). Тогда при увеличении экспозиции появляется возможность получать ярко-зеленые и розово-фиолетовые оттенки. Они обусловлены присутствием в структуре изображения большого количества эллипсоидальных частиц. Спектры поглощения участков получаемого полихромного изображения, сформированного сферическими и эллипсоидальными частицами, приведены на рис. 2. Малиновые, пурпурные и фиолетовые оттенки изображения в проходящем свете могут быть также получены при введении в состав проявляюще-фиксирующего рас-

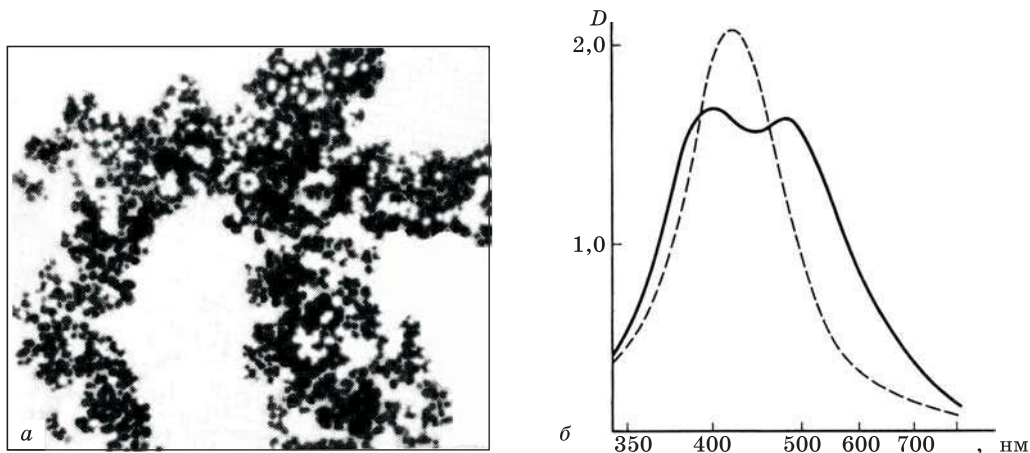


РИС. 2. Электронно-микроскопический снимок (а) и спектр поглощения (б; пунктирная кривая – спектр того же участка изображения, но сформированного без акцептора) частиц серебра, формирующих полихромное изображение в ПП-1 при экспонировании в присутствии акцептора галогена). Увеличение 20 тыс.

твора 1-фенил-5-меркаптотетразола (ФМТ), используемого в фотографии в качестве антиувалирующего и тонирующего агента.

**Диспергационные методы.** Выявлено несколько возможностей окислительно-восстановительного «дробления» нитевидных серебряных частиц обычного черно-белого изображения, в результате которого образуются коллоидные частицы с размерами и формой, зависящими от общего количества серебра на участках изображения с различной величиной оптической плотности. Рассмотрим наиболее интересные случаи.

*Метод ПП-2.* Установлено, что в щелочной среде взаимодействие между некоторыми сильными окислителями (например,  $K_3[Fe(CN)_6]$ ) и восстановителями ( $NaBH_4$ ) кинетически заторможено и раствор, содержащий одновременно оба этих компонента, может оставаться стабильным долгое время (около 4–5 ч). Если обычное черно-белое изображение на фотоплёнке или фотобумаге поместить в такой раствор (назовем его тонирующим), обычно содержащий дополнительно некоторые амины, наблюдается полное исчезновение изображения в результате окисления серебра и формирования бесцветных комплексов серебра и борогидрида, точный состав которых не установлен. Эти соединения стабильны в контакте с тонирующим раствором, но если окисленное изображение перенести в воду, они распадаются с образованием малых частиц серебра. Таким образом черно-белое изображение трансформируется в полихромное.

В данном случае природа полихромного эффекта не может быть так относительно легко интерпретирована, как в случае ПП-1. Размеры частиц серебра в этом случае существенно меньше (от 2–3 до 20 нм), а концентрация их весьма высока. Подобные частицы практически не рассеивают видимый свет, а только избирательно поглощают его, поэтому полихромные изображения, состоящие из таких частиц, могут быть получены как на прозрачной (полихромные слайды), так и на белой основе (на фотобумаге, фототкани, причем наиболее впечатляющие результаты достигаются при трансформировании черно-белого изображения на полиэтиленированных фотобумагах). Как и в других случаях, цвет изображения зависит от размера формирующихся коллоидных частиц серебра, но не определяется им однозначно. В целом можно отметить следующие основные тенденции:

1) размер формирующихся частиц различен на участках изображения с различной величиной оптической плотности и существенно зависит от времени обработки фотослоя в тонирующем растворе;

2) мельчайшие частицы коллоидного серебра диаметром 2–5 нм придают изображению желтый цвет. При малом времени обработки (10–15 с) исходного черно-белого изображения в тонирующем растворе этот цвет преобладает на всех полях сенситограммы;

3) при более длительной обработке (более 10 мин) размер серебряных частиц постепенно увеличивается до 20 нм и в окраске изображения одновременно появляются розовые, фиолетовые, синие, зеленые и коричневые оттенки.

Результаты электронно-микроскопических наблюдений дают основания полагать, что цвет изображения в данном процессе определяется не только и не столько размером частиц, сколько различием их формы. В целом можно констатировать, что морфология серебряных частиц, формирующихся в процессе ПП-2, весьма сложна и многообразна. В структуре изображения преобладают компактные частицы, но вместе с таковыми наблюдаются и микронити



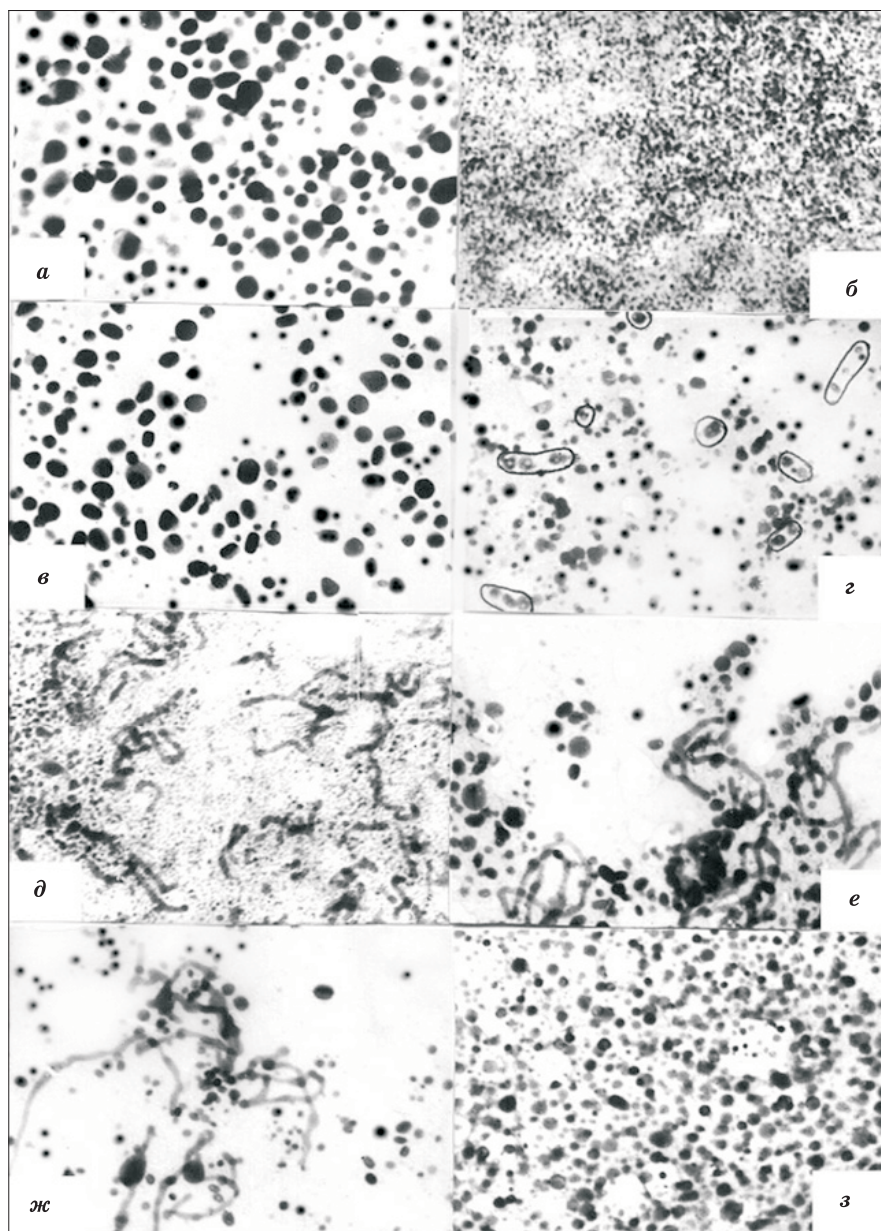


РИС. 3. Электронно-микроскопические снимки частиц серебра (увеличение 100 тыс.), формирующихся в ПП-2: *а* – темно-зеленое серебро, размер частиц 14 нм, сформировано в присутствии моноэтаноламина (МЭА); *б* – светло-желтое серебро, размер частиц 5 нм, сформировано в присутствии МЭА; *в* – ярко-желтое серебро, размер частиц 12 нм, сформировано в присутствии МЭА; *г* – фиолетовое серебро, размер частиц 18 нм; *д* – желто-коричневое серебро, размер частиц 15 нм; *е* – желто-коричневое серебро, размер частиц 20 нм; *ж* – ярко-зеленое серебро, размер частиц 15 нм, сформировано в присутствии МЭА; *з* – бледно-зеленое серебро, размер частиц 20 нм, сформировано в присутствии МЭА и бензотриазола в тонирующем растворе



(рис. 3, *г, е, ж*), средний диаметр которых близок к среднему диаметру отдельных частиц. Кроме того, форма некоторых компактных частиц серебра отклоняется от сферической, в частности систематически наблюдаются частицы в виде тороидов (рис. 3, *г*). Появление подобного рода частиц может быть связано с тем, что процесс диспергирования исходного нитевидного серебра черно-белого изображения происходит через стадию формирования тончайших малостабильных нанонитей продукта окисления, которые затем самопроизвольно или в результате последующего взаимодействия с восстановителем, присутствующим в растворе, распадаются с образованием равномерных монодисперсных частиц серебра, сопоставимых по величине с диаметром нити. Весьма вероятно, что все изолированные частицы являются продуктами распада таких нитей. Можно также допустить, что тороидальные частицы, упомянутые выше, могут возникать в результате распада полых нитей, формирующихся при определенных условиях восстановления серебра. Указанные причины могут приводить к появлению цепочек одинаковых частиц, расположенных недалеко друг от друга, что может быть существенным, если не главным фактором, определяющим цвет изображения в процессе ПП-2.

С целью уточнения и развития этих предположений проведено экспериментальное исследование топохимии процесса окисления фотографического серебра (как нитевидного, так и компактного) в различных условиях. Оказалось, что окисление проявленного нитевидного серебра в нейтральном растворе  $K_3[Fe(CN)_6]$  протекает намного медленнее, чем в обычных феррицианидных отбеливателях, содержащих добавки галогенидов. При этом на месте клубков серебряных нитей формируются грубодисперсные агрегаты частиц  $Ag_4[Fe(CN)_6]$  приблизительно таких же размеров, что и первоначальные клубки. Кроме того, в результате частичного диспергирования в промежутках между этими агрегатами образуются более мелкие наночастицы продукта окисления диаметром около 5 нм. В некоторых случаях наблюдаются также короткие (длиной 5–10 нм) нанонити и цепочки наночастиц такого же диаметра, которые либо распределены равномерно в промежутках между агрегатами, либо концентрируются вблизи них. Это позволяет допустить, что изолированные частицы и цепочки образуются в результате распада малостабильных нанонитей. При высокой концентрации первичного продукта окисления на месте бывших клубков нитевидного серебра не исключается также агрегация и перекристаллизация наночастиц ферроцианида.

Добавление щелочи к раствору  $K_3[Fe(CN)_6]$  ускоряет процесс окисления серебра и значительно увеличивает степень диспергирования образующегося твердого продукта реакции. Отмечено систематическое образование наряду с одиночными наночастицами диаметром 3–15 нм больших рыхлых клубков нанонитей длиной до 500 нм, диаметром около 5 нм (рис. 4), а также коротких цепочек наночастиц. В основном, однако, ферроцианид серебра формируется в данном случае в виде компактных частиц того же диаметра, отдельные же частицы достигают диаметра 15 нм и более. По-видимому, в щелочной среде происходит размягчение желатины фотослоя, что облегчает проникновение растущих нитей ферроцианида в межклубковые промежутки. Возможно также, что щелочь реагирует с первичными продуктами окисления, несколько повышая стабильность образующихся нанонитей.

В простейшем варианте ПП-2, когда в состав раствора одновременно с  $K_3[Fe(CN)_6]$  и щелочью входит восстановитель ( $NaBH_4$ ), происходит образова-

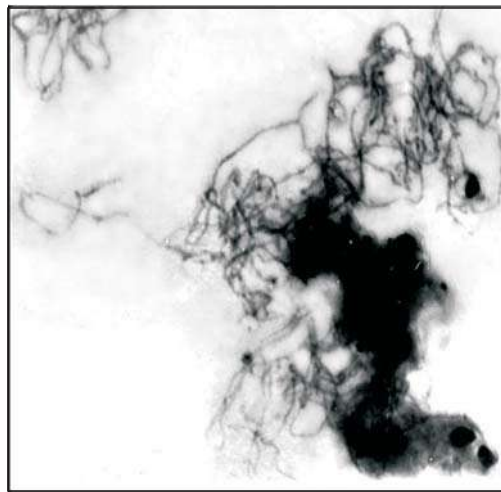


РИС. 4. Нанонити ферроцианида серебра, сформировавшиеся при окислении фотографического серебра  $K_3[Fe(CN)_6]$  в щелочной среде. Увеличение 70 тыс.

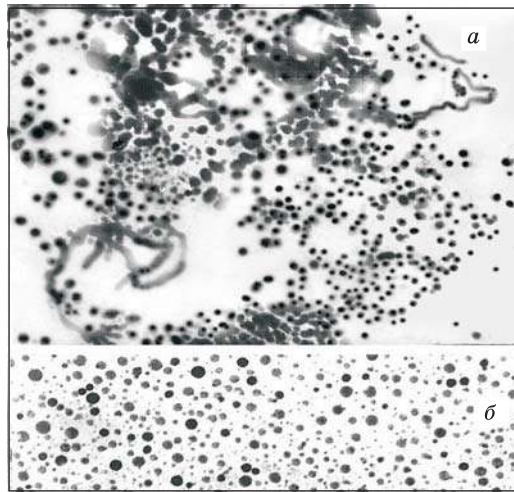


РИС. 5. Серебряные нанонити и наночастицы, образовавшиеся при обработке серебра изображения в щелочном растворе, содержащем одновременно  $K_3[Fe(CN)_6]$  и  $NaBH_4$ :

*a* – неполное диспергирование; *б* – максимальная степень диспергирования

ние окрашенного коллоидного серебра, причем наряду с одиночными монодисперсными наночастицами систематически наблюдаются их цепочки, а также серебряные нанонити того же диаметра (рис. 5, *a*). При продолжительной обработке фотослоя диаметр частиц и нанонитей составляет 5–10 нм, при этом часть нитей разрушается с образованием плотных цепочек частиц (рис. 5, *б*).

При последовательной двухстадийной обработке серебра черно-белого изображения (окисление в щелочном растворе  $K_3[Fe(CN)_6]$  и последующее восстановление продукта окисления борогидридом) также наблюдаются серебряные нанонити, одиночные наночастицы и цепочки из них, но основная часть восстановленного серебра представляет собой агрегаты грубодисперсных частиц (рис. 6) и яркая окраска полихромного изображения при этом не отмечена.

Анализ накопленных к настоящему времени экспериментальных данных позволяет высказать предположение, что образование монодисперсных и uniformных наночастиц серебра в рамках рассматриваемых процессов идет через стадию распада нанонитей продукта окисления ( $Ag_4[Fe(CN)_6]$ ), диаметр которых составляет 2–7 нм. Формирование таких нитей подтверждается результатами электронно-микроскопического исследования (рис. 7), проводившегося с модельными слоями, полученными поливом разбавленной бромсеребряной эмульсии непосредственно на медные сетки-держатели образцов для электронной микроскопии.

В реальных слоях нанонити, образующиеся на периферии окисляемого клубка исходных серебряных нитей, могут достигать значительной (до 500 нм) длины и глубоко проникать в межклубковые промежутки, где они вскоре спонтанно распадаются на наночастицы диаметром около 5 нм. Можно предположить, что внутри клубков протекают те же процессы, но вследствие высокой концентрации наночастиц они объединяются в более грубодисперсные агрегаты.

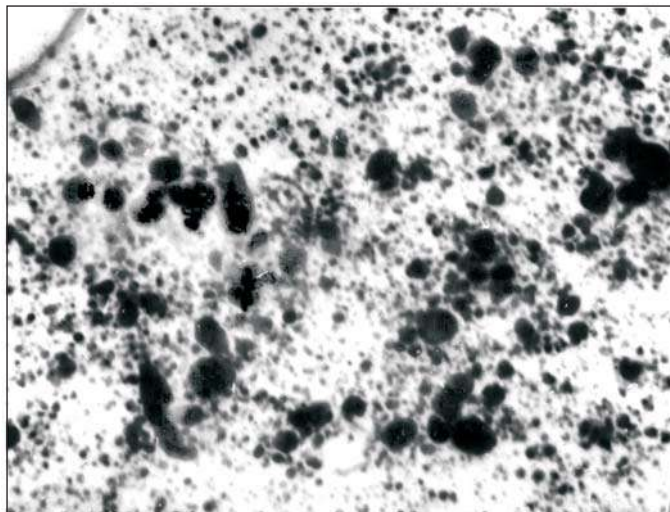


РИС. 6. Частицы серебра, сформировавшиеся при окислении фотографического изображения в щелочном растворе  $K_3[Fe(CN)_6]$  и последующем восстановлении продукта окисления  $NaBH_4$ . Увеличение 70 тыс.

Если отбеленное изображение, имеющее такую достаточно сложную структуру, восстановить борогидридом, то образующиеся серебряные частицы ее практически воспроизводят: среди них есть и грубодисперсные агрегаты, и цепочки сферических наночастиц, и нанонити диаметром около 5 нм. Электронно-микроскопические снимки серебряных нанонитей, судя по всему, отражают различные промежуточные стадии процесса их распада на плотные цепочки компактных частиц. Неясно, однако, формируются ли серебряные нанонити независимо от того, какова была структура восстанавливаемого  $Ag_4[Fe(CN)_6]$ , или же ферроцианидные нанонити, наночастицы и агрегаты восстанавливаются с сохранением своей исходной формы.

Аналогичная картина наблюдается при кратковременной (менее 1 мин, когда отбеливание визуально завершается) обработке фотографического серебра раствором, в котором одновременно присутствуют  $K_3[Fe(CN)_6]$  и  $NaBH_4$ . При более продолжительной обработке (до 8 мин и более) в указанном растворе топохимические процессы намного усложняются. В частности, диспергирование продолжается до полного исчезновения грубодисперсных частиц, а диаметр монодисперсных частиц и серебряных нанонитей постепенно увеличивается до 10–15 нм. Это может быть следствием того, что в данном случае на каждом микроучастке фотослоя многократно чередуются восстановительные и окислительные процессы при доминировании последних.

*Метод ПП-4.* Химическое «дробление» нитевидного серебра черно-белого изображения на обычных фотопленках и фотобумагах, приводящее к получению полихромных изображений с яркой окраской, может быть достигнуто при его обработке в растворе  $I_2$  в  $KI$ . В указанном растворе серебро окисляется в иодид серебра и, возможно, частично переходит в  $KAgI_2$ . Состав продуктов окисления пока точно не установлен. После этого окисленное изображение обраба-

тывают в восстанавливающем растворе, содержащем фенидон, гидрохинон, сульфит и карбонат натрия, моноэтаноламин и ФМТ.

Как и в предыдущем случае, все процедуры по окислительно-восстановительной обработке экспонированного и проявленного фотослоя производятся на свету, но имеют одну существенную особенность: восстановление сформировавшегося при окислении иодида серебра и его комплексных соединений происходит только в том случае, если образец, помещенный в восстанавливающий раствор, освещать светом лампы накаливания (мощностью ~ 100 Вт) в течение всего времени восстановления (приблизительно 10 мин). Обработывающий раствор должен быть бесцветным или слабоокрашенным.

Изучение процесса окисления серебра изображения в растворе, содержащем  $I_2$  и KI, показало, что механизм диспергирования здесь, вероятно, принципиально иной, чем в рассмотренном выше ПП-2. В этом случае при окислении серебро трансформируется в примерно одинаковые по форме и величине треугольные частицы иодида серебра размером 10–40 нм (рис. 8) независимо от того, было ли исходное серебро нитевидным или состояло из наноразмерных частиц.

Установлено также, что характер распределения и степень агрегации частиц продуктов окисления серебра в фотослое заметно зависит от концентрации иодида в окисляющем растворе при постоянном количестве в нем иода. При

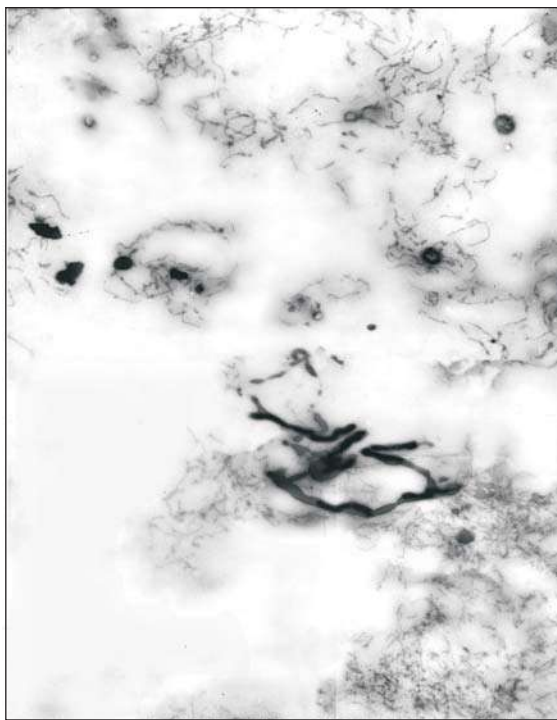


РИС. 7. Нанонити ферроцианида серебра, сформировавшиеся в одноярусном модельном слое AgBr при окислении предварительно восстановленного в нем серебра  $K_3[Fe(CN)_6]$ . Увеличение 40 тыс.



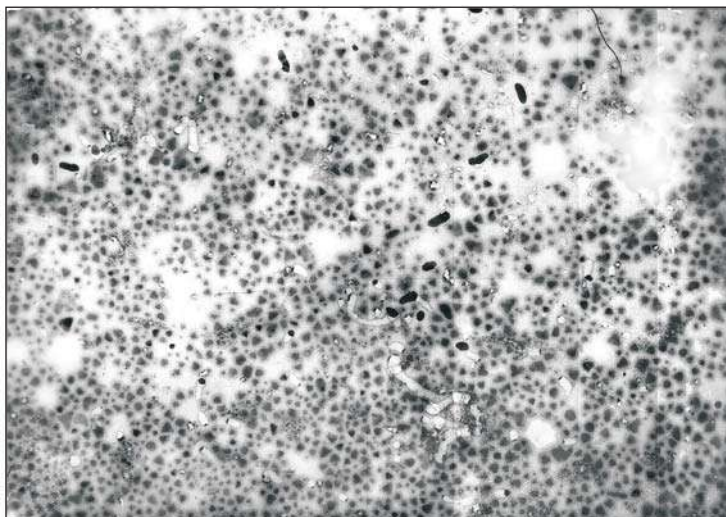


РИС. 8. Частицы иодида серебра, полученные при окислении фотографического серебра в растворе иода в иодиде калия. Увеличение 40 тыс.

низкой концентрации KI (5–10 г/л) из частиц серебра черно-белого изображения при окислении формируются крупные агрегаты микрокристаллов иодида серебра на всех участках изображения независимо от того, какова была их оптическая плотность. При восстановлении такого окисленного изображения изменения его цвета не наблюдается, и конечное изображение является таким же черно-белым, как исходное.

При более высокой концентрации иодида (40–50 г/л) происходит диспергирование исходного нитевидного серебра, и размер частиц продуктов окисления не только мал, но и различен на участках изображения с различной оптической плотностью. Если после этого фотослой обрабатывать обычными проявляющими веществами, то на участках с низкими значениями исходной оптической плотности формируется коллоидное серебро желтого цвета, а участки с высокой оптической плотностью состоят из нитевидного серебра и остаются черными. Полихромное изображение с широким цветовым охватом формируется только в том случае, когда восстанавливающий раствор содержит дополнительно некоторые амины и ФМТ.

Следует отметить, что если восстановленное из AgI серебро окислить повторно, степень диспергирования его увеличивается, и изображение, которое при недостатке KI в составе окисляющего раствора было практически черно-белым, может быть переведено в полихромное при повторной обработке при оптимальной концентрации KI. Такой же прием можно использовать для сдвига тона изображения к желтому и оранжевому и усиления яркости его окраски.

Электронно-микроскопическое исследование показало, что если AgI, образовавшийся при окислении серебра исходного изображения, восстановить органическими проявляющими веществами (метолом, фенидоном, гидрохиноном), то на месте треугольных частиц иодида формируются сферические частицы серебра. Их диаметр не превышает размер частиц AgI и существенно не зависит от

природы и концентрации восстановителя и наличия лигандов в составе раствора [18, 19]. Эти результаты в сочетании с малой растворимостью  $\text{AgI}$  позволяют предположить, что в данном случае имеет место процесс твердофазного восстановления иодида серебра до металла с образованием промежуточных структур типа «ядро  $\text{AgI}$  – оболочка  $\text{Ag}$ », сходный с предложенным в [21] для восстановления зольей  $\text{AgI}$  борогидридом. Процесс восстановления через раствор, вероятно, если и происходит, то в очень малой степени, однако его влияние может усиливаться в случае минимальной освещенности при восстановлении, когда в слое образуется лишь небольшое число активных центров проявления.

Картина радикально меняется, если в состав восстанавливающего раствора ввести ФМТ. По мере увеличения его концентрации форма частиц серебра, образующихся при восстановлении, все больше и больше отклоняется от сферической: появляются эллипсоидальные и палочкообразные частицы, а при максимальной концентрации ФМТ в растворе – и отдельные вытянутые нановолокна [18–20]. Наблюдаемые явления согласуются с данными [22], где указывается, что нитевидному росту частиц серебра способствует введение в восстанавливающий раствор соединений, реагирующих с серебряной поверхностью или адсорбирующихся на ней с образованием тонкой пленки (тиосульфата, тиомочевины, органических N–S-содержащих соединений), вследствие чего происходит ингибирование поверхности растущей нити, за исключением только что сформированной.

Цвет изображения в ПП-4, как и в ПП-2, определяется в большей степени формой и характером агрегирования коллоидных частиц серебра, чем их размером. Указанные параметры зависят от относительных вкладов реакций восстановления серебра из твердой фазы (решетки его галогенида) и раствора в набухшем желатиновом слое в общий процесс формирования серебряных частиц. Когда химическое восстановление микрокристаллов  $\text{AgHal}$  происходит в присутствии ФМТ, серебряные частицы на участках с низкой оптической плотностью приобретают форму эллипсоидов (рис. 9, а), а в спектре появляются две полосы поглощения, достаточно удаленные друг от друга. Окраска изображения, сформированного такими частицами, может изменяться от светло-голубой до темно-розовой в зависимости от условий окислительной обработки, определяющих эксцентриситет эллипсоидов на участках изображения с различной оптической плотностью. На участках со средними значениями  $D$  более благоприятны условия для формирования коллоидных частиц серебра сферической формы по механизму физического проявления через раствор (рис. 9, б), и изображение имеет желтую или оранжевую окраску. Спектры поглощения в этом случае имеют классическую колоколообразную форму. В области высоких значений  $D$  серебро, формирующее изображение, представляет собой смесь сферических и нитевидных частиц, а само изображение окрашено в коричневые тона.

**Комбинированные методы.** Эти методы позволяют получать полихромные изображения, состоящие из коллоидных частиц серебра и окрашенных комплексных соединений железа, содержащих серебро.

Как и в предыдущем случае, в качестве исходного в данном процессе используется обычное черно-белое изображение. Лучшие результаты, как и в ПП-1, получены на мелкозернистых пленках с размером микрокристаллов галогенида серебра менее 100 нм. Вначале проявленное изображение окисляют на свету в сильно щелочном растворе феррицианида калия. Окисление



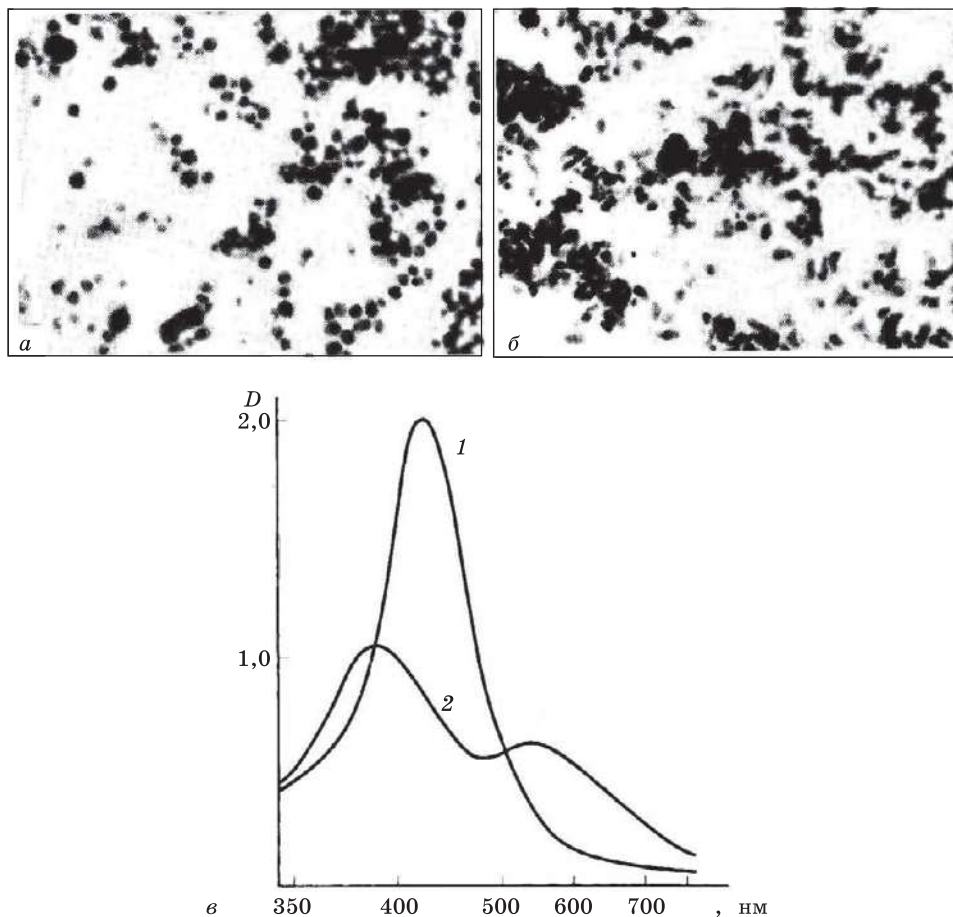


РИС 9. Электронно-микроскопические снимки (а, б) и спектры поглощения (в; обозначения спектральных кривых 1 и 2 относятся соответственно к снимкам а и б) частиц серебра, формирующих полихромное изображение в ПП-4.  
Увеличение 100 тыс.

серебра происходит быстро (за время от 5 до 40 с). Продукты окисления неоднородны по своему составу, который зависит от концентрации серебра на участках исходного изображения с различной оптической плотностью. По имеющимся данным на участках с высоким значением оптической плотности основным продуктом окисления является ферроцианид серебра, а участки с низкой концентрацией продукта окисления состоят преимущественно из оксида серебра. Именно на этих участках при дальнейшем восстановлении железо-цитратным восстановителем и образуется интенсивно окрашенное коллоидное серебро, причем наряду с нанодисперсными частицами (более крупными, чем при боргидридном восстановлении) наблюдаются также серебряные нанонити. На участках с высокой концентрацией исходного серебра формируется несеребряное изображение, состоящее из окрашенных комплексов железа [13].

Раствор восстановителя может содержать также щавелевую кислоту, оксалат натрия, трилон Б. Введение этих веществ позволяет варьировать цвет получаемого изображения и достигать более богатой цветовой гаммы. В первые 2–3 мин восстановления на участках фотослоя с низкими значениями исходной оптической плотности  $D_{\text{исх}}$  (0,08–0,60) наблюдается появление желтой, оранжевой, розовой и фиолетовой окрасок (последние две становятся более насыщенными в присутствии оксалат-ионов), обусловленных формированием коллоидных частиц серебра диаметром 10–60 нм. В присутствии трилона Б в цветовой гамме полихромного изображения появляются зеленые оттенки травы и молодой листвы. При увеличении времени восстановления окраска появляется и на участках изображения с наиболее высокими (1,5–2,0) значениями  $D_{\text{исх}}$ . Она может быть синей, зеленой, серой или коричневой в зависимости от состава образующихся в этой области окрашенных комплексных соединений железа. Только спустя 10–12 мин после начала обработки в восстанавливающем растворе окраска распространяется на участки изображения со средней оптической плотностью (0,60–1,5).

Отметим, что морфология серебряных частиц и спектры поглощения участков изображения, сформированных коллоидными частицами серебра, аналогичны полученным в ПП-1, хотя условия формирования изображения в данном случае совершенно иные.

Результаты выполненного исследования позволяют сделать однозначный вывод о том, что существуют различные возможности управления размерами и формой частиц коллоидного серебра в фотоэмульсиях, не содержащих окрашенных пигментов и красителей. Практическая реализация этих возможностей позволила выявить качественно новые подходы к получению на черно-белых AgHal-слоях полихромных изображений. И хотя методы получения полихромных изображений не могут конкурировать с современными процессами получения цветных изображений, они позволяют создавать совершенно оригинальные и поразительные по цветовой гамме художественные эффекты.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Ромер Г. Б., Деламур Ж. // В мире науки. 1990. № 2. С. 36.
2. Чолаков В. Нобелевские премии. Ученые и открытия. М., 1987. С. 345.
3. Лэм Д. М.-К., Росситер Б.У. // В мире науки. 1992. № 1. С. 38.
4. Лэм Д. М.-К., Баран А. Дж. // Там же. С. 82–83.
5. Свиридов В. В., Браницкий Г. А., Сташенок В. Д. и др. // Изв. АН БССР. Сер. хим. н. 1987. № 1. С. 82.
6. Свиридов В. В., Браницкий Г. А., Сташенок В. Д. и др. // Изв. АН БССР. Сер. хим. н. 1987. № 5. С. 79.
7. Свиридов В. В., Браницкий Г. А., Сташенок В. Д. и др. // Изв. АН БССР. Сер. хим. н. 1987. № 6. С. 95.
8. Браницкий Г. А. Закономерности формирования фотографических изображений из неблагородных металлов и высокодисперсного серебра и разработка на их основе новых типов фотослоев и катализаторов на носителях: Дисс. ... докт. хим. наук. Мн., 1987. 451 с.
9. Свиридов В. В., Браницкий Г. А., Сташенок В. Д. и др. // Ж. науч. и прикл. фотогр. и кинематогр. 1988. Т. 33, № 1. С. 71.

10. *Сергеева О. В.* Исследование закономерностей формирования высокодисперсного серебра, образующего полихромное изображение в фотографических слоях с малым количеством галогенида серебра: Дисс. ... канд. хим. наук. Мн., 1988. 267 с.
11. *Сергеева О. В., Сташенок В. Д.* // Изв. АН БССР. Сер. хим. н. 1990. № 1. С. 107.
12. *Сташенок В. Д., Сергеева О. В., Артемьев М. В., Григоренко В. И.* // Ж. науч. и прикл. фотогр. и кинематогр. 1990. Т. 35, № 4. С. 280.
13. *Сташенок В. Д., Сергеева О. В., Рогач Л. П., Свиридов В. В.* // Ж. науч. и прикл. фотогр. и кинематогр. 1992. Т. 37, № 3. С. 182.
14. *Sviridov V. V., Branitsky G. A., Sergeyeva O. V. et al.* // J. Inf. Rec. Mater. 1993. Vol. 20. P. 345.
15. *Stashonok V. D., Branitsky G. A., Sviridov V. V., Sergeyeva O. V.* // ICPS'90. Beijing, China. P. 244.
16. *Stashonok V. D., Branitsky G. A., Sviridov V. V., Sergeyeva O. V.* // ICPS'98. Antwerpen, Belgium. Final program and proceedings. Vol. 1. Track 1. P. 340.
17. *Браницкий Г. А., Сташенок В. Д., Сергеева О. В., Свиридов В. В.* // Ж. науч. и прикл. фотогр. 1999. Т. 44, № 4. С. 1.
18. *Сергеева О. В., Сташенок В. Д., Мамедов А. А. и др.* // Весці НАН Беларусі. 2002. № 3. С. 40.
19. *Сергеева О. В., Сташенок В. Д., Кулакович О. С. и др.* // Вестн. Белорус. ун-та. Сер. 2. 2002. № 1. С. 3.
20. *Сергеева О. В., Сташенок В. Д., Браницкий Г. А.* // Междунар. симп. «Фотография в XXI веке»: Тез. докл. М., 2002. С. 103.
21. *Shevchenko G. P., Afanas'eva Z. M.* // Physics, Chemistry and Application of Nanostructures: Rev. and short notes to «Nanomeeting'99». Minsk. 1999. P. 233.
22. *Keith H. D., Mitchell J. W.* // Phyl. Mag. 1953. Vol. 44. P. 877.



Г. П. Шевченко,  
В. В. Свиридов

## НАНОДИСПЕРСНЫЕ МЕТАЛЛЫ, ФОРМИРУЕМЫЕ В РЕАКЦИЯХ ХИМИЧЕСКОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ В ВОДНОЙ СРЕДЕ

**В** настоящее время имеется достаточное количество экспериментальных и теоретических данных о том, что многие свойства ультрадисперсных систем (УДС), характеризующихся малым ( $\leq 100$  нм) в одном, двух или трех измерениях размером элементов (нитевидные кристаллы, тонкие пленки, малые частицы, пористые материалы), отличаются от соответствующих свойств обычных массивных кристаллов [1–9]. К таким свойствам УДС относятся: аномалии фотонного спектра и теплового расширения, изменение периодов кристаллической решетки, изменение энергий электронных состояний и появление новых состояний, изменения магнитных и электрофизических характеристик, смещение границ существования фаз и др. Основными причинами упомянутых аномалий являются малый размер элементов систем, большая доля поверхности, существенное влияние условий получения, наличие дефектов и примесей. Как показывают расчеты электронной и кристаллической структур, заметные размерные эффекты должны проявляться лишь для очень малых размеров элементов (несколько нанометров). Однако искажение атомной структуры кристаллов и вариации в свойствах объектов как целого (например, электропроводность и магнитные характеристики) наблюдаются в экспериментах и на более крупных ( $10 \div 100$  нм) частицах.

Наряду с изменением ряда свойств ультрадисперсных систем, наблюдающихся в области нанометровых размеров, существенно меняются подходы к реализации процессов получения этих систем, условия проведения которых должны обеспечивать получение не только тех или иных химических соединений, но и определять малые размеры частиц, а в ряде случаев позволять регулировать их в заданных пределах и достигать определенной степени дисперсности.

Сегодня физико-химия наносистем — одно из новых, динамично развивающихся направлений науки, которое имеет свое название — нанохимия. «Контурный анализ нанохимии вскрывает в ней две грани: с одной стороны, нанохимия производит свои собственные объекты (наночастицы, нанореакторы, наноконтейнеры и т. д.); с другой стороны, она использует многочисленные достоинства этих частиц, их необычные и гибко варьируемые свойства для собственных нужд — создания новых материалов, реагентов и элементов нанотехнологии» (академик РАН А. Л. Бучаченко [10]).

Значимое место среди объектов нанохимии занимают ультрадисперсные металлы и наноструктуры на их основе. Интерес к указанным объектам вызван их необычными оптическими, фотофизическими, каталитическими и другими свойствами [2–4, 6, 11, 12]. Нанодисперсные химически стойкие металлы – серебро и золото – характеризуются наличием регулируемых в широких пределах оптических нелинейных свойств. Существует возможность создания на основе наноразмерных частиц металлов сверхструктур типа коллоидных кристаллов в двух- и трехмерных пленочных системах с упорядоченным расположением наночастиц (two- and three-dimensional superlattice). Композиты, содержащие наночастицы серебра, могут выступать в качестве сред для генерирования второй и третьей гармоники, а также в качестве электропроводящих полимерных нанокомпозитов. Ультрадисперсное серебро обладает также высокой биологической активностью, и препараты на его основе используются в медицине [13–15].

Указанные выше применения требуют получения наночастиц металла определенной формы, высокой степени монодисперсности и заданных размеров, поскольку именно эти параметры металлических частиц и определяют их специфические по сравнению с массивными образцами свойства.

В настоящем обзоре представлены результаты исследований особенностей синтеза наноразмерных металлов, выполненных авторами совместно с группой сотрудников под непосредственным руководством академика НАН Беларуси В. В. Свиридова.

В основе этих исследований находится изучение процессов окислительно-восстановительных превращений, которые приводят к образованию ультрадисперсных металлов в водной среде, и установление факторов, оказывающих влияние на размер и форму малых частиц металлов (серебра, меди, золота, никеля и др.) и их сплавов.

## 1. ФОРМИРОВАНИЕ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА, ЗОЛОТА, МЕДИ И БИМЕТАЛЛОВ НА ИХ ОСНОВЕ

В литературе имеется много данных о получении коллоидных растворов серебра и золота и значительно меньше сведений об условиях получения биметаллических наночастиц различной структуры и состава. Однако до сих пор нет ясного понимания возможностей и путей управления процессами образования золот-серебра, золота и биметаллов: серебро–золото (медь), основанных на реакциях химического восстановления в растворе. При изучении условий получения и свойств наночастиц благородных металлов и их сплавов в коллоидных растворах использовались методы оптической спектроскопии и электронной микроскопии, а также, но в меньшей мере (для изучения биметаллических систем), и рентгенографии. Изучение спектров поглощения этих систем оказалось весьма эффективным методом исследования характера структурных изменений наночастиц, дополняющих прямое их наблюдение с помощью электронной микроскопии. Эффективность метода оптической спектроскопии в данном исследовании обусловлена яркой характеристичностью спектров поглощения ультрадисперсных частиц серебра, золота и в меньшей степени меди. Кроме того, появившиеся в последнее время обзоры по спектроскопии металлических частиц [16–19] позволяют с большой надежностью интерпретировать экспериментальные результаты.

Проведенные исследования показали, что для формирования частиц серебра с наименьшими размерами необходимо использовать восстановитель с наиболее отрицательным редокс-потенциалом – борогидрид натрия [20], что обеспечивает условия для появления в объеме раствора на начальной стадии процесса значительного числа зародышей металлической фазы. Кроме того, по данным работы [21] в присутствии борогидрида натрия наблюдается ингибирование поверхности частиц по отношению к реакции автокаталитического восстановления на них ионов  $\text{Ag}^+$ , что приводит к прекращению роста образующихся на начальной стадии малых частиц серебра. Поэтому частицы серебра, получаемые с использованием  $\text{NaBH}_4$ , характеризуются узким распределением по размерам. В работе [22] представлены данные исследования возможности регулирования размеров частиц серебра при использовании  $\text{NaBH}_4$  за счет изменения условий синтеза. Обнаружено, что в условиях, когда ионы  $\text{Ag}^+$  добавляются к раствору  $\text{NaBH}_4$ , содержащему в качестве стабилизатора ПВС или желатин, в присутствии желатина образуются монодисперсные золи с размерами частиц  $\sim 5$  нм, а в присутствии ПВС – полидисперсные золи с размерами частиц 10–100 нм. В первом случае золь характеризуется узкой полосой поглощения с  $\lambda_{\text{max}} = 410$  нм, во втором – общим поглощением в видимой области (рис. 1). В условиях, когда  $\text{NaBH}_4$  добавляется к раствору соли серебра, содер-

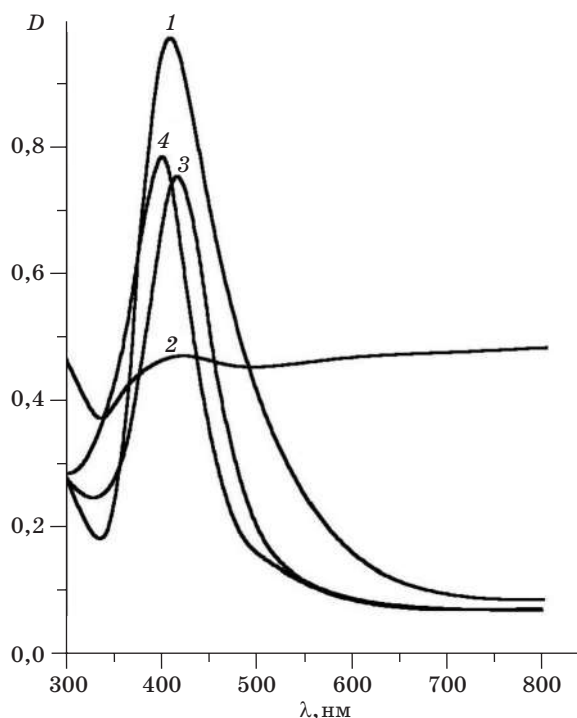


РИС. 1. Оптические спектры поглощения золь серебра, полученных при добавлении ионов серебра к раствору борогидрида натрия, содержащему желатин (1) и ПВС (2); при добавлении борогидрида натрия к раствору соли серебра, содержащему желатин (3) и ПВС (4)



жащему те же стабилизаторы, формирующиеся золи независимо от природы стабилизатора (ПВС или желатин) имеют близкие размеры частиц ( $d_{\text{ср}} \sim 10$  нм) и характеризуются поглощением с  $\lambda_{\text{max}} = 410\text{--}420$  нм. Полученные результаты можно объяснить, предположив, что формирование зольей в зависимости от указанных выше условий синтеза протекает по разному механизму. В первом случае в условиях значительного пересыщения по восстановителю коллоидные частицы формируются за счет агрегации первоначально образующихся малоатомных кластеров серебра, и именно в этом случае существенна роль стабилизатора в растворе. Подобный механизм формирования зольей обсуждается в [23]. Во втором случае (при добавлении  $\text{NaBH}_4$  к раствору соли серебра) создаются условия для роста частиц за счет восстановления ионов  $\text{Ag}^+$  на сформировавшихся зародышах, а этот процесс в меньшей степени зависит от стабилизирующей добавки (если не наблюдается ингибирующего действия добавки).

При использовании в качестве восстановителя муравьиной кислоты, медленно реагирующей с ионами серебра в присутствии желатина, формируются бидисперсные золи с размерами частиц 10–15 нм и 50–60 нм, характеризующиеся наличием в оптических спектрах двух полос поглощения с максимумами 410 и 625 нм. Ультразвуковое воздействие на эту систему обеспечивает получение зольей серебра с меньшими размерами и более узким распределением частиц по размерам по сравнению с золями серебра, полученными химическим восстановлением борогидридом натрия (табл. 1) [24].

Таблица 1

Зависимость среднего размера частиц серебра ( $d_{\text{ср}}$ )  
и стандартного отклонения ( $\delta$ ) от способа получения золья

Способ получения золья	$d_{\text{ср}}$ , нм	$\delta$ , нм	$C_{\text{Ag}}$ , моль/л
химическое восстановление с $\text{NaBH}_4$	12	8	$10^{-2}$
звукохимическое восстановление			
20 мин	8	3	$2,5 \cdot 10^{-3}$
40 мин	7	3	$6,25 \cdot 10^{-3}$
60 мин	10	4	$10^{-2}$
120 мин	11	6	$1,8 \cdot 10^{-2}$

Особо необходимо подчеркнуть, что при воздействии УЗ на водные растворы  $\text{AgNO}_3$  и  $\text{НСООН}$  формируются более концентрированные агрегативно устойчивые золи серебра. Размеры частиц серебра в них увеличиваются при увеличении времени озвучивания и концентрации ионов  $\text{Ag}^+$  в растворе и практически не зависят от концентрации  $\text{НСООН}$ . Высокая концентрация серебра в «ультразвуковых» золях делает их пригодными для получения сплошных пленок серебра с зеркальным отражением.

Установлено значительное влияние на размеры, форму и морфологию частиц серебра в золях при воздействии на них раствора  $\text{H}_2\text{O}_2$ , что сопровождается изменениями окраски зольей [25] и соответственно их оптических спектров, причем характер изменения спектров зависит от количества  $\text{H}_2\text{O}_2$  (рис. 2). Исходные частицы серебра ( $d_{\text{ср}} = 6$  нм) в присутствии  $\text{H}_2\text{O}_2$  трансформируются в

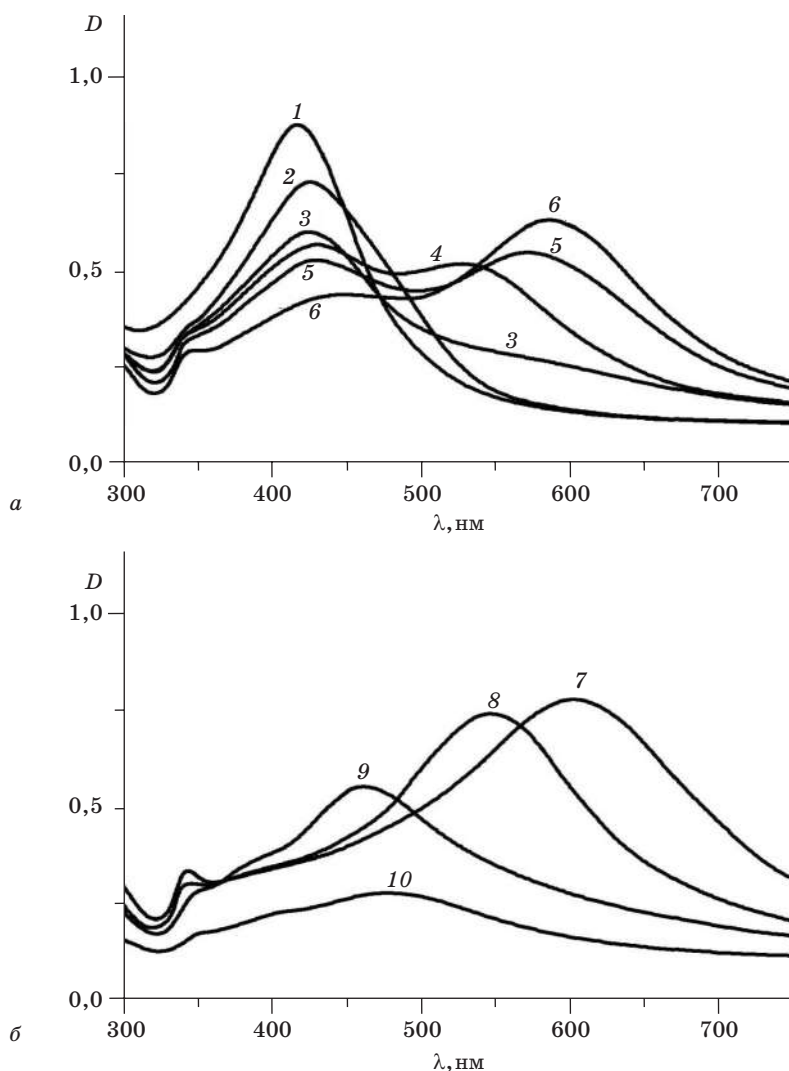


РИС. 2. Влияние пероксида водорода на оптические свойства золя серебра при мольном соотношении  $\text{Ag}/\text{H}_2\text{O}_2$ :  
 а) 1 – 1/0, 2 – 1/15, 3 – 1/40, 4 – 1/55, 5 – 1/70, 6 – 1/100; б) 7 – 1/300, 8 – 1/600, 9 – 1/1000, 10 – 1/3500

более крупные (до 100 нм) частицы с изменением их формы, которая по мере добавления  $\text{H}_2\text{O}_2$  все более отличается от сферической. Кроме того, вокруг крупных частиц появляется своеобразная оболочка из очень мелких (менее 5 нм) частиц. Наблюдаемое влияние пероксида водорода на состояние серебряного золя обусловлено протеканием в системе  $\text{Ag}-\text{H}_2\text{O}_2$  ряда окислительно-восстановительных процессов, конкурирующих между собой, что приводит, с одной стороны, к диспергированию серебра до субколлоидных размеров ( $\lambda_{\text{max}} = 346 \text{ нм}$ ), а с другой – к росту и кристаллизации частиц (появление до-

полнительного поглощения в длинноволновой области спектра (500–600 нм). Полученные результаты представляют как самостоятельный интерес для изучения влияния различных факторов на оптические свойства малых частиц серебра, так и указывают на возможности использования окислительно-восстановительных процессов, протекающих в системе, содержащей металлические частицы, для изменения их дисперсности и морфологии.

Интересным препаративным методом получения монодисперсных золей серебра является процесс восстановления ультрадисперсного (12–30 нм) AgI в коллоидном растворе сильным восстановителем – борогидридом натрия. Как установлено [26], процесс восстановления AgI борогидридом натрия протекает практически без индукционного периода, и в спектрах образующихся золей наблюдается появление двух полос поглощения  $\lambda_{\max} = 420$  и 500 нм (рис. 3). По мере восстановления максимумы этих полос сближаются с одновременным заметным ростом поглощения и трансформируются в одну с  $\lambda_{\max} = 445$  нм, которая соответствует полному восстановлению AgI до металлического серебра. По данным электронной микроскопии частицы серебра, образующиеся в результате восстановления AgI, характеризуются меньшими по сравнению с исходными частицами AgI размерами и более узким распределением по размерам. Характер изменения оптических спектров поглощения AgI в процессе восстановления  $\text{NaBH}_4$  с учетом электронно-микроскопических данных позволяет предположить, что процесс протекает по твердофазному механизму с образованием на начальных стадиях, когда в спектрах наблюдается двухпиковая структура, частиц типа ядро (AgI) – оболочка (Ag).

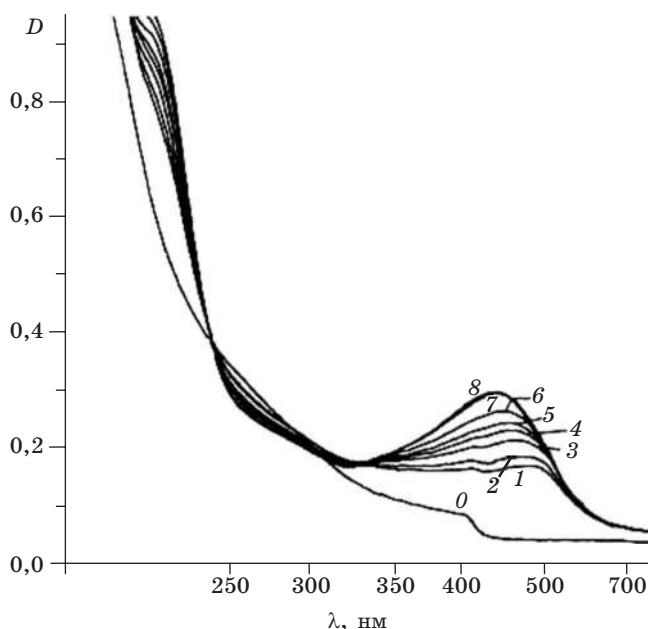


РИС. 3. Спектры поглощения коллоидов AgI до (0) и в процессе восстановления  $\text{NaBH}_4$  (мин): 1 – 3; 2 – 5; 3 – 7; 4 – 10; 5 – 20; 6 – 30; 7 – 40; 8 – 60

Оптическое поглощение подобных структур типа «ядро – оболочка» (полупроводник – металл) было смоделировано на основе решения задачи о дифракции для сфер с оболочкой [27, 28]. Показано, что спектральные характеристики двух плазмонных резонансов существенно различны вследствие различия диэлектрических проницаемостей металла (Ag) и полупроводника (AgI). По мере увеличения доли металла резонанс внешнего плазмона (оболочки) в такой модельной структуре AgI–Ag смещается в область меньших  $\lambda$ , а внутреннего (ядро) – в область больших  $\lambda$ , что соответствует наблюдаемым смещениям полос поглощения в оптических спектрах частиц AgI для разных стадий восстановления.

При использовании органических восстановителей (метол-гидрохинон, фенидон) процесс восстановления малых частиц AgI протекает через раствор, при этом размеры частиц серебра в образующихся золях сопоставимы и даже превышают размеры частиц AgI, причем наблюдается формирование и нитевидного серебра. Формирование нитевидного серебра наряду с очень малыми частицами ( $< 5$  нм) наблюдалось при исследовании фотохимического восстановления ионов  $\text{Ag}^+$  в матрице поливинилового спирта в присутствии муравьиной кислоты, при этом происходило смещение максимума поглощения серебра с 425 нм до 385 нм, связанное, как мы полагаем, с локализацией на наночастицах металла отрицательного заряда за счет избыточных электронов, генерируемых в системе под действием облучения [29].

До недавнего времени из-за необычных свойств нанометровых частиц благородных металлов большинство исследований было направлено на синтез частиц серебра как можно меньших размеров. Однако во многих областях практических применений, в частности в электронике, необходимы более крупные частицы с высокой степенью монодисперсности.

Проведенное исследование (результаты получены мл. науч. сотр. И. М. Якутик) показало, что при использовании в качестве восстановителя сегнетовой соли (KNaTartr) в присутствии желатина при  $C_{\text{Ag}^+} \geq 10^{-2}$  моль/л формируются монодисперсные сферические частицы серебра. Установлено, что в первые секунды реакции образуется большое количество очень мелких частиц серебра размерами 10–30 нм, а затем происходит формирование сферических частиц, причем их размер практически одинаковый. Методами электронной микроскопии, оптической спектроскопии и рентгенографии установлено, что формирующиеся сферические частицы не сплошные, а состоят из более мелких частиц размерами 10–15 нм, которые образуются в начальный период реакции (рис. 4), то есть образование и рост сферических наночастиц протекает по механизму ненаправленной коллоидной агрегации, который реализуется при синтезе многих неорганических соединений [30–34]. Показано, что в зависимости от pH раствора осаждения можно в широком диапазоне (от 150 до 700 нм) варьировать размер полученных сферических частиц серебра, при этом доля монодисперсных сфер и их размер с повышением pH увеличиваются. Наиболее эффективно процесс коллоидной агрегации исходных (первичных) частиц серебра протекает в области значений pH, близких к изоэлектрической точке желатина: более 85 % от общего числа частиц в золе составляют монодисперсные сферы размером 420 нм.

По-видимому, с увеличением pH золь и приближением к изоэлектрической точке желатина (9,0–9,5) происходит уменьшение вклада поверхностного заряда в стабильность системы, в результате чего становится возможной агрегация первичных частиц. При  $\text{pH} < 8,0$  высокий поверхностный заряд частиц

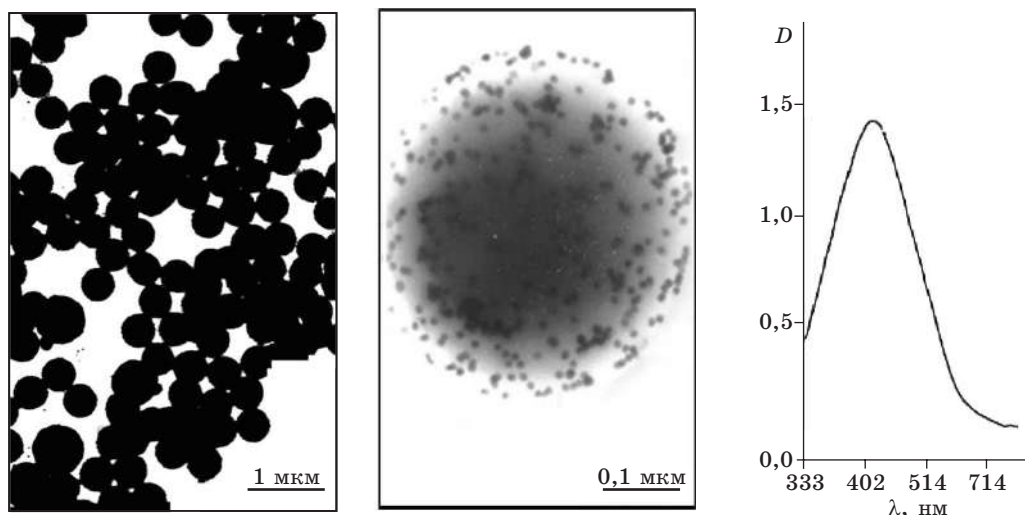


РИС. 4. ЭМ-снимки частиц серебра, полученных по механизму коллоидной агрегации из раствора состава (моль/л):  $C_{\text{AgNO}_3} = 10^{-2}$ ,  $C_{\text{NH}_3} = 2 \cdot 10^{-2}$ ,  $C_{\text{KNaTarttr}} = 10^{-2}$  ( $\omega_{\text{жел}} = 1$  масс. %, pH = 10,0) и их оптический спектр ( $\lambda_{\text{max}} = 420$  нм, соответствует плазмонному поглощению частиц серебра размерами 10–15 нм)

в сочетании с эффективным защитным действием желатина препятствует агрегации, тем не менее в этих условиях все же наблюдается формирование монодисперсных частиц, хотя доля их невелика (менее 30 %). Образующиеся сферы могут быть выделены в виде твердой фазы при осаждении органическими растворителями (ацетон, этиловый спирт).

Установлена возможность использования реакций контактного восстановления (КВ) ионов серебра активными металлами (Cu, Ni, Zn) в водных растворах для получения золей, если процесс КВ проводить в присутствии желатина или ПВС в качестве стабилизаторов малых частиц серебра [35–36]. Как показало исследование, на начальных стадиях процесса КВ образуется объемная макроструктура нитевидного серебра, состоящая из кристаллов серебра, самых разных по размерам и форме (рис. 5), которая через несколько дней с момента погружения металла в раствор  $\text{AgNO}_3$ , содержащий полимер, начинает разрушаться с формированием окрашенного золя серебра, причем первоначально окраска проявляется вблизи макроструктуры, а затем распространяется по всему объему раствора. Цвет формирующихся золей серебра зависит от природы металла-восстановителя и природы полимера, и по мере протекания процесса интенсивность окраски золей усиливается. На начальной стадии образующиеся золи серебра состоят из частиц размерами в пределах 15–100 нм, а на конечной стадии их размер уменьшается до 5–65 нм, причем доля частиц с меньшими размерами увеличивается.

С учетом полученных экспериментальных данных можно предположить, что причиной образования золей серебра в процессе контактного восстановления является диспергирование частиц серебра под действием водорастворимого полимера. Явление понижения прочности твердых тел в результате адсорбции из окружающей среды поверхностно-активных веществ хорошо известно (эффект Ре-



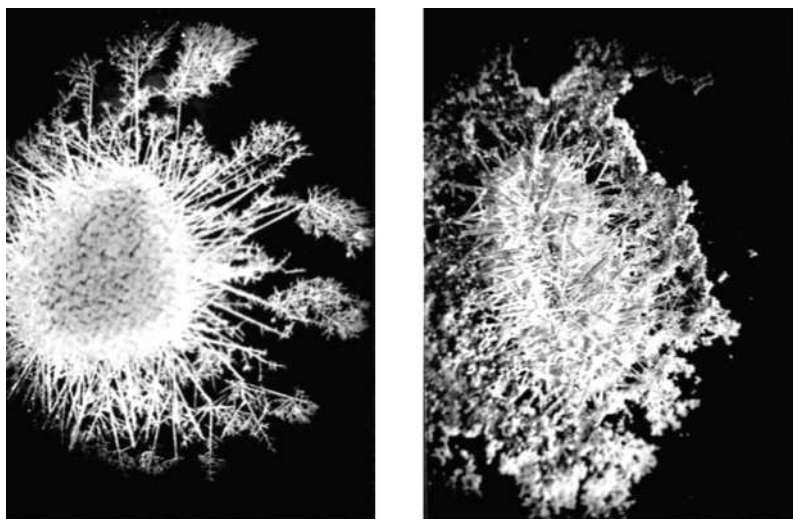


РИС. 5. Фотографии серебряной нитевидно-волокнистой макроструктуры, сформированной на поверхности меди в процессе контактного восстановления ионов серебра

биндера) [37, 38]. Подтверждением того, что образование золей в процессе контактного восстановления ионов серебра в присутствии водорастворимого полимера протекает по механизму диспергирования, является также и тот факт, что воздействие ультразвука, обладающего, как известно, хорошим диспергирующим действием, на растворы контактного восстановления со сформированной макроструктурой приводит к образованию стабильных золей серебра за время, в течение которого в отсутствие ультразвука золи не образуются. Отметим, что ультразвуковая обработка золей серебра, полученных при контактном восстановлении, с одной стороны, позволяет уменьшить размер составляющих их частиц и полидисперсность, а с другой стороны, как установлено Якутик, при определенных условиях обеспечивает формирование нанопроволок или сферических частиц серебра размерами, значительно превышающими размеры частиц серебра в золях, полученных в отсутствие ультразвука (рис. 6).

Исследования показали, что при использовании борогидрида натрия в качестве восстановителя так же, как и в случае золей серебра, формируются наиболее монодисперсные золи золота и меди со средним размером частиц менее 10 нм при стандартном отклонении  $\sigma = 3$  нм в присутствии желатина как стабилизатора. При использовании борогидрида можно получать стабильные золи биметаллических частиц Ag–Cu и Ag–Au, которые интересны с точки зрения возможности регулирования их оптических свойств за счет варьирования структуры и состава.

В рамках данного исследования показано [39, 40], что формирование биметаллических частиц различной структуры (однородный или близкий к однородному твердый раствор двух металлов; наногетерогенная структура типа «ядро – оболочка» или агрегат нанодоменов (кластеров) отдельных металлов) определяется не только условиями их получения, но и природой металлов, составляющих данные частицы. Для биметаллических частиц Ag–Au, полученных за счет кон-

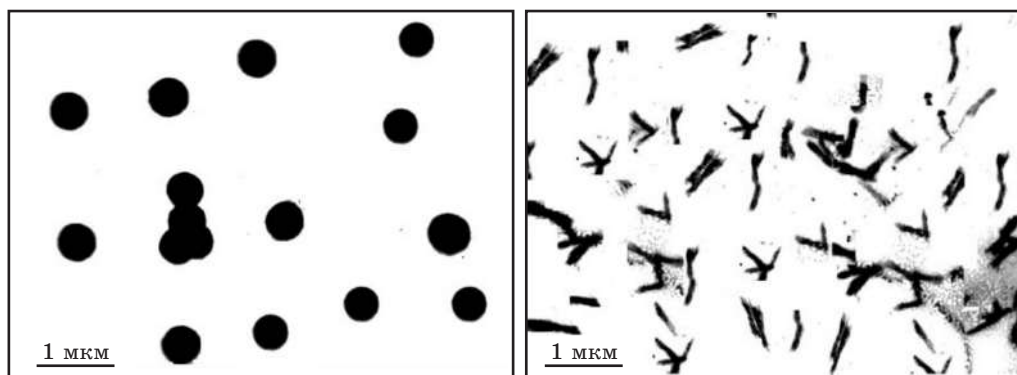


РИС. 6. ЭМ-снимки частиц серебра в золях, полученных при УЗ-обработке нитевидноволокнистой макроструктуры

тактного восстановления золота на серебре, а также восстановлением ионов металлов борогидридом натрия при их совместном присутствии в растворе, наблюдается формирование гомогенных частиц сплава в отличие от системы Ag–Cu, для которой характерна незначительная растворимость компонентов, и при сопоставимых условиях получения образуются наногетерогенные структуры типа «ядро – оболочка» или состоящие из кластеров отдельных металлов.

Установлено, что при смешении золей серебра и золота со временем идет окисление более активного металла, катализируемое образованием гальванопар Ag/Au, в то время как для смешанных золей Ag–Cu обнаружено торможение окисления меди по сравнению с золями меди, т. е. образование гальванопар в системе Ag–Cu не протекает вследствие возможного формирования на их поверхности защитных слоев гидроксидов Ag(I) и Cu(I) (pH исследуемых золей ~ 10,0) за счет окисления частиц серебра ионами меди:  $\text{Cu}^{2+} + \text{Ag}^0 \rightarrow \text{Cu}^+ + \text{Ag}^+$  [41]. Подчеркнем, что медь в биметаллических золях независимо от способа их получения значительно более устойчива к окислению по сравнению с наночастицами меди в индивидуальных золях.

## 2. ПОЛУЧЕНИЕ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ ПОРОШКОВ И ЗОЛЕЙ НЕБЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ ПРИ ВОССТАНОВЛЕНИИ КОМПЛЕКСАМИ Ti(III)

Для получения благородных металлов в виде ультрадисперсных частиц и тонких пленок обычно в качестве восстановителя используют водородсодержащие восстановители: борогидрид и гипохлорит натрия. Однако продукты реакции в этом случае содержат примеси бора и фосфора. Значительный интерес представляют исследования процессов химического осаждения металлов при использовании редокс-пар металлов переменной валентности. К их преимуществам по сравнению с борогидридом и гипохлоритом натрия можно отнести, во-первых, возможность образования продуктов в виде чистых металлов, а во-вторых, возможность регулирования восстановительных свойств посредством комплексообразования [42–44].

Редокс-системы ( $V^{3+}/V^{4+}$ ,  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$ ,  $Ti^{3+}/Ti^{4+}$ ,  $Sn^{2+}/Sn^{4+}$ ) могут использоваться (это известно как из литературы, так и из наших исследований [44–46]) для получения порошков и золь металлов, таких как серебро, медь, висмут, олово.

Выполненные измерения [47–49] показали (табл. 2), что в присутствии ряда лигандов ацидного типа редокс-потенциал пары  $Ti^{3+}/Ti^{4+}$  более отрицателен по сравнению с редокс-потенциалом восстановления таких активных металлов, как Ni, Co, Fe, что делает термодинамически возможным восстановление указанных металлов (табл. 3) [49, 50].

Таблица 2

**Зависимость редокс-потенциала пары  $Ti(III)/Ti(IV)$  на платиновом электроде в растворах, содержащих различные лиганды**

Лиганд (концентрация, моль/л)	Потенциал, В		
	pH = 5,0	pH = 7,0	pH = 9,0
$Na_3Cit$ (0,05)	–0,42	–0,57	–0,66
$Na_3Cit$ (0,05), $NH_3$ (0,25)	–0,42	–0,55	–0,68
EDTA (0,05)	–0,45	–0,59	–0,71
EDTA (0,05), $NH_3$ (0,25)	–0,45	–0,59	–0,71

*Примечание.* Концентрации  $TiCl_3$  – 0,05 М,  $TiCl_4$  – 0,002 М.

Таблица 3

**Редокс-потенциалы  $Ti(III)/Ti(IV)$ ,  $Me(II)/Me$  и  $\Delta E$  процесса восстановления в растворе\***

Восстанавливаемый металл	Потенциал, В		
	$Me(II)/Me$	$Ti(III)/Ti(IV)$	$\Delta E$
Ni	–0,75	–1,03	0,28
Co	–0,82	–0,95	0,13
Fe	–0,89	–0,94	0,05

\* Состав раствора:  $MeSO_4$  – 0,025 М,  $TiCl_3$  – 0,05 М,  $TiCl_4$  – 0,002 М,  $Na_3Cit$  – 0,075 М,  $NH_3$  – 0,25 М (pH = 9,0,  $t$  = 20 °C).

Однако, как было установлено, для осуществления реакции восстановления металлов группы железа комплексами  $Ti(III)$  необходимо наряду с присутствием в растворе лигандов ацидного типа наличие аммиака или аминов. Последние оказывают значительное влияние на кинетику процесса, хотя практически не влияют на значения потенциалов титановой пары и  $\Delta E$  реакции. С заметной скоростью восстановление металлов подгруппы железа протекает в цитратно-аммиачных растворах в интервале pH 7,0–9,5. Установлено [51], что образующийся в процессе реакции  $Ti(IV)$  выступает как активный компонент в процессах комплексообразования в системе  $Ti(III)$  – цитрат натрия, что подтверждается данны-

ми электрохимического исследования процессов анодного окисления  $Ti(III)$  в присутствии цитрат-ионов и  $Ti(IV)$  (рис. 7). Это обуславливает наблюдаемую нелинейную зависимость скорости осаждения никеля и кобальта от концентрации вводимых в раствор осаждения ионов  $Ti(IV)$ . При введении в раствор осаждения  $Ti(IV)$  скорость процесса уменьшается, однако при соотношении  $Ti(III)/Ti(IV)$  в интервале 1 : 1 – 1 : 2 это уменьшение незначительно: в 1,1 – 1,6 раза меньше по сравнению с раствором, не содержащим  $Ti(IV)$  [51].

Процесс выделения металлов подгруппы железа сопровождается реакцией восстановления воды комплексами  $Ti(III)$ , катализируемой формирующимися металлическими частицами, что влияет на выход основного продукта. Каталитическая активность металлов в этой реакции возрастает в ряду  $Ni-Co-Fe$ , в результате чего при восстановлении железа основным продуктом является водород.

В процессе реакции формируются ультрадисперсные поликристаллические порошки  $Ni$ ,  $Co$  и  $Fe$  с размерами зерен 10–30 нм, обладающие ярко выраженной цепочечной структурой (рис. 8, *a*) с диаметром цепочечных агрегатов 150–300 нм и длиной до десятков микрометров (длина цепей снижается при переходе от  $Ni$  к  $Co$  и  $Fe$ ). Для всех трех металлов цепочечные структуры характеризуются высокой монодисперсностью составляющих их частиц. Эти цепочечные структуры устойчивы в водной среде и к воздействию УЗ и не разрушаются при нагреве вплоть до температуры окисления ( $\sim 400^\circ C$ ). Рентгенографически в порошках кобальта и железа регистрируется примесная оксидная фаза ( $Co_3O_4$ ,  $Fe_2O_3$ ), в случае никеля оксидная пленка обнаружена лишь методом РФЭС. Наличием оксидной оболочки можно объяснить отсутствие пиррофорных свойств у формирующихся порошков.

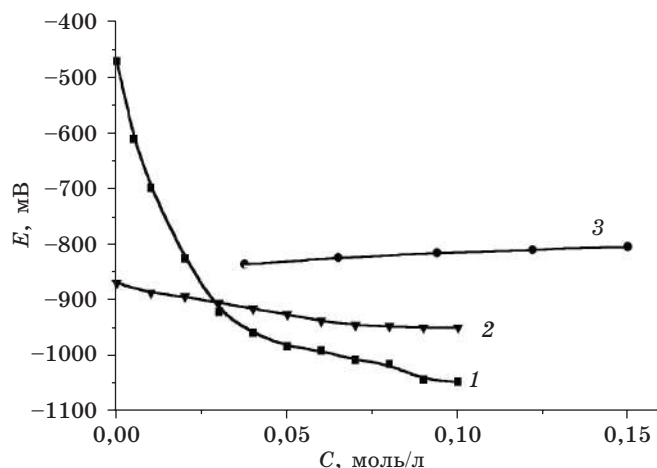


РИС. 7. Зависимость потенциала погружения никелевого электрода от концентрации:

1 –  $Ti(III)$  (при постоянных концентрациях  $Ti(IV)$  – 0,05 моль/л и цитрата натрия – 0,15 моль/л); 2 –  $Ti(IV)$  (при постоянных концентрациях  $Ti(III)$  – 0,05 моль/л и цитрата натрия – 0,15 моль/л); 3 – цитрата натрия (при концентрациях  $Ti(III) = Ti(IV) = 0,05$  моль/л); во всех случаях  $C_{NH_3} = 0,5$  моль/л,  $pH = 8,0$

С учетом результатов исследования начальных стадий формирования твердой фазы металла в объеме раствора [52] можно предложить следующую модель образования цепочечных структур при восстановлении с использованием комплексов  $Ti(III)$ . На начальной стадии реакции в объеме раствора формируется большое число никелевых зародышей. По мере их роста коэрцитивная сила и намагниченность насыщения частиц возрастают и при некотором критическом размере (имеющем величину порядка размеров домена [8]) силы магнитного притяжения превышают силы электростатического отталкивания между частицами, что приводит к агрегации частиц и формированию цепочечных структур.

На магнитную природу формирования цепочечной структуры указывает образование упорядоченных наноструктурированных волокон  $Ni$  и  $Co$  (рис. 8, б) при наложении внешнего магнитного поля во время синтеза, а также отсутствие цепей и беспорядочная агрегация частиц в случае полученных в сопоставимых условиях порошков меди, которая является диамагнитным металлом. Отсутствие цепочечных структур в случае  $Ni$  и  $Co$  при восстановлении борогидридом натрия [53] связано с более низкими магнитными характеристиками формирующихся частиц, поскольку они содержат примеси бора и являются аморфными.

В процессе исследования [54, 55] установлена возможность соосаждения сплава никеля с кобальтом и железом, причем морфология формирующихся порошков сплавов не изменяется по сравнению с морфологией индивидуальных металлов. При совместном осаждении четко проявляется взаимное влияние металлов на кинетику процесса. В случае соосаждения кобальта и никеля наблюдается значительное снижение скоростей восстановления обоих металлов и уменьшение общего выхода металлов. Состав формирующегося сплава  $Ni-Co$  не соответствует соотношению металлов в растворе осаждения: при соотношении в растворе  $Ni(II) : Co(II) = 1 : 1$  формируются порошки с соотноше-

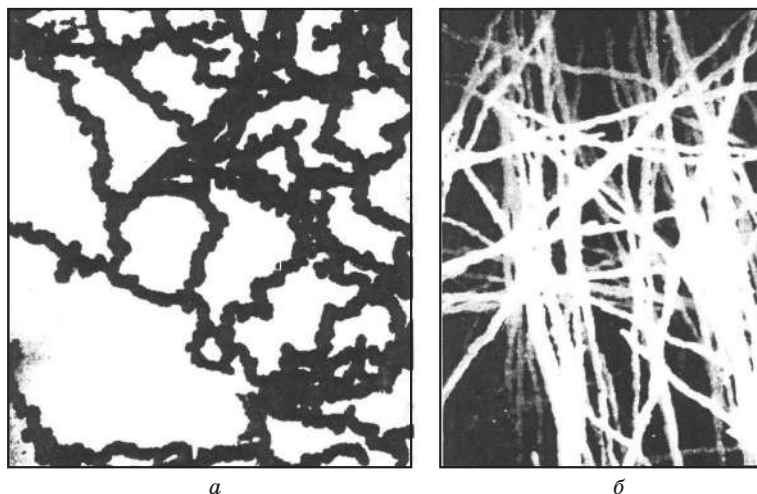


РИС. 8. ЭМ-снимки порошков никеля, полученных восстановлением комплексами  $Ti(III)$  в геомагнитном поле (а) и постоянном магнитном поле  $B = 0,1$  Тл (б)



нием металлов  $\text{Ni} : \text{Co} = 1 : 2,3$ , т. е. сплав обогащается кобальтом. В случае соосаждения железа и никеля картина иная: скорость восстановления никеля существенно снижается, а железа увеличивается. Так же, как и при соосаждении сплава  $\text{Ni-Co}$ , наблюдается аномальное соосаждение железа. Скорость каталитической реакции восстановления воды при соосаждении сплавов значительно возрастает, что свидетельствует о большей каталитической активности формирующихся порошков сплава.

Установлено значительное влияние магнитного поля на процессы формирования сплавов  $\text{Ni-Co}$ ,  $\text{Ni-Fe}$  (эти результаты получены мл. науч. сотр. Ю. А. Федутиком). Наряду с изменением морфологии осаждаемых сплавов (рис. 9) наблюдается изменение кинетических особенностей процесса по сравнению с процессами, протекающими в геомагнитном поле:

- уменьшается (в 2–3 раза) скорость осаждения сплавов, хотя выход сплавов при этом не изменяется,

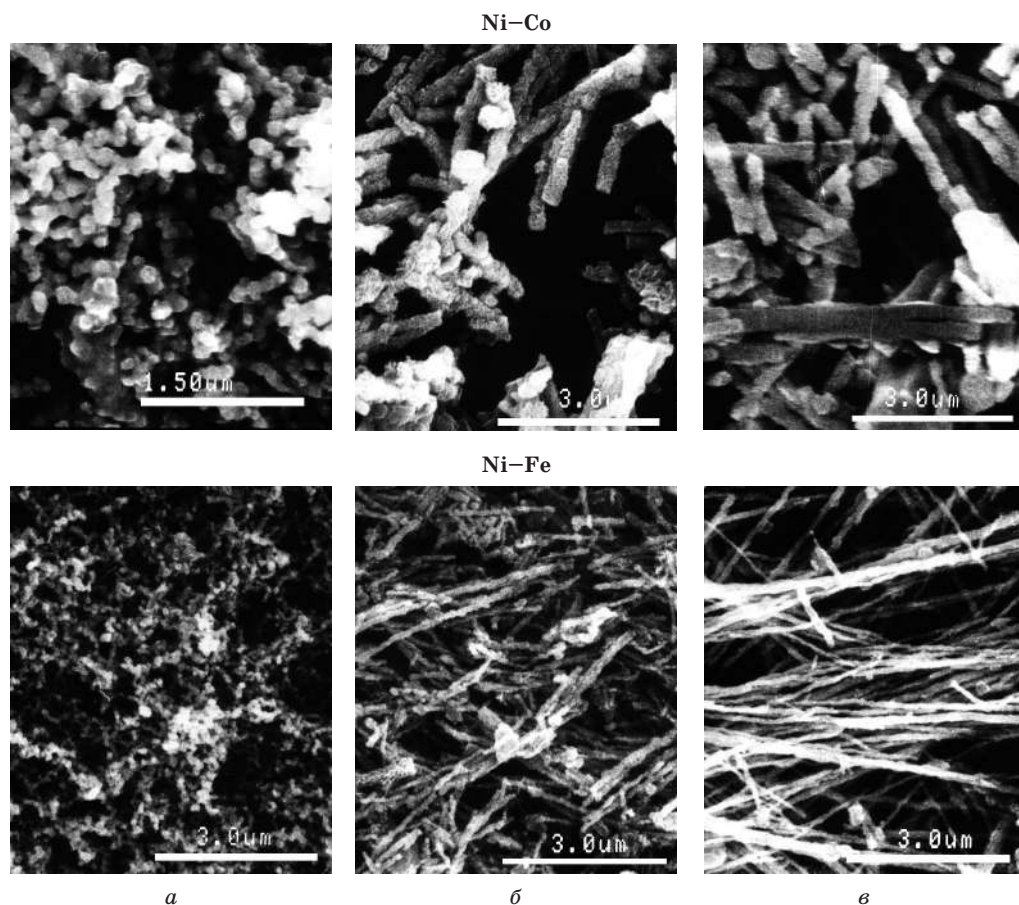


РИС. 9. ЭМ-снимки сплавов  $\text{Ni-Fe}$  и  $\text{Ni-Co}$ , полученных:

*а* – в геомагнитном поле, *б* – в магнитном поле при интенсивном перемешивании,  
*в* – в магнитном поле без перемешивания

- изменяется состав (сплав Ni–Fe обогащается никелем, а Ni–Co – кобальтом),

- значительно (в 8–10 раз) уменьшается скорость сопряженно протекающей каталитической реакции восстановления воды комплексами Ti(III).

Исследование показало, что получение ультрадисперсного никеля в виде золей затруднено из-за агрегации нанометровых частиц, обусловленной магнитными взаимодействиями между ними. Однако введение в реакционную систему геля  $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  препятствует их ориентированной геомагнитным полем агрегации, в результате чего формируются золи никеля с частицами размером 10–20 нм.

Систематическое исследование особенностей формирования малых частиц других металлов при использовании комплексов Ti(III) не проводилось. Однако установлена возможность их использования для получения гидрозолей элементарных полупроводников селена и теллура, а также олова [56, 57]. Формирование золей указанных веществ протекает лишь в присутствии стабилизирующих добавок, таких как ПВС, желатин (в отсутствие этих добавок образуются осадки). Размер формирующихся частиц в случае золей Se и Te определяется в первую очередь концентрацией ионов водорода и величиной редокс-потенциала пары Ti(III)/Ti(IV) и в зависимости от этих параметров изменяется в пределах 10–80 нм. Отметим также, что при использовании ряда других водородсодержащих восстановителей ( $\text{N}_2\text{H}_4$ ,  $\text{NH}_2\text{OH}$ ,  $\text{NaNH}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{NaBH}_4$ ) формирующиеся золи Se и Te характеризуются большими (в 1,5–5 раз) размерами частиц и более высокой по сравнению с золями, полученными при восстановлении комплексами Ti(III), полидисперсностью. Устойчивые золи олова легко образуются в присутствии 1 % раствора желатина, размеры частиц лежат в пределах 20–75 нм в зависимости от концентрации соли олова.

В отличие от селена и теллура германий, как показало выполненное исследование, не восстанавливается комплексами Ti(III), хотя процесс этот термодинамически возможен. В то же время, как оказалось, возможно соосаждение германия с никелем [58]. Количество соосаждаемого германия в зависимости от состава раствора изменяется от 8 до 25 ат. %, при этом образуются высокодисперсные порошки, состоящие как из отдельных частиц округлой формы размером 10–50 нм, так и вытянутых агрегатов, длина которых уменьшается с увеличением содержания германия в порошке. По данным рентгенографического исследования, порошки Ni–Ge представляют собой твердые растворы германия в решетке никеля. Прогрев исходных образцов в инертной атмосфере при 400 °C сопровождается формированием новой кристаллической фазы германида никеля  $\text{Ni}_3\text{Ge}$ , что, на наш взгляд, делает перспективным использование данной реакции в качестве низкотемпературного способа получения различных германидов.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представленные в статье результаты вносят определенный вклад в препаративную химию ультрадисперсных металлических частиц, формируемых в реакциях химического восстановления ионов металлов в водном растворе.

Показано, что для получения частиц серебра, золота и меди с минимальными размерами и узким распределением по размерам необходимо использовать

восстановитель с наиболее отрицательным редокс-потенциалом – борогидрид натрия, который, ингибируя поверхность частиц, обеспечивает прекращение реакции на стадии образования малых частиц. Определены условия формирования монодисперсных сферических частиц серебра размерами 150–420 нм по механизму коллоидной агрегации при использовании сегнетовой соли (KNaTart) в качестве восстановителя.

На примере взаимодействия пероксида водорода с наночастицами серебра получены результаты, указывающие на широкие возможности использования окислительно-восстановительных процессов, протекающих в системах, содержащих металлические частицы, для изменения характеристик этих систем. Получены данные о структуре биметаллических наночастиц, представляющих собой либо твердые растворы, либо структуры типа «ядро – оболочка».

Показана перспективность использования реакций контактного восстановления для получения золы серебра с различной формой частиц (нанопроволоки, сферы) за счет диспергирования в определенных условиях (в присутствии водорастворимых полимеров или при УЗ-воздействии) нитевидной-волокнуистой макроструктуры, формируемой на поверхности металла-восстановителя.

Установлена возможность регулирования структуры и морфологии высокодисперсных порошков металлов подгруппы железа и их сплавов при использовании в качестве восстановителя комплексов Ti(III). Показано, что редокс-пары металлов переменной валентности за счет процессов комплексообразования позволяют регулировать размеры частиц дисперсной фазы в формируемых при их использовании золях металлов и элементарных полупроводников и расширить круг восстанавливаемых металлов.

При проведении реакции осаждения в магнитном поле с использованием комплексов Ti(III) получены чистые ферромагнитные металлы подгруппы железа и их сплавы в виде определенным образом организованных нанокристаллических структур – наноструктурированных волокон, которые могут быть использованы для получения композитов с анизотропией электрических и магнитных свойств. Протекание реакции после формирования зародышей металла на начальных стадиях в автокаталитическом режиме (вследствие быстрого снятия перенасыщения по восстановителю) обуславливает возможность формирования прочных волокнистых систем, перспективных для создания новых радиопоглощающих материалов с заданными свойствами [59]. Это же создает условия для получения монодисперсных ультрадисперсных порошков.

Таким образом, использование реакций восстановления, протекающих в водном растворе, для получения наночастиц металлов позволяет варьировать в широких пределах их размеры, форму, морфологию, а также степень дисперсности за счет изменения условий протекания процесса, типа стабилизатора и особенно химической природы восстановителя.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Петров Ю. И. Физика малых частиц. М., 1982. 259 с.
2. Maller H., Opitz C., Jkala L. // J. Mol. Catal. 1989. Vol. 54. P. 389.
3. Трахтенберг Л. И., Герасимов Г. Н., Григорьев Е. И. // Ж. физ. химии. 1999. Т. 73, № 2. С. 264.
4. Бухтияров В. И., Слинько М. Г. // Успехи химии. 2001. Т. 70, № 2. С. 167.

5. Хайрутдинов Р. Ф. // Успехи химии. 1998. Т. 67, № 2. С. 125.
6. Родулгин В. И. // Успехи химии. 2000. Т. 62, № 10. С. 899.
7. Суздалев И. П., Суздалев П. И. // Успехи химии. 2001. Т. 70, № 3. С. 203.
8. Петров Ю. И. Кластеры и малые частицы. М., 1986. 367 с.
9. Мелихов И. В. // Вестн. РАН. 2002. Т. 72, № 10. С. 900.
10. Бучаченко А. Л. // Проблемы и достижения физико-химической и инженерной науки в области наноматериалов. М., 2002. Т. 1. С. 14.
11. Логинов А. В., Горбунова В. В., Бойцова Т. В. // Ж. орган. химии. 1997. Т. 67, вып. 2. С. 189.
12. Помогайло А. Д., Розенберг А. С., Уфлянд И. Е. Наночастицы металлов в полимерах. М., 2000. 672 с.
13. Link S., Mohamed M. B., El-Sayed M. A. // J. Phys. Chem. B. 1999. Vol. 103. P. 3073.
14. Sokmen M., Candan F., Sumer Z. // J. Photochem and Photobiol. A: Chem. 2001. Vol. 143. P. 241.
15. Balogh L., Swanson D.R., Tomalia D. A. et al. // Nanolett. 2001. Vol. 1, № 1. P. 18.
16. Henglein A. // J. Phys. Chem. 1993. Vol. 97. P. 5457.
17. Henglein A. // J. Phys. Chem. 1995. Vol. 99. P. 903.
18. Mulvaney P. // Langmuir. 1996. Vol. 12. P. 788.
19. Link S., El-Sayed M. A. // J. Phys. Chem. B. 1999. Vol. 103. P. 8410.
20. Рогач А. Л., Афанасьева З. М., Шевченко Г. П. // Вестн. Белорус. ун-та. Сер. 2. 1995. № 2. С. 10.
21. Левчук Т. А. Дис. ... канд. хим. наук. Мн., 1981.
22. Potapenko L. T., Fedutik Yu. A., Sviridov V. V. // Physics, Chemistry and Application of Nanostructures: Rev. and Short Notes to Nanomeeting-99. Minsk, 1999. P. 239.
23. Van Hyning D. L., Zukoski C. F. // Langmuir. 1998. Vol. 14. P. 7034.
24. Федутик Ю. А., Шевченко Г. П. // Вестн. Белорус. ун-та. Сер. 2. 1999. № 1. С. 8.
25. Шевченко Г. П., Бокиш Ю. В., Свиридов В. В. // Весці НАН Беларусі. Сер. хім. н. 2000. № 1. С. 29.
26. Shevchenko G. P., Afanas'eva Z. M. // Physics, Chemistry and Application of Nanostructures: Rev. and Short Notes to Nanomeeting-99. Minsk, 1999. P. 233.
27. Aden A. L., Kerker M. // J. Appl. Phys. 1951. Vol. 22. P. 1242.
28. Шевченко Г. П., Понявина А., Качан С. М. и др. // Ж. прикл. спектроскопии. 2003. Т. 70, № 3. С. 405.
29. Rogach A. L., Shevchenko G. P., Afanas'eva Z. M., Sviridov V. V. // J. Phys. Chem. B. 1997. Vol. 101. P. 8129.
30. Goya D. V., Matijevic E. // Colloids and Surfaces. A. 1999. Vol. 146. P. 139.
31. Ocana M., Rodriguez-Clemente R., Serna G. J. // Adv. Mater. 1995. Vol. 7, № 2. P. 212.
32. Matijevic E. // Langmuir. 1994. Vol. 10, № 1. P. 8.
33. Privman V., Goya D. V., Park J., Matijevic E. // J. Colloids and Interface Sci. 1999. Vol. 213. P. 36.
34. Chow M. K., Zukosky C. F. // J. Colloids and Interface Sci. 1994. Vol. 165. P. 97.
35. Якутик И. М., Шевченко Г. П., Браницкий Г. А., Свиридов В. В. // Весці НАН Беларусі. Сер. хім. н. 2002. № 2. С. 20.
36. Yakutik I. M., Shevchenko G. P., Branitsky G. A., Sviridov V. V. // Colloids and Surfaces. A: Physicochem. Eng. Aspects. 2003. Vol. 215. P. 43.
37. Горюнов Ю. В., Перцов Н. В., Сумм Б. Д. Эффект Ребиндера. М., 1966. 125 с.
38. Ребиндер П. А. // Успехи коллоидной химии. М., 1973. С. 9.
39. Бокиш Ю. В., Шевченко Г. П., Свиридов В. В. // Весці НАН Беларусі. Сер. хім. н. 2001. № 1. С. 19.
40. Шевченко Г. П., Потапенко Л. Т., Бокиш Ю. В., Свиридов В. В. // Весці НАН Беларусі. Сер. хім. н. 2003. № 1. С. 33.
41. Arroamides J. // Precious Metals: Mining, Extr. and Process. Proc. Int. Symp. AJME Annu. Meet. Los Angeles, 1984.
42. Свиридов В. В., Воробьева Т. Н., Гаевская Т. В., Степанова Л. И. Химическое осаждение металлов из водных растворов. Мн., 1987. 270 с.

43. Rutkevich D. L., Shevchenko G. P., Sviridov V. V., Osipovich N. P. // J. Electrochem. Soc. 1993. Vol. 140. P. 3473.
44. Руткевич Д. Л. Автокаталитическое восстановление висмута(III) комплексами Ti(III): Дис. ... канд. хим. наук. Мн., 1993. 195 с.
45. Руткевич Д. Л., Шевченко Г. П., Свиридов В. В. // Изв. АН БССР. Сер. хим. н. 1990. № 1. С. 22.
46. Шевченко Г. П., Афанасьева З. М., Потапенко Л. Т. // XVII Всесоюзное Чугаевское совещание по химии координационных соединений: Тез. докл. Мн., 1990. С. 238.
47. Дияб Нахля Али. Исследование процесса химического осаждения никеля из водных растворов: Дис. ... канд. хим. наук. Мн., 1992. 184 с.
48. Свиридов В. В., Шевченко Г. П., Дияб Н. и др. // Вестн. Белорус. ун-та. Сер. 2. 1991. № 2. С. 6.
49. Sviridov V. V., Shevchenko G. P., Susha A. S., Diab N. // J. Phys. Chem. B. 1996. Vol. 100. P. 19632.
50. Свиридов В. В., Шевченко Г. П., Суша А. С., Федутик Ю. А. // Изв. АН Беларуси. Сер. хим. н. 1996. № 4. С. 62.
51. Федутик Ю. А., Шевченко Г. П., Якутик И. М. // Весці НАН Беларусі. Сер. хім. н. 2002. № 3. С. 5.
52. Шевченко Г. П., Суша А. С., Свиридов В. В. // Изв. АН Беларуси. Сер. хим. н. 1995. № 3. С. 5.
53. Kim S. G., Brok J. R. // J. Coll. Interface Sci. 1987. Vol. 116, № 2. P. 431.
54. Шевченко Г. П., Свиридов В. В., Федутик Ю. А., Суша А. С. // Вестн. Белорус. ун-та. Сер. 2. 1997. № 2. С. 17.
55. Суша А. С., Шевченко Г. П., Федутик Ю. А. // Ж. прикл. химии. 1998. Т. 21, вып. 8. С. 1257.
56. Shevchenko G. P., Osipovich N. P., Susha A. S., Shevchenko E. V. // Physics, Chemistry and Application of Nanostructures: Rev. and Short Notes to Nanomeeting-95. Minsk, 1995. P. 196.
57. Свиридов В. В., Шевченко Г. П., Осипович Н. П. и др. // Вестн. Белорус. ун-та. Сер. 2. 1995. № 2. С. 3.
58. Свиридов В. В., Шевченко Г. П., Потапенко Л. Т. и др. // Вестн. Белорус. ун-та. Сер. 2. 1998. № 2. С. 10.
59. Кухарчик П. Д., Шевченко Г. П., Курило В. С. и др. // Весці НАН Беларусі. Сер. фіз.-тэхн. н. 2000. № 3. С. 64.





Виталий Э. Матулис,  
О. А. Ивашкевич

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПРИМЕНИМОСТИ ТЕОРИИ DFT ДЛЯ РАСЧЕТОВ ЭЛЕКТРОННОЙ, ГЕОМЕТРИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ И ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК КЛАСТЕРОВ СЕРЕБРА

Одними из наиболее изучаемых в ряду кластеров переходных металлов являются кластеры серебра. Большой интерес к ним обусловлен, во-первых, участием частиц серебра в различных каталитических [1] и фотохимических процессах [2], потенциальной возможностью их применения в новых электронных материалах и гелиотехнике [3], а также в связи с тем, что кластерные системы могут служить моделями поверхности и тонких пленок металла [4]. Второй причиной, стимулирующей интерес к исследованию кластеров серебра, является то, что упрощение теоретических моделей для их описания достигается значительно легче, чем для кластеров других переходных металлов [5]. В-третьих, геометрическая структура кластеров серебра относительно хорошо изучена. Тем не менее идентификация структуры кластеров металлов представляет собой сложную задачу, для решения которой обычно требуется сопоставление экспериментальных данных, полученных несколькими методами, с высокоточными теоретическими расчетами. В настоящее время с определенной долей уверенности можно утверждать лишь, что анион  $\text{Ag}_3^-$  имеет линейное строение (симметрия  $D_{\infty h}$ ),  $\text{Ag}_4^-$  – ромбическую структуру ( $D_{2h}$ ),  $\text{Ag}_5^-$  – плоскую трапецидальную структуру ( $C_{2v}$ ) и  $\text{Ag}_6^-$  – структуру с симметрией  $C_{2v}$ , образующуюся при добавлении двух атомов к плоскостям искаженного тетраэдра. Для нейтральных кластеров серебра известно, что  $\text{Ag}_3$  имеет структуру равностороннего треугольника с углом при вершине, превышающим  $60^\circ$ ,  $\text{Ag}_4$ , как и в случае анионного кластера, – ромбическую структуру ( $D_{2h}$ ),  $\text{Ag}_5$  – плоскую трапецидальную ( $C_{2v}$ ). Для  $\text{Ag}_7$ , как предполагается, существуют две стабильные структуры, имеющие близкие значения полной энергии, – пентагональная бипирамида с симметрией  $D_{5h}$ , являющаяся согласно данным [5, 7–9] более устойчивой, и структура с симметрией  $C_{3v}$ , образующаяся при добавлении трех атомов к плоскостям тетраэдра [10].

Немногочисленность данных по структуре кластеров металлов обусловлена рядом причин, основной из которых является отсутствие прямых экс-

периментальных методов определения их пространственного строения. Существуют лишь косвенные методы исследования структуры кластеров на основании данных о подвижности ионов [11], фотоэлектронной [12] и колебательной спектроскопии [13], адсорбции [14] и некоторых других. Достаточно эффективным методом идентификации структуры кластеров является сопоставление расчетных значений полных энергий различных изомеров. Структура, которой соответствует минимальная энергия на поверхности потенциальной энергии (ППЭ), является наиболее устойчивой и, следовательно, должна соответствовать экспериментально наблюдаемой. Недостатком этого подхода является то, что кластеры металлов, в частности серебра, нередко характеризуются очень гладкой ППЭ, и расчетные значения полных энергий различных изомеров близки между собой [7]. В этом случае идентификация структуры только на основании данных по значениям относительных энергий не вполне корректна, поэтому наряду с полными энергиями требуется рассчитывать другие характеристики кластеров – параметры фотоэлектронных и колебательных спектров, вертикальные потенциалы ионизации и другие, измеряемые экспериментально, и затем проводить сопоставление экспериментальных данных с расчетными.

Существует ряд причин, затрудняющих надежную идентификацию структуры кластеров указанными выше методами. К их числу можно отнести следующие:

1) сложность экспериментального исследования структуры кластеров металлов. В связи с этим экспериментальные данные, полученные разными авторами, зачастую плохо согласуются между собой [12, 15];

2) с увеличением размера кластера возрастает количество возможных структур с близкими энергиями, а также изомеров, характеризующихся близкими значениями других параметров, используемых при идентификации структуры кластеров, что существенно осложняет последнюю [7]. В связи с этим в ряде случаев приходится упрощать теоретические модели, жертвуя точностью расчетов;

3) достаточно часто возникают противоречия между результатами различных расчетов [5, 7, 10]. Это обусловлено тем, что корректность различных методов расчета обычно оценивают по соответствию расчетных и экспериментальных данных для димеров, геометрическая структура которых известна *a priori*. Однако хорошее соответствие указанных данных для димеров не гарантирует получение удовлетворительных результатов для кластеров большего размера. Поэтому по мере увеличения размера кластера возрастает вероятность отклонения расчетных данных от экспериментальных, в связи с чем различные методы расчета могут приводить к плохо согласующимся между собой результатам;

4) поскольку для надежной идентификации экспериментально наблюдаемых структур не всегда достаточно информации об относительных энергиях изомеров и требуется привлечение других экспериментальных и соответствующих им расчетных данных, то необходимо использовать уровень теории, обеспечивающий высокую точность расчета различных характеристик кластеров одновременно при приемлемых затратах компьютерного времени [7, 16].

Таким образом, одной из ключевых проблем исследования структуры и физико-химических свойств кластеров металлов является разработка универса-

льных методов, позволяющих корректно оценивать геометрические, энергетические и электронные характеристики кластеров различного размера.

В настоящей работе для расчета указанных характеристик кластеров серебра использована теория DFT [17], выбор которой обусловлен двумя причинами. Во-первых, модель DFT в настоящее время является наиболее эффективной для расчетов характеристик систем, содержащих сравнительно большое количество тяжелых атомов. Во-вторых, результаты расчетов в рамках метода DFT во многих случаях согласуются с экспериментальными данными лучше, чем результаты расчетов методом Хартри – Фока (HF). В частности, это относится к системам, содержащим атомы переходных металлов [17]. Кроме того, в последние годы точность DFT-расчетов существенно улучшена благодаря разработке новых функционалов плотности, таких как градиентно-скорректированные и гибридные функционалы, где обменная энергия представляется в виде линейной комбинации энергий, рассчитанных методами HF и DFT. К настоящему времени разработано значительное количество функционалов, однако их применимость для исследования структуры и свойств кластеров металлов, в том числе серебра, изучена недостаточно хорошо. В настоящей работе нами впервые выполнено систематическое исследование влияния типа функционала и базисного набора на точность результатов расчета равновесной геометрии кластеров серебра, а также ряда свойств, доступных экспериментальному измерению, – энергии вертикального отрыва электрона от кластерных анионов (VDE), энергии возбуждения нейтральных кластеров с геометрией аниона ( $T_e$ ) и вертикального потенциала ионизации ( $IP_v$ ). На основании полученных результатов разработан оригинальный полуэмпирический функционал, позволяющий в сочетании с умеренным базисным набором получать результаты расчетов указанных характеристик кластеров серебра, согласующиеся с экспериментальными данными лучше, чем опубликованные ранее. Использование разработанного функционала позволило надежно идентифицировать структуры кластеров  $Ag_7^-$  и  $Ag_9^-$ , литературные данные [5, 7–10] для которых противоречивы, а также кластера  $Ag_{10}^-$ , детальное исследование структуры которого ранее не проводилось.

## 1. ОСОБЕННОСТИ РАСЧЕТНЫХ ПРОЦЕДУР

При проведении расчетов использовались следующие функционалы: SVWN, представляющий собой комбинацию обменного функционала Слэтера [18] и корреляционного функционала VWN [19]; SVWN5, где корреляционный функционал VWN5 разработан таким образом, чтобы получать точное решение для гомогенного электронного газа [20]; SLYP – комбинация обменного функционала Слэтера и градиентно-скорректированного корреляционного функционала LYP [21]; BVWN5 и G96VWN5, включающие градиентно-скорректированные обменные функционалы Becke (B) [22] и Gill (G) [23] соответственно, а также корреляционный функционал VWN5; BLYP и G96LYP, включающие соответственно обменные функционалы Becke и Gill и корреляцион-

ный функционал LYP; MPW1PW91 – однопараметрический функционал, где обменная энергия представлена комбинацией HF и градиентно-скорректированного модифицированного функционала Perdew-Wang (MPW) [24], а корреляционная энергия – градиентно-скорректированным функционалом PW91 [25]; B3LYP [26], B3PW91 и B3P86 [27] – трехпараметрические гибридные функционалы.

Для проведения расчетов использовались следующие базисные наборы: полноэлектронный дубль-зета базисный набор (DZVP) [28], разработанный для проведения расчетов в приближении LSD; дубль-зета базисный набор с эффективным потенциалом остова, разработанный Los Alamos National Laboratory (LANL2DZ) [29]. В этом базисном наборе 28 электронов остова описываются с помощью эффективного потенциала, а  $4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2$ -электроны – с помощью валентного базисного набора  $[5s, 6p, 4d/3s, 3p, 2d]$ . Кроме того, использовался Stuttgart – Dresden релятивистский базисный набор (SDD) с эффективным потенциалом остова [30]. В этом базисном наборе 28 электронов остова описываются с помощью эффективного потенциала, а  $4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2$ -электроны – с помощью валентного базисного набора  $[8s, 7p, 6d/6s, 5p, 3d]$ . Базисные наборы LANL2DZ и SDD ранее широко использовались для исследования кластеров благородных металлов [31–33], включая кластеры серебра [10, 34]. Сравнение применимости и точности расчетов различных объектов с использованием базисов SDD и LANL2DZ проведено в работе [35].

Для всех исследованных кластеров серебра была проведена полная оптимизация их геометрии. При установлении структур анионных кластеров VDE и  $T_e$ , рассчитанные для всех рассмотренных структур, были сопоставлены с экспериментальными данными фотоэлектронной спектроскопии. Значение VDE соответствует первому максимуму в фотоэлектронном спектре (ФЭС) и определяется как разность энергий основного электронного состояния кластерного аниона с оптимальной геометрией и основного электронного состояния нейтрального кластера с геометрией аниона. Последующие линии в фотоэлектронном спектре соответствуют вертикальным переходам нейтрального кластера с геометрией аниона из основного в возбужденные состояния [12]. Энергии возбуждения рассчитывались как разность энергий основного и возбужденного электронного состояния нейтрального кластера с оптимальной геометрией аниона. Для кластеров с четным количеством электронов первому возбужденному состоянию соответствует триплетное состояние. Для расчета энергий первого возбужденного состояния в случае кластеров с нечетным числом атомов орбитали НОМО-1 и НОМО в волновой функции основного состояния переставлялись местами, и полученная волновая функция оптимизировалась с сохранением последовательности орбиталей. Таким образом, в однодетерминантном приближении первое переходное состояние соответствовало переходу электрона с НОМО-1 на НОМО. Используемое приближение согласуется с данными расчетов [6], согласно которым конфигурация, соответствующая переходу электрона с НОМО-1 на НОМО, вносит наибольший вклад в многодетерминантную волновую функцию первого возбужденного состояния. В некоторых случаях нами также рассчитывалась энергия второго возбужденного состояния для кластеров с нечетным числом атомов. Расчет в этом случае проводился как описано выше с той

лишь разницей, что в волновой функции основного состояния переставлялись местами НОМО-2 и НОМО. Для всех рассмотренных нейтральных кластеров были рассчитаны также  $IP_v$ , которые оценивались как разность энергий между основным электронным состоянием нейтрального кластера с оптимальной геометрией и основным состоянием кластерного катиона с геометрией нейтрального кластера.

Все расчеты проводились с использованием пакета программ NWChem [36].

## 2. РАСЧЕТЫ ЭЛЕКТРОННОЙ И ГЕОМЕТРИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ ДИМЕРА СЕРЕБРА И ЕГО АНИОНА

На первом этапе был выполнен расчет значений равновесной длины связи ( $r_e$ ), VDE,  $T_e$  и  $IP_v$  для димера серебра и его аниона с использованием всех приведенных выше функционалов и базисных наборов. В табл. 1 представлены результаты расчетов в базисе LANL2DZ со всеми использованными функционалами, а для базисов SDD и DZVP – только с функционалами, обеспечивающими наилучшее соответствие расчетных и экспериментальных данных.

При расчетах с использованием базиса LANL2DZ наилучшее согласие с экспериментальными данными наблюдается для функционалов BLYP и B3LYP. В этом случае отклонение расчетных значений от экспериментальных составляет менее 10 % (табл. 1). При переходе от базиса LANL2DZ к базису SDD расчетные значения VDE и  $IP_v$  увеличиваются, тогда как равновесная длина связи в димере уменьшается. Переход к базисному набору SDD не приводит к улучшению результатов расчетов при использовании функционалов BLYP и B3LYP, тогда как для функционалов B3PW91 и G96LYP в сочетании с указанным базисом наблюдается наилучшее согласие с экспериментальными данными. Использование полноэлектронного базиса DZVP приводит к уменьшению величин VDE,  $T_e$  и  $IP_v$  и значительному увеличению равновесной длины связи по сравнению с базисом LANL2DZ. Для базиса DZVP наилучшее согласие результатов расчетов с экспериментальными данными в ряду использованных функционалов наблюдается при использовании функционала SVWN5.

Сопоставление полученных результатов с экспериментальными и расчетными данными других авторов позволяет сделать заключение о том, что при определенных комбинациях базисного набора и функционала модель DFT может обеспечить достаточно хорошее согласие между расчетными и экспериментальными значениями энергетических и геометрических характеристик димеров серебра. При этом использование даже сравнительно небольшого базисного набора LANL2DZ с некоторыми функционалами дает возможность получать данные, в большинстве случаев превосходящие по точности результаты более сложных неэмпирических расчетов (табл. 1). Данные табл. 1 показывают, что при расчетах VDE и  $IP_v$  даже сложные методы post-Hartree-Fock сталкиваются со значительными трудностями, в то время как некоторые методы DFT позволяют рассчитывать указанные характеристики с высокой точностью при минимальных затратах компьютерного времени.



Таблица 1

Рассчитанные с использованием различных базисных наборов и функционалов экспериментальные значения VDE для  $\text{Ag}_2^-$ ,  $T_e$  для  $\text{Ag}_2$  с геометрией аниона, а также  $r_e$  и  $IP_v$  для  $\text{Ag}_2$  с оптимизированной геометрией\*

Метод расчета	Свойства			
	VDE, эВ	$T_e$ , эВ	$r_e$ , Å	$IP_v$ , эВ
SVWN/LANL2DZ	1,61 (46,4 %)	1,97 (15,9 %)	2,501 (1,2 %)	8,87 (16,7 %)
SVWN5/LANL2DZ	1,19 (8,2 %)	1,94 (14,1 %)	2,508 (0,9 %)	8,40 (10,5 %)
SLYP/LANL2DZ	0,85 (22,7 %)	2,02 (18,8 %)	2,486 (1,8 %)	8,15 (7,2 %)
tlparBLYP/LANL2DZ	1,00 (9,1 %)	1,68 (1,2 %)	2,616 (3,4 %)	7,91 (4,1 %)
B3LYP/LANL2DZ	1,05 (4,5 %)	1,58 (7,1 %)	2,611 (3,2 %)	7,80 (2,6 %)
BVWN5/LANL2DZ	1,36 (23,6 %)	1,56 (8,2 %)	2,649 (4,7 %)	8,14 (7,1 %)
B3PW91/LANL2DZ	0,98 (10,9 %)	1,52 (10,6 %)	2,589 (2,3 %)	7,63 (0,04 %)
B3P86/LANL2DZ	1,53 (39,1 %)	1,58 (7,1 %)	2,576 (1,8 %)	8,27 (8,8 %)
MPW1PW91/LANL2DZ	0,93 (15,5 %)	1,50 (11,8 %)	2,590 (2,3 %)	7,54 (0,08 %)
G96LYP/LANL2DZ	0,95 (13,6 %)	1,61 (5,3 %)	2,599 (2,7 %)	7,80 (2,6 %)
G96VWN5/LANL2DZ	1,31 (19,1 %)	1,48 (12,9 %)	2,631 (4,0 %)	8,03 (5,7 %)
BLYP/SDD	1,16 (5,5 %)	1,68 (1,2 %)	2,603 (2,8 %)	8,08 (6,3 %)
B3LYP/SDD	1,19 (8,2 %)	1,59 (6,5 %)	2,595 (2,5 %)	7,94 (4,5 %)
B3PW91/SDD	1,10 (0,00 %)	1,53 (10,0 %)	2,574 (1,7 %)	7,79 (2,5 %)
G96LYP/SDD	1,08 (1,8 %)	1,63 (4,1 %)	2,589 (2,3 %)	7,98 (5,0 %)
SVWN/DZVP	1,46 (32,7 %)	1,78 (4,7 %)	2,566 (1,4 %)	8,29 (9,1 %)
SVWN5/DZVP	1,05 (4,5 %)	1,75 (2,9 %)	2,572 (1,6 %)	7,89 (3,8 %)
MCPF [31]	0,75** (31,8 %)	–	2,657 (5,0 %)	6,74 (11,3 %)
1e-RECP-CVC-CI [5,6]	1,11 (0,9 %)	1,606 (5,5 %)	2,612 (3,2 %)	7,64 (0,5 %)
11e-RECP-RASSCF [37]	–	–	2,582 (2,0 %)	6,63 (12,8 %)
LSD [7]	–	–	2,504 (1,1 %)	8,58 (12,9 %)
1e-RECP-BLYP [38]	0,92 (16,4 %)	–	2,543 (0,5 %)	7,83 (3,0 %)
11e-RECP-EOM-CC [33]	–	–	2,52 (0,4 %)	7,26 (4,5 %)
MCQDPT2(FOVS) [39]	0,83 (24,5 %)	1,52 (10,6 %)	2,605 (2,9 %)	7,19 (5,4 %)
Эксперимент	1,1 [12]	1,7 [12]	2,531 [40]	7,60 [41]

\* Значения в скобках – относительная погрешность рассчитанной величины по сравнению с экспериментальным значением.

\*\* Величина соответствует энергии сродства к электрону.

### 3. РАСЧЕТЫ ЭЛЕКТРОННОЙ И ГЕОМЕТРИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ НЕЙТРАЛЬНЫХ КЛАСТЕРОВ С $n \leq 6$ И ИХ АНИОНОВ

Для оценки применимости различных методов в рамках модели DFT для исследования свойств кластеров большего размера, чем димеры, были выполнены расчеты VDE и  $T_e$  анионных кластеров  $Ag_n^-$  с  $3 \leq n \leq 6$ , а также  $IP_v$  для нейтральных кластеров с  $3 \leq n \leq 5$ , структуры которых изучены достаточно хорошо. В силу того, что пространственное строение анионных форм тримеров и тетрамеров, а также нейтрального тетрамера серебра достаточно подробно изучено и для них нет близких по энергии изомеров [5–7, 31, 33, 34, 38], для этих кластеров рассмотрены только наиболее устойчивые структуры. В случае остальных кластеров в качестве исходных для оптимизации геометрии выбирались структуры, которые согласно имеющимся литературным данным характеризуются наиболее низкими значениями полной энергии.

Для расчетов были выбраны методы, дающие наилучшие результаты для димера и его аниона, – базис LANL2DZ с функционалами SVWN5, BLYP, B3LYP, B3PW91 и G96LYP, базис SDD с функционалами B3PW91 и G96LYP и базис DZVP с функционалом SVWN5. Результаты расчетов представлены в табл. 2 и 3, а структуры, рассчитанные в рамках метода SVWN5/LANL2DZ, дающего минимальную погрешность для равновесной длины связи в димере, – на рис. 1.

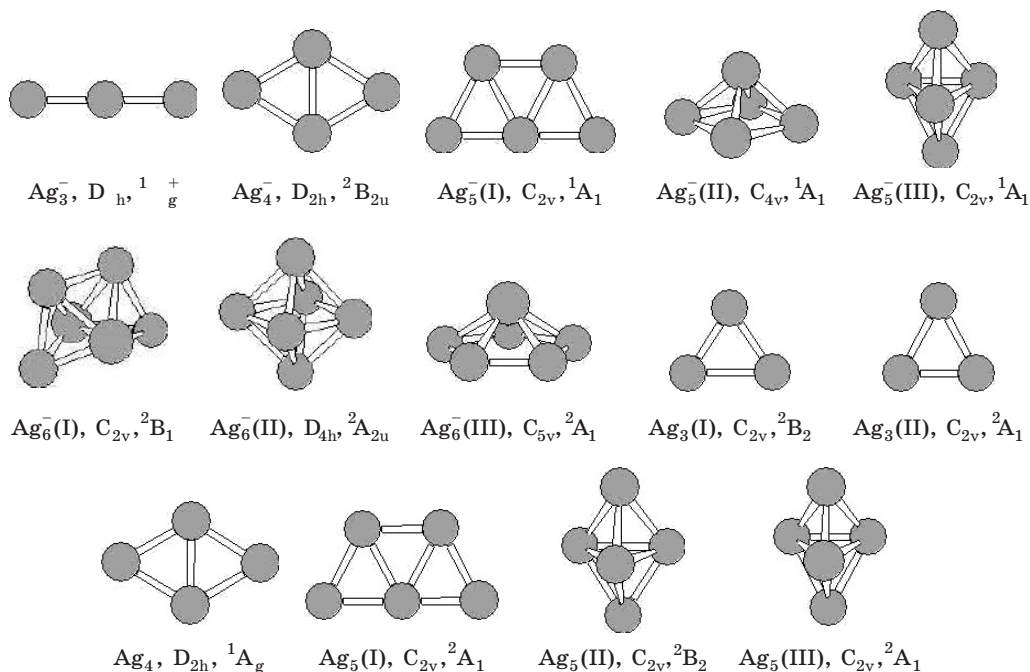


РИС. 1. Оптимизированные методом SVWN5/LANL2DZ геометрические структуры кластеров серебра. Под структурами приведены точечные группы симметрии и термы их состояний

### 3.1. Геометрические параметры и относительные энергии изомеров кластерных анионов

Согласно расчетам со всеми использованными функционалами наиболее устойчивым является анион пентамера  $\text{Ag}_5^-$  (I) (рис. 1), энергия которого значительно ниже таковой для изомеров  $\text{Ag}_5^-$  (II) и  $\text{Ag}_5^-$  (III) (табл. 2). Необходимо отметить, что выполненные расчеты свидетельствуют о том, что структура  $\text{C}_{4v}\text{Ag}_5^-$  (II), не исследованная в [6], является более устойчивой, чем  $\text{Ag}_5^-$  (III). Разница в энергиях между структурами  $\text{Ag}_5^-$  (I) и  $\text{Ag}_5^-$  (III) значительно превышает полученную в работе [6].

В случае кластеров  $\text{Ag}_6^-$  наблюдается более сложная картина. Согласно расчетам методом SVWN5/LANL2DZ наиболее устойчивой является структура (I). Этот результат, а также порядок расположения структур по энергиям хорошо согласуются с результатами работы [6]. В то же время расчеты с функционалами B3LYP, BLYP и G96LYP предсказывают более низкую энергию для структуры  $\text{Ag}_6^-$  (III), чем для  $\text{Ag}_6^-$  (I). Сопоставление рассчитанных для этих структур значений VDE и  $T_e$  с экспериментальными данными (см. п. 3.3, 3.4) показывает, что последним соответствует структура  $\text{Ag}_6^-$  (I), и, следовательно, результаты расчетов относительной устойчивости гексамеров, полученные с использованием функционалов B3LYP, BLYP и G96LYP, следует считать некорректными. Учитывая, что методы B3LYP/LANL2DZ и G96LYP/SDD позволяют наиболее корректно предсказывать равновесную длину связи и электронные характеристики димера серебра и его аниона, полученный для гексамеров результат показывает, что хорошее соответствие теоретических и экспериментальных данных для димеров не гарантирует получение удовлетворительных результатов для кластеров большего размера. Следует также отметить, что переход от базисного набора LANL2DZ к SDD практически не влияет на расчетные значения относительных энергий изомеров. В то же время использование полноэлектронного базисного набора в случае пентамеров приводит к существенным отличиям относительных энергий по сравнению с рассчитанными в базисе LANL2DZ (табл. 2). Тем не менее порядок расположения структур изомеров по энергиям при переходе от одного базисного набора к другому сохраняется во всех случаях.

### 3.2. Геометрические параметры и относительные энергии изомеров нейтральных кластеров

В согласии с результатами более ранних расчетов [5, 7, 31, 34, 42] для тримеров серебра находятся лишь результаты расчета с функционалами SVWN5 и B3PW91, причем при переходе от базисного набора LANL2DZ к более сложным базисам SDD и DZVP значения относительных энергий изомеров для тримера практически не изменяются. Результаты расчетов с функционалами

Таблица 2

Экспериментальные и расчетные значения VDE для кластеров  $\text{Ag}_n^-$ ,  $T_e$   
для кластеров  $\text{Ag}_n$  с геометрией анионов и относительные энергии изомеров

Параметр	$\text{Ag}_3^-$	$\text{Ag}_4^-$	$\text{Ag}_5^-(\text{I})$	$\text{Ag}_5^-(\text{II})$	$\text{Ag}_5^-(\text{III})$	$\text{Ag}_6^-(\text{I})$	$\text{Ag}_6^-(\text{II})$	$\text{Ag}_6^-(\text{III})$
ЭКСПЕРИМЕНТ [12]								
VDE	2,40	1,63	2,12	–	–	2,08	–	–
$T_e$	1,19	0,77	1,20	–	–	0,28	–	–
SVWN5/LANL2DZ								
$\Delta E$	–	–	0,00	0,43	0,71	0,00	0,09	0,29
VDE	2,58	1,94	2,38	2,60	2,21	2,41	2,85	1,82
$T_e$	1,11	0,75	1,22	2,83	0,61	0,27	0,08	1,56
BLYP/LANL2DZ								
$\Delta E$	–	–	0,00	0,62	0,88	0,00	0,17	–0,06
VDE	2,22	1,70	2,10	2,30	2,20	2,06	2,49	1,55
$T_e$	1,02	0,64	0,99	2,37	–	0,27	0,01	1,40
B3LYP/LANL2DZ								
$\Delta E$	–	–	0,00	0,60	0,86	0,00	0,17	–0,02
VDE	2,23	1,71	2,08	2,27	2,18	2,07	2,48	1,55
$T_e$	1,13	0,62	1,06	2,70	0,03	0,24	0,04	1,41
B3PW91/LANL2DZ								
$\Delta E$	–	–	0,00	0,54	0,81	0,00	0,16	0,11
VDE	2,11	1,61	1,92	2,14	1,95	1,99	2,35	1,44
$T_e$	1,15	0,59	1,15	2,88	0,23	0,18	0,11	1,41
G96LYP/LANL2DZ								
$\Delta E$	–	–	0,00	0,64	0,90	0,00	0,19	–0,04
VDE	2,14	1,61	1,99	2,19	2,10	1,97	2,38	1,45
$T_e$	1,03	0,63	1,03	2,44	–	0,25	0,03	1,40
B3PW91/SDD								
$\Delta E$	–	–	0,00	0,54	0,83	0,00	0,15	0,13
VDE	2,27	1,69	2,01	2,24	2,03	2,06	2,69	1,51
$T_e$	1,13	0,62	1,19	2,91	0,26	0,19	0,09	1,43
G96LYP/SDD								
$\Delta E$	–	–	0,00	0,65	0,92	0,00	0,17	–0,03
VDE	2,32	1,72	2,11	2,31	2,21	2,07	2,49	1,54
$T_e$	1,00	0,65	1,04	2,39	0,01	0,26	–	1,40
SVWN5/DZVP								
$\Delta E$	–	–	0,00	0,29	0,56	0,00	0,05	0,34
VDE	2,33	1,76	2,16	2,38	1,99	2,22	2,63	1,67
$T_e$	1,06	0,68	1,13	2,74	0,59	0,22	0,02	1,42

BLYP, B3LYP и G96LYP не согласуются с данными работ [5, 7, 31, 34, 42], указывающими на то, что в случае нейтральных тримеров существуют две близкие по энергии структуры –  $Ag_3(I)$  и  $Ag_3(II)$ , причем  $Ag_3(I)$  соответствует глобальному минимуму на ППЭ. Оптимизация геометрии с использованием указанных функционалов приводит к структуре  $Ag_3(I)$ , параметры которой существенно отличаются от полученных в работах [5, 7, 34, 42], согласно которым валентный угол при вершине равнобедренного треугольника в структуре  $Ag_3(I)$  составляет около  $70^\circ$ , тогда как в рассчитанных с функционалами BLYP, B3LYP и G96LYP структурах он превышает  $140^\circ$ . Следует отметить, что значения  $IP_v$  для структуры  $Ag_3(I)$ , рассчитанные с функционалами BLYP, B3LYP и G96LYP, также не соответствуют экспериментальным данным (см. п. 3.5). Расчеты с функционалами BLYP, B3LYP и G96LYP показывают, что разность между полными энергиями структур  $Ag_3(I)$  и  $Ag_3(II)$  превышает величину 0,1 эВ, тогда как расчеты, выполненные ранее [5, 31, 34, 42], свидетельствуют о том, что эта разность составляет примерно 0,03 эВ.

Расчеты со всеми функционалами показывают, что для пентамеров наиболее устойчивой оказывается структура  $Ag_5(I)$ , это согласуется с результатами работ [5, 31] и экспериментальными данными [13]. Как и в случае анионных кластеров, переход от базиса LANL2DZ к SDD практически не приводит к изменению относительных энергий изомеров. В то же время использование полноэлектронного базисного набора DZVP приводит к существенным отличиям значений относительных энергий по сравнению с рассчитанными в базисе LANL2DZ (табл. 3).

Таблица 3

Значения относительных энергий изомеров,  
экспериментальные и расчетные величины  $IP_v$  кластеров  $Ag_n$

Параметр	$Ag_3(I)$	$Ag_3(II)$	$Ag_4$	$Ag_5(I)$	$Ag_5(II)$	$Ag_5(III)$
ЭКСПЕРИМЕНТ [41]						
$IP_v$ , эВ	6,20	–	6,65	6,35	–	–
SVWN5/LANL2DZ						
$\Delta E$ , эВ	0,00	0,03	7,01	0,00	0,40	0,42
$IP_v$ , эВ	6,19	6,11		6,62	6,45	6,38
BLYP/LANL2DZ						
$\Delta E$ , эВ	0,00	0,15	–	0,00	0,69	0,65*
$IP_v$ , эВ	6,85	5,81	6,50	6,17	6,19	5,76
B3LYP/LANL2DZ						
$\Delta E$ , эВ	0,00	0,11	–	0,00	0,66	0,70
$IP_v$ , эВ	6,85	5,77	6,43	6,15	6,12	5,97
B3PW91/LANL2DZ						
$\Delta E$ , эВ	0,00	0,04	–	0,00	0,58	0,61
$IP_v$ , эВ	5,82	5,66	6,32	6,06	5,97	5,86



Окончание табл. 3

Параметр	Ag <sub>3</sub> (I)	Ag <sub>3</sub> (II)	Ag <sub>4</sub>	Ag <sub>5</sub> (I)	Ag <sub>5</sub> (II)	Ag <sub>5</sub> (III)
G96LYP/LANL2DZ						
ΔE, эВ	0,00	0,14	–	0,00	0,70	0,66*
IP <sub>(v)</sub> , эВ	6,81	5,74	6,42	6,10	6,10	5,67
B3PW91/SDD						
ΔE, эВ	0,00	0,04	–	0,00	0,57	0,59
IP <sub>(v)</sub> , эВ	5,94	5,80	6,48	6,20	6,06	5,97
G96LYP/SDD						
ΔE, эВ	0,00	0,14	–	0,00	0,71	0,74
IP <sub>(v)</sub> , эВ	6,98	5,91	6,59	6,25	6,22	6,06
SVWN5/DZVP						
ΔE, эВ	0,00	0,03	–	0,00	0,27	0,27
IP <sub>(v)</sub> , эВ	5,92	5,83	6,63	6,28	6,12	6,07

\* Рассчитанная геометрия не соответствует приведенной на рис. 1.

### 3.3. Энергии вертикального отрыва электрона от кластерных анионов

Результаты расчетов VDE кластеров серебра с  $n \leq 6$  с использованием различных методов, а также экспериментальные данные представлены в табл. 2. Рассчитанные методом SVWN5/LANL2DZ значения VDE оказываются завышенными по сравнению с экспериментальными величинами. При этом для димера результаты расчетов лишь незначительно превышают экспериментальное значение, тогда как для кластеров большего размера различия становятся существенными и для пентамера уже нельзя провести идентификацию экспериментально наблюдаемых структур, основываясь только на результатах расчета VDE. Подобная, но менее ярко выраженная картина наблюдается и для расчетов в базисе DZVP с функционалом SVWN5. В этом случае значения VDE для димеров и тримеров несколько ниже, а для кластеров большего размера – выше экспериментальных величин. Отметим, однако, что в случае метода SVWN5/DZVP отличие расчетных значений VDE для наиболее устойчивых изомеров от экспериментальных невелико. Рассчитанные методом B3PW91/LANL2DZ значения VDE, соответствующие наиболее устойчивым структурам, плохо согласуются с экспериментальными данными (табл. 2). Использование базиса SDD, как указывалось ранее, приводит к увеличению значения VDE и позволяет несколько улучшить согласие расчетных и экспериментальных данных. Наконец, результаты расчетов VDE для наиболее устойчивых структур гексамеров с функционалами BLYP, B3LYP и G96LYP не согласуются с экспериментальными результатами. Заметим, однако, что рассчитанные с использованием этих функционалов значения VDE, соответствующие наиболее устойчивым структурам димеров, тримеров, тетрамеров и пентамеров, хорошо согласуются с экспериментальными данными.

Расчетная величина VDE для второго по энергии гексамера, имеющего структуру  $\text{Ag}_6^-(\text{I})$ , также хорошо согласуется с экспериментальными данными. Принимая во внимание хорошее соответствие результатов расчетов VDE и  $T_e$  (см. п. 3.4) для структуры  $\text{Ag}_6^-(\text{I})$  экспериментальным данным (табл. 2), а также большую стабильность структуры  $\text{Ag}_6^-(\text{I})$  согласно расчетам с использованием функционалов SVWN5, B3PW91 и данным работы [6], можно полагать, что экспериментальным данным соответствует именно эта структура. Это предположение получило подтверждение при расчетах характеристик кластеров серебра с использованием разработанного в рамках настоящей работы функционала (см. п. 4.1). Несмотря на то, что расчеты с функционалами BLYP, G96LYP и B3LYP не всегда позволяют корректно оценивать относительные энергии изомеров, наилучшее согласие с экспериментальными данными для VDE достигается в случае методов BLYP/LANL2DZ, B3LYP/LANL2DZ и G96LYP/SDD (табл. 2).

### 3.4. Энергии возбуждения нейтральных кластеров с геометрией анионов

В настоящей работе для нейтральных кластеров серебра с геометрией анионов были рассчитаны энергии, соответствующие переходам из основного в первое возбужденное состояние. Результаты расчетов приведены в табл. 2. Как и в случае VDE, для функционалов BLYP, B3LYP и G96LYP экспериментальные значения  $T_e$  для гексамеров следует сопоставлять с рассчитанными для второй по энергии структуры  $\text{Ag}_6^-(\text{I})$ . Данные табл. 3 показывают, что наиболее хорошее согласие достигается в случае метода SVWN5/LANL2DZ. Результаты расчетов с функционалом SVWN5 в полноэлектронном базисе также хорошо соответствуют экспериментальным данным. В этом случае рассчитанные значения энергий возбуждения оказываются несколько заниженными по сравнению с экспериментальными, однако различие между расчетными и экспериментальными значениями  $T_e$  не превышает 0,1 эВ. Результаты расчетов с использованием других функционалов согласуются с экспериментальными данными несколько хуже (табл. 2).

### 3.5. Вертикальные потенциалы ионизации нейтральных кластеров

Результаты расчетов  $\text{IP}_v$  кластеров серебра представлены в табл. 3. Наиболее точные результаты получены при использовании метода SVWN5/DZVP. Как и для других рассмотренных ранее характеристик, расширение базисного набора в отличие от выбора типа функционала практически не влияет на характер зависимости изменения  $\text{IP}_v$  от размера кластера. Отметим также, что расчеты с функционалами BLYP, B3LYP и G96LYP не позволяют получать корректные результаты для тримеров. Однако это, по-видимому, обусловлено не ошибками при вычислении вертикального потенциала ионизации, а неточностью результатов, обусловленных использованием этих функционалов для оптимизации геометрии кластеров.

Данные табл. 3 показывают, что абсолютная погрешность при расчетах  $IP_v$  превышает величины отклонений от экспериментальных данных, полученные при расчетах VDE и  $T_e$ , однако вследствие большой величины  $IP_v$  относительная погрешность при расчетах  $IP_v$  не превосходит таковую при расчетах VDE и  $T_e$ .

#### 4. РАСЧЕТЫ ЭЛЕКТРОННОЙ И ГЕОМЕТРИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ КЛАСТЕРОВ СЕРЕБРА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ РАЗРАБОТАННОГО ПОЛУЭМПИРИЧЕСКОГО ФУНКЦИОНАЛА

Анализ полученных данных (табл. 1–3) показывает, что методы DFT в целом позволяют получать хорошие результаты при расчетах некоторых характеристик кластеров серебра. При этом определяющим является выбор используемого для расчета функционала, тогда как тип базисного набора практически не влияет на качественную зависимость изменения VDE,  $T_e$  и  $IP_v$  от размера кластера. Существенным недостатком рассмотренных методов является то, что среди них нет ни одного, позволяющего с высокой точностью рассчитать одновременно все рассмотренные характеристики кластеров серебра, поэтому для описания разных свойств необходимо использовать различные методы. Например, сочетание функционала SVWN5 с базисом LANL2DZ хорошо подходит для расчетов пространственной структуры кластеров, а также  $T_e$ , но не годится для расчетов VDE. Методы B3LYP/LANL2DZ, BLYP/LANL2DZ и G96LYP/SDD, дающие наиболее точные результаты при расчетах VDE, не подходят для описания пространственной структуры кластеров. Наиболее близкие к экспериментальным результаты для всех исследованных свойств дает метод SVWN5/DZVP. При этом результаты расчетов с использованием локального функционала оказываются более точными, чем расчеты с градиентно-скорректированными гибридными функционалами. Необходимо, однако, учитывать, что разработанные в последнее время функционалы, в особенности полуэмпирические, позволяют достигать лучшего соответствия расчетных и экспериментальных данных преимущественно для органических молекул. Как правило, при их параметризации не используются соединения, содержащие связи металл – металл. Кроме того, базисный набор DZVP разработан специально для расчетов с функционалом LSD [28].

Анализ полученных данных с позиций второй решаемой в рамках настоящей работы задачи – установления структур анионных кластеров  $Ag_7^-$ ,  $Ag_9^-$  и  $Ag_{10}^-$  – позволяет сделать следующие заключения: для надежной идентификации структуры этих кластеров необходимо, чтобы метод расчета корректно описывал относительную устойчивость изомеров и позволял с высокой точностью рассчитывать величины VDE и  $T_e$ . Из всех рассмотренных выше методов для корректного описания относительной устойчивости изомеров пригодны лишь SVWN5/LANL2DZ, SVWN5/DZVP, B3PW91/LANL2DZ и B3PW91/SDD. При этом расчеты с функционалом B3PW91 приводят к заниженным результатам как для VDE, так и для  $T_e$ , и, следовательно, при расчетах фотоэлектронных спектров с этим функционалом можно ожидать существенных ошибок. Метод SVWN5/LANL2DZ достаточно точно предсказывает значения  $T_e$ ,

тогда как величины VDE оказываются существенно завышенными. Наконец, метод SVWN5/DZVP позволяет получать в целом хорошие результаты, но использование полноэлектронного базисного набора для проведения расчетов больших кластеров требует значительных затрат компьютерного времени.

Основываясь на выявленных особенностях применимости различных методов в рамках модели DFT для расчетов некоторых характеристик кластеров серебра, мы разработали новый полуэмпирический функционал, позволяющий в сочетании с умеренным базисным набором LANL2DZ рассчитывать одновременно геометрические и энергетические характеристики кластеров серебра с более высокой точностью, чем описанные к настоящему времени функционалы. Разработанный функционал (XC) имеет следующую форму:

$$\alpha E_x^S + (1 - \alpha) E_x^{HF} + \beta E_c^{LYP} + (1 - \beta) E_c^{VWN},$$

где  $\alpha = 0,7$ ;  $\beta = 0,6$ ;  $E_x^S$ ,  $E_x^{HF}$ ,  $E_c^{LYP}$  и  $E_c^{VWN}$  – обозначения членов, представляющих обменную и корреляционную энергии (обозначения взяты из [17]).

Ниже проведен анализ результатов расчетов характеристик анионных и нейтральных кластеров серебра с использованием указанного функционала.

#### 4.1. Структуры $Ag_n^-$ ( $n = 2 - 6$ ) и $Ag_n$ ( $n = 2 - 5$ )

Ввиду того, что геометрические параметры кластеров серебра, рассчитанные методом XC/LANL2DZ, оказались близкими к представленным на рис. 1, в настоящей работе не приводятся структуры, рассчитанные с использованием функционала XC. Результаты расчетов VDE,  $T_e$  и  $IP_v$  кластеров серебра с использованием функционала XC представлены в табл. 4 и 5, а на рис. 2 экспериментальные зависимости этих характеристик от размера кластера сопоставлены с рассчитанными теоретически. Результаты расчетов геометрических характеристик и относительной устойчивости изомеров анионных и нейтральных кластеров серебра (табл. 4, 5) хорошо согласуются с результатами ранее выполненных расчетов [5–7, 31, 34], экспериментальными данными и выводами об относительной устойчивости кластеров, сделанными в п. 3.1 и 3.2 настоящей работы. Рассчитанное для димера серебра значение равновесной длины связи составляет 2,533 Å, тогда как экспериментальное значение равно 2,531 Å. С увеличением размера кластера длины связей несколько увеличиваются. Так, в пентамере  $Ag_5(I)$  минимальное межатомное расстояние составляет 2,662 Å. Равновесное межатомное расстояние увеличивается также при переходе от нейтральных кластеров к кластерным анионам, например, для кластера  $Ag_2^-$  оно составляет 2,657 Å.

Наиболее устойчивыми анионными кластерами являются линейный тример, тетрамер ромбической формы, пентамер  $Ag_5^- (I)$  и гексамер  $Ag_6^- (I)$ . Для всего ряда кластеров отличие расчетных значений VDE и  $T_e$  для наиболее устойчивых изомеров от соответствующих экспериментальных величин не превышает 0,1 эВ, в то время как для менее устойчивых изомеров величины VDE и  $T_e$  значительно отличаются от экспериментальных (рис. 2). Величины  $T_e$  оказываются несколько завышенными для кластеров с нечетным числом атомов и немного за-

ниженными для кластеров с четным числом атомов. Однако погрешность в определении  $T_e$  по сравнению с экспериментальной не превышает 0,1 эВ, тогда как точность в определении положения линии в фотоэлектронном спектре составляет  $\pm 0,05$  эВ [12]. Таким образом, сопоставление расчетных положений первых двух линий в фотоэлектронном спектре с экспериментальными и анализ значений относительных энергий изомеров позволяют провести строгую идентификацию структур анионных кластеров серебра. Так, для наиболее устойчивой структуры  $Ag_5^-(I)$  расчетные значения VDE и VDE, просуммированного с  $T_e$ , соответственно равны 2,10 и 3,39 эВ, тогда как экспериментальные величины составляют соответственно 2,12 и 3,32 эВ. Для гексамера наиболее устойчивой структуре  $Ag_{2-6}^-(I)$  соответствуют расчетные значения VDE и суммы VDE с  $T_e$  2,17 и 2,40 эВ, а соответствующие экспериментальные значения равны 2,08 и 2,36 эВ. При этом для наиболее близкого по энергии изомера  $Ag_{2-6}^-(II)$  указанные величины составляют 2,60 и 2,71 эВ. Для соответствующих структур  $Ag_{2-6}^-$  и  $Ag_{2-5}$  расчетные величины VDE и  $T_e$  близки к значениям, полученным в работе [6]. Необходимо отметить, однако, что расчетные данные, полученные в этой работе для гепта- и наномеров, не согласуются с результатами более поздних экспериментальных исследований [12]. Результаты расчетов методом XC/LANL2DZ для этих кластеров представлены в п. 4.2.

Таблица 4

Значения относительных энергий изомеров, экспериментальные и расчетные величины VDE для кластеров  $Ag_n^-$  и  $T_e$  для кластеров  $Ag_n$  с геометрией аниона

Параметр	$Ag_2^-$	$Ag_3^-$	$Ag_4^-$	$Ag_5^-(I)$	$Ag_5^-(II)$	$Ag_5^-(III)$	$Ag_6^-(I)$	$Ag_6^-(II)$	$Ag_6^-(III)$
ЭКСПЕРИМЕНТ [12]									
VDE, эВ	1,1	2,40	1,63	2,12	–	–	2,08	–	–
$T_e$ , эВ	1,7	1,19	0,77	1,20	–	–	0,28	–	–
XC/LANL2DZ									
$\Delta E$ , эВ	–	–	–	0,00	0,44	0,73	0,00	0,12	0,26
VDE, эВ	1,06	2,34	1,73	2,10	2,35	1,98	2,17	2,60	1,58
$T_e$ , эВ	1,76	1,25	0,71	1,29	3,23	0,56	0,23	0,11	1,55

Таблица 5

Значения относительных энергий изомеров, экспериментальные и расчетные величины  $IP_v$  кластеров  $Ag_n$

Параметр	$Ag_2$	$Ag_3(I)$	$Ag_3(II)$	$Ag_4$	$Ag_5(I)$	$Ag_5(II)$	$Ag_5(III)$
ЭКСПЕРИМЕНТ [41]							
$IP_v$	7,60	6,20	–	6,65	6,35	–	–
XC/LANL2DZ							
$\Delta E$	–	0,00	0,03	–	0,00	0,44	0,45
$IP_v$	7,97	5,90	5,81	6,63	6,31	6,14	6,06



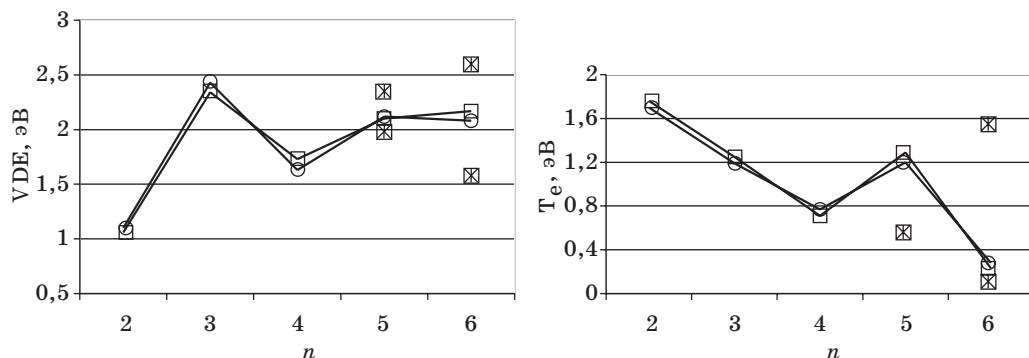


РИС. 2. Сопоставление расчетных и экспериментальных зависимостей VDE и  $T_e$  от размера кластера:

○ – эксперимент, □ – XC/LANL2DZ, ☒ – изомеры

Наиболее устойчивыми нейтральными кластерами являются: тример с симметрией  $C_{2v}$  и углом при вершине треугольника, равным  $68,4^\circ$ , тетрамер ромбической формы и пентамер  $Ag_5(I)$ . Расчетные геометрические характеристики нейтральных кластеров очень близки к таковым, полученным в работе [5] и рассчитанным нами ранее методом MCQDPT2 [35]. В то же время относительные энергии изомеров пятиатомных кластеров серебра, полученные в настоящей работе, и в статье [5] существенно отличаются. Так, по данным работы [5], энергии структур  $Ag_5(I)$  и  $Ag_5(II)$  практически одинаковы, тогда как метод XC/LANL2DZ предсказывает значительно большую устойчивость планарной структуры  $Ag_5(I)$  (табл. 5). Согласно [13], планарная структура также является наиболее устойчивой и наблюдается экспериментально. Этот результат подтверждается расчетами DFT с другими функционалами (см. п. 3.2) и расчетами, выполненными в работе [18]. Рассчитанные для наиболее устойчивых структур значения вертикальных потенциалов ионизации согласуются с экспериментальными данными лучше, чем  $IP_v$ , рассчитанные для изомеров. Однако в силу того, что относительная погрешность при расчетах  $IP_v$  превышает таковую для VDE и  $T_e$ , а также поскольку погрешность при экспериментальном определении  $IP_v$  достаточно велика, установление структур нейтральных кластеров представляет более сложную задачу, чем определение структур кластерных анионов.

## 4.2. АНИОНЫ КЛАСТЕРОВ СЕРЕБРА С $n = 7, 9, 10$

Для идентификации структур анионных кластеров серебра  $Ag_7^-$ ,  $Ag_9^-$  и  $Ag_{10}^-$  методом XC/LANL2DZ были рассчитаны равновесные геометрии 20 структур. На рис. 3 приведены структуры изомеров, энергии которых не превышают энергию наиболее устойчивого изомера на 0,5 эВ. Для кластера  $Ag_9^-$  была проведена оптимизация геометрии структур, ранее описанных в литературе [6], и ряда других структур. В качестве исходных структур для оптимизации геометрии кластеров  $Ag_7^-$  и  $Ag_{10}^-$  выбирались структуры, образующиеся при добавлении атома серебра к наиболее устойчивым изомерам  $Ag_6^-$  и



$\text{Ag}_9^-$ . Относительные энергии изомеров, а также величины VDE и  $T_e$  приведены в табл. 5, 6. Расчетные значения вертикальных переходов для различных изомеров, относительные энергии которых находятся в пределах 0,1 эВ, сопоставлены с экспериментальным фотоэлектронным спектром на рис. 4–6.

Таблица 6

Рассчитанные методом XC/LANL2DZ значения относительной устойчивости, расчетные и экспериментальные величины VDE для кластеров  $\text{Ag}_{7,9,10}^-$

Кластер	Терм состояния	Конфигурация	$\Delta E$ , эВ	VDE, эВ	VDE <sub>экспер.</sub> , эВ
$\text{Ag}_7^-(\text{I})$	$^1\text{A}_1$	$(1a_1^2 1e^4)$	0,00	2,68	2,60–2,73
$\text{Ag}_7^-(\text{II})$	$^1\text{A}'_1$	$(1e_1^4 1a_2'^2)$	0,08	2,19	–
$\text{Ag}_7^-(\text{III})$	$^1\text{A}_1$	$(1e^4 1a_1'^2)$	0,14	2,35	–
$\text{Ag}_7^-(\text{IV})$	$^1\text{A}_1$	$(1a_1^2 1b_2^2 1b_1'^2)$	0,19	2,66	–
$\text{Ag}_9^-(\text{I})$	$^1\text{A}_1$	$(1b_1^2 1b_2^2 1a_2'^2)$	0,00	2,79	2,77
$\text{Ag}_9^-(\text{II})$	$^1\text{A}'$	$(1a''^2 1a''^2 2a''^2)$	0,013	2,46	2,45
$\text{Ag}_9^-(\text{III})$	$^1\text{A}$	$(1a''^2 1b^2 2a^2)$	0,07	2,56	–
$\text{Ag}_9^-(\text{IV})$	$^1\text{A}'$	$(1a''^2 1a''^2 2a''^2)$	0,14	2,51	–
$\text{Ag}_9^-(\text{V})$	$^1\text{A}'$	$(1a''^2 1a''^2 2a''^2)$	0,43	2,71	–
$\text{Ag}_{10}^-(\text{I})$	$^2\text{A}''$	$(1a''^2 2a''^2 1a''^1)$	0,00	2,20	2,13
$\text{Ag}_{10}^-(\text{II})$	$^2\text{A}'$	$(1a''^2 1a''^2 2a''^1)$	0,045	2,37	–
$\text{Ag}_{10}^-(\text{III})$	$^2\text{B}_{1g}$	$(1b_{1u}^2 1a_g^2 1b_{1g}^1)$	0,15	2,39	–
$\text{Ag}_{10}^-(\text{IV})$	$^2\text{B}_1$	$(1b_2^2 1a_2^2 1b_1^1)$	0,23	1,73	–
$\text{Ag}_{10}^-(\text{V})$	$^2\text{A}$	–	0,42	1,97	–

4.2.1. Структура  $\text{Ag}_7^-$

В работе [6] на основании сопоставления расчетного и экспериментального фотоэлектронных спектров [15] сделано предположение о существовании для кластера  $\text{Ag}_7^-$  двух близких по энергии структур – квадратной бипирамиды, к одной из граней которой добавлен атом (симметрия  $\text{C}_{3v}$ ), и пентагональной бипирамиды ( $\text{D}_{5h}$ ). Однако рассчитанные для обеих структур энергии переходов не совпадают с недавно опубликованными экспериментальными данными фотоэлектронной спектроскопии [12]. Так, рассчитанное в работе [6] значение

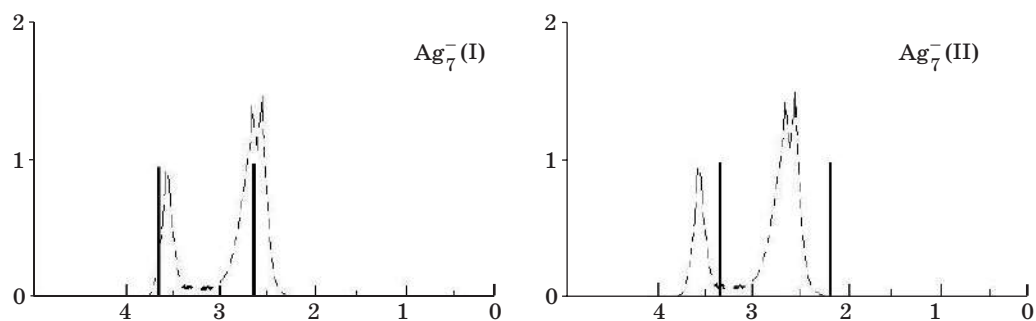


РИС. 4. Рассчитанный методом XC/LANL2DZ и экспериментальный (пунктирная линия) фотоэлектронные спектры кластера  $\text{Ag}_7^-$

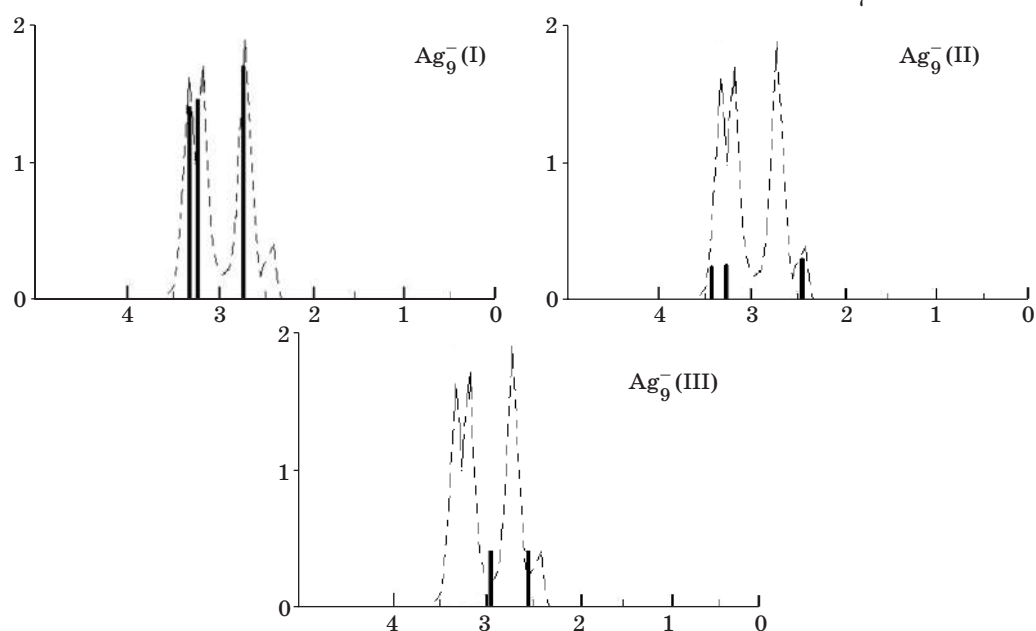


РИС. 5. Рассчитанный методом XC/LANL2DZ и экспериментальный (пунктирная линия) фотоэлектронные спектры кластера  $\text{Ag}_9^-$

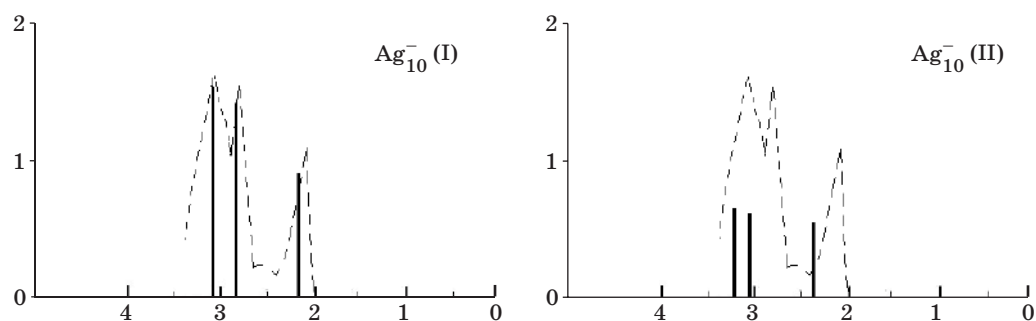


РИС. 6. Рассчитанный методом XC/LANL2DZ и экспериментальный (пунктирная линия) фотоэлектронные спектры кластера  $\text{Ag}_{10}^-$

VDE для структуры  $C_{3v}$  (2,68 эВ) попадает в промежуток между первой (2,60 эВ) и второй (2,73 эВ) линиями в фотоэлектронном спектре. В то же время следующему переходу соответствует значение на энергетической шкале примерно 4,1 эВ, что не согласуется с экспериментально наблюдаемой при 3,60 эВ линией. При этом наиболее устойчивой является структура  $D_{5h}$  [6]. Однако значение VDE, рассчитанное для этой структуры, не согласуется с экспериментальными данными. Для установления структуры кластерного аниона  $Ag_7^-$  нами были проведены расчеты значений VDE и  $T_e$  структур, приведенных на рис. 3, а соответствующие величины сопоставлены с экспериментальными данными фотоэлектронной спектроскопии [12]. Установлено, что четыре изомера имеют энергию в пределах 0,2 эВ. Наиболее устойчивой является структура (I) с симметрией  $C_{3v}$ . Рассчитанное с использованием функционала XC положение первых двух линий в фотоэлектронном спектре (I) соответствует значениям 2,68 и 3,69 эВ, что хорошо согласуется с экспериментальными данными (рис. 4).

Возникновение двух близко лежащих линий 2,60 и 2,73 эВ в ФЭС объясняется в этом случае расщеплением вырожденного состояния  $^2E$ , возникающего при отрыве электрона от кластерного аниона. В то же время расчет для  $Ag_7^-$  (II) дает значения 2,19 и 3,38 эВ, которые не согласуются с экспериментальными данными (рис. 4). К тому же в этом случае основному состоянию гептамера с геометрией аниона соответствует конфигурация  $^2A_2''$ , которая не является вырожденной, и, следовательно, повышение температуры не может приводить к расщеплению линии, соответствующей VDE. Отметим, что структура  $Ag_7^-$  (I) на 0,08 эВ устойчивее, чем  $Ag_7^-$  (II). Однако, согласно данным [6], структура (II) является более устойчивой, что не согласуется с экспериментальными данными. Расчеты методом XC/LANL2DZ показывают, что структуры  $Ag_7^-$  (III) и  $Ag_7^-$  (IV) являются энергетически менее выгодными, чем структура (I). Тем не менее их энергии не столь существенно превышают энергию структуры (I), как указано в работе [6]. Результаты расчетов первых двух линий в фотоэлектронном спектре для структур  $Ag_7^-$  (III) и  $Ag_7^-$  (IV) не согласуются с экспериментальным ФЭС. Полученные данные позволяют предположить, что экспериментально наблюдается структура (I). Геометрические характеристики и характеристики фотоэлектронного спектра для кластеров серебра и меди довольно близки [12, 43]. В связи с этим представлялось интересным сравнение результатов, полученных нами для кластеров  $Ag_7^-$ , с имеющимися в литературе данными по структуре и фотоэлектронным спектрам анионных гептамеров меди. Согласно данным работы [44], в экспериментальном ФЭС анионного гептамера меди наблюдаются линии от двух структур — квадратной бипирамиды, к одной из граней которой добавлен атом меди (симметрия  $C_{3v}$ ), и пентагональной бипирамиды ( $D_{5h}$ ). При этом наиболее устойчивым является изомер с симметрией  $C_{3v}$ , которому соответствуют более интенсивные пики в фотоэлектронном спектре. В выполненных нами расчетах для кластеров  $Ag_7^-$  соответствующие структуры  $C_{3v}$  и  $D_{5h}$  также имеют близкие энергии, однако в фотоэлектронном спектре наблюдаются только линии, соответствующие структуре с симметрией  $C_{3v}$ .



#### 4.2.2. Структура $\text{Ag}_9^-$

В работе [6] было проведено детальное исследование геометрической и электронной структуры кластеров  $\text{Ag}_9^-$ . На основании расчетов относительных энергий изомеров, а также сопоставления расчетных и экспериментальных [15] ФЭС было сделано заключение о том, что две структуры с симметрией  $C_s$  и  $C_2$  вносят вклад в фотоэлектронный спектр. Однако, как и в случае гексамеров, линии переходов в расчетном ФЭС для кластера  $\text{Ag}_9^-$  не согласуются с последними экспериментальными данными [12], в соответствии с которыми первый интенсивный пик, соответствующий энергии вертикального отрыва электрона от наиболее устойчивого кластерного аниона, проявляется при 2,77 эВ. Рассчитанные же в работе [6] величины VDE структур с симметрией  $C_s$  и  $C_2$  оказываются значительно ниже экспериментальных значений и равны соответственно 2,34 и 2,46 эВ. В экспериментальном ФЭС наблюдается также пик низкой интенсивности при 2,45 эВ, который, по-видимому, соответствует VDE второго по устойчивости изомера. Учитывая хорошее согласие рассчитанного для структуры  $C_2$  значения VDE с соответствующим экспериментальным, можно предположить, что структура  $C_2$  действительно вносит вклад в фотоэлектронный спектр. Однако остается неясным, почему структура  $C_s$ , которой по данным [6] соответствует значительно более низкая энергия, не вносит вклад в фотоэлектронный спектр. Принимая во внимание близость геометрических характеристик основных состояний кластеров серебра и меди и с учетом данных, полученных в работе [44], согласно которой наиболее устойчивой для  $\text{Cu}_9^-$  является структура с симметрией  $C_2$ , можно предположить, что структура  $C_2$  является вторым по энергии изомером для кластера  $\text{Ag}_9^-$ . В этом случае неясно, какая структура соответствует наиболее устойчивому изомеру. Для исследования геометрических и электронных характеристик анионных наномеров методами XC/LANL2DZ нами были рассчитаны равновесные геометрии и VDE кластерных анионов, а также энергии переходов ( $T_e$ ) нейтральных кластеров с геометриями анионов для структур  $\text{Ag}_9^-$ , представленных на рис. 3. Найдено, что геометрические характеристики рассчитанных структур очень близки к полученным в работе [6]. Структура  $\text{Ag}_9^-(\text{II})$  с симметрией  $C_s$  более устойчива, чем структура  $\text{Ag}_9^-(\text{III})$  с симметрией  $C_2$ , однако разность между энергиями этих структур значительно меньше рассчитанной в [6] и составляет 0,057 эВ. Наиболее устойчивой является структура  $\text{Ag}_9^-(\text{I})$  с симметрией  $C_{2v}$ , причем ее энергия всего на 0,013 эВ ниже энергии структуры  $\text{Ag}_9^-(\text{II})$ , которая в работе [6] не рассматривалась. Мы также не нашли упоминаний о возможности существования такой структуры в других работах. Матрица силовых постоянных для структуры  $\text{Ag}_9^-(\text{I})$  не содержит отрицательных значений, что указывает на соответствие этой структуре минимума на ППЭ. Рассчитанное для структуры  $\text{Ag}_9^-(\text{I})$  значение VDE (2,79 эВ) хорошо согласуется с экспериментальной величиной (2,77 эВ), соответствующей первой интенсивной линии в ФЭС. Учитывая, что энергия структуры  $\text{Ag}_9^-(\text{II})$  лишь немного превосходит таковую для структуры  $\text{Ag}_9^-(\text{I})$ , можно полагать, что она также может вносить вклад в фотоэлектронный спектр. Для проверки этого предположения нами были прове-

дены расчеты положений трех первых линий в ФЭС для трех структур, полные энергии которых отличаются не более, чем на 0,1 эВ. Результаты расчетов приведены в табл. 6, 7 и на рис. 5, из которого видно, что рассчитанное для структуры  $\text{Ag}_9^-(\text{I})$  положение линий в ФЭС хорошо согласуется с экспериментальными данными [12]. Рассчитанное для структуры  $\text{Ag}_9^-(\text{II})$  значение VDE также хорошо совпадает с экспериментальным положением линии, которой соответствует слабая интенсивность в спектре. Остальные линии от структуры  $\text{Ag}_9^-(\text{II})$  в экспериментальном ФЭС не проявляются, так как на них накладываются более интенсивные пики от структуры  $\text{Ag}_9^-(\text{I})$ . Рассчитанное положение линий для изомера  $\text{Ag}_9^-(\text{III})$  не согласуется с экспериментальным ФЭС, это дает основание полагать, что он не проявляется в эксперименте. Таким образом, согласно полученным результатам наиболее устойчивой является структура  $\text{Ag}_9^-(\text{I})$  с симметрией  $\text{C}_{2v}$ , однако в фотоэлектронном спектре проявляются также линии, соответствующие близкому по энергии изомеру  $\text{Ag}_9^-(\text{II})$ .

Таблица 7

Рассчитанные методом XC/LANL2DZ и экспериментальные значения  $T_e$  кластеров  $\text{Ag}_{7,9,10}$  с геометрией аниона

Кластер	Терм состояния	Конфигурация	$T_e$ , эВ	$T_e$ экспер., эВ
$\text{Ag}_7(\text{I})$	$^2E$	$(1a_1^2 1e^3)$	0,00	0,00
	$^2A_1$	$(1e^4 1a_1^1)$	1,01	0,87–1,00
$\text{Ag}_7(\text{II})$	$2A_2'$	$(1e_1^4 1a_2'^1)$	0,00	
	$2E_1'$	$(1a_2'^2 1e_1^3)$	1,19	
$\text{Ag}_7(\text{III})$	$^2A_1$	$(1e^4 1a_1^1)$	0,00	
	$^2E$	$(1a_1^2 1e^3)$	1,00	
$\text{Ag}_7(\text{IV})$	$^2B_1$	$(1a_1^2 1b_2^2 1b_1^1)$	0,00	
	$^2B_2$	$(1a_1^2 1b_1^2 1b_2^1)$	0,47	
$\text{Ag}_9(\text{I})$	$^2A_1$	$(1b_1^2 1b_2^2 1a_1^1)$	0,00	0,00
	$^2B_2$	$(1b_1^2 1a_1^2 1b_2^1)$	0,45	0,42
	$^2B_1$	$(1a_1^2 1b_2^2 1b_1^1)$	0,52	0,56
$\text{Ag}_9(\text{II})$	$1^2A'$	$(1a'^2 1a''^2 2a'^1)$	0,00	
	$1^2A''$	$(1a'^2 2a'^2 1a''^1)$	0,79	
	$2^2A'$	$(2a'^2 1a''^2 1a'^1)$	0,96	
$\text{Ag}_9(\text{III})$	$1^2A$	$(1a^2 1b^2 2a^1)$	0,00	
	$1^2B$	$(1a^2 2a^2 2b^1)$	0,35	
	$2^2A$	$2a^2 1b^2 1a^1)$	1,15	

Окончание табл. 7

Кластер	Терм состояния	Конфигурация	$T_e$ , эВ	$T_e$ экспер., эВ
Ag <sub>9</sub> (IV)	$1^2A'$	$(1a''^2 1a'^2 2a'^1)$	0,00	
	$2^2A'$	$(1a''^2 2a'^2 1a'^1)$	0,36	
Ag <sub>9</sub> (V)	$1^2A'$	$(1a''^2 1a'^2 2a'^1)$	0,00	
	$2^2A'$	$(1a''^2 2a'^2 1a'^1)$	0,34	
Ag <sub>10</sub> (I)	$1^1A'$	$(1a'^2 2a'^2)$	0,00	0,00
	$1^3A''$	$(1a'^2 2a'^1 1a''^1)$	0,63	0,67
	$2^3A''$	$(1a'^1 2a'^2 1a''^1)$	0,93	0,96
Ag <sub>10</sub> (II)	$1A'$	$(1a''^2 1a'^2)$	0,00	
	$3A'$	$(1a''^2 1a'^1 2a'^1)$	0,67	
	$3A''$	$(1a''^1 1a'^2 2a'^1)$	0,87	
Ag <sub>10</sub> (III)	$1A_g$	$(1b_{1u}^2 1a_g^2)$	0,00	
	$3B_{1g}$	$(1b_{1u}^2 1a_g^1 1b_{1g}^1)$	0,49	
Ag <sub>10</sub> (IV)	$1A_1$	$(1b_2^2 1a_1^2)$	0,00	
	$3B_1$	$(1b_2^2 1a_2^1 1b_1^1)$	0,88	
Ag <sub>10</sub> (IV)	$1A$	—	0,00	
	$3A$	—	0,69	

### 4.2.3. Структура Ag<sub>10</sub><sup>-</sup>

В литературе отсутствуют работы, посвященные детальному исследованию структуры кластеров Ag<sub>10</sub><sup>-</sup>. Для идентификации структуры кластерных анионов декамеров серебра нами была проведена оптимизация геометрии структур, образующихся при добавлении атома серебра к изомерам Ag<sub>9</sub><sup>-</sup>, имеющим наиболее низкую энергию. Рассчитанные равновесные геометрии структур Ag<sub>10</sub><sup>-</sup> приведены на рис. 3. Для каждой структуры было рассчитано положение двух первых линий в ФЭС (табл. 6, 7). Наиболее низкая энергия соответствует структуре Ag<sub>10</sub><sup>-</sup>(I), которая образуется при добавлении атома серебра к структуре Ag<sub>9</sub><sup>-</sup> с симметрией C<sub>2</sub>. Немного более высокая энергия соответствует структуре Ag<sub>10</sub><sup>-</sup>(II), образующейся при добавлении атома к наиболее устойчивой структуре Ag<sub>9</sub><sup>-</sup>(I) с симметрией C<sub>2v</sub>. Другим рассмотренным структурам соответствуют более высокие значения энергий. Рассчитанное значение VDE согласуется с экспериментальным только для структуры Ag<sub>10</sub><sup>-</sup>(I). В этом случае расчетное значение превышает экспериментальное на 0,07 эВ. Рассчитанное

для этой структуры значение  $T_e$  также хорошо согласуется с данными ФЭС.  $T_e$  второй по энергии структуры  $Ag_{10}^-(II)$  соответствует экспериментальным данным, однако расчетное значение VDE для изомера  $Ag_{10}^-(II)$  (2,37 эВ) значительно превышает экспериментальное (2,13 эВ).

Конфигурация основного состояния кластера  $Ag_{10}^-(I) - 1a'^2 2a'^2$ , тогда как конфигурация основного состояния нейтрального кластера —  $1a'^2 2a'^2$ . Следовательно, возникновение первой линии в фотоэлектронном спектре объясняется эмиссией неспаренного электрона с орбитали  $1a''$ . Второй линии соответствует триплетное состояние нейтрального кластера  $1^3 A''$  с конфигурацией  $1a'^2 2a'^1 1a''^1$ , образующееся в результате фотоэмиссии одного из двух электронов с орбитали  $2a'$ . На основании сопоставления экспериментальных и расчетных ФЭС для кластеров серебра с четным числом атомов можно прийти к заключению, что третья линия в экспериментальном фотоэлектронном спектре кластера  $Ag_{10}^-$  не может соответствовать синглетному состоянию  $1^1 A''$ , как в случае димера, тетрамера и гексамера. Во-первых, интенсивности линий, соответствующих синглетному и триплетному состояниям, должны соотноситься как 1 : 3, в то время как третьей линии в экспериментальном спектре  $Ag_{10}^-$  соответствует большая интенсивность, чем второй. Во-вторых, величина расщепления синглет-триплет должна уменьшаться с увеличением размера кластера и, согласно экспериментальным данным, полученным для кластеров  $Ag_2^-$ ,  $Ag_4^-$  и  $Ag_6^-$ , соответствующее значение для декамера должно быть меньше 0,2 эВ. Экспериментальная же разность между положениями третьего и второго пиков в ФЭС  $Ag_{10}^-$  составляет 0,29 эВ. Следовательно, третьей линии в фотоэлектронном спектре кластера  $Ag_{10}^-$  должно соответствовать второе возбужденное триплетное состояние. Рассчитанному для структуры  $Ag_{10}^-(I)$  второму триплетному состоянию соответствует конфигурация  $1a'^2 2a'^1 1a''^1$ . Рассчитанная разность между положениями третьего и второго пиков для структуры  $Ag_{10}^-(I)$  составляет 0,30 эВ (табл. 7), что хорошо согласуется с экспериментальными данными. Вместе с тем соответствующая разность, рассчитанная для кластера  $Ag_{10}^-(II)$ , значительно ниже экспериментального значения и составляет 0,2 эВ (табл. 7). На рис. 6 рассчитанное для структур  $Ag_{10}^-(I)$  и  $Ag_{10}^-(II)$  положение первых трех линий в ФЭС сопоставлено с экспериментальными данными. Для структуры  $Ag_{10}^-(I)$  достигается хорошее согласие между экспериментальными и расчетными данными, в то время как рассчитанное для структуры  $Ag_{10}^-(II)$  положение линий в ФЭС существенно отличается от экспериментальных данных. Как можно видеть из данных табл. 6 и 7, для других рассмотренных структур рассчитанное положение линий в фотоэлектронном спектре не согласуется с экспериментальными данными. Таким образом, анализ расчетных значений относительных энергий изомеров, а также сопоставление расчетных величин VDE и  $T_e$  с параметрами экспериментального фотоэлектронного спектра позволяют утверждать, что структура  $Ag_{10}^-(I)$  является наиболее устойчивым изомером анионного декамера и единственной структурой, вносящей вклад в экспериментальный фотоэлектронный спектр.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе в рамках модели DFT проведено систематическое исследование влияния типа функционала и базисного набора на точность результатов расчета равновесной геометрии, энергий вертикального отрыва электрона от кластерных анионов, энергий возбуждения нейтральных кластеров с геометрией аниона и вертикального потенциала ионизации. На основании полученных результатов разработан оригинальный полумпирический функционал XC, позволяющий в сочетании с умеренным базисным набором LANL2DZ рассчитывать указанные характеристики с хорошим согласием с экспериментальными данными. Показано, что для всего исследованного ряда анионных кластеров ( $\text{Ag}_{2-10}^-$ ) отличие расчетных значений VDE и  $T_e$  для наиболее устойчивых изомеров от соответствующих экспериментальных величин не превышает 0,1 эВ. Сопоставление полученных результатов с экспериментальными данными фотоэлектронной спектроскопии позволило идентифицировать пространственные структуры анионных гептамера и наномера серебра, для которых имелись противоречивые данные, а также декамера серебра, структура которого ранее не исследовалась.

Следует указать на некоторые ограничения предложенного метода. Функционал XC разрабатывался таким образом, чтобы с высокой точностью воспроизводить пространственные, электронные и энергетические характеристики кластеров серебра. Поэтому нет оснований полагать, что использование указанного функционала позволит корректно оценивать соответствующие характеристики систем, содержащих атомы других элементов. Следует отметить также, что использованная методика расчета энергий возбужденных состояний не учитывает возможность подмешивания к основной конфигурации конфигураций других состояний. Вследствие значительного возбуждения кластера в результате эмиссии электронов с орбиталей, находящихся ближе к ядру, для расчетов более высоких возбужденных состояний необходимо использовать многодетерминантную волновую функцию, учитывающую смешивание конфигураций. Следовательно, можно ожидать, что рассмотренная в настоящей работе однодетерминантная модель позволяет достаточно точно предсказывать энергии только низколежащих возбужденных состояний.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Koretsky G. M., Knickelbein M. B. // J. Chem. Phys. 1997. Vol. 107, № 20. P. 10555.
2. Eachus R. S., Marchetti A. P., Muenter A. A. // Annu. Rev. Phys. Chem. 1999. Vol. 50. P. 117.
3. Kim S.—H., Medeiros-Ribeiro G., Ohlberg D. A. A. et al. // J. Phys. Chem. 1999. Vol. 103, № 23. P. 10341.
4. Clotet A., Richart J. M., Illas F. et al. // J. Amer. Chem. Soc. 2000. Vol. 122. P. 7573.
5. Bonacic-Koutecky V., Cespiva L., Fantucci P., Koutecky J. // J. Chem. Phys. 1993. Vol. 98, № 10. P. 7981.
6. Bonacic-Koutecky V., Cespiva L., Fantucci P. et al. // J. Chem. Phys. 1994. Vol. 100, № 1. P. 490.
7. Fournier R. // J. Chem. Phys. 2001. Vol. 115, № 5. P. 2165.
8. Bach S. B. H., Garland D. A., Van Zee R. J., Weltner W. Jr. // J. Chem. Phys. 1987. Vol. 87, № 2. P. 869.
9. Arratia-Perez R., Hernandez-Acevedo L., Alvarez-Thon L. // J. Chem. Phys. 1998. Vol. 108, № 12. P. 5795.

10. Bosnick K. A., Haslett T. L., Fedrigo S. et al. // J. Chem. Phys. 1999. Vol. 111, № 19. P. 8867.
  11. Shvartsburg A. A., Liu B., Liu Z.-Y. et al. // Phys. Rev. Lett. 1999. Vol. 83. P. 2167.
  12. Handschuh H., Cha C.-Y., Bechthold P. S. et al. // J. Chem. Phys. 1995. Vol. 102, № 16. P. 6406.
  13. Haslett T. L., Bosnick K. A., Moskovits M. // J. Chem. Phys. 1998. Vol. 108, № 10. P. 3453.
  14. Parks E. K., Zhu L., Ho J., Riley S. J. // J. Chem. Phys. 1994. Vol. 100, № 17. P. 7206.
  15. Ho J., Ervin K. M., Lineberger W. C. // J. Chem. Phys. 1990. Vol. 93, № 14. P. 6987.
  16. Yanagisawa S., Tsuneda T., Hirao K. // J. Chem. Phys. 2000. Vol. 112, № 1. P. 545.
  17. Ziegler T. // Chem. Rev. 1991. Vol. 91, № 5. P. 651.
  18. Slater J. C. Quantum Theory of Molecular and Solids. Vol. 4: The Self-Consistent Field for Molecular and Solids.
  19. Vosko S. H., Wilk L., Nusair M. // Can. J. Phys. 1980. Vol. 58. P. 1200.
  20. Ceperley D. M., Alder B. J. // Phys. Rev. Lett. 1980. Vol. 45. P. 566.
  21. Miehlisch B., Savin A., Stoll H., Preuss H. // Chem. Phys. Lett. 1989. Vol. 157. P. 200.
  22. Becke A. D. // Phys. Rev. A. 1989. Vol. 38. P. 3098.
  23. Adamo C., Barone V. // J. Comp. Chem. 1998. Vol. 19. P. 419.
  24. Adamo C., Barone V. // J. Chem. Phys. 1998. Vol. 108, № 2. P. 664.
  25. Perdew J. P., Chevary J. A., Vosko S. H. et al. // Phys. Rev. B. 1992. Vol. 46. P. 6671.
  26. Becke A. D. // J. Chem. Phys. 1993. Vol. 98, № 15. P. 5648.
  27. Perdew J. P. // Phys. Rev. B. 1986. Vol. 33. P. 8822.
  28. Godbout N., Salahub D. R., Andzelm J., Wimmer E. // Can. J. Chem. 1992. Vol. 70. P. 560.
- Basis sets were obtained from the Extensible Computational Chemistry Environment Basis Set Database, Version 6/28/02, as developed and distributed by the Molecular Science Computing Facility, Environmental and Molecular Sciences Laboratory which is part of the Pacific Northwest Laboratory, P.O. Box 999, Richland, Washington 99352, USA, and funded by the U.S. Department of Energy. The Pacific Northwest Laboratory is a multi-program laboratory operated by Battelle Memorial Institute for the U.S. Department of Energy under contract DE-AC06-76RLO 1830. Contact David Feller or Karen Schuchardt for further information.
29. Hay P. J., Wadt W. R. // J. Chem. Phys. 1985. Vol. 82, № 1. P. 299.
  30. Andrae D., Haussermann U., Dolg M. et al. // Theor. chim. acta. 1990. Vol. 77. P. 123.
  31. Bauschlicher C. W., Jr., Langhoff S. R., Partridge H. // J. Chem. Phys. 1990. Vol. 93, № 11. P. 8133.
  32. Balbuena P. B., Derosa P. A., Seminario J. M. // J. Phys. Chem. B. 1999. Vol. 103, № 15. P. 2830.
  33. Bonacic-Koutecky V., Pittner J., Boiron M., Fantucci P. // J. Chem. Phys. 1999. Vol. 110, № 8. P. 3876.
  34. Yoon J., Kim K. S., Baek K. K. // J. Chem. Phys. 2000. Vol. 112, № 21. P. 9335.
  35. Bagatur'yants A. A., Safonov A. A., Stoll H., Werner H.-J. // J. Chem. Phys. 1998. Vol. 109, № 7. P. 3096.
  36. Harrison R. J., Nichols J. A., Straatsma T. P. et al. «NWChem, A Computational Chemistry Package for Parallel Computers, Version 4.1» (2002).
  37. Кузнецов В. Г., Абаренков И. В., Батуев В. А. и др. // Оптика и спектроскопия. 1999. Т. 87, № 6. С. 963.
  38. Mitric R., Hartmann M., Stanca B. et al. // J. Phys. Chem. A. 2001. Vol. 105, № 39. P. 8892.
  39. Матулис Виталий Э., Ивашкевич О. А. // Докл. НАН Беларуси. 2002. Т. 46, № 5. С. 70.
  40. Simard B., Hackett P. A., James A. M., Langridge-Smith P. R. R. // Chem. Phys. Lett. 1991. Vol. 186. P. 415.
  41. Jackschath C., Rabin I., Schulze W. // Z. Phys. D: At. Mol. Clusters. 1992. Vol. 22. P. 517.
  42. Balasubramanian K., Liao M. Z. // Chem. Phys. 1988. Vol. 127. P. 313.
  43. Матулис Виталий Э., Ивашкевич О. А. // Докл. НАН Беларуси. 2003. Т. 47, № 1. С. 73.
  44. Massobrio C., Pasquarello A., Car R. // Phys. Rev. B. 1996. Vol. 54, № 12. P. 8913.





Т. В. Гаевская, Л. С. Цыбульская,  
Т. В. Бык

---

## ФОРМИРОВАНИЕ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИ ОСАЖДАЕМЫХ ЦИНК-НИКЕЛЕВЫХ СПЛАВОВ

**В**озрастание требований к функциональным свойствам цинковых покрытий вызвало необходимость разработки процессов получения гальванических покрытий из сплавов цинка [1–4]. Одним из перспективных направлений увеличения коррозионной стойкости цинковых покрытий является их легирование никелем, что позволяет уменьшить толщину покрытия при сохранении защитной способности, увеличить его термостойкость, а в некоторых случаях исключить применение покрытий из токсичного кадмия. Решение многих актуальных вопросов, связанных с получением функциональных покрытий, требует проведения исследований, направленных на изучение особенностей формирования, структуры и свойств электрохимически осажденных цинк-никелевых покрытий.

Несмотря на большое количество работ, относящихся к данной проблеме, существует целый ряд недостаточно изученных и спорных вопросов. Например, не до конца выяснено, в каких случаях происходит аномальное соосаждение цинка и никеля, заключающееся в преимущественном осаждении более электроотрицательного металла – цинка – в сплав [5–13]. Накопленный литературный и экспериментальный материал по составам растворов электрохимического осаждения сплава цинк – никель не позволяет в должной мере выявить пути управления химическим и фазовым составом сплава, его микроструктурой, а также свойствами посредством варьирования состава электролита и условий осаждения. Отсутствуют в литературе данные и об условиях получения фаз неравновесного состава, о структурно-фазовых превращениях, протекающих при термообработке электроосажденных цинк-никелевых пленок.

Цель настоящей работы состояла в исследовании процесса электрохимического осаждения цинка и никеля как из простых, так и комплексных электролитов, установлении влияния состава растворов на скорость осаждения сплава цинк – никель, его химический и фазовый состав, а также в выявлении взаимосвязи между структурой и свойствами пленочных покрытий цинк – никель.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Осаждение сплава цинк – никель проводили на медную или стальную подложку при температуре 20 °С из слабоокислого хлоридного раствора состава (моль/л): хлорид цинка – 0,09–0,36; хлорид никеля – 0,09–0,36; хлорид аммония – 3,0; рН 4,5±0,2 и из аммиакатно-дифосфатного раствора состава (моль/л): оксид цинка – 0,05–0,15; хлорид никеля – 0,05–0,20; хлорид аммония – 3,0; дифосфат натрия – 0,3; рН 6,5±0,2. Концентрацию Zn(II) и Ni(II) в слабоокислом хлоридном электролите варьировали в интервале от 0,09 до 0,36 моль/л, при этом общая концентрация ионов металлов оставалась постоянной (0,45 моль/л), а молярное соотношение  $[Zn(II)]/[Ni(II)]$  изменялось соответственно от 0,25 до 4,0. В аммиакатно-дифосфатном электролите концентрацию Zn(II) и Ni(II) изменяли в пределах от 0,05 до 0,15 моль/л при их общей концентрации в растворе 0,2 моль/л и изменении молярного соотношения  $[Zn(II)]/[Ni(II)]$  от 0,3 до 3,0. Плотность тока изменяли от 0,05 до 4,0 А·дм<sup>-2</sup>. Содержание цинка и никеля в сплаве определяли с помощью метода атомно-эмиссионной спектроскопии на многоэлементном эмиссионном спектрометре «SPECTRO FLAME MODULA». Погрешность анализа не превышала 1 %. Скорость электрохимического осаждения сплава цинк – никель оценивали гравиметрически. Поляризационные зависимости стационарного катодного тока от потенциала электрода, используемые при исследовании процесса осаждения цинк-никелевого покрытия, были получены с помощью потенциостата П-5827М. При этом рабочим электродом служила медная пластинка площадью 1 см<sup>2</sup>, обезжиренная и подвергнутая травлению в разбавленном (1 : 1) растворе HCl, электродом сравнения – хлорсеребряный электрод, вспомогательным – платиновый электрод. Микроструктуру пленок изучали рентгенодифракционным методом. Съемку рентгенограмм проводили на дифрактометре ДРОН-3 на  $Cu_{K\alpha}$ -излучении при скорости записи 1 град/мин в интервале углов  $2\theta = 10\text{--}85^\circ$ . Параметры кристаллической решетки и размеры областей когерентного рассеяния (ОКР) определяли методом аппроксимирующей функции Коши. Коррозионную стойкость цинк-никелевых покрытий (толщина 6,5 ± 0,5 мкм) определяли методом поляризационных кривых анодного растворения покрытия и катодного выделения водорода. Поляризационные кривые снимали с помощью потенциостата ПИ-50-1.1 в потенциодинамическом режиме при скорости развертки потенциала 2 мВ/с с использованием свежих порций 3 % раствора NaCl (50 мл) и нового рабочего электрода. Потенциалы приведены относительно насыщенного хлорсеребряного электрода сравнения. В качестве вспомогательного электрода использовали платиновый электрод, рабочего электрода – стальную пластину, на которую электрохимически наносили цинк-никелевое покрытие различного химического состава. Измерения проводили при температуре (20±1) °С и естественной аэрации (без перемешивания раствора). Результаты представляли в виде графика  $E - \lg i$ . Экстраполяцией прямолинейных участков катодной и анодной кривых до стационарного потенциала металла определяли плотность тока коррозии ( $i_{кор.}$ , мкА·см<sup>-2</sup>) и потенциал растворения покрытия ( $E_p$ , В).

Кривые зависимости содержания никеля в сплаве ( $C_{Ni}$ ), скорости осаждения ( $V$ ) от молярного соотношения  $[Zn(II)]/[Ni(II)]$  для исследуемых электролитов приведены на рис. 1. На кривых можно выделить два участка: I, когда  $[Zn(II)]/[Ni(II)] = 0,25 \div 1,0$ , и II, когда соотношение  $[Zn(II)]/[Ni(II)] = 1,0 \div 4,0$ .

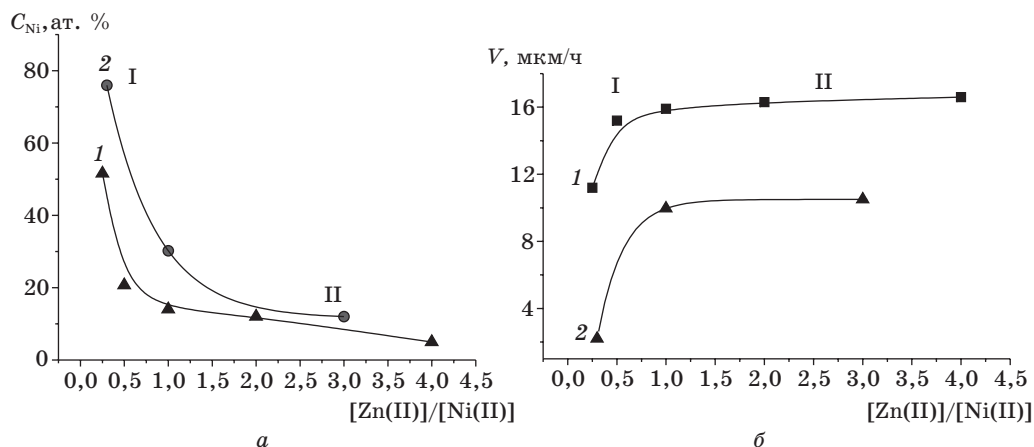


РИС. 1. Зависимость содержания никеля  $C_{Ni}$  в пленках (а) и скорости осаждения  $V$  (б) от молярного соотношения  $[Zn(II)]/[Ni(II)]$  для различных электролитов:  
1 – слабокислый хлоридный, 2 – аммиакатно-дифосфатный

Каждый из этих участков характеризуется определенными закономерностями в изменении содержания никеля в покрытии и скорости осаждения. Для слабокислого хлоридного электролита на участке I с увеличением соотношения  $[Zn(II)]/[Ni(II)]$  от 0,25 до 1,0 содержание никеля в образующемся сплаве уменьшается от 51,6 до 14,0 ат. %, а скорость осаждения увеличивается (от 11,2 до 15,9 мкм/ч). На участке II увеличение соотношения  $[Zn(II)]/[Ni(II)]$  от 1,0 до 4,0 практически не оказывает влияния на скорость осаждения, но приводит к уменьшению количества соосажденного с цинком никеля от 14,0 до 5,0 ат. %. Установлено, что для слабокислого хлоридного электролита соотношение металлов  $C_{Ni}/C_{Zn}$  в сплаве оказывается существенно меньше отношения концентраций ионов металлов в растворе  $[Ni(II)]/[Zn(II)]$ , что свидетельствует об аномальном характере соосаждения цинка и никеля из исследуемого раствора.

Для аммиакатно-дифосфатного электролита с ростом молярного соотношения  $[Zn(II)]/[Ni(II)]$  от 0,3 до 1,0 возрастает скорость осаждения (от 2,2 до 10,0 мкм/ч), а содержание никеля в пленочных покрытиях уменьшается от 76,4 до 30,2 ат. % (участок I на рис. 1). Увеличение соотношения  $[Zn(II)]/[Ni(II)]$  до 3,0, как и в случае хлоридного электролита, не сказывается на скорости осаждения сплавов, но приводит к дальнейшему уменьшению количества соосажденного с цинком никеля (до 12,0 ат. %) (участок II на рис. 1). Следует отметить, что при сравнительно малой концентрации цинка в растворе, когда содержание никеля в сплаве достигает 76,4 ат. %, осаждение сплава цинк – никель происходит с очень малой скоростью (2,2 мкм/ч). Вероятно, несмотря на то, что перенапряжение выделения водорода на сплаве примерно такое же, как на чистом никеле, потенциал его осаждения близок к потенциалу выделения чистого цинка. В результате осаждение такого сплава на катоде сопровождается более интенсивным выделением водорода по сравнению с тем, что наблюдается в чистом растворе соли никеля, приводя к уменьшению скорости осаждения сплава.

Для сравнения процесса формирования цинк-никелевого сплава из слабокислого хлоридного (при молярном соотношении  $[Zn(II)]/[Ni(II)] = 0,5$ ) и аммиакат-

но-дифосфатного ( $[Zn(II)]/[Ni(II)] = 3,0$ ) растворов проводили потенциостатические исследования в области потенциалов от 0 до  $-1,4$  В. Причем соотношение  $[Zn(II)]/[Ni(II)]$  было выбрано таким образом, чтобы химический состав сплавов, получаемых в обычных условиях электроосаждения (при  $i_k = 1 \text{ А} \cdot \text{дм}^{-2}$ ), был одинаковым ( $\sim 20$  ат. % Ni). Представленные на рис. 2 потенциостатические катодные поляризационные кривые свидетельствуют о том, что рост катодной плотности тока при осаждении цинк-никелевого сплава из слабокислого хлоридного раствора начинается уже при  $-0,75$  В (кривая 1), тогда как из аммиакатно-дифосфатного – при более отрицательном значении потенциала, равном  $-0,95$  В (кривая 2).

Следует отметить, что в случае слабокислого хлоридного раствора (рис. 2, кривая 1) в области потенциалов  $[-1,0 \div -1,1]$  В на поляризационной кривой наблюдается перегиб, связанный, скорее всего, с относительно низкой эффективностью восстановления никеля из данного электролита. В результате восстановления цинка, заполняющего рабочую поверхность, происходит торможение восстановления никеля. Проведенное исследование влияния потенциала осаждения на химический состав образующихся цинк-никелевых пленок показало, что смещение потенциала осаждения в катодную область значений от  $-0,75$  до  $-1,3$  В приводит к уменьшению содержания никеля в пленках, полученных из хлоридного раствора, от 75,3 до 14,6 ат. % (рис. 3, кривая 1).

Осаждение цинк-никелевых пленок из аммиакатно-дифосфатного раствора при потенциале  $-0,75$  В не проводили, т. к., исходя из полученных потенциостатических кривых, в этих условиях плотность тока практически равна нулю, и образование цинк-никелевого сплава не происходит. Поэтому исходным потенциалом для осаждения сплава из данного полилигандного раствора был  $E = -0,95$  В, соответствующий началу процесса формирования цинк-никелево-

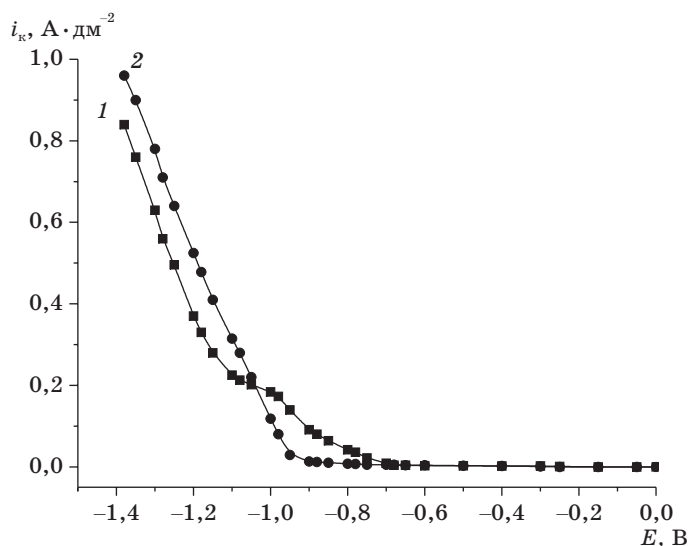


РИС. 2. Потенциостатические катодные поляризационные кривые выделения цинк-никелевого сплава из слабокислого хлоридного (1) и аммиакатно-дифосфатного (2) растворов

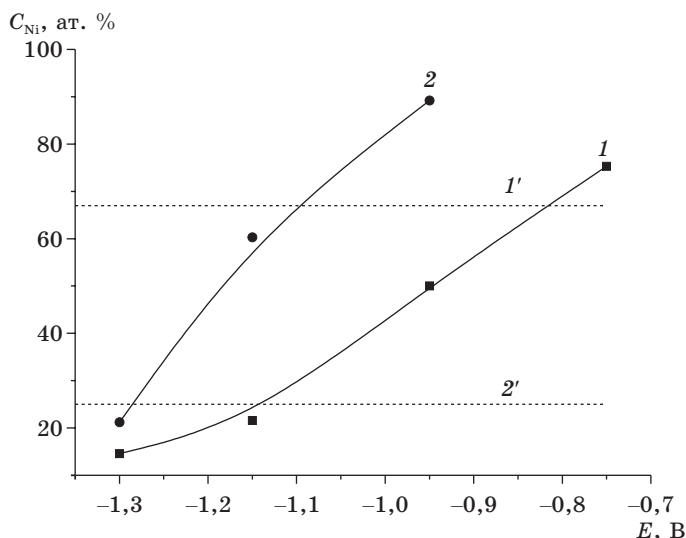


РИС. 3. Зависимость содержания никеля  $C_{Ni}$  в пленках от потенциала осаждения  $E$  для слабокислого хлоридного (1) и аммиакатно-дифосфатного (2) растворов

го сплава. В пленках, полученных из аммиакатно-дифосфатного раствора при изменении потенциала от  $-0,95$  до  $-1,3$  В, содержание никеля уменьшается от 89,2 до 21,2 ат. % (рис. 3, кривая 2). Приведенные на рис. 3 штриховые линии 1' (для слабокислого хлоридного раствора) и 2' (для аммиакатно-дифосфатного раствора) разделяют процесс осаждения сплава на две области – нормального и аномального соосаждения – и свидетельствуют о преобладании процесса нормального осаждения (преимущественного включения никеля в сплав) в случае аммиакатно-дифосфатного раствора (практически вся кривая 2 располагается выше линии 2') и процесса аномального осаждения (преимущественного включения цинка в сплав) в случае слабокислого хлоридного раствора (практически вся кривая 1 располагается ниже линии 1').

Исследовано влияние плотности тока на химический состав пленочных цинк-никелевых покрытий, осажденных из слабокислого хлоридного (при молярном соотношении  $[Zn(II)]/[Ni(II)] = 0,5$ ) и аммиакатно-дифосфатного ( $[Zn(II)]/[Ni(II)] = 3,0$ ) растворов.

Из рис. 4 видно, что для обоих растворов увеличение плотности тока от  $0,05$  до  $0,25$  А·дм<sup>-2</sup> приводит к резкому уменьшению содержания никеля в пленках; при дальнейшем росте плотности тока до  $4,0$  А·дм<sup>-2</sup> наблюдается небольшое увеличение содержания никеля от 17,7 до 22,3 ат. % в случае аммиакатно-дифосфатного раствора (рис. 4, кривая 2) или более значительное – от 14,2 до 28,0 ат. % – в случае слабокислого хлоридного раствора (рис. 4, кривая 1). Практически во всей исследовавшейся области плотностей тока слабокислый хлоридный раствор позволяет получать пленки, обогащенные цинком (содержание никеля в них меньше концентрации этого металла в растворе), тогда как из аммиакатно-дифосфатного раствора осаждаются сплавы как с содержанием никеля, приближающимся к его концентрации в растворе (область нормального

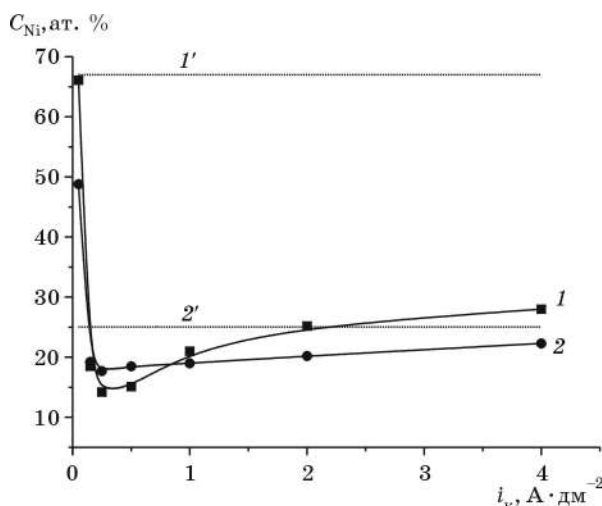


РИС. 4. Зависимость содержания никеля  $C_{\text{Ni}}$  в пленках от плотности тока  $i_k$  для слабокислого хлоридного (1) и аммиакатно-дифосфатного (2) растворов

осаждения выше линии 2'), так и с содержанием, меньшим этой концентрации (область аномального осаждения ниже линии 2'). Не совсем понятно увеличение содержания никеля при повышении плотности тока от 0,25 до 4,0 А·дм<sup>-2</sup>, наиболее характерное для хлоридного раствора (рис. 4). Возможно, это обусловлено, как установлено в работе [7], более высокой по сравнению с ионами никеля поверхностной активностью ионов цинка, в связи с чем при малых плотностях тока (0,25 А·дм<sup>-2</sup>) происходит массовый разряд ионов цинка на катоде, чему и соответствует резкое падение содержания никеля в сплавах. По мере роста скорости восстановления ионов цинка наблюдается перераспределение концентраций ионов в плотной части двойного слоя: концентрация ионов цинка из-за диффузионных ограничений падает, а ионов никеля растет, приводя к обогащению сплава никелем при увеличении плотности тока до 4,0 А·дм<sup>-2</sup>.

Таким образом, аномальное осаждение цинк-никелевых сплавов, сопровождающееся обогащением сплавов цинком, при стационарных условиях электрохимического осаждения ( $i_k = 1,0 \text{ А} \cdot \text{дм}^{-2}$ ) проявляется в случае слабокислого хлоридного раствора независимо от концентраций соосаждаемых металлов, тогда как в случае аммиакатно-дифосфатного раствора – только при соотношении  $[\text{Zn(II)}]/[\text{Ni(II)}] = 1$ . Установлено, что независимо от состава раствора электрохимического осаждения цинка и никеля варьируя условия осаждения – потенциал или плотность тока, можно изменить механизм протекания процесса совместного осаждения цинка и никеля в направлении от аномального к нормальному. Например, при некоторых условиях осаждения (соотношении  $[\text{Zn(II)}]/[\text{Ni(II)}] = 0,3$  в растворе и  $i_k = 1,0 \text{ А} \cdot \text{дм}^{-2}$ ; соотношении  $[\text{Zn(II)}]/[\text{Ni(II)}] = 3,0$  в области потенциалов  $E = (-0,95 \div -1,3) \text{ В}$  или плотностей тока  $i_k = (0,05 \div 0,15) \text{ А} \cdot \text{дм}^{-2}$ ) из аммиакатно-дифосфатного раствора осуществляется нормальное соосаждение цинка и никеля. В случае указанного электролита, содержащего два лиганда, протека-



нию соосаждения способствует, по-видимому, меньшее различие в редокс-потенциалах восстановления цинка и никеля [14].

Рентгенографическое исследование показало, что состав раствора электрохимического осаждения оказывает существенное влияние на структуру цинк-никелевых пленок [15]. Сплавы с малым содержанием никеля (до 2 ат. %), полученные из слабокислого хлоридного раствора, имеют структуру, аналогичную структуре кристаллического цинка с параметром элементарной ячейки, соответствующим литературным данным. Сплавы с содержанием никеля от 5,0 до 14,0 ат. % состоят из двух фаз: фазы кристаллического цинка и фазы интерметаллида  $\text{Ni}_5\text{Zn}_{21}$  ( $\gamma$ -фаза), причем с ростом содержания никеля доля кристаллического цинка уменьшается, а доля  $\gamma$ -фазы растет. С увеличением содержания никеля в пленках от 20,7 до 51,6 ат. % наряду с указанным интерметаллидом появляется фаза кристаллического никеля, а также наблюдается уменьшение доли  $\gamma$ -фазы и увеличение доли кристаллического никеля (табл. 1).

Таблица 1

Структура цинк-никелевых пленок, полученных из хлоридного электролита

Пленка	$C_{\text{Ni}}$ , ат. %	Фазовый состав	ОКР, нм	$a, b, c$ , нм
Ni	100	Ni (кристаллический)	30	$a = 0,35238$ [16]
Zn	0	Zn (кристаллический)	150	$a = b = 0,26648$ $c = 0,49456$ [16]
Zn–Ni	2,0	Zn (кристаллический)	120	$a = b = 0,26648$ $c = 0,49450$
Zn–Ni	5,0	Zn (кристаллический) $\text{Ni}_5\text{Zn}_{21}$ ( $\gamma$ -фаза)	100 25	–
Zn–Ni	14,0	$\text{Ni}_5\text{Zn}_{21}$ ( $\gamma$ -фаза) Zn (кристаллический)	20 30	–
Zn–Ni	20,7	$\text{Ni}_5\text{Zn}_{21}$ ( $\gamma$ -фаза) Ni (кристаллический)	25 25	–
Zn–Ni	51,6	твердый раствор Ni в $\text{Ni}_5\text{Zn}_{21}$ ( $\gamma$ -фаза) Ni (кристаллический)	20 20	–

Сплавы, осажденные из полилигандного аммиакатно-дифосфатного раствора и содержащие от 12,0 до 76,4 ат. % никеля, имеют гомогенную структуру (табл. 2).

При содержании в сплаве 12,0 ат. % никеля в отличие от сплава с такой же концентрацией никеля, но полученного из слабокислого хлоридного раствора, образуется одна  $\delta$ -фаза – интерметаллид  $\text{Ni}_3\text{Zn}_{22}$ , состав которого соответствует содержанию в сплаве 12,0 ат. % никеля. Увеличение концентрации никеля в пленках до 19 ат. % приводит к формированию фазы интерметаллида  $\text{Ni}_5\text{Zn}_{21}$  с параметром элементарной ячейки, соответствующим [17]. При содержании никеля в пленках до 33,4 ат. % образуется твердый раствор никеля в интерметаллиде  $\text{Ni}_5\text{Zn}_{21}$ ; при большем количестве никеля (68,0 и 76,4 ат. %) )

пленки представляют собой равновесный твердый раствор цинка в никеле ( $\alpha$ -фаза). Рентгенографически показано уменьшение размера зерен пленок при увеличении в них содержания никеля от сотни (100–150 нм для цинка) до нескольких нанометров (2–5 нм для сплава с содержанием никеля 76,4–89,2 ат. %).

Таблица 2

Структура цинк-никелевых пленок, полученных  
из аммиакатно-дифосфатного электролита

Пленка	$C_{Ni}$ , ат. %	Фазовый состав	ОКР, нм	$a, b, c$ , нм
Ni	100	Ni (кристаллический)	25	$a = 0,35238$ [16]
Zn	0	Zn (кристаллический)	100	$a = b = 0,26648$ $c = 0,49456$ [16]
Zn–Ni	12,0	$Ni_3Zn_{22}$ ( $\gamma$ -фаза)	68	–
Zn–Ni	19,0	$Ni_5Zn_{21}$ ( $\gamma$ -фаза)	30	$a = 0,89168$ [17]
Zn–Ni	21,2	твердый раствор Ni в $Ni_5Zn_{21}$	40	$a = 0,8915$
Zn–Ni	33,4	твердый раствор Ni в $Ni_5Zn_{21}$	40	$a = 0,8908$
Zn–Ni	68,0	твердый раствор Zn в Ni ( $\gamma$ -фаза)	5	$a = 0,3576$
Zn–Ni	76,4	твердый раствор Zn в Ni ( $\gamma$ -фаза)	5	$a = 0,3589$

Полученные данные о характере изменения состава пленок по мере их роста из слабокислого хлоридного и аммиакатно-дифосфатного растворов показали неоднородность состава цинк-никелевых пленок по толщине (рис. 5).

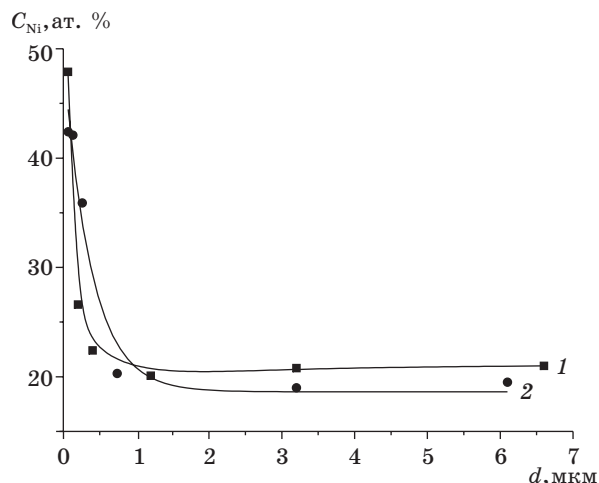


РИС. 5. Зависимость содержания никеля  $C_{Ni}$  в пленках от толщины  $d$  для слабокислого хлоридного (1) и аммиакатно-дифосфатного (2) растворов

Установлено уменьшение концентрации никеля по мере увеличения толщины осаждающихся пленок вплоть до 1 мкм, тогда как при толщине пленки больше 1 мкм сохраняется относительное постоянство состава. Это, по-видимому, связано с тем, что на начальной стадии осаждается преимущественно никель, как более электроположительный металл; далее образовавшийся монослой никеля может захватывать ад-атомы цинка, приводя к его дофазовому осаждению, а затем и к последующему преимущественному осаждению цинка в сплав [8–13]. Показано, что наблюдаемое изменение содержания никеля по мере роста пленок сопровождается изменением их фазового состава. Так, пленки толщиной менее 0,3 мкм состоят из рентгеноаморфного твердого раствора цинка в никеле и небольших количеств мелкокристаллического цинка.

Установлено, что при малых плотностях тока ( $i_k = 0,05 \text{ А} \cdot \text{дм}^{-2}$ ) и небольших поляризациях ( $E = (-0,75 \div -1,15) \text{ В}$ ) образуются рентгеноаморфные или плохо закристаллизованные твердые растворы цинка в никеле, что, по-видимому, связано с неравновесными условиями электрокристаллизации сплавов. Вероятно, определенную роль играет и процесс выделения водорода, который усиливается с увеличением количества никеля в сплаве. Сочетание процессов роста металлической фазы и ее наводороживания препятствует нормальному росту кристаллитов.

Изучение структурно-фазовых превращений, протекающих в цинк-никелевых пленках различного состава при термической обработке в вакууме, показало сложность происходящих процессов. При прогреве исходных образцов Zn–Ni-пленок в области температур 200–800 °С (вакуум) образуются фазы, не обнаруживаемые при комнатной температуре:  $\text{NiZn}_3$  и твердый раствор никеля в  $\text{NiZn}$ . В результате прогрева при 400–800 °С происходит обогащение сплавов никелем, что, по-видимому, обусловлено формированием исходных цинк-никелевых пленок в неравновесных условиях, вследствие чего испарение цинка из интерметаллидов различного состава ( $\text{Ni}_5\text{Zn}_{21}$ ,  $\text{NiZn}$ ,  $\text{Ni}_3\text{Zn}_{22}$ ) с образованием нестехиометрических соединений и их последующим распадом, а также из твердых растворов осуществляется при температурах более низких, чем это следует из диаграммы состояния металлургического цинк-никелевого сплава.

Результаты электрохимических исследований показали, что потенциалы начала растворения цинк-никелевых пленочных покрытий в 3 % растворе  $\text{NaCl}$  с ростом содержания никеля в сплавах смещаются в сторону анодных значений потенциалов, а токи коррозии, как правило, уменьшаются (табл. 3).

Таблица 3

**Влияние химического и фазового составов цинк-никелевых пленочных покрытий на их коррозионную стойкость**

Раствор осаднения	$C_{\text{Ni}}$ , ат. %	Фазовый состав пленок	Потенциал растворения, В	Ток коррозии, $\text{мкА} \cdot \text{см}^{-2}$
Слабокислый хлоридный	–	Zn (кристаллический)	$-1,00 \div -1,02$	12,0
	5,0–14,0	Zn (кристаллический) $\text{Ni}_5\text{Zn}_{21}$ ( $\gamma$ -фаза)	$-0,98 \div -0,96$	5,0–5,5
	20,7–51,6	Ni (кристаллический) $\text{Ni}_5\text{Zn}_{21}$ ( $\gamma$ -фаза)	$-0,88 \div -0,85$	2,0–2,5

Окончание табл. 3

Раствор осаждения	$C_{Ni}$ , ат. %	Фазовый состав пленок	Потенциал растворения, В	Ток корро- зии, мкА·см <sup>-2</sup>
Аммиакатно- дифосфатный	12,0	$Ni_3Zn_{22}$ ( $\delta$ -фаза)	-0,70	0,8-1,0
	19,0	$Ni_5Zn_{21}$ ( $\gamma$ -фаза)	-0,70	0,1-0,2
	33,4	твердый раствор Ni в $Ni_5Zn_{21}$	-0,68	0,3-0,4
	68,0-76,4	твердый раствор Zn в Ni ( $\alpha$ -фаза)	-0,65 ÷ -0,63	0,2-0,3

Установлено, что коррозионно-электрохимическое поведение цинк-никелевых пленочных покрытий зависит не только от химического, но и от фазового состава. Наименьшие токи коррозии (0,1-0,2 мкА·см<sup>-2</sup>) характерны для однофазных пленок (интерметаллидов  $Ni_5Zn_{21}$  ( $\gamma$ -фаза),  $Ni_3Zn_{22}$  ( $\delta$ -фаза), твердого раствора цинка в никеле ( $\alpha$ -фаза) или никеля в  $Ni_5Zn_{21}$ ). Гетерогенность фазового состава покрытия (появление наряду с  $\gamma$ -фазой кристаллических цинка или никеля) приводит к уменьшению его коррозионной стойкости (табл. 3).

## ВЫВОДЫ

1. На основании выполненного исследования влияния состава растворов (природы лигандов, молярного соотношения соосаждаемых металлов) и условий осаждения (потенциала, плотности тока) на химический состав и скорость осаждения цинк-никелевых пленочных покрытий установлены условия реализации процессов нормального и аномального соосаждения, сопровождающихся соответственно обогащением осадка никелем или цинком, что открывает возможность варьирования содержания никеля в покрытиях в широком диапазоне концентраций (от 5 до 90 ат. %).

2. Выявлен характер влияния состава раствора электрохимического осаждения цинк-никелевых пленок на их микроструктуру и фазовый состав (формирование гомогенных по фазовому составу пленок: интерметаллидов  $Ni_5Zn_{21}$ ,  $Ni_3Zn_{22}$ , твердых растворов цинка в никеле или никеля в  $Ni_5Zn_{21}$  из аммиакатно-дифосфатного электролита при различных условиях осаждения; образование двухфазных пленок, представляющих собой  $Ni_5Zn_{21}$  в смеси с кристаллическим цинком либо никелем в случае слабокислого хлоридного раствора осаждения). Определены условия образования неравновесных рентгеноаморфных твердых растворов цинка в никеле: при малых плотностях тока ( $i_k = 0,05$  А·дм<sup>-2</sup>), небольших поляризациях ( $E = (-0,75 \div -1,15)$  В) или малых (менее 0,3 мкм) толщинах пленок.

3. Показано, что повышенной коррозионной стойкостью характеризуются пленки гомогенного состава (интерметаллид  $Ni_5Zn_{21}$ , твердые растворы цинка в никеле, никеля в  $Ni_5Zn_{21}$ ).

## ЛИТЕРАТУРА

1. Цыбульская Л. С., Гаевская Т. В., Бык Т. В., Клавсуть Г. Н. // Ж. прикл. химии. 2001. Т. 74, № 10. С. 1628.
2. Hwa Y. L., Sung G. K. // Surface and Coat. Technol. 2000. Vol. 135. P. 69.

3. *Park H., Szpunar J. A.* // Corros. Sci. 1998. Vol. 40, № 4–5. P. 525.
4. *Ваграмян Т. А., Харламов В. И., Кудрявцев В. Н.* // Защита металлов. 1996. Т. 32, № 4. С. 389.
5. *Hall D. E.* // Plat. and Surface Finish. 1983. Vol. 70, № 11. P. 47.
6. *Григорян Н. С., Кудрявцев В. Н., Ждан П. А.* и др. // Защита металлов. 1989. Т. 25, № 2. С. 288.
7. *Юрьев Б. П., Волков Л. В.* // Ж. прикл. химии. 1965. Т. 38, № 1–2. С. 66.
8. *Nicol M. J., Philip H. I.* // J. Electroanal. Chem. 1976. Vol. 70. P. 233.
9. *Карбасов Б. Г., Исаев Н. Н.* // Электрохимия. 1986. Т. 22, № 3. С. 427.
10. *Роев В. Г., Гудин Н. В.* // Электрохимия. 1996. Т. 32, № 3. С. 356.
11. *Fratesi R., Roventi G.* // J. Appl. Electrochem. 1992. Vol. 22. P. 657.
12. *Toshiaki O., Akira K.* // Electrochim. acta. 1998. Vol. 43. P. 3269.
13. *Elkhatabi F., Bendalla M., Sarret M., Muller C.* // Electrochim. acta. 1999. Vol. 44. P. 1645.
14. *Бык Т. В., Цыбульская Л. С., Гаевская Т. В.* // Изв. НАН Беларуси. Сер. хим. н. 2002. № 1. С. 54.
15. *Бык Т. В., Цыбульская Л. С., Гаевская Т. В.* // Вестн. Белорус. ун-та. Сер. 2. 2002. № 2. С. 6.
16. *Миркин Л. И.* Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов / Под ред. Я. С. Уманского. М., 1961. 863 с.
17. *Хансен М., Андерко К.* Структура двойных сплавов: В 2 т. М., 1962. Т. 2. 1122 с.



Т. Н. Воробьева, Е. С. Телеш,  
О. Н. Врублевская

## ПОЛУЧЕНИЕ ПЛЕНОК ОЛОВА И ЗОЛОТА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ РЕАКЦИЙ КОНТАКТНОГО ВЫТЕСНЕНИЯ

**Р**еакции контактного вытеснения, или цементации, находят широкое применение в гидрометаллургии для извлечения благородных и цветных металлов, очистки электролитов, а также для получения покрытий. Так, например, извлечение золота и серебра цинком – один из наиболее распространенных способов их регенерации [1–8]. Очистку электролитов цинкования от примесей тяжелых и цветных металлов (меди, кобальта, никеля) проводят цементацией порошкообразным цинком [9, 10]. Среди наиболее распространенных промышленных способов получения покрытий методом контактного вытеснения можно выделить осаждение золота на печатные платы в микроэлектронике [11–13], а также цинкатную обработку алюминия, используемую для увеличения адгезии перед электроосаждением металлопокрытий [14–16].

Использование реакций контактного вытеснения с целью получения покрытий привлекает простотой выполнения и низкой энергоемкостью, а также возможностью осаждения равномерных пленок металла на сложнопрофилированные детали, что часто не удается при электрохимическом восстановлении. Экономичность метода, связанная с уменьшением расхода реагентов, становится особенно значимой при осаждении покрытий благородных металлов, таких как серебро [17, 18], золото [2, 3, 13, 19].

Из литературы известно, что контактное вытеснение протекает по электрохимическому механизму и включает катодную полуреакцию восстановления осаждаемого металла и анодную полуреакцию растворения металла подложки [20]. В наиболее простых случаях кинетика реакций контактного вытеснения описывается уравнением скорости первого порядка:

$$\frac{dC}{dt} = \frac{k_D S}{V} C, \quad (1)$$

где  $C$  – концентрация ионов осаждаемого металла,  $t$  – время,  $k_D$  – коэффициент массопереноса,  $S$  – площадь реакционной поверхности,  $V$  – объем электролита. Но нередко наблюдаются положительные и отрицательные отклонения, а именно: ускорение реакции [21, 22], которое часто связывают с возрастанием площади катодной поверхности, и замедление [9, 18], одна из воз-



можных причин которого – диффузионные затруднения, возникающие при отводе ионов растворяющегося металла подложки; возможна также пассивация поверхности побочными продуктами реакции контактного вытеснения [8, 23]. В некоторых случаях кинетику реакций контактного вытеснения описывают с использованием уравнения для обратимой реакции первого порядка, основываясь на принципе термодинамической обратимости этих электрохимических реакций [24]:

$$\frac{d(C - C_e)}{dt} = \frac{k_d S}{V} C, \quad (2)$$

где  $C_e$  – равновесная концентрация ионов осаждаемого металла.

Реакции контактного вытеснения протекают на границе раздела фаз и поэтому не могут не зависеть от величины площади поверхности и морфологии границы раздела, хотя данные об этом в литературе немногочисленны.

Продуктами реакций контактного вытеснения могут быть не только чистые металлы, но и их сплавы, в том числе интерметаллиды. В литературе освещены лишь некоторые случаи образования сплавов, например в системах ионы меди – цинк [25], ионы меди и олова – железо [26, 27].

В литературных источниках указывается также, что контактное вытеснение может сопровождаться побочной реакцией растворения металла подложки с выделением водорода по механизму коррозии [28]. При этом осаждаемый металл может иметь меньшую величину перенапряжения выделения водорода, чем растворяющийся, в связи с чем выделение водорода ускоряется, протекая в основном на осажденном металле.

Для предсказания структуры продуктов контактного вытеснения в основном используют подходы, применяемые при электроосаждении металлов. Например, присутствие ПАВ и повышение скорости перемешивания, увеличение перенапряжения выделения металла путем связывания его ионов в комплекс приводят к осаждению более мелкозернистых пленок [29–31]. Взаимосвязь между структурой подложки и адгезией пленок, полученных по реакции контактного вытеснения, не рассматривают, но обсуждают влияние на адгезию оксидных слоев, присутствующих на поверхности подложки [32]. Отсутствуют сведения о том, каким образом состояние поверхности и структура подложки влияют на распределение микрокатодных и микроанодных участков.

Между тем исследование таких малоизученных аспектов реакций контактного вытеснения, как кинетика, сплавообразование, побочная реакция растворения металла подложки с выделением водорода, влияние структуры подложки, представляет не только научный интерес, но и позволит получать материалы с заданным составом, структурой и, следовательно, свойствами.

Цель данного исследования состояла в изучении состава, структуры и определяющих их закономерностей роста пленок металлов при контактном вытеснении из растворов. В качестве объектов исследования были выбраны пленки олова и золота, осаждаемые на подложки из цинка, меди и никеля. Выбор объекта обусловлен, с одной стороны, необходимостью разработки материаловосберегающих технологий получения коррозионно-стойких защитных покрытий, способных к пайке и/или сварке, для приборостроения, элект-

тронной и радиоаппаратуры и, с другой стороны, необходимостью углубления представлений о механизме протекания реакций контактного вытеснения и путей управления составом, структурой и свойствами получаемых тонкопленочных материалов.

## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Составы используемых растворов контактного вытеснения подбирали на основе информации, имеющейся в литературе, и результатов собственного эксперимента. Для выбора раствора осаждения олова на цинк за основу были взяты рекомендации об использовании раствора сульфата олова и малоновой кислоты, где малонат-ионы выполняют роль лигандов [33]. Экспериментальный поиск лигандов, подходящих для контактного осаждения олова на цинк, проводили среди солей различных органических кислот, в том числе винной, этилендиаминтетрауксусной, щавелевой, янтарной и лимонной. В результате был предложен раствор, обеспечивающий получение на блестящей и матовой поверхности электролитически осажденных цинковых покрытий довольно толстых (4 мкм и более) полублестящих пленок олова [34]. В состав этого раствора (раствор № 1) входят сульфат олова и цитрат натрия (концентрации 0,1 и 0,3 моль/л соответственно); раствор работает при pH 5,6 в интервале температур 20–40 °С. Для контактного осаждения олова на медь использовали раствор, содержащий лиганды, связывающие ионы меди в прочный комплекс. Это позволило сместить редокс-потенциал меди в отрицательную область и, следовательно, обеспечить возможность окисления меди ионами  $\text{Sn}^{2+}$ . При выборе состава за основу были взяты литературные данные о контактном осаждении олова на медь из раствора, содержащего помимо Sn(II) тиомочевину [35, 36]. В состав модифицированного авторами статьи раствора контактного осаждения (раствор № 2) входит 0,02 моль/л хлорида олова(II), 0,50 моль/л тиомочевины, соляная кислота до pH 1 и буферизирующие добавки, обеспечивающие постоянство pH. Из раствора № 2 при температуре 50 °С получали матовые покрытия из олова на медной фольге и электролитических медных покрытиях. Толщина подслоя цинка и меди в обоих описанных случаях была не менее 10 мкм, чтобы исключить влияние основы.

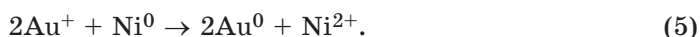
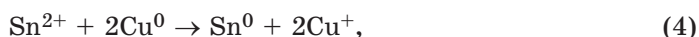
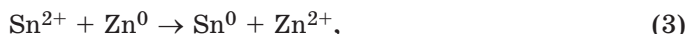
Раствор, используемый для золочения (раствор № 3), содержал 0,1 моль/л дицианоаурата(I) калия, цитрат-ионы в качестве дополнительного лиганда и хлорид аммония как буферизирующую добавку, поддерживающую pH 7. Раствор близок, но не идентичен по своему составу предлагаемому в работе [37]. Осаждение проводили при 90 °С на подслои Ni-P толщиной не менее 6 мкм, нанесенный из гипофосфитного раствора химического никелирования.

Зависимость изменения концентраций ионов осаждаемых и растворяющихся металлов от времени исследовали методом атомной абсорбционной спектроскопии (ААС) на спектрометре ААС-3, точность метода составляла 3–5 %. Профили распределения элементов по глубине анализировали методом Оже-спектроскопии на приборе Perkin Elmer PH-660 в сочетании с ионным травлением образцов. Для изучения микроструктуры осаждаемых покрытий

использовали сканирующий электронный микроскоп (СЭМ) Leo-1420 и электронный микроскоп ЭМ-125 просвечивающего типа (ПЭМ). Образцы для ПЭМ препарировали методом углеродных реплик.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

**Закономерности изменения массы пленок.** Процессы, происходящие в изучаемых системах, можно описать с помощью уравнений:



Термодинамически реакция (4) становится возможной благодаря наличию в растворе тиомочевины, которая сдвигает потенциал меди в более отрицательную область [36].

На рис. 1 представлены кривые изменения массы образцов в зависимости от длительности реакции контактного вытеснения, из которых следует, что осаждение олова на цинке и золота на никеле протекает с постепенно умень-

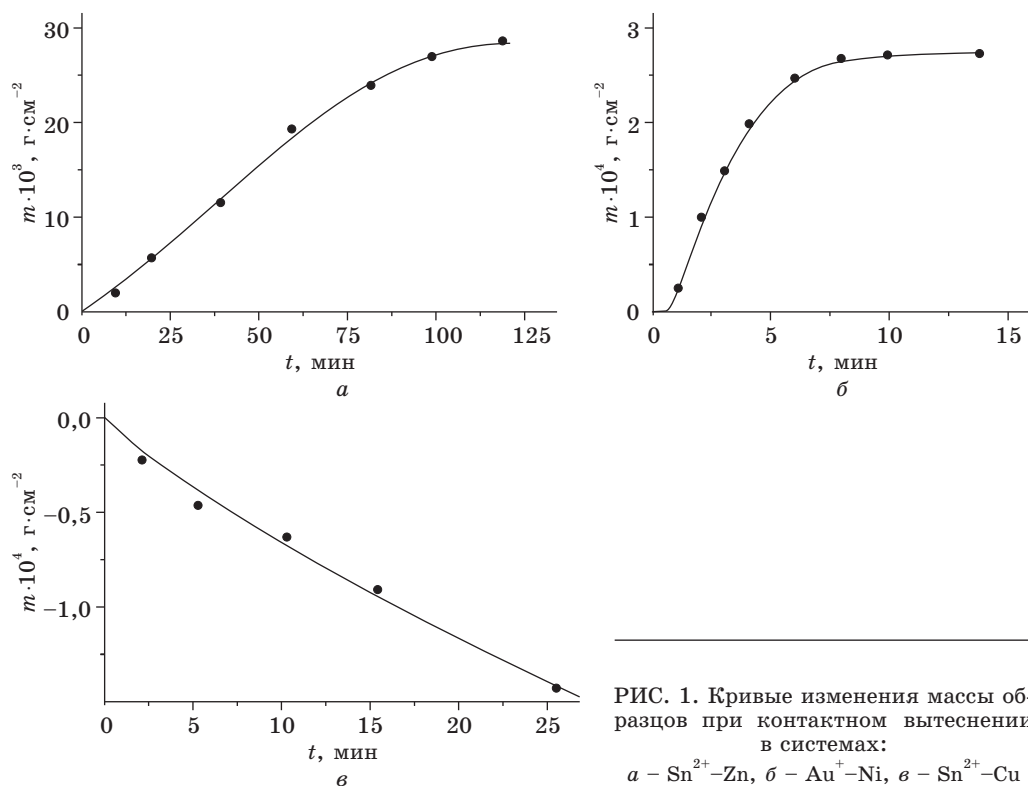


РИС. 1. Кривые изменения массы образцов при контактом вытеснении в системах:

$a - \text{Sn}^{2+} - \text{Zn}$ ,  $б - \text{Au}^+ - \text{Ni}$ ,  $в - \text{Sn}^{2+} - \text{Cu}$

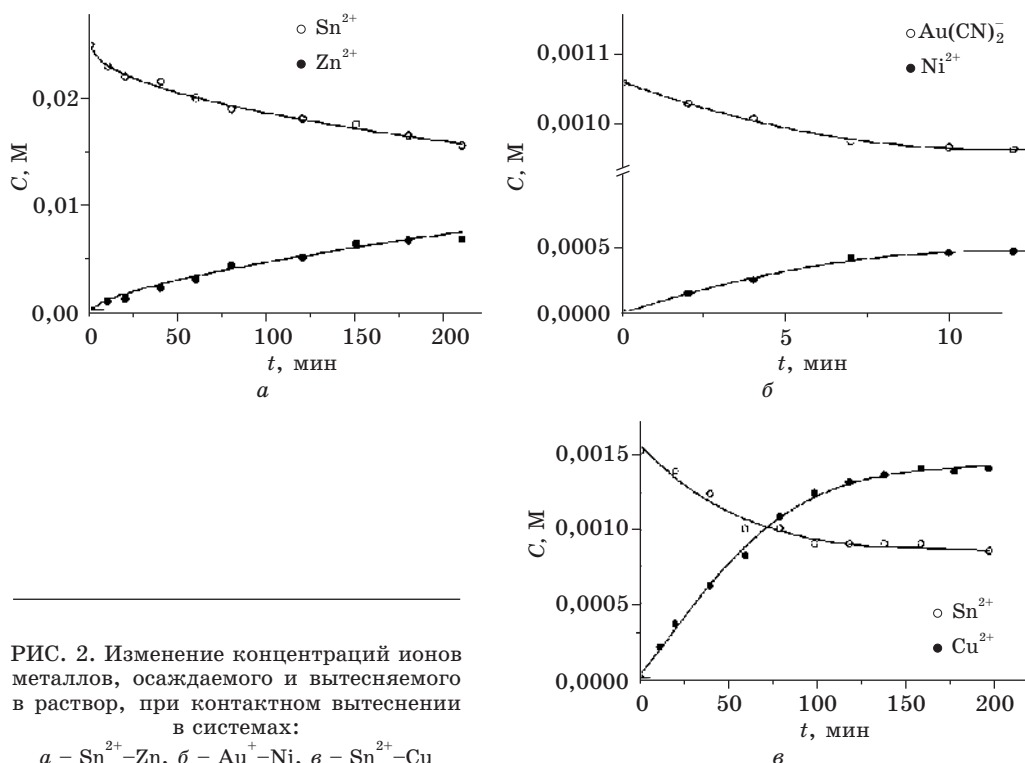


РИС. 2. Изменение концентраций ионов металлов, осаждаемого и вытесняемого в раствор, при контактном вытеснении в системах:

*a* –  $\text{Sn}^{2+}$ – $\text{Zn}$ , *б* –  $\text{Au}^+$ – $\text{Ni}$ , *в* –  $\text{Sn}^{2+}$ – $\text{Cu}$

шающей скоростью; в случае осаждения золота изменение массы прекращается после 7 мин осаждения. Осаждение олова на меди происходит с потерей массы образца, что соответствует реакции (4).

**Кинетика реакций контактного вытеснения.** Изменение концентраций ионов металлов, осаждающегося и вытесняемого в раствор, представлено на рис. 2. Анализ полученных данных показывает, что в раствор переходит избыточное (до 10 % и более по сравнению со стехиометрическим) количество ионов металла подложки. В системах ионы олова – цинк и ионы золота – никель это связано с протеканием побочной реакции восстановления водорода. При осаждении же олова на медь в сильноокислой среде становится возможным окисление меди кислородом воздуха и ее последующее растворение [38].

Контактное вытеснение олова на цинке можно описать с помощью уравнения скорости для обратимой реакции первого порядка (2), для которого в логарифмических координатах получена линейная зависимость (рис. 3, *a*). Значение равновесной концентрации  $C_e = 0,016$  моль/л было получено при экстраполяции экспериментальной зависимости концентрации олова от времени на бесконечность. Линейная зависимость свидетельствует о том, что реакция достигает так называемого квазиравновесного состояния в связи с практически полным блокированием анодной поверхности.

Контактное осаждение золота на никеле (рис. 3, *б*), а также олова на меди (рис. 3, *в*) описывается уравнением (1). На графике зависимости логарифма концентрации ионов осаждаемого металла от времени можно выделить два ли-

нейных участка с большим и меньшим наклоном. Следовательно, на более поздних стадиях реакции замедляются (рис. 3, б, в).

**Состав пленок, получаемых при контактном вытеснении.** Профили распределения атомов по глубине в контактно осажденных пленках металлов представлены на рис. 4. В покрытиях олова на цинке и золота на никеле содержание металла подложки в приповерхностных слоях в 2–5 раз выше, чем в объеме пленки.

Наблюдаемое явление может быть объяснено, если рассмотреть электрохимическую природу реакций контактного вытеснения. Поверхность металла подложки представляет собой совокупность микрокатодных и микроанодных участков: на микроанодах происходит растворение более электроотрицательного металла, на микрокатадах – восстановление более электроположительного металла из раствора. Поскольку электроны по внутренней цепи передаются от микроанодов к микрокатадам, рост осадка возможен на внешней, обращенной к раствору, поверхности зерен. Процессы растворения – осаждения находятся в динамическом равновесии:



поэтому возможно растворение металла подложки на микроанодных участках и последующее восстановление его ионов на микрокатадах совместно с ионами основного металла, осаждаемого из раствора. Переосажденный таким образом металл подложки способен вновь участвовать в реакции контактного вытеснения, поэтому его содержание на поверхности выше, чем в объеме пленок.

Таким образом происходит формирование композиционных материалов, содержащих металл подложки в приповерхностной зоне, либо сплав.

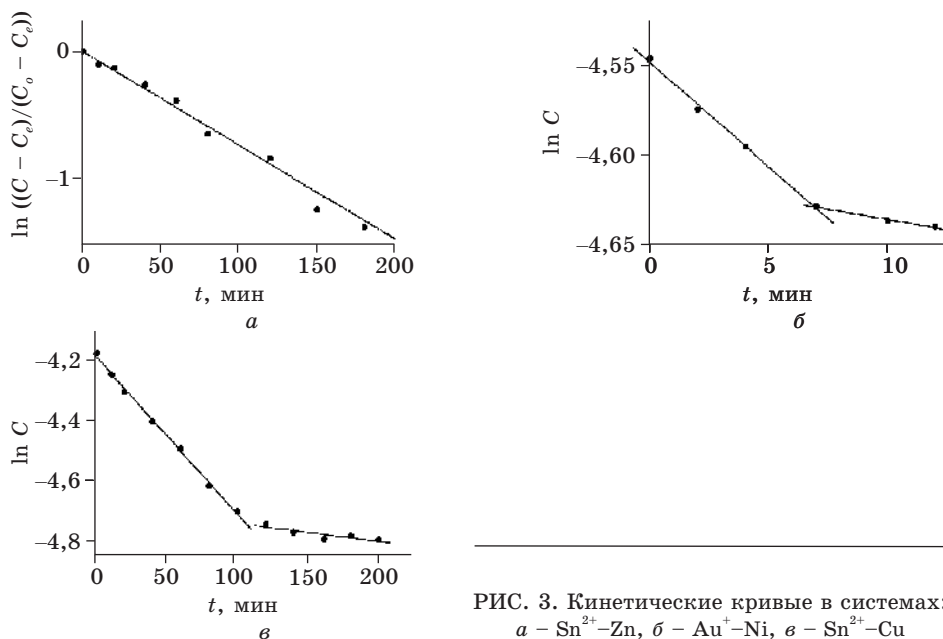
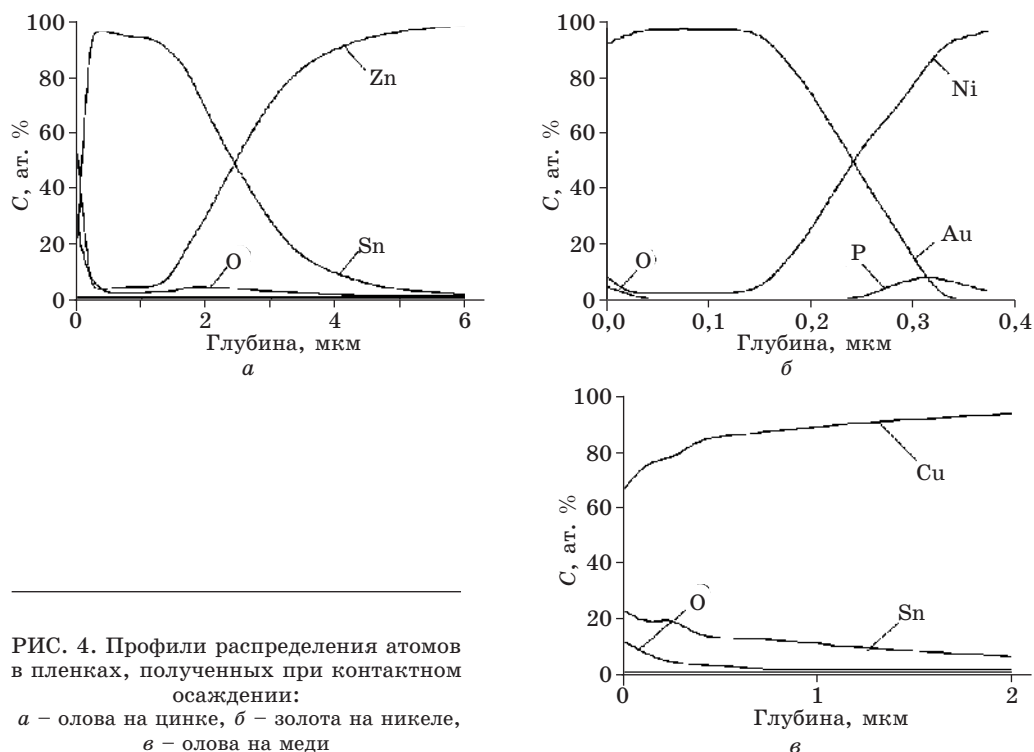


РИС. 3. Кинетические кривые в системах:  
а –  $\text{Sn}^{2+}$ –Zn, б –  $\text{Au}^3+$ –Ni, в –  $\text{Sn}^{2+}$ –Cu



Случай сплавобразования можно проиллюстрировать на примере системы ионы олова – медь. Методом рентгенофазового анализа было установлено наличие интерметаллида  $\text{Cu}_5\text{Sn}_6$  в пленках олова (рис. 5).

**Структура и защитная способность пленок, получаемых при контактном осаждении.** Результаты изучения микроструктуры пленок олова и золота, полученные методами ПЭМ и СЭМ, свидетельствуют о том, что во всех случаях

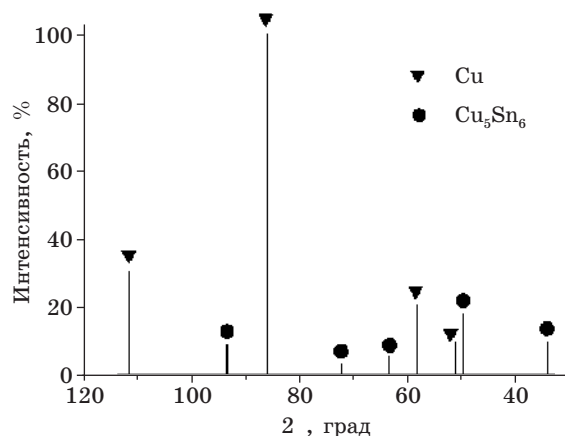


РИС. 5. Штрих-рентгенограмма пленки олова, осажденной контактном способом на подложку из меди



формируются пленки, состоящие из относительно плотно упакованных зародышей размерами от 10 до 100 нм, которые по мере роста пленок собираются в агрегаты, срстаются в них, образуя вторичную зернистую структуру. Все пленки характеризуются наличием на начальных стадиях роста нанопор, сопоставимых по численности и размерам с такими же характеристиками зерен. Дальнейшая судьба пор определяется природой осаждаемого и вытесняемого металлов и обсуждается ниже на конкретных примерах.

Если металл из раствора осаждается на внешней поверхности микрокатодов, то рост зерен пленки происходит в направлении нормали к поверхности металла подложки. В этом случае возможно формирование довольно толстых (несколько микрометров) пленок, зерна которых окружены узкими и глубокими порами либо каналами, сквозь которые происходит растворение металла подложки. Такое поведение характерно для системы ионы олова – цинк, в которой формирование микроструктуры поверхности происходит следующим образом (рис. 6). Первичные зародыши диаметром 4–10 нм образуют компактные агрегаты размерами 100–150 нм, которые срстаются в зерна с формированием вторичной структуры. На поверхности или по периметру образующихся зерен вновь происходит зародышеобразование, в результате чего зерна срстаются в конгломераты, достигающие микронных размеров. Участки между зародышами и зернами постепенно уменьшаются и превращаются в отдельные поры и каналы, размеры которых по мере роста пленки уменьшаются. Процессы зародышеобразования и срстания нанометровых частиц в зерна, а зерен – в конгломераты повторяются в разных ярусах растущих пленок. Ширина промежутков между зернами обычно составляет десятки нанометров, но может достигать 0,5–1,0 мкм.

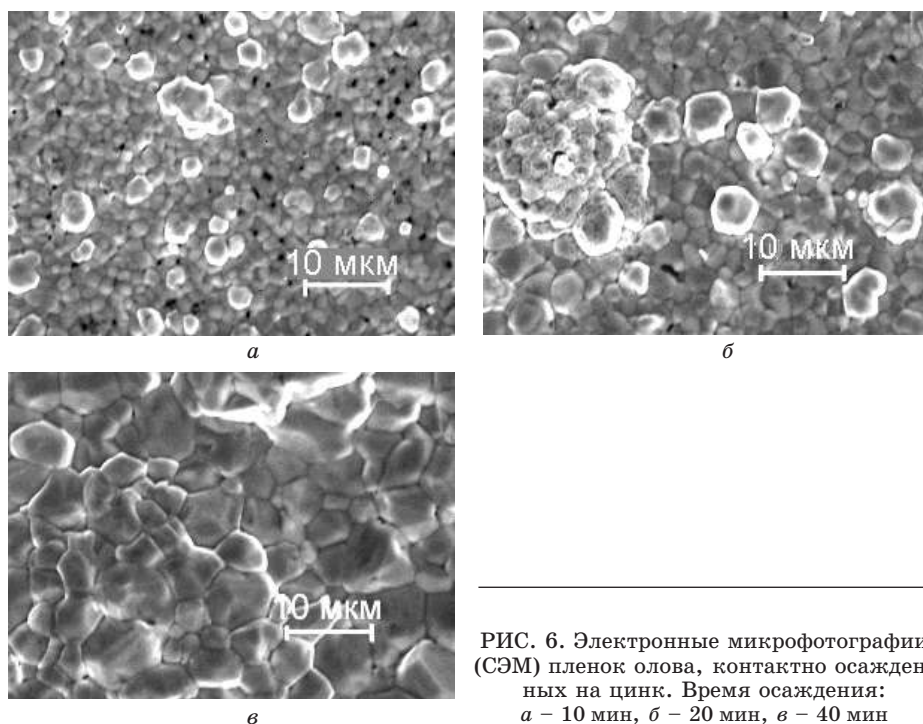


РИС. 6. Электронные микрофотографии (СЭМ) пленок олова, контактно осажденных на цинк. Время осаждения: а – 10 мин, б – 20 мин, в – 40 мин

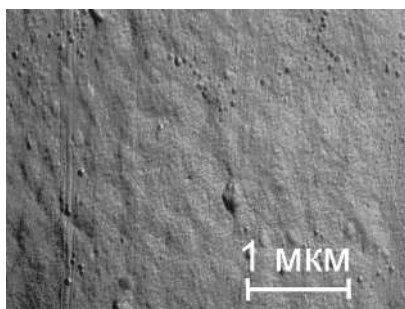
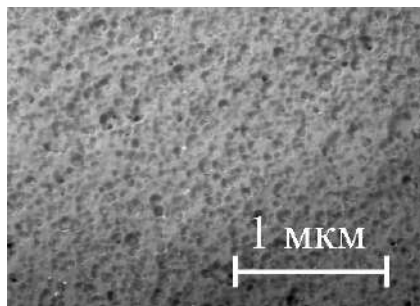


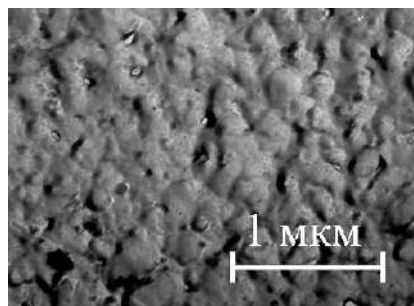
РИС. 7. Электронная микрофотография (ПЭМ) пленки золота, контактно осажденной на Ni-P. Время осаждения 5 мин

При разрастании зародышей в направлении, параллельном подложке, происходит относительно быстрое блокирование поверхности металла подложки слоем растущего продукта и образуются тонкие нанопористые покрытия, как, например, при контактном осаждении золота на никель. Так, изучение микроструктуры поверхности пленок золота методом ПЭМ показало (рис. 7), что образуется плотно упакованная структура с размерами зерен в пределах 15–20 нм и размерами пор от 10 до 150 нм. Число наиболее мелких пор сопоставимо с количеством зерен и составляет примерно  $200 \text{ мкм}^{-2}$ . Крупные поры немногочисленны, их концентрация не превышает  $1 \text{ мкм}^{-2}$ .

Результаты ПЭМ-исследования углеродных реплик поверхности пленок олова, осажденных на медь (рис. 8), свидетельствуют о том, что через 60 мин осаждения формируется ярко выраженная мелкозернистая структура с развитой поверхностью и большим количеством нанопор. Размеры зерен пленок находятся в узких пределах от 40 до 100 нм, их концентрация достигает  $180 \text{ мкм}^{-2}$ . Каждое зерно окружено несколькими нанопорами размерами 5–10 нм. Концентрация пор около  $600 \text{ мкм}^{-2}$ . К моменту прекращения роста пленок олова (120 мин осаждения) их поверхность становится значительно более грубозернистой и неоднородной, размеры зерен колеблются от 100 до 400 нм. Наиболее крупные поры достигают размеров 80–150 нм, их наблюда-



*a*



*б*

РИС. 8. Электронные микрофотографии (ПЭМ) пленок олова, контактно осажденных на медь. Время осаждения: *a* – 60 мин, *б* – 120 мин

ется до  $5\text{--}10 \text{ мкм}^{-2}$ . Количество пор нанометровых размеров достигает  $3000 \text{ мкм}^{-2}$ . Эти поры довольно равномерно пронизывают всю пленку и расположены не только по границам зерен, но и на их поверхности. Образование нанопор вокруг каждого зерна растущей пленки объясняет механизм растворения подложки и роста пленки олова довольно большой толщины –  $3 \text{ мкм}$ , что мало характерно для пленок металлов, осаждаемых контактным способом.

В системах ионы золота – никель и ионы олова – медь отличительной чертой микроструктуры пленок является формирование округлых нанопор около каждого зерна.

Характер роста зародышей и их срастания в зерна и агрегаты зерен определяет микроструктуру пленок и порообразование в них. Наиболее мелкие зародыши и их постепенное срастание в агрегаты характерны для осаждения пленок золота. Возможно, это связано с относительно большими перенапряжениями ряда очень прочных комплексных ионов  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$  ( $K_{\text{нест}} = 5,01 \cdot 10^{-39}$ ), а также с частичной пассивацией поверхности труднорастворимыми цианидами [38].

В пленках олова на меди срастание зерен в агломераты также слабо выражено, что может быть обусловлено образованием пассивирующих поверхность серосодержащих соединений, обнаруженных нами при исследовании оже-электронных спектров поверхности растущих пленок.

В пленках олова на цинке, по-видимому, перенапряжение выделения олова не столь велико, а поверхность зародышей более чистая, чем в предыдущих случаях. Это обуславливает более быстрое образование крупных агломератов в растущих пленках. Такой характер срастания объясняет тот факт, что между зернами образуются каналы, сквозь которые осуществляется диффузия ионов растворяющегося металла подложки.

## ВЫВОДЫ

1. Показано, что скорость контактного осаждения олова на цинке описывается уравнением первого порядка для обратимой реакции. В случае вытеснения из раствора золота никелем и олова медью при использовании уравнения скорости первого порядка для необратимых реакций на кривых зависимости логарифма концентрации ионов осаждаемого металла от времени наблюдается два прямолинейных участка с большим и меньшим наклоном. Эти данные свидетельствуют о более сложном характере протекающих процессов, что может быть связано с изменением микроструктуры и площади реакционной поверхности на протяжении контактного вытеснения.

2. Растворяющийся металл подложки может включаться в растущую пленку (либо в объем, либо в приповерхностную область). Состав продуктов контактного вытеснения обуславливается протеканием повторяющихся процессов растворения и восстановления металла подложки; возможным является осаждение бинарных сплавов, а также композиционных тонкопленочных материалов, обогащенных в приповерхностной зоне металлом подложки.

3. Электронно-микроскопическое исследование характера формирования пленок на различных стадиях показало, что рост пленок в толщину включает низкотемпературную перекристаллизацию и срастание зародышей и на поздних стадиях реакции осложнен параллельно происходящим изъязвлением металла основы, растворяющегося в том числе и с выделением водорода. В оп-

ределенном временном интервале роста пленок можно получить относительно плотные покрытия, толщина которых достаточна для выполнения ими защитных функций и находится в пределах от 0,1 до 6 мкм в зависимости от природы осаждаемого металла и металла подложки: 0,1 мкм для пленок золота на никеле, 2 мкм для пленок олова на меди и 4–6 мкм для пленок олова на цинке.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Hsu Y. J., Kim M. J., Tran T. // *Electrochim. acta*. 1999. Vol. 44. P. 1617.
2. Guan Y. C., Han K. N. // *J. Electrochem. Soc.* 1995. Vol. 142, № 4. P. 1139.
3. Nguyen H. H., Tran T., Wong P. L. M. // *Hydrometallurgy*. 1997. Vol. 46. P. 55.
4. Жагин Б. П. // *Пром-сть России*. 1999. № 6. С. 80.
5. J. Hsu Y., T. Tran // *Minerals Engineering*. 1996. Vol. 9, № 1. P. 1.
6. Ornelas J., Marquez M., Genesca J. // *Hydrometallurgy*. 1998. Vol. 47, № 2–3. P. 217.
7. Lee H. Y., Kim S. G., Oh J. K. // *Can. Metall. Quart.* 1997. Vol. 36, № 3. P. 149.
8. Guerra E., Dreisinger D. B. // *Hydrometallurgy*. 1999. Vol. 51. P. 155.
9. Makhloufi L., Saidani B., Cachet C., Wiart R. // *Electrochim. acta*. 1998. Vol. 43, № 21–22. P. 3159.
10. Bockman O., Ostvold T. // *Hydrometallurgy*. 2000. Vol. 55. P. 107.
11. Петрова В. З. Материалы и химические процессы в технологии микроэлектроники. М., 1993. 196 с.
12. Конструкционные и электротехнические материалы / Под ред. В. А. Филикова. М., 1990. 295 с.
13. Levy D. J., Ma D. H. // *J. Electrochem. Soc.* 1978. Vol. 125, № 11. P. 1741.
14. Stoyanova E., Stoychev D. // *J. Appl. Electrochem.* 1997. Vol. 27. P. 685.
15. Golby J. W., Dennis J. K., Wyszynski A. E. // *Trans. Inst. Metall. Finish.* 1981. Vol. 59. P. 17.
16. Robertson S. G., Ritchie I. M. // *J. Appl. Electrochem.* 1997. Vol. 27. P. 799.
17. Puvvada G., Tran T. // *Hydrometallurgy*. 1995. Vol. 37. P. 193.
18. Von Hahn E. A., Ingraham T. R. // *Trans. Metall. Soc. AIME*. 1967. Vol. 239, № 12. P. 1895.
19. Keping H., Jingli F. // *Trans. Inst. Metal. Finish.* 1996. Vol. 74, № 3. P. 95.
20. Power G. P., Ritchie I. M. // *Mod. Asp. Electrochem.* 1975. Vol. 11. P. 199.
21. Zaghib K., Chainet E., Nguyen B. // *Electrochim. acta*. 1990. Vol. 35, № 3. P. 657.
22. Zaghib K., Chainet E., Nguyen B. // *J. Electrochem. Soc.* 1997. Vol. 144, № 11. P. 3772.
23. Guerra E., Dreisinger D. B. // *Hydrometallurgy*. 2000. Vol. 58. P. 179.
24. J. A. Sedzimir. // *Hydrometallurgy*. 2002. Vol. 64, № 3. P. 161.
25. Straumanis M. E., Fang C. C. // *J. Electrochem. Soc.* 1951. Vol. 98, № 1. P. 9.
26. Ping H. K., Bao S. W., Kui W. J. et al. // *Metal Finish.* 1997. № 11. P. 54.
27. Геренгом Ю. Е., Эйчис А. П. // *Хим. технология*. 1966. № 5. С. 49.
28. Mishra K. G., Paramguru R. K. // *J. Electrochem. Soc.* 2000. Vol. 147, № 9. P. 3302.
29. Zarraa M. A. // *Hydrometallurgy*. 1996. Vol. 41. P. 231.
30. Liu Y., Piron D. L. // *J. Electrochem. Soc.* 1998. Vol. 145, № 1. P. 186.
31. Nadkarni R. M., Jelden C. E., Bowles K. C. et al. // *Trans. Metall. Soc. AIME*. 1967. Vol. 39, № 4. P. 581.
32. Ившин Я. В., Гудин Н. В. // *Защита металлов*. 1993. Т. 29, № 4. С. 659.
33. Харламов В. И., Серов А. Н., Ваграмян Т. А. // *Гальванотехника и обработка поверхности*. 1998. Т. 6, № 3. С. 18.
34. Телеш Е. С., Воробьева Т. Н. // *Весці НАН Беларусі*. 2002. № 3. С. 46.
35. Шевченко Г. П., Афанасьева З. М., Свиридов В. В. // *Ж. прикл. химии*. 1993. Т. 66, вып. 6. С. 1224.
36. Орехов А. И., Королева Т. С., Кучеренко В. И., Королев Г. В. Исследование процесса химического лужения меди // *Изв. вузов: Химия и хим. технология*. 1987. Т. 30, вып. 4. С. 81.
37. Swan S. D., Gostin E. L. // *Metal Finish.* 1961. Vol. 59. P. 52.
38. Vorobyova T. N., Poznyak S. K., Rimskaya A. A., Sviridov V. V. // *Metal Finish.* 2002. Vol. 100, № 1. P. 26.



Л. И. Степанова, Т. В. Мозолевская,  
Т. И. Бодрых

---

## ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ И СВОЙСТВА КОМПОЗИТНЫХ ПЛЕНОК $\text{Ni-MoO}_3(\text{WO}_3)$

**В**ажность поиска новых принципов создания тонкопленочных композитных материалов очевидна и вытекает из все расширяющихся потребностей практики. Имеющиеся в настоящее время литературные данные свидетельствуют о том, что основной проблемой в области получения и эксплуатации металлических покрытий является улучшение их функциональных свойств, особенно в отношении коррозионного и трибологического износа. Одним из перспективных в данном направлении исследований является получение так называемых композиционных покрытий, представляющих собой металлическую матрицу с вкраплением мелкодисперсных частиц твердой фазы (оксидов, карбидов, боридов, нитридов, силицидов, угля, алмаза и др.). Интерес к такого рода системам обусловлен наличием не до конца реализованных к настоящему времени возможностей воздействовать на их состав и микроструктуру и тем самым изменять их свойства. Получают композиционные покрытия известными гальваническими методами с той лишь разницей, что вместо обычных гомофазных электролитов используют электролиты-суспензии, в которых дисперсной фазой являются твердые частицы нано- или микрометрового (обычно 0,1–3 мкм) размера. Эти покрытия сочетают свойства металла и дисперсной фазы и, как правило, характеризуются более высокой коррозионной стойкостью, микротвердостью, повышенными износо- и жаропрочностью. До сих пор нет общепризнанной физико-химической модели формирования композиционных покрытий, что связано с тем, что во многом не ясны движущие силы, способствующие включению частиц дисперсной фазы в матрицу металла. Практически нет работ, посвященных изучению взаимодействия матрицы из металла с частицами дисперсной фазы. Сведения о путях получения композиционных материалов «металл – неорганические дисперсные частицы» и их свойствах чаще всего носят рецептурный характер и не до конца систематизированы. Однако даже краткий анализ данных [1–4] позволяет сделать вывод о большом разнообразии свойств и наличии значительного числа факторов, влияющих на состав и структуру этих пленочных систем.

Сложной является и проблема синтеза самой дисперсной фазы, т. к. процесс получения нано- и ультрамалых частиц трудо- и энергоемок. Использование при осаждении композиционных металлических покрытий высокодисперсных частиц оксидов, получаемых из коллоидных растворов и характеризую-



щихся более высокой реакционной способностью, чем их крупнокристаллические аналоги, может привести к получению материалов с новым комплексом свойств. Несмотря на простоту синтеза и доступность исходных реагентов, до сих пор никто из исследователей не пытался применять коллоидные растворы для получения нано- и микродисперсных частиц оксидов с целью их использования в качестве дисперсной фазы при формировании композитных пленок «металл – оксид металла» из растворов электрохимическим путем. Нет данных о том, каким путем можно стабилизировать частицы оксидов в составе многокомпонентных растворов, из которых формируются композитные пленки, сколько оксида может включиться в матрицу металла, как изменяются физико-механические свойства композитных металлооксидных пленок в сравнении с пленками металла. В то же время ясно, что использование такой дисперсной фазы открывает возможности синтеза композиционных материалов нового типа, в которых размер частиц включенной в матрицу металла дисперсной фазы можно регулировать от наноразмерного до микронного.

В статье приводятся результаты исследования, позволившего установить, что получаемые из коллоидных растворов высокодисперсные оксиды молибдена(VI) и вольфрама(VI) могут быть использованы при формировании композитных пленок «никель – оксид металла» и что такие композиционные материалы характеризуются повышенной износостойкостью.

В исследовании использовались образцы триоксидов с различным содержанием воды, количество которой определялось условиями термической обработки первоначально получаемых образцов. Триоксиды молибдена и вольфрама синтезировали из растворов соответствующих кислот, получаемых методом ионного обмена между растворами солей этих металлов и сильнокислотным катионитом в Н-форме. Концентрации вольфрамата и молибдата и скорость пропускания их растворов через катионит подбирали таким образом, чтобы растворы вольфрамовой и молибденовой кислот содержали как можно меньше их примесей. Образцы триоксида молибдена получали посредством термообработки в различных условиях раствора молибденовой кислоты. Золи триоксида вольфрама формировались при механических или ультразвуковых воздействиях на гели вольфрамовой кислоты, образующиеся при хранении ее растворов. Для синтеза оксидов обоих металлов использовали также приемы гидротермального воздействия на растворы соответствующих кислот при давлении 0,2–2 МПа. В качестве металла-матрицы композитных пленок изучаемого типа использовался никель, формируемый при электрохимическом восстановлении его ионов из стандартного никелевого электролита, содержащего сульфат и хлорид никеля, а также борную кислоту (рН = 4,6–5,0) [5].

## КОМПОЗИТНЫЕ ПЛЕНКИ НИКЕЛЬ – ОКСИД МОЛИБДЕНА

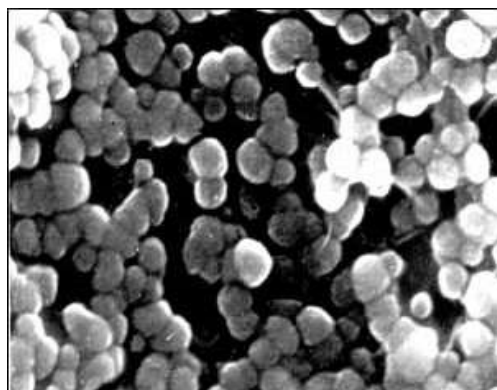
Совокупность полученных экспериментальных результатов систематического исследования [6–9] влияния способа и условий синтеза триоксида молибдена на размер, дисперсность, форму, структуру, состав и электрокинетические свойства образующихся оксидных частиц позволила сделать вывод о том, что основное влияние на ход формирования ультра- и микродисперсных фаз MoO<sub>3</sub> оказывают следующие особенности этого процесса: образование на стадии ионного об-



мена различных типов олигомеров-прекурсоров (одно- и двумерных), отличающихся по характеру (в частности, по направленности) роста при протекании дальнейшей поликонденсации, и наличие выраженного индукционного периода образования способных к дальнейшему росту зародышей твердой фазы. При этом состав и структура исходных низкополимерных продуктов (прекурсоров) определяется при контролируемых значениях pH прежде всего концентрацией молибденовой кислоты, а продолжительность индукционного периода зависит как от условий синтеза (температуры, давления), так и от концентрации раствора, в котором происходит кристаллизация. Указанные особенности формирования твердой фазы триоксида молибдена из растворов полимолибденовой кислоты позволили предложить методику двухстадийного синтеза (кратковременный нагрев концентрированного раствора полимолибденовой кислоты – разбавление – продолжительный нагрев), позволяющую эффективно управлять структурой зародышей, изменяя продолжительность индукционного периода процесса формирования твердой фазы и создавая условия для перекристаллизации растущих частиц. Варьирование продолжительности отдельных стадий синтеза, температурного режима, исходной концентрации и степени разбавления позволяет в широких пределах изменять размеры и морфологию образующихся частиц  $\text{MoO}_3$ , а также выход твердой фазы.

С использованием схемы двухстадийного синтеза может быть получен широкий набор ультра- и микродисперсных частиц  $\text{MoO}_3$  различной морфологии: частицы триоксида молибдена, имеющие форму, близкую к сферической (рис. 1, а), формируются в процессе термостатирования при температуре кипения в течение 1–3 мин (размеры соответственно 30–100 и 100–250 нм) свеже-синтезированного концентрированного (0,5 М), а затем в течение 4 ч разбавленного (0,1 М) растворов молибденовой кислоты, образующийся продукт представляет собой смесь гексагонального  $\text{MoO}_3$  (70–80 масс. %) и моноклинного  $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (30–20 масс. %); микрокристаллы (1–9 мкм и более) в форме правильных параллелепипедов (рис. 1, б) формируются в тех же условиях в присутствии в растворе дополнительно молибдата натрия в количестве  $2 \cdot 10^{-4}$ – $2 \cdot 10^{-2}$  М и включают фазы гексагонального  $\text{MoO}_3$  (60–70 масс. %) и моноклинного  $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (40–30 масс. %); игольчатые частицы размерами до нескольких микрометров (рис. 1, в) получают при использовании состаренной при комнатной температуре в течение 1 мес молибденовой кислоты и состоят из гексагонального  $\text{MoO}_3$  (70–80 масс. %) и моноклинного  $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (30–20 масс. %).

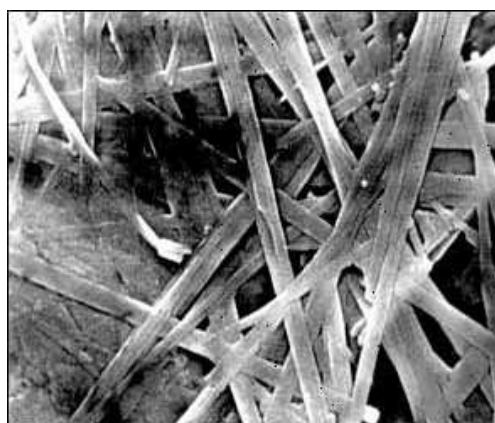
Существенное повышение выхода триоксида молибдена (до 80 % и более) достигается при проведении процесса термостимулированной поликонденсации в условиях гидротермального синтеза [8], однако в этом случае не удается варьировать размер и морфологию частиц  $\text{MoO}_3$ : как правило, образуются оксидные частицы в форме игл или параллелепипедов микрометровых размеров (рис. 2, а), поскольку теряется возможность проведения процесса синтеза в две стадии и целенаправленного воздействия на размер и реакционную способность олигомеров в маточном растворе. Отличительной чертой данного метода также является параллельное воздействие на процесс формирования твердой фазы как повышенных давлений, так и температуры, что, как показал эксперимент, в совокупности способно в отличие от синтеза при обычном давлении нивелировать последст-



*a*



*б*



*в*

РИС. 1 СЭМ-снимки частиц MoO<sub>3</sub> (увеличение 25 тыс. – *a*, 4 тыс. – *б*, *в*), полученных в процессе двухстадийного термостатирования при температуре кипения свежеприготовленного (*a*, *б*) и состаренного в течение ~1 мес (*в*) растворов молибденовой кислоты (длительность первой стадии и всего процесса – 3 мин и 4 ч соответственно; концентрация молибденовой кислоты до и после разбавления – 0,5 М и 0,1 М); в отсутствие (*a*, *в*) и в присутствии молибдата натрия в количестве  $2 \cdot 10^{-2}$  М (*б*)

вия спонтанной поликонденсации (проходящей, например, в результате длительного старения молибденовой кислоты или в результате термостимулированной поликонденсации при обычном давлении). В то же время варьирование концентрации растворов молибденовой кислоты в пределах 0,1–0,5 М при гидротермальном синтезе наряду с иглоподобными частицами неправильной формы позволяет получать цепочечные агрегаты округлых частиц размером 250–500 нм (рис. 2).

Полученные конденсацией молибденовой кислоты ультрадисперсные частицы триоксида молибдена заряжены отрицательно и характеризуются высокой электрофоретической подвижностью. Величина электрокинетического потенциала в случае ультрадисперсного MoO<sub>3</sub> составляет 82 мВ. За счет адсорбции поверхностно-активных веществ (в частности, алкилбензилдиметиламмоний хлорида) можно добиться изменения как заряда, так и электрокинетического потенциала частиц MoO<sub>3</sub>. Электрохимические измерения с использованием угольного пастового электрода свидетельствуют о том, что полученные образцы дисперсного триоксида молибдена характеризуются способностью к восстановлению, которая растет при переходе от слоистых микрокристаллов к ультрадисперсному MoO<sub>3</sub> (рис. 3).

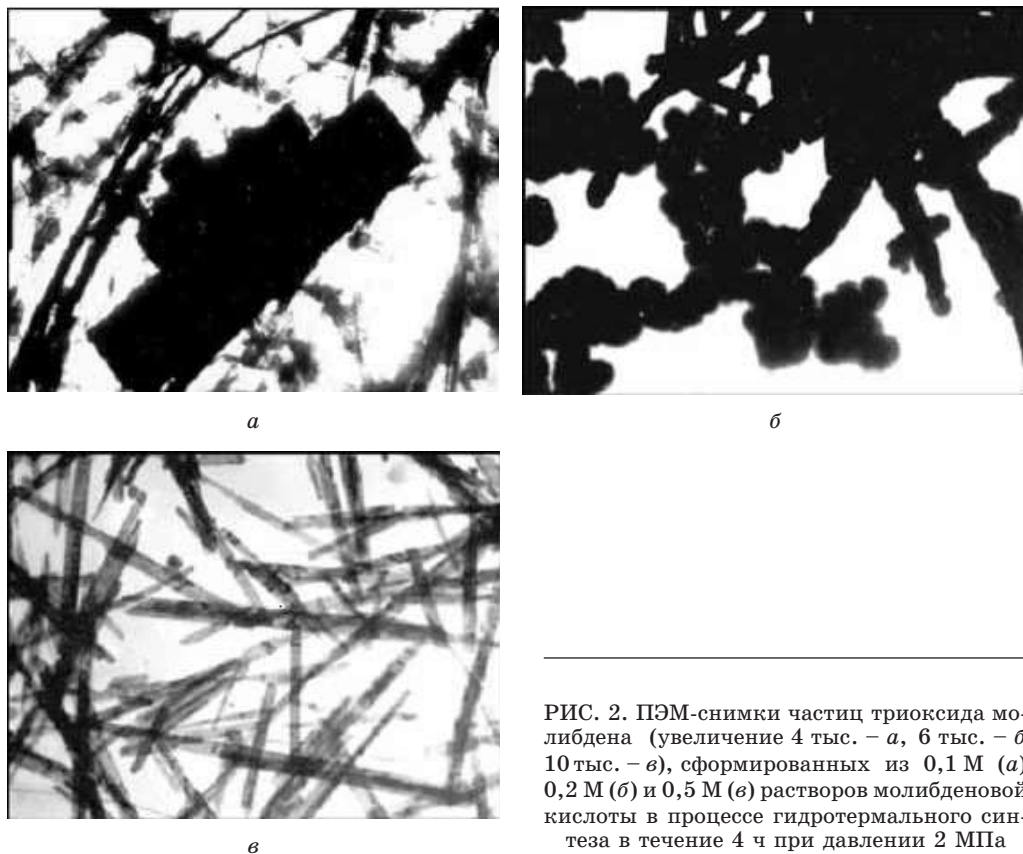


РИС. 2. ПЭМ-снимки частиц триоксида молибдена (увеличение 4 тыс. – *а*, 6 тыс. – *б*, 10 тыс. – *в*), сформированных из 0,1 М (*а*), 0,2 М (*б*) и 0,5 М (*в*) растворов молибденовой кислоты в процессе гидротермального синтеза в течение 4 ч при давлении 2 МПа

Установлено, что частицы  $\text{MoO}_3$  эффективно инкорпорируются в растущие никелевые пленки в процессе их электрохимического осаждения с образованием композита  $\text{Ni-MoO}_3$  [10–15]. В большинстве экспериментов в качестве дисперсной фазы использовались сферические частицы триоксида молибдена размером 100–250 нм (ультрадисперсный  $\text{MoO}_3$ ; рис. 1, *а*) и слоистые кристаллы размером 3–10 мкм (микродисперсный  $\text{MoO}_3$ ), характеризующиеся наибольшей стабильностью (не менее 7 сут) в электролите никелирования (рис. 1, *б*).

Выполненное электрохимическое исследование показало, что в случае умеренно концентрированных электролитов-суспензий (содержание дисперсной фазы в электролите 3 г/л для ультрадисперсного  $\text{MoO}_3$  и 0,25 г/л для микрокристаллического  $\text{MoO}_3$ ) присутствие в растворе осаждения дисперсной фазы приводит к некоторому увеличению скорости электровосстановления никеля, что можно связать как с наличием у  $\text{MoO}_3$  собственной редокс-активности, открывающей возможность для распространения процесса разряда ионов  $\text{Ni}^{2+}$  на инкорпорированные оксидные частицы, так и с обнаруженной с использованием спектрофотометрических методов способностью дисперсного  $\text{MoO}_3$  связывать (координировать) ионы никеля из электролита осаждения (характерно прежде всего для ультрадисперсного  $\text{MoO}_3$ ). Восстановленные формы дисперс-

ного триоксида молибдена, функционирующего как редокс-катализатор, эффективно окисляются ионами Ni<sup>2+</sup>, и по данным рентгенофотоэлектронной спектроскопии дисперсный MoO<sub>3</sub> входит в состав композиционного пленочного покрытия в полностью окисленном состоянии.

Содержание MoO<sub>3</sub> в композитах, полученных из электролитов-суспензий с концентрацией < 3 г/л, составляет 1–4 масс. %, причем по данным оже-электронной спектроскопии с ионным травлением оксидная компонента равномерно распределена в пределах осажденного слоя композита мультимикронной толщины. Осаждение композитов из суспензий с концентрацией дисперсной фазы > 3 г/л сопровождается обогащением осадка оксидом (до 12 масс. %) и снижением общей скорости осаждения, что связано с подавлением электрокристаллизации никеля вследствие блокирования его электрохимического осаждения молибдатами и низкомолекулярными полимолибдатами, переносимыми с дисперсной фазой и(или) являющимися продуктом частичного растворения оксида. Использование суспензий MoO<sub>3</sub>, дополнительно стабилизированных адсорбцией поверхностно-активных веществ, открывает возможность дальнейшего повышения содержания оксида в никелевой матрице.

Наличие собственной редокс-активности способствует капсулированию оксидных частиц в никелевой матрице (это хорошо прослеживается в оже-электронных и рентгенофотоэлектронных спектрах, полученных на разных стадиях ионного травления, и подтверждается результатами прямых пространственно-селективных измерений с помощью электронного микронзонда – рис. 4), что, в свою очередь, способствует достижению высокого уровня адгезии инкорпорируемых дисперсий и является важным фактором, влияющим на микрогеометрию поверхности получаемой композитной пленки. Электронно-микроскопическое исследование показало, что инкорпорирование дисперсной фазы в металлические пленки сложным образом

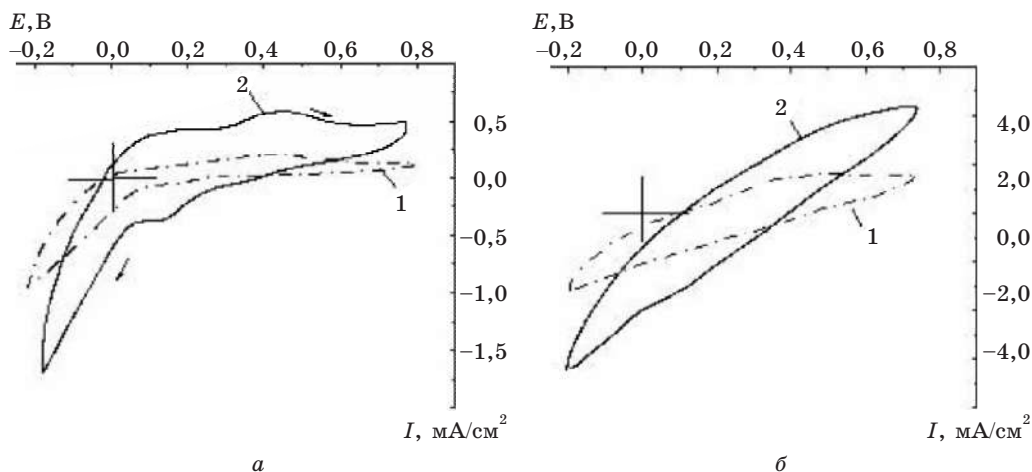


РИС. 3. Циклические вольтамперометрические кривые для угольного пастового электрода с нанесенными частицами триоксида молибдена. Электроактивные фазы: а – слоистые кристаллы MoO<sub>3</sub> (рис. 1, б); б – ультрадисперсный триоксид молибдена (рис. 1, а). Скорость разворота потенциала 10<sup>-2</sup> В/с (1), 10<sup>-1</sup> В/с (2)

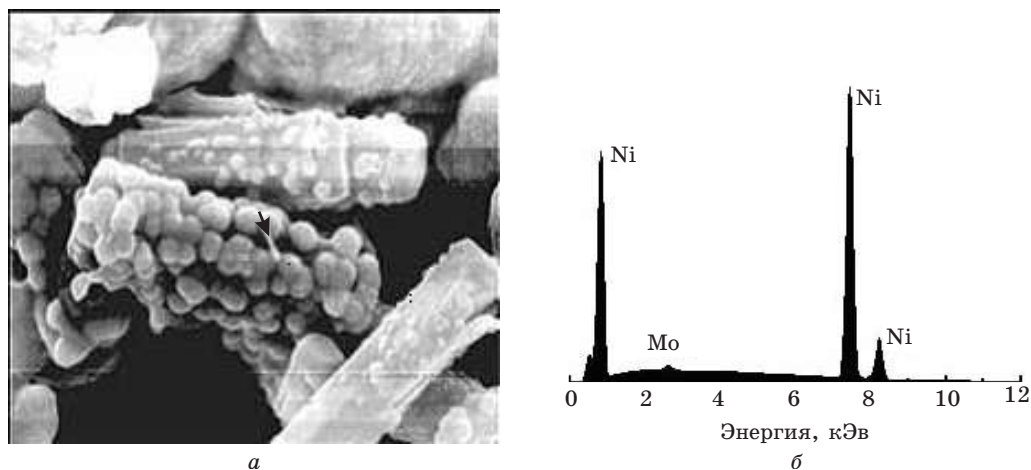


РИС. 4. Фотографическое изображение микрокристаллов  $\text{MoO}_3$ , вырастающих в пленку никеля (а), и рентгенофлуоресцентный спектр (б), полученный в точке, отмеченной стрелкой

влияет на структуру поверхности образующегося композита: в то время как соосаждение никеля с ультрадисперсным  $\text{MoO}_3$  способствует кристаллизации более мелкозернистых осадков (размер зерна 300–400 нм) по сравнению с никелем (размер зерна 500–700 нм), использование в качестве дисперсной фазы частиц  $\text{MoO}_3$  микрометровых размеров, способных инициировать электрокристаллизацию металла, приводит к появлению на поверхности формирующейся композитной пленки выступов размером до 100 мкм, состоящих из агрегатов зерен никелевой матрицы размером 400–850 нм; в результате среднее арифметическое отклонение профиля поверхности композитов с инкорпорированными микрометровыми частицами достигает 2 мкм, в то время как данный показатель для пленок никеля и композитов с инкорпорированным ультрадисперсным  $\text{MoO}_3$  не превышает 0,6–0,8 мкм.

Установлено, что наибольшее влияние на коррозионные и трибологические свойства никеля оказывает инкорпорирование ультрадисперсного  $\text{MoO}_3$  (сферических частиц размером 100–250 нм): его коррозионная устойчивость при этом увеличивается в ~2 раза, а износостойкость (в зависимости от содержания оксидной фазы и условий испытаний) – в 5–15 раз. Комплексное трибологическое исследование показало, что увеличение износостойкости в случае инкорпорирования в объем никеля ультрадисперсного  $\text{MoO}_3$  связано прежде всего с повышением микротвердости (от 3090 МПа до 4950 МПа). Повышение износостойкости, наблюдающееся в случае инкорпорирования в никелевую матрицу слоистых микрокристаллов  $\text{MoO}_3$ , является в значительной мере следствием снижения коэффициента трения от 0,30 до 0,05, т. е. до значений, характерных для антифрикционных систем (см. табл.).

В целом в зависимости от размера и морфологии частиц  $\text{MoO}_3$ , используемых в качестве дисперсной фазы, могут быть получены композитные пленки как антифрикционного (коэффициент трения меньше 0,15), так и фрикционного типа (коэффициент трения больше 0,40).



Таблица

Микротвердость и трибологические характеристики  
композитов Ni-MoO<sub>3</sub>

$C_{MoO_3}$ в электролите, г/л	Характеристика $MoO_3$	Условия осаждения композитов	$C_{MoO_3}$ в композите, масс. %	Микротвердость, МПа	Коэффициент трения	Интенсивность изнашивания* в зависимости от условий испытаний
0	–	$t = 20\text{ }^{\circ}C,$ $i = 2\text{ A/дм}^2$	0	3090	0,30	$2,15 \cdot 10^{-7} - 5,25 \cdot 10^{-7**};$ $0,15 \cdot 10^{-6***}$
0,01	Сферические частицы размером 100–250 нм		0,7	3935	–	$0,90 \cdot 10^{-7**}$
0,05			1,0	4825	–	$0,87 \cdot 10^{-7**}$
0,10			1,1	3985	–	$0,75 \cdot 10^{-7**}$
0,25			1,3	4345	0,40	$0,50 \cdot 10^{-7} - 0,85 \cdot 10^{-7**}$
0,50			1,5	4950	0,37–0,55	$0,26 \cdot 10^{-7} - 0,77 \cdot 10^{-7**};$ $0,06 \cdot 10^{-6***}$
0,05	Слоистые кристаллы размером 3–10 мкм		1,3	3205	0,08	$0,06 \cdot 10^{-6***}$
0,10			1,6	2970	0,08	$0,07 \cdot 10^{-6***}$
0,25			1,6	3045	–	$0,15 \cdot 10^{-6***}$
0,50			2,2	3047	0,07	$0,36 \cdot 10^{-6***}$
1,00			3,1	3110	0,06	$0,45 \cdot 10^{-6***}$
3,00			6,5	3290	0,05	$0,17 \cdot 10^{-6***}$

\* Отношение толщины изношенного слоя к длине пути трения.

\*\* Стандартная машина трения (СМТ-1, тест ASTM).

\*\*\* Возвратно-поступательная машина трения (ВПМТ).



## КОМПОЗИТНЫЕ ПЛЕНКИ НИКЕЛЬ – ТРИОКСИД ВОЛЬФРАМА

Растворы вольфрамовой кислоты при их старении в обычных условиях формируют гели, которые самопроизвольно либо при разного рода механических воздействиях разрушаются с формированием кристаллических частиц гидратированного триоксида вольфрама [10, 12, 16, 17]. С использованием метода ЭМ установлено, что в суспензии, полученной при механическом разрушении геля триоксида вольфрама, присутствуют как крупные, четко ограниченные частицы довольно правильной формы размерами от 0,3 до 1,5 мкм, так и состоящие из мелких частиц рыхлые, неопределенной формы образования размерами 30–300 нм (рис. 5, *a*).

Использование ультразвука для разрушения геля несколько изменяет картину: происходит дробление частиц и часто они не имеют правильной геометрической формы. При введении в свежеполученный раствор вольфрамовой кислоты катионоактивного поверхностно-активного вещества возрастает индукционный период процесса гелеобразования, и крупные, четко ограниченные частицы оксида в суспензии уже не регистрируются, фиксируются лишь агломераты мелких частиц неправильной формы (рис. 5, *б*). Диспергирование геля с помощью ультразвука приводит к дроблению частиц до раз-

*a**б**в*

РИС. 5. ПЭМ-снимки частиц (увеличение 40 тыс.) триоксида вольфрама, синтезированного золь-гель методом с последующим механическим разрушением геля (*a*), последующим прогревом при давлении 1,5 МПа (*б*), в присутствии ПАВ АВДМ (*в*)

мера 125–700 нм. При гидротермальном синтезе форма и размеры частиц существенно отличаются от частиц, полученных при естественном старении геля вольфрамовой кислоты, и зависят от величины используемого давления. При давлении 1 МПа регистрируются частицы двух типов: своеобразные «снежинки», длина элемента которых составляет 300–350 нм, а ширина 20–70 нм, и небольшое количество четко ограненных четырехгранников, как в суспензиях, сформировавшихся при созревании и разрушении гелей вольфрамовой кислоты, но с меньшими (50–100 нм) размерами. С возрастанием давления до 1,5–2 МПа четырехгранники исчезают и остаются только частицы в форме «снежинок» (рис. 5, б).

Рентгенографически было установлено, что все полученные в данном исследовании образцы триоксида вольфрама являются кристаллическими образованиями, однако синтезированные в разных условиях частицы содержат разное количество воды. Сопоставление результатов термографического исследования, вида ИК-спектров и данных рентгенофазового анализа позволяет сделать вывод, что при механических способах диспергирования состаренного в естественных условиях геля вольфрамовой кислоты образуется дигидрат WO<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O, а в случае гидротермального синтеза – смесь безводного WO<sub>3</sub> и WO<sub>3</sub>·0,33H<sub>2</sub>O.

Полученные частицы дисперсной фазы вводились в раствор для электрохимического осаждения никеля [10, 12, 14–16, 17]. Электронно-микроскопические исследования показали, что размеры и форма частиц оксида после их выдержки в растворе электролита в течение нескольких суток практически не изменяются.

В присутствии частиц оксида вольфрама скорость осаждения гальванического покрытия понижается, причем степень торможения процесса электроосаждения зависит от способа синтеза, размера частиц, концентрации вводимого оксида и от наличия поверхностно-активного вещества. Введение в электролит частиц дисперсной фазы, полученных при механическом разрушении геля вольфрамовой кислоты, приводит к снижению скорости осаждения в 1,5–1,7 раза. При одинаковой концентрации дисперсной фазы в электролите скорость осаждения композитных пленок в присутствии оксида вольфрама, полученного при ультразвуковом разрушении геля, лишь в 1,2–1,3 раза ниже скорости осаждения никеля, а в случае введения в раствор никелирования дисперсной фазы, синтезированной гидротермальным способом при давлении 1 МПа, она практически не отличается от скорости осаждения никеля.

Атомно-абсорбционный анализ композиционных никелевых покрытий, полученных из раствора гальванического осаждения с дисперсной фазой, синтезированной различными вышеуказанными способами, показал, что все покрытия содержат триоксид вольфрама, причем содержание его в зависимости от способа получения дисперсной фазы и ее концентрации в растворе гальванического никелирования колеблется от 1–2 до 9 %. Больше содержание дисперсной фазы в покрытии наблюдается в случае осаждения его из раствора-суспензии с более крупными частицами оксида, формирующимися при механическом разбивании геля триоксида вольфрама, состаренного в естественных условиях. С помощью рентгенофазового анализа установлено, что в большинстве как свежееосажденных, так и прогретых в течение 2 ч при 200 °С об-

разцов регистрируется только фаза металлического никеля с параметром решетки, соответствующим табличному. С учетом данных спектральных исследований этот факт позволяет предположить, что гидратированный оксид вольфрама включается в металлическую матрицу в виде небольших по размеру образований, локализуясь по границам зерен. В ряде образцов в области малых углов фиксировались рефлексy небольшой интенсивности, которые с учетом литературных данных можно было отнести к поливольфрамовым кислотам. При прогреве указанных образцов эти рефлексy исчезали. ЭМ-исследование морфологии поверхности композитных пленок показало, что она заметно отличается от морфологии поверхности пленок никеля. Наличие фрагментов, значительно превышающих размеры зерен в никелевой пленке, подтверждает, что присутствующие в электролите частицы гидратированного оксида вольфрама включаются в покрытие.

Исследование профиля распределения элементов по толщине композитных пленок методом Оже-спектроскопии свидетельствует о достаточно равномерном распределении дисперсной фазы по толщине пленки композита. Практически параллельное по отношению к кривой содержания вольфрама расположение профиля распределения кислорода в полученных композитных пленках подтверждает, что вольфрам включается в образец в виде соединения с кислородом.

Известно, что наряду с составом электролита, природой и размерами частиц дисперсной фазы существенную роль в процессах формирования композитных пленок играют гидродинамические факторы (скорость диффузии и турбулентной миграции частиц, скорость седиментации, скорость потока электролита и др.), поскольку именно они определяют возможность «налипания» частиц на поверхность электрода и вероятность отрыва частиц от этой поверхности до их зарастания металлом. В наших исследованиях детально этот вопрос не изучался, однако установлена высокая степень зависимости скорости осаждения покрытия и его качества от гидродинамических факторов осаждения, особенно от скорости потока электролита.

Износостойкость композитных пленок никель – гидратированный триоксид вольфрама, как и в случае пленок с триоксидом молибдена, определяется большим числом факторов: предысторией получения дисперсной фазы, ее количеством в электролите, условиями осаждения (плотность тока, температура) и перемешивания. При содержании оксида вольфрама в электролите в количестве 0,2 г/л (содержание оксида в пленке композита ~ 1 масс. %) интенсивность изнашивания вольфрамсодержащей композитной пленки составляет около  $0,6 \cdot 10^{-7}$  и  $0,7 \cdot 10^{-7}$  для пленок с инкорпорированными частицами оксида, полученными при механическом разрушении геля вольфрамовой кислоты или в процессе гидротермального синтеза соответственно (микротвердость пленок достигает 2580 и 3750 МПа).

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенного исследования разработаны методы синтеза нано- и микрокристаллов триоксидов вольфрама и молибдена, способных при их введении в электролит никелирования эффективно инкорпорироваться в

никелевую матрицу в процессе электрохимического восстановления никеля с образованием композитов Ni–MoO<sub>3</sub>(WO<sub>3</sub>), характеризующихся повышенной износостойкостью. Существенное возрастание износостойкости полученных в результате данного исследования композитных пленок может быть обусловлено как изменением структуры собственно металлической матрицы при внедрении в нее оксидных частиц, так и строением оксидных частиц, синтезированных используемыми в данном исследовании методами. В частности, поскольку триоксиды молибдена и вольфрама, получаемые из растворов соответствующих кислот, имеют слоистое строение [18, 19], вполне вероятно, что при включении в пленку металла они проявляют свойства, сходные со свойствами характеризующегося слоистым строением дисульфида молибдена [20, 21]. Последнее соединение используется как антифрикционная (снижающая коэффициент трения) добавка в композиционных материалах [2–4, 20, 21]. Если эти предположения верны, то появляется достаточно широкая перспектива варьирования физико-механических свойств композитных пленок на основе никеля за счет изменения природы, способа синтеза, размеров и количества вводимых в состав композитных пленок ультра- и микродисперсных частиц оксидов. Поскольку прогрев при 500 °С (с учетом данных термогравиметрических исследований в этих условиях вся вода из гидратной оболочки оксида удаляется) не приводит к ухудшению трибологических свойств композиционных пленок, исследовавшиеся триоксиды выгодно отличаются от полимерных и даже молибденсульфидной дисперсных фаз, претерпевающих химические превращения при термических воздействиях, что заметно ухудшает свойства композитов на их основе.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Свиридов В. В., Воробьева Т. Н., Гаевская Т. В., Степанова Л. И. Химическое осаждение металлов из водных растворов. Мн., 1987. 270 с.
2. Сайфуллин Р. С. Неорганические композиционные материалы. М., 1983. 200 с.
3. Сайфуллин Р. С. Физико-химия неорганических, полимерных и композиционных материалов. М., 1990. 240 с.
4. Антропов Л. И., Лебединский Ю. М. Композиционные электрохимические покрытия и материалы. Киев, 1986. 400 с.
5. Гальванотехника. Справочник. М., 1987. 735 с.
6. Мозолева Т. В., Степанова Л. И. // Весці НАН Беларусі. Сер. хім. н. 2002. № 2. С. 5.
7. Mozolevskaya T. V., Stepanova L. I. // European Materials Research Society Spring Meeting.: The European Material Conference. E-MRS 2002 Spring Meeting (Symposium Nano and Micro-composite). Strasbourg (France). 2002. P. 21.
8. Мозолева Т. В., Степанова Л. И. // Весці НАН Беларусі. Сер. хім. н. 2003. № 1. С. 17.
9. Мозолева Т. В., Степанова Л. И., Свиридов В. В. // Химия поверхности и нанотехнология: Тез. докл. II Всерос. конф. (с международным участием). Хилово Псковской обл. 2002. С. 131.
10. Степанова Л. И., Мозолева Т. В., Бодрых Т. И., Свиридов В. В. // Докл. НАН Беларусі. 2002. № 4. С. 66.
11. Степанова Л. И., Пуровская О. Г., Мозолева Т. В. // Теоретические и технологические основы упрочнения и восстановления изделий машиностроения: Сб. статей, Новополоцк, 2001. С. 409.

12. Степанова Л. И., Мозолевская Т. В., Бодрых Т. И. // Материалы, оборудование и ресурсосберегающие технологии в машиностроении: Респ. межведомственный сб. науч. тр. Мн., 2002. Вып. 18. С. 246.
13. Мозолевская Т. В., Степанова Л. И. // Химия высокоорганизованных веществ-3: Автореф. III Междунар. конф. СПб., 2001. С. 366.
14. Степанова Л. И., Мозолевская Т. В., Бодрых Т. И. // Гальванотехника, обработка поверхности и экология-2002: Тез докл. Рос. хим.-технол. ин-та. М., 2002. С. 114.
15. Мозолевская Т. В., Бодрых Т. И., Степанова Л. И., Казаченко В. П. // Химия поверхности и нанотехнология: Тез. докл. II Всерос. конф. (с междунар. участием). Хилово Псковской обл. 2002. С. 44.
16. Степанова Л. И., Бодрых Т. И. / Там же. С. 142.
17. Степанова Л. И., Бодрых Т. И. // Весці НАН Беларусі. Сер. хім. н. 2002. № 4. С. 27.
18. Livage J. // Progr. Solid State Chem. 1988. Vol. 18, № 4. P. 259.
19. Jolivet J. P. Metal Oxide Chemistry and Synthesis from Solution to Solid State. Chichester. Weinheim: Wiley. 2000. 321 p.
20. Chhowalla M., Amaratunga G. A. // Nature. 2000. Vol. 407, № 9. P. 164.
21. Wang J., Rose K.C., Lieber C.M. // J. Phys. Chem. 1999. Vol. 103, № 40. P. 8405.



М. И. Ивановская,  
Д. А. Котиков

---

## СТРУКТУРА И ГАЗОЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА НИЗКОРАЗМЕРНЫХ ОКСИДНЫХ СИСТЕМ $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--SnO}_2$ И $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--In}_2\text{O}_3$

**В** работе подытожены результаты изучения структурных особенностей и некоторых свойств нанокompозитов  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--In}_2\text{O}_3$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--SnO}_2$ , синтезированных золь-гель методом. Эта работа является продолжением исследований, выполняемых в НИИ ФХП БГУ и на кафедре неорганической химии по синтезу, изучению структурно-фазового состояния, физико-химических свойств и реакционной способности оксидных систем, полученных при термической дегидратации коллоидных растворов гидроксидов металлов [1–3].

Оксидные пленки и керамика, в которых основным компонентом является  $\text{SnO}_2$  или  $\text{In}_2\text{O}_3$ , используются в качестве газочувствительных материалов химических сенсоров [4, 5].  $\text{SnO}_2$  характеризуется недостаточной чувствительностью к большинству токсичных и взрывоопасных газов,  $\text{In}_2\text{O}_3$  – недостаточной стабильностью параметров в процессе эксплуатации. Кроме того, газочувствительные слои из индивидуальных оксидов не обладают селективностью по отношению к газам различной химической природы. Поэтому для улучшения эксплуатационных характеристик, придания селективности и повышения пороговой чувствительности в  $\text{SnO}_2$  и  $\text{In}_2\text{O}_3$  вводят благородные металлы, ионы переходных металлов или используют композиты сложного химического состава [6]. Наиболее перспективными газочувствительными материалами являются гетерогенные нанокompозиты, в которых две функции химических сенсоров (рецептора и преобразователя) разделены между отдельными фазами. Структура гетерогенной оксидной керамики должна быть такой, чтобы изменение электронных характеристик одной оксидной фазы (рецептора) при действии газовой среды вызывало существенные изменения электрических свойств другой фазы (преобразователя). Для достижения указанной цели используют системы, состоящие из фаз: оксид – соединение оксида или оксид – твердый раствор на основе оксида [7]. Газочувствительные свойства таких гетерогенных композитов выгодно отличаются от свойств простых оксидов или однофазных легированных оксидных систем.

Гетерофазные композиты, как правило, характеризуются большей термической стабильностью структуры и более разнообразными адсорбционно-каталитическими свойствами, чем гомогенные системы. Ранее исследовались газо-



чувствительные свойства нанокompозитов  $\text{NiO-In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MoO}_3\text{-SnO}_2$ ,  $\text{MoO}_3\text{-In}_2\text{O}_3$ . Показано, что керамические сенсоры  $\text{NiO-In}_2\text{O}_3$  и  $\text{MoO}_3\text{-SnO}_2$  являются селективными к CO в присутствии  $\text{CH}_4$  [8, 9]. Установлено, что путем регулирования содержания  $\text{MoO}_3$  в тонких пленках  $\text{MoO}_3\text{-SnO}_2$ , а также рабочей температуры можно достичь селективности при детектировании  $\text{NO}_2$ ,  $\text{O}_3$  [10] и паров этанола [11]. Введение  $\text{MoO}_3$  в  $\text{In}_2\text{O}_3$  повышает пороговую чувствительность к  $\text{NO}_2$  и  $\text{O}_3$  и изменяет температуру детектирования этих газов [12, 13].

Структурные особенности композитов  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-In}_2\text{O}_3$  и их газочувствительные свойства нами ранее не исследовались.

## 1. ОСОБЕННОСТИ СИНТЕЗА НАНОКОМПОЗИТОВ

В работе ставили задачу синтезировать образцы  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-In}_2\text{O}_3$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$  в виде порошков и пленок в наноразмерном состоянии. Для ее решения использовали золь-гель метод, включающий получение коллоидных растворов гидроксидов металлов (Sn, In, Fe) и их последующую термическую дегидратацию.

Как правило, при совместном осаждении гидроксидов (СОГ) достигается высокая степень гомогенности композита [14]. При длительной высокотемпературной обработке ( $600^\circ\text{C}$ , 6–10 ч) в образцах сохраняется аморфное состояние. В СОГ наблюдается повышенная по сравнению с равновесной растворимость компонентов друг в друге. При раздельном синтезе золь гидроксидов с последующим их смешением оксиды в большей степени, чем в СОГ, сохраняют свойства индивидуальных веществ. Поэтому для получения гетерофазных композитов более подходит метод раздельного синтеза золь и их последующего смешения в требуемых соотношениях. Формированию гетероструктур способствует и использование Fe(II) взамен Fe(III). Это особенно важно при синтезе композита  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-In}_2\text{O}_3$ , поскольку взаимная растворимость оксидов велика.

Известно, что в зависимости от условий синтеза возможно формирование различных структурных модификаций ( $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ - и др.) гидроксидов и оксидов железа. Термодинамически стабильной является только  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Адсорбционно-каталитические свойства композитов зависят как от размеров частиц, так и от структурных модификаций Fe-содержащих фаз.

Имеются данные о том, что  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  характеризуется высокой чувствительностью к  $\text{O}_3$  [15]. Для формирования  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  в области невысоких температур необходимо синтезировать гидроксид Fe(II), а не Fe(III), как в случае синтеза  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Однако использование Fe(II) не всегда гарантирует получение фазы  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  при дегидратации аморфных и кристаллических гидроксидов железа.

С учетом необходимости получения нанокompозитов с различным структурно-фазовым состоянием синтез осуществляли с использованием разных солей железа как путем совместного осаждения гидроксидов, так и смешением золь индивидуальных гидроксидов. Были синтезированы образцы  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-In}_2\text{O}_3$  с соотношениями Fe : Sn и Fe : In, равными 9 : 1, 1 : 1, 1 : 9.

Структурные особенности образцов исследовали методами РФА, ЭМ, ЭПР, ЯГР и ИК-спектроскопии.

Из коллоидных растворов композитов готовили тонкопленочные сенсоры и оценивали их характеристики по отношению к некоторым газам:  $\text{NO}_2$ ,  $\text{O}_3$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CH}_4$  и парам спиртов (этанола, метанола). Поликристаллические образцы были использованы для формирования толстопленочных сенсоров. Методики изготовления сенсоров и измерения их характеристик описаны в [16].

## 2. СТРУКТУРА И ГАЗОЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--SnO}_2$

Образцы  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--SnO}_2$ , полученные смешением зольей индивидуальных гидроксидов  $\text{Fe(III)}$  и  $\text{Sn(IV)}$ , после прокаливания при 300–600 °С являются наноразмерными. Дисперсность композитов выше, чем индивидуального  $\text{SnO}_2$ . Следует отметить, что в указанных условиях синтеза и термообработки диоксид олова также является наноразмерным. Средний размер кристаллитов в исследованных образцах не превышал 10 нм при прокаливании до 600 °С. В зависимости от соотношения  $\text{Fe} : \text{Sn}$  и температуры прокаливания получали образцы с различной дисперсностью и структурно-фазовым состоянием (табл. 1).

Таблица 1

Фазовый состав и размер кристаллитов ( $d$ ) индивидуальных оксидов  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{SnO}_2$  и композитов на их основе в зависимости от температуры прокаливания

$t, ^\circ\text{C}$	$\text{SnO}_2$ $d, \text{нм}$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$ $d, \text{нм}$	$\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--SnO}_2$ ( $\text{Fe} : \text{Sn} = 9 : 1$ )		$\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--SnO}_2$ ( $\text{Fe} : \text{Sn} = 1 : 1$ )		$\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--SnO}_2$ ( $\text{Fe} : \text{Sn} = 1 : 9$ )	
			Фаза	$d, \text{нм}$	Фаза	$d, \text{нм}$	Фаза	$d, \text{нм}$
300	2	Аморфн.	Аморфн.	—	$\text{SnO}_2$	2	$\text{SnO}_2$	2
500	6	15	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	35	$\text{SnO}_2$	3	$\text{SnO}_2$	3
600	10	25	—	—	$\text{SnO}_2$	4	—	—
800	40	70	$\text{Fe}_2\text{O}_3$ $\text{SnO}_2$	50 10	$\text{SnO}_2$ $\text{Fe}_2\text{O}_3$	10 25	$\text{SnO}_2$ $\text{Fe}_2\text{O}_3$	10 35

По данным РФА после прокаливания при 500–600 °С в образцах  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--SnO}_2$  с соотношениями  $\text{Fe} : \text{Sn}$ , равными 1 : 9 и 1 : 1, регистрируется фаза  $\text{SnO}_2$ , в образце с  $\text{Fe} : \text{Sn} = 9 : 1$  – фаза  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Указанные фазы представляют собой твердые растворы замещения  $\text{Fe(III)}$  в  $\text{SnO}_2$  и  $\text{Sn(IV)}$  в  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  соответственно. После прокаливания при 800 °С происходит частичное разрушение структуры твердых растворов. Образцы становятся гетерофазными (см. табл. 1).

Следует, однако, отметить, что образец  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--SnO}_2$  ( $\text{Fe} : \text{Sn} = 1 : 1$ ) и после прокаливания при 600 °С не имеет строго гомогенной структуры. Наряду с регистрируемой рентгенографически фазой твердого раствора  $\text{Fe(III)–SnO}_2$  он содержит микровключения аморфной фазы  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , о чем свидетельствуют данные ЭПР и мессбауэровской спектроскопии.

Спектр ЭПР образца  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$  ( $\text{Fe} : \text{Sn} = 1:1$ ), прокаленного при  $600^\circ\text{C}$ , содержит два сигнала (рис. 1): узкий сигнал I с  $g = 4,3$  ( $\Delta B = 4$  мТ) и очень широкий сигнал II с  $g \sim 2,04$  ( $B = 52$  мТ). Сигнал I, наблюдаемый в  $\text{SnO}_2$ , легированном  $\text{Fe(III)}$ , относят к изолированным ионам  $\text{Fe(III)}$  в сильных кристаллических полях с ромбической симметрией [17]. Сильное кристаллическое поле может быть обусловлено как расположением  $\text{Fe(III)}$  в приповерхностных и поверхностных слоях  $\text{SnO}_2$ , так и присутствием кислородных вакансий в ближайшем окружении  $\text{Fe(III)}$  в кристаллической решетке  $\text{SnO}_2$  [18].

Интенсивность и форма широкого сигнала II при  $g \sim 2,04$  зависят от температуры записи спектра. Форма спектра при  $77$  К позволяет предположить, что широкий сигнал II состоит из двух сигналов: с  $g \sim 2,3$  и  $g \sim 2,0$ . С учетом имеющихся в литературе данных сигнал с  $g \sim 2,3$  относится к некристаллическим наночастицам  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , в которых  $\text{Fe(III)}$  находится в окружении, более характерном для кубической решетки  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , чем для тригональной решетки  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Сигнал с  $g \sim 2,0$  обусловлен ассоциированными ионами  $\text{Fe(III)}$  и характерен для кластеров  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , обладающих суперпарамагнитными свойствами.

Воздействие  $\text{NO}_2$  при  $120^\circ\text{C}$  на образец  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$  вызывает изменение интенсивности и ширины сигнала II, сигнал I при этом остается неизменным (см. рис. 1). Неизменность сигнала I при воздействии активной газовой среды свидетельствует о том, что ионы  $\text{Fe(III)}$ , замещающие  $\text{Sn(IV)}$  в узлах кристаллической решетки  $\text{SnO}_2$ , не принимают участия в адсорбции молекул  $\text{NO}_2$ . Адсорбция  $\text{NO}_2$  происходит на участках поверхности композита  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ , принадлежащих микровключениям аморфной фазы  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

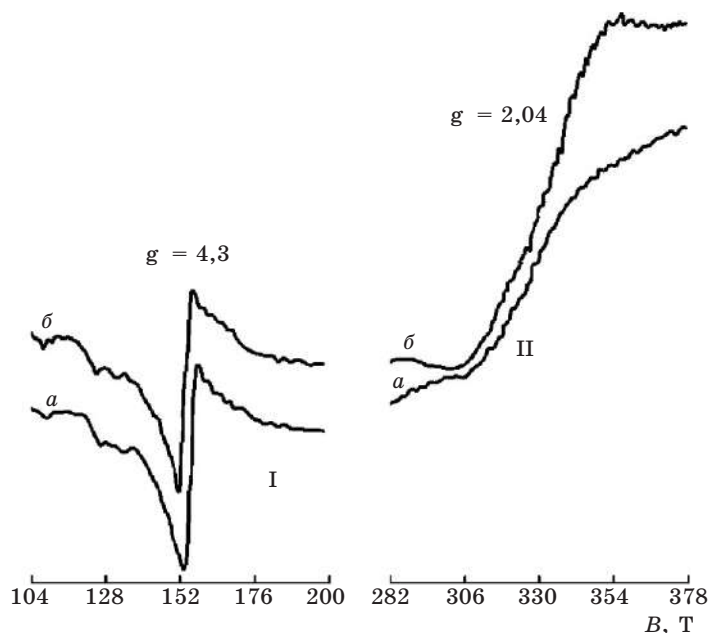


РИС. 1. Спектр ЭПР композита  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$  ( $\text{Fe} : \text{Sn} = 1 : 1$ ):  
 $a$  – исходного,  $b$  – обработанного 10 мин в парах  $\text{NO}_2$

Мессбауэровский спектр на ядрах  $^{57}\text{Fe}$  образца  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$  ( $\text{Fe} : \text{Sn} = 1 : 1$ ) представляет собой уширенный дублет с параметрами, указанными в табл. 2. Такой спектр характерен для суперпарамагнитных частиц  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  размерами 3–4 нм. Суперпарамагнетизм является следствием не только малых размеров, но и высокой дефектности  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . О высокой дисперсности образца свидетельствует и уменьшение величины магнитного поля ( $B$ ) в спектре  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$  относительно объемного  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Большая величина квадрупольного расщепления в спектре может быть следствием неоднородности координационного окружения  $\text{Fe(III)}$  в  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ . Судя по величине изомерного сдвига, аморфные участки  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  в  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$  по характеру координационного окружения  $\text{Fe(III)}$  более сходны с  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , чем с  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Как правило, координация  $\text{Fe(III)}$ , характерная для кубической структуры  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , имеет место и в гидроксиде  $\text{Fe(III)}$ . Такой тип окружения сохраняется в аморфном  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  до перехода его в кристаллическую фазу  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (800 °C). Наличие аморфной фазы  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  способствует стабилизации высокодисперсной фазы твердого раствора  $\text{Fe(III)-SnO}_2$  с концентрацией  $\text{Fe(III)}$ , превышающей равновесную.

Таблица 2

Параметры  $^{57}\text{Fe}$  ЯГР-спектров\*  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и композитов  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ 

Образец	$\delta$ , мм/с	$\Delta$ , мм/с	$B$ , Т
$\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ ( $\text{Fe} : \text{Sn} = 1:1$ ), 300 °C	$0,35 \pm 0,02$	$0,72 \pm 0,02$	50,8
$\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ ( $\text{Fe} : \text{Sn} = 1:1$ ), 500 °C	$0,35 \pm 0,02$	$0,87 \pm 0,02$	50,8
$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (объемн.)	$0,34 \pm 0,01$	$-0,053 \pm 0,020$	49,6
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (объемн.)	$0,47 \pm 0,03$	$0,23 \pm 0,01$	51,8
$\text{Fe}_2\text{O}_3$ (аморфн.)	$0,39 \pm 0,02$	$0,09 \pm 0,01$	50,7

\* Спектры записаны при 298 К.

Проводимость на воздухе тонких (~100 нм) пленок  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$  с  $\text{Fe} : \text{Sn} = 1 : 9$  и  $1 : 1$  значительно ниже, чем пленок с  $\text{Fe} : \text{Sn} = 9 : 1$  и индивидуальных оксидов  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{SnO}_2$  (рис. 2). Проводимость пленок  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$  ( $\text{Fe} : \text{Sn} = 9 : 1$ ) выше, чем пленок  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Характер температурной зависимости проводимости пленок  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$  ( $\text{Fe} : \text{Sn} = 9 : 1$ ) и  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  практически одинаков.

При 100 и 500 °C проводимость пленок  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$  ( $\text{Fe} : \text{Sn} = 1 : 9, 1 : 1$ ) практически одинакова. Однако характер изменения проводимости пленок в интервале между указанными температурами различен. В случае пленок с  $\text{Fe} : \text{Sn} = 1 : 9$  в интервале 100–200 °C изменение проводимости практически не происходит, а при дальнейшем повышении температуры до 500 °C проводимость равномерно увеличивается. В случае же пленок с  $\text{Fe} : \text{Sn} = 1 : 1$  максимальное изменение проводимости наблюдается при 100–200 °C. Оба рассматриваемых образца содержат фазу твердого раствора  $\text{Fe(III)-SnO}_2$ . Электропроводность  $\text{SnO}_2$  обусловлена присутствием однозарядных кислородных вакансий. Ионы  $\text{Fe(III)}$ , замещая  $\text{Sn(IV)}$  в узлах кристаллической решетки

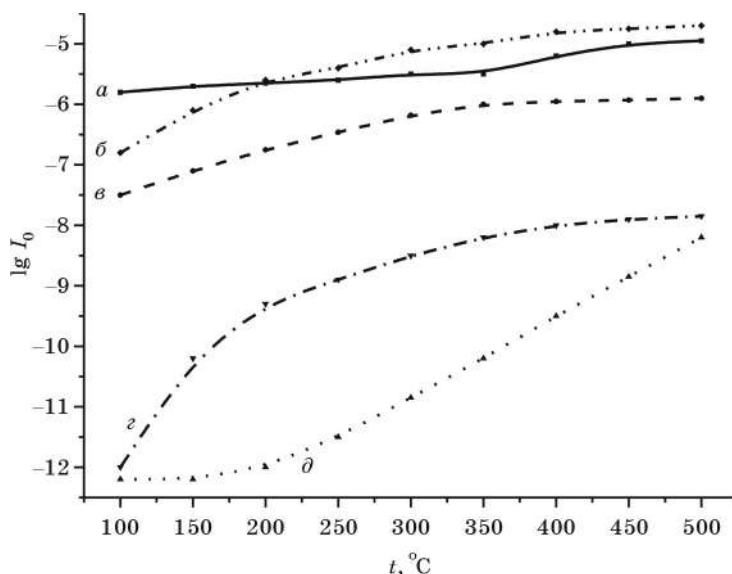


РИС. 2. Температурная зависимость электропроводности тонких пленок:

$a$  –  $\text{SnO}_2$ ,  $б$  –  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--SnO}_2$  ( $\text{Fe} : \text{Sn} = 9 : 1$ ),  $в$  –  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ,  
 $д$  –  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--SnO}_2$  ( $\text{Fe} : \text{Sn} = 1 : 1$ ),  $д$  –  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--SnO}_2$  ( $\text{Fe} : \text{Sn} = 1 : 9$ )

$\text{SnO}_2$ , действуют как акцепторы электронов, тем самым уменьшая концентрацию носителей. Связанные в ассоциаты  $[\text{Fe}^{3+}\text{--V}_\text{O}]$  ионы  $\text{Fe(III)}$  в  $\text{SnO}_2$  не участвуют в электронном обмене. Как следует из данных ЭПР, они не участвуют и в адсорбции газов ( $\text{NO}_2$ ). Для активации электронов и снижения сопротивления в случае твердого раствора  $\text{Fe(III)–SnO}_2$  требуется повышение температуры до 450–500 °C.

Образец  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--SnO}_2$  с  $\text{Fe} : \text{Sn} = 1 : 1$ , как отмечено выше, наряду с фазой твердого раствора  $\text{Fe(III)–SnO}_2$ , содержит высокодефектную аморфную фазу  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Высокодисперсные частицы золь гидроксидов железа и олова характеризуются высокой реакционной способностью и при нагревании вступают во взаимодействие друг с другом. Вероятно, на поверхности раздела фаз  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{SnO}_2$  имеет место взаимодействие с образованием связей  $\text{Sn–OH–Fe}$  и  $\text{Sn–O–Fe}$ , что приводит к снижению сопротивления контактов и повышению проницаемости барьеров.

При измерении на постоянном токе электропроводность тонких полупроводниковых пленок определяется преимущественно поверхностной проводимостью. Поверхностный слой аморфной фазы  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , легированной  $\text{Sn(IV)}$ , обеспечивает более высокую проводимость пленок  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--SnO}_2$  ( $\text{Fe} : \text{Sn} = 1 : 1$ ) по сравнению с  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--SnO}_2$  ( $\text{Fe} : \text{Sn} = 1 : 9$ ). Введение  $\text{Sn(IV)}$  в  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  должно приводить к увеличению концентрации свободных носителей заряда и увеличению проводимости, что и наблюдается в случае пленок  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--SnO}_2$  ( $\text{Fe} : \text{Sn} = 9 : 1$ ) со структурой твердого раствора замещения  $\text{Sn(IV)–}\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .

Пленки  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--SnO}_2$  с различным соотношением компонентов и разной структурой характеризуются неодинаковой чувствительностью к веществам,

обладающим окислительными ( $\text{NO}_2$ ) и восстановительными ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ) свойствами (рис. 3, 4). Пленки  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$  ( $\text{Fe} : \text{Sn} = 9 : 1$ ) имеют минимальную чувствительность как к  $\text{NO}_2$ , так и к  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ . Максимальной чувствительностью к  $\text{NO}_2$  характеризуются тонкие пленки  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$  ( $\text{Fe} : \text{Sn} = 1 : 1$ ). При этом в области низких температур ( $100^\circ\text{C}$ )  $\text{NO}_2$  действует не как акцептор, а как донор электронов. Это может быть связано с тем, что до  $150^\circ\text{C}$  электропроводность  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$  определяется присутствием на оксидной поверхности ОН-групп, которые десорбируются при  $150\text{--}400^\circ\text{C}$ . Следует отметить, что максимум выходного сигнала на  $\text{NO}_2$  тонкопленочных сенсоров  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$  всех составов достигается при температурах, при которых наблюдается максимальное изменение сопротивления пленок на воздухе. В случае толстопленочных сенсоров максимальный выходной сигнал на пары этанола во влажной атмосфере имеют пленки  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$  ( $\text{Fe} : \text{Sn} = 9 : 1$ ), представляющие собой, как указано выше, твердый раствор  $\text{Sn(IV)}-\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Такие пленки превосходят по чувствительности к этанолу как  $\text{SnO}_2$ , так и  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (см. рис. 4).

Детектирование этанола на поверхности композита  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ , по-видимому, протекает по механизму окислительного дегидрирования. В системе со структурой твердого раствора  $\text{Sn(IV)}-\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  имеются центры адсорбции двух типов –  $\text{Sn(IV)}$  и  $\text{Fe(III)}$ , различающиеся по активности в реакциях превращения этанола по окислительно-восстановительному и кислотно-основному механизмам.

Центры  $\text{Sn(IV)}$  катализируют процесс дегидрирования этанола. Низкая энергия связи кислорода в  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и повышенная по сравнению с  $\text{SnO}_2$  основность благоприятствуют доокислению промежуточных продуктов превращения этанола на центрах  $\text{Fe(III)}$ , тем самым увеличивая выходной сигнал сенсоров. В высокодисперсной структуре  $\text{Sn(IV)}-\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  обеспечивается эффективный обмен электронов между катионами:  $\text{Fe(III)} \leftrightarrow \text{Fe(II)}$ .

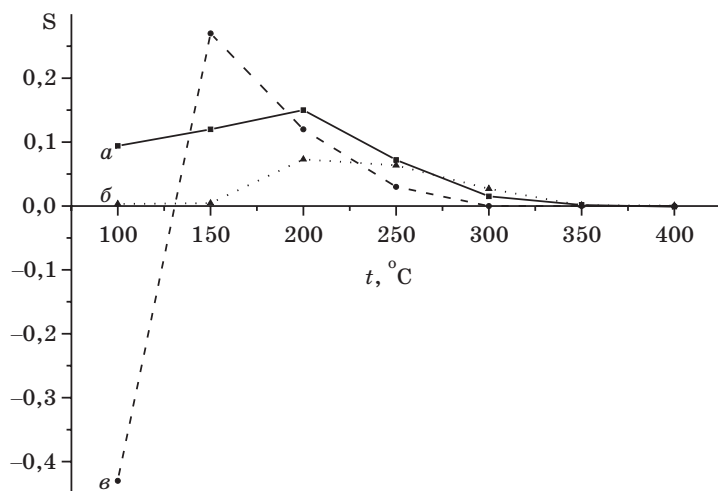


РИС. 3. Зависимость выходного сигнала ( $S$ ) на  $\text{NO}_2$  (1 ppm) тонкопленочных сенсоров от рабочей температуры:  
 $a$  –  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$  ( $\text{Fe} : \text{Sn} = 9 : 1$ ),  $б$  –  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$  ( $\text{Fe} : \text{Sn} = 1 : 9$ ),  
 $в$  –  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$  ( $\text{Fe} : \text{Sn} = 1 : 1$ )



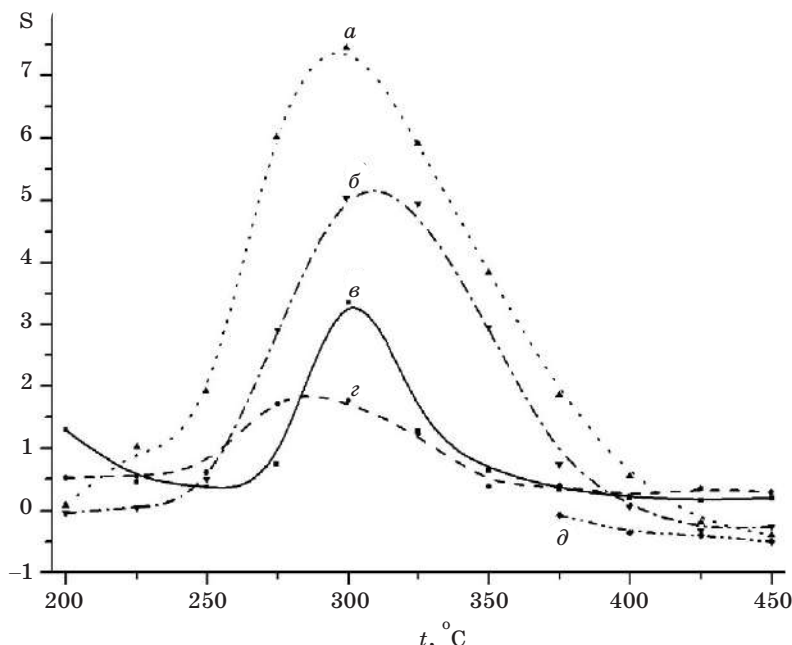


РИС. 4. Зависимость выходного сигнала (S) на пары этанола (0,025 ‰) толсто пленочных сенсоров от рабочей температуры:

*a* –  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--SnO}_2$  (Fe : Sn = 9 : 1), *б* –  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--SnO}_2$  (Fe : Sn = 1 : 1), *в* –  $\text{SnO}_2$ ,  
*г* –  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , *д* –  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--SnO}_2$  (Fe : Sn = 1 : 9)

Из представленных результатов следует, что газочувствительные и электрофизические свойства тонких и толстых пленок  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--SnO}_2$  зависят от состояния в них Fe(III). Изолированные ионы Fe(III), расположенные в узлах кристаллической решетки  $\text{SnO}_2$ , существенно снижают проводимость пленок  $\text{SnO}_2$  и их чувствительность как к окислительным ( $\text{NO}_2$ ), так и к восстановительным ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ) газовым средам. Высокая чувствительность к  $\text{NO}_2$  композита  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--SnO}_2$  (Fe : Sn = 1 : 1) обусловлена присутствием в нем высокодисперсной аморфной фазы  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Нанокompозит  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--SnO}_2$  со структурой твердого раствора Sn(IV) в  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  характеризуется высокой чувствительностью к этанолу благодаря наличию в системе центров адсорбции двух типов, различающихся активностью в окислительно-восстановительных и кислотно-основных реакциях.

### 3. СТРУКТУРА И ГАЗОЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--In}_2\text{O}_3$

В качестве газочувствительных материалов тонкопленочных сенсоров были испытаны нанокompозиты  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--In}_2\text{O}_3$ , различающиеся соотношением Fe : In и методом синтеза.

$\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--In}_2\text{O}_3$  с Fe : In = 9 : 1, полученный методом СОГ с использованием Fe(III), после прокаливания при 300 °C, является высокодисперсным и рентгеноаморф-

ным (табл. 3). С повышением температуры прокаливания формируется тригональная фаза  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  и кубическая фаза  $\text{In}_2\text{O}_3$  ( $\text{C-In}_2\text{O}_3$ ). При соотношении  $\text{Fe} : \text{In} = 1 : 1$  первоначально кристаллизуются  $\text{C-In}_2\text{O}_3$ , а  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  после прокаливания при 300–400 °С является рентгеноаморфным. Параметры элементарной ячейки  $\text{C-In}_2\text{O}_3$  значительно меньше, а  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  – больше, чем стандартные значения. Это означает, что присутствующие в образце фазы являются твердыми растворами замещения  $\text{In(III)}$  в  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{Fe(III)}$  в  $\text{In}_2\text{O}_3$ .

При синтезе композитов  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--In}_2\text{O}_3$  с использованием  $\text{Fe(II)}$  в условиях СОГ образуется не  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , а  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Присутствие  $\text{In(III)}$  не способствует формированию  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . И только при смешении зольей  $\text{Fe(OH)}_2$  и  $\text{In(OH)}_3$  после прокаливания при 300–400 °С формируется  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . При повышении температуры прогрева (500–800 °С)  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  переходит в  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .

Таблица 3

Фазовый состав и размер кристаллитов ( $d$ ) композитов  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--In}_2\text{O}_3$   
в зависимости от температуры прокаливания

Образец	300 °С		400 °С	500 °С	800 °С
	Фаза	$d$ , нм	Фаза	Фаза	Фаза
$\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--In}_2\text{O}_3$ (9 : 1) $\text{Fe(III)}$ , СОГ	Аморфн.	–	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ $\text{C-In}_2\text{O}_3$	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ $\text{C-In}_2\text{O}_3$
$\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--In}_2\text{O}_3$ (1 : 1) $\text{Fe(III)}$ , СОГ	$\text{C-In}_2\text{O}_3$	8	$\text{C-In}_2\text{O}_3$	$\text{C-In}_2\text{O}_3$ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	$\text{C-In}_2\text{O}_3$ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$
$\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--In}_2\text{O}_3$ (9 : 1) $\text{Fe(II)}$ , СОГ	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	8×15	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ $\text{C-In}_2\text{O}_3$	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ $\text{C-In}_2\text{O}_3$
$\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--In}_2\text{O}_3$ (1 : 1) $\text{Fe(II)}$ , СОГ	$\text{C-In}_2\text{O}_3$ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	15–20 5–6	$\text{C-In}_2\text{O}_3$ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	$\text{C-In}_2\text{O}_3$ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	$\text{C-In}_2\text{O}_3$ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$
$\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--In}_2\text{O}_3$ (9 : 1) $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , смешение	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	10	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ $\text{C-In}_2\text{O}_3$ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ $\text{C-In}_2\text{O}_3$	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ $\text{C-In}_2\text{O}_3$
$\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--In}_2\text{O}_3$ (1 : 1) $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , смешение	$\text{C-In}_2\text{O}_3$ $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	7–8	$\text{C-In}_2\text{O}_3$ $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	$\text{C-In}_2\text{O}_3$ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ $\text{C-In}_2\text{O}_3$

Установлено, что нанокompозиты  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--In}_2\text{O}_3$ , указанные в табл. 4, характеризуются неодинаковой газовой чувствительностью. Как и в случае  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--SnO}_2$ , максимальной чувствительностью к  $\text{NO}_2$  обладает  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{--In}_2\text{O}_3$  с  $\text{Fe} : \text{In} = 1 : 1$ , представляющий собой твердый раствор  $\text{Fe(III)}$  в  $\text{C-In}_2\text{O}_3$  с наноразмерными включениями аморфной фазы  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

Благодаря изменению структуры нанокompозитов  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--In}_2\text{O}_3$  достигнуто значительное различие в чувствительности тонких пленок  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--In}_2\text{O}_3$  к  $\text{O}_3$  и  $\text{NO}_2$ .

Образец  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--In}_2\text{O}_3$  (9 : 1), полученный смешением гидроксидов  $\text{In(III)–Fe(II)}$ , содержащий  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , имеет высокую чувствительность к  $\text{O}_3$ , а образец  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{--In}_2\text{O}_3$  (9 : 1), полученный методом СОГ, – к  $\text{NO}_2$  (рис. 5).

Таблица 4

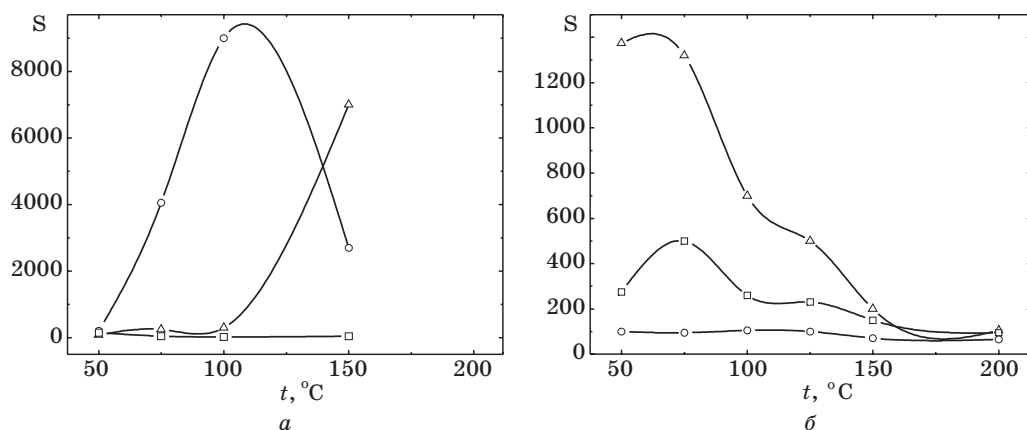
Газочувствительные характеристики тонкопленочных сенсоров  
на основе нанокompозитов  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--In}_2\text{O}_3$ 

Композит	$t$ , °C	Детектируемый газ	Концентрация, ppm
$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{--In}_2\text{O}_3$ (9 : 1), Fe(II)	135	$\text{O}_3$	0,060
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{--In}_2\text{O}_3$ (9 : 1), Fe(II)	70–100	$\text{NO}_2$	0,5
$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{--In}_2\text{O}_3$ (1 : 1), Fe(II)	70–100	$\text{NO}_2$	0,5
	300	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	50
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{--In}_2\text{O}_3$ (1 : 1), Fe(III)	300	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	50

По чувствительности к  $\text{O}_3$  и  $\text{NO}_2$  и величине выходного сигнала тонкопленочные сенсоры  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--In}_2\text{O}_3$  превосходят ранее разработанные тонкопленочные сенсоры на основе  $\text{In}_2\text{O}_3\text{--MoO}_3$  [12] и  $\text{In}_2\text{O}_3\text{--NiO}$  [17].

В табл. 5 сопоставлены значения выходных сигналов на  $\text{NO}_2$  исследованных тонкопленочных сенсоров на основе различных оксидов. Зависимости выходных сигналов сенсоров на основе оксидов различных металлов на  $\text{NO}_2$  от рабочей температуры приведены на рис. 6. Рассматриваемые тонкопленочные сенсоры  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--In}_2\text{O}_3$  не чувствительны к  $\text{CH}_4$ ,  $\text{NH}_3$  и низким концентрациям  $\text{CO}$  (50 ppm). В температурной области оптимального детектирования  $\text{O}_3$  и  $\text{NO}_2$  они не чувствительны и к парам спиртов (этанола, метанола). Оптимальная температура детектирования паров этанола и метанола тонкопленочными сенсорами  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--In}_2\text{O}_3$  – 250–350 °C,  $\text{NO}_2$  – 70–100 °C,  $\text{O}_3$  – 70–150 °C.

Индивидуальные оксиды  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{In}_2\text{O}_3$  имеют невысокие выходные сигналы на пары этанола и метанола при их низкой концентрации. Однако при наличии

РИС. 5. Температурная зависимость выходного сигнала (S) тонкопленочных сенсоров на основе  $\text{In}_2\text{O}_3$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--In}_2\text{O}_3$  на:а –  $\text{O}_3$  (200 ppb), б –  $\text{NO}_2$  (5 ppm);○ –  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{--In}_2\text{O}_3$  (9 : 1)/ $\text{In}_2\text{O}_3$ , △ –  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{--In}_2\text{O}_3$  (9 : 1)/ $\text{In}_2\text{O}_3$ , □ –  $\text{In}_2\text{O}_3$

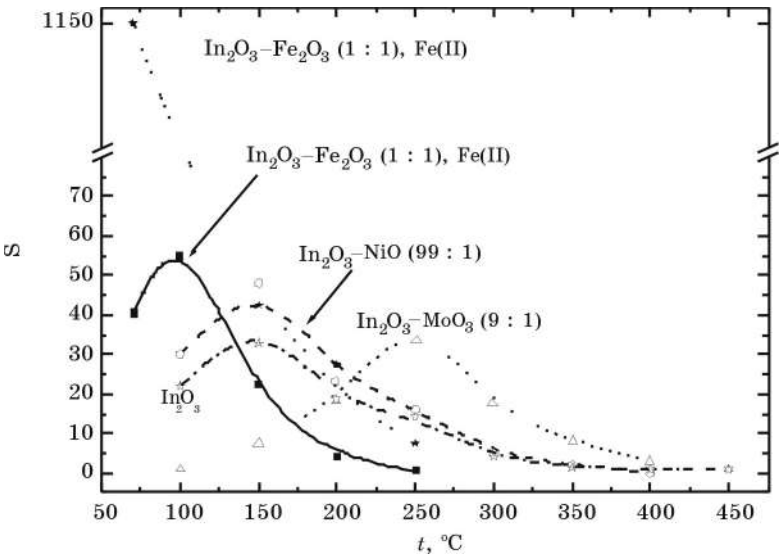


РИС. 6. Температурная зависимость выходного сигнала (S) тонкопленочных сенсоров на основе различных оксидов и оксидных систем на  $\text{NO}_2$  (1 ppm)

контакта фаз  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{In}_2\text{O}_3$  в виде двух тонкопленочных слоев  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{In}_2\text{O}_3$  или двухфазной системы  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-In}_2\text{O}_3$  выходной сигнал на пары этанола существенно возрастает (рис. 7). По величине выходного сигнала тонкопленочных сенсоров на этанол образцы различного состава и структуры располагаются в ряд:

$$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-In}_2\text{O}_3 (1:1) > \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 > \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-In}_2\text{O}_3 (9:1) > \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 > \text{In}_2\text{O}_3 > \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3.$$

Таблица 5

Максимальные выходные сигналы ( $S_{\text{max}}$ ) тонкопленочных сенсоров на основе различных оксидов и оксидных систем на  $\text{NO}_2$  (1 ppm)

Образец	$S_{\text{max}}$	$t, ^\circ\text{C}$
$\text{In}_2\text{O}_3$	30	150
$\text{In}_2\text{O}_3\text{-NiO} (99:1)$	40	150
$\text{In}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3 (9:1)$	35	250
$\text{In}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3 (1:1)$	50	100
$\text{In}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3 (1:1), \text{Fe(II)}$	1150	70
$\text{SnO}_2$	15	100
$\text{SnO}_2\text{-MoO}_3 (3:1)$	5	100

По чувствительности к парам этанола тонкопленочные сенсоры  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  и  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-In}_2\text{O}_3 (1:1)$  значительно превосходят разработанные нами ранее селективные сенсоры этанола на основе  $\text{SnO}_2\text{-MoO}_3$  [11], а также рассмотренные вы-

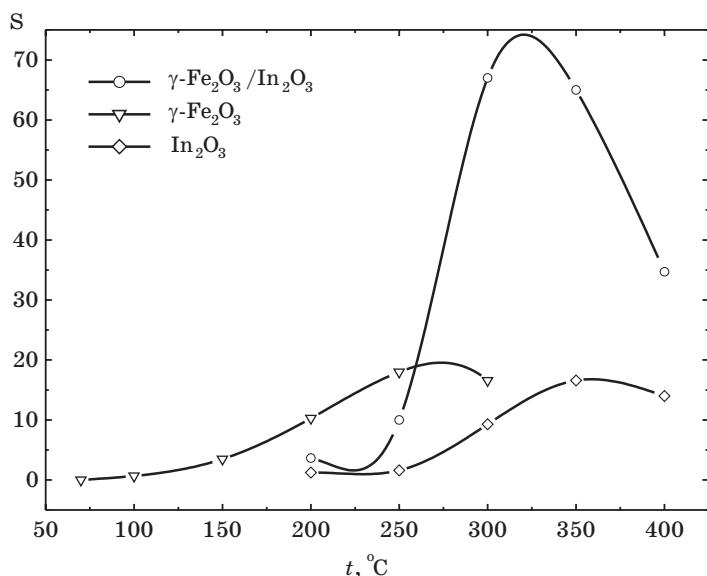


РИС. 7. Температурная зависимость выходного сигнала (S) сенсоров на этанол на основе пленок индивидуальных оксидов и двойного слоя  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{In}_2\text{O}_3$

ше  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ . В табл. 6 сопоставлены характеристики на этанол исследованных тонкопленочных сенсоров на основе  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SnO}_2$  и  $\text{MoO}_3$ .

Ранее [18] на основании результатов анализа продуктов десорбции этанола с замещенным в ОН-группе атомом Н на D с поверхности  $\text{SnO}_2$  и  $\text{SnO}_2\text{-Pd}$  сделано заключение, что процесс детектирования этанола металлооксидными сенсорами включает как стадии обратимых окислительно-восстановительных превращений, так и кислотно-основного взаимодействия.

Таблица 6

Максимальные выходные сигналы ( $S_{\max}$ ) на пары этанола (500 ppm) тонкопленочных сенсоров на основе оксидов различных металлов

Сенсор	$S_{\max}$	$t$ , °C
$\text{In}_2\text{O}_3$	15	350
$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{In}_2\text{O}_3$	165	300
$\text{SnO}_2$	30	400
$\text{SnO}_2\text{-MoO}_3$	80	300

Предложенная схема процесса детектирования представлена на рис. 8. Высокая чувствительность образцов  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{In}_2\text{O}_3$  к этанолу может быть объяснена их высокой каталитической активностью в реакциях окислительного дегидрирования спиртов [19].

Относительной мерой каталитической активности оксида металла в реакциях окисления-восстановления может быть энергия отщепления атома кислорода от поверхности оксида без изменения его фазового состояния. Чем

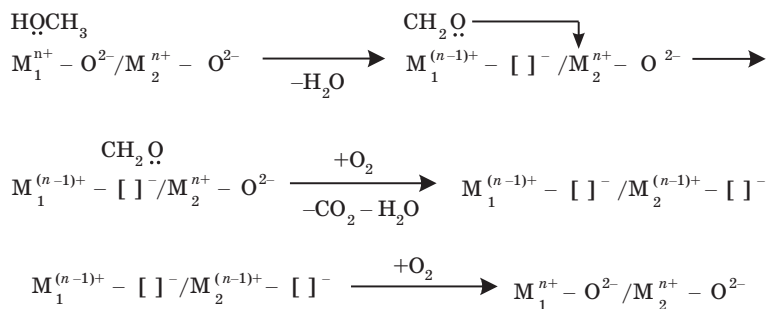
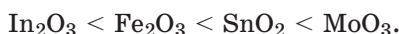


РИС. 8. Схема процесса окисления молекулы спирта на границе двух фаз на примере метанола

меньше энергия связи  $\text{M}-\text{O}$ , тем выше активность оксида в реакциях каталитического окисления.

Активность оксидов как катализаторов в кислотно-основных реакциях зависит от электроотрицательности катионов  $\text{M}^{n+}$ :  $\chi = \chi_0(2n + 1)$ , где  $\chi$  – электроотрицательность по Полингу. Электроотрицательность учитывает активность люewisовских центров в оксидах. По возрастанию электроотрицательности и энергии связи  $\text{M}-\text{O}$  изученные газочувствительные оксиды располагаются в ряд:



Высокий выходной сигнал на этанол сенсоров на основе  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{In}_2\text{O}_3$  может быть связан с высокой каталитической активностью компонентов в реакциях как окисления, так и кислотно-основного взаимодействия.

В случае оксидов металлов с высокой энергией связи  $\text{M}-\text{O}$  ( $\text{MoO}_3$ ) возможно только парциальное окисление веществ, в частности парциальное окисление спиртов. В случае  $\text{MoO}_3$  доокисление промежуточных продуктов превращения спиртов невозможно, поэтому величина выходного сигнала сенсоров  $\text{SnO}_2\text{-MoO}_3$  на этанол значительно ниже, чем сенсоров  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-In}_2\text{O}_3$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$  [20]. Однако в случае  $\text{MoO}_3$  достигается высокая селективность по отношению к  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  в присутствии других восстановительных газов, в частности  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}$ . При детектировании  $\text{CH}_4$  и  $\text{CO}$  требуется глубокое окисление молекул.

Образцы  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-In}_2\text{O}_3$ , синтезированные совместным осаждением  $\text{In(III)-Fe(III)}$  и  $\text{In(III)-Fe(II)}$ , после прогрева при  $600\text{--}800^\circ\text{C}$  имеют одинаковый фазовый состав. Однако после прогрева при  $300^\circ\text{C}$  структура, дисперсность и состояние  $\text{Fe(III)}$  в образцах различаются. Это различие в структуре приводит к неодинаковым газочувствительным свойствам образцов.

Тонкие пленки  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-In}_2\text{O}_3$ , полученные из СОГ  $\text{In(III)-Fe(II)}$ , обладают высокой чувствительностью к  $\text{NO}_2$ . Как и в случае  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ , максимальный выходной сигнал на  $\text{NO}_2$  характерен для нанокompозита  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-In}_2\text{O}_3$  (1 : 1), состоящего из фазы твердого раствора  $\text{Fe(III)-C-In}_2\text{O}_3$  с нановключениями аморфного  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Присутствием аморфной фазы обеспечивается высокая чувствительность пленок к детектируемым газам.

Тонкие пленки  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-In}_2\text{O}_3$ , полученные из СОГ  $\text{In(III)-Fe(III)}$ , обладают значительно более низкой чувствительностью к  $\text{NO}_2$  и парам спирта, чем пленки, полученные из СОГ  $\text{In(III)-Fe(II)}$ .



Методами ЯГР, ЭПР и ИК-спектроскопии выявлены различия в структуре образцов  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--In}_2\text{O}_3$ , синтезированных совместным осаждением  $\text{In(III)–Fe(III)}$  и  $\text{In(III)–Fe(II)}$ .

Образцы  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--In}_2\text{O}_3$  (9 : 1, 1 : 1), полученные из  $\text{In(III)–Fe(III)}$ , являются рентгеноаморфными и высокодисперсными. По данным ЯГР-спектроскопии в них отсутствует магнитная упорядоченность (рис. 9). Для  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  в таких образцах характерно суперпарамагнитное состояние. Это явление наблюдается в случае высокодефектных частиц  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  размерами 3–4 нм.

Образцы  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--In}_2\text{O}_3$  (9 : 1, 1 : 1), полученные из  $\text{In(III)–Fe(II)}$  после прокаливания при 300 °С, являются кристаллическими и состоят из частиц более крупных размеров, чем аналогичные образцы  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--In}_2\text{O}_3$ , синтезированные из  $\text{In(III)–Fe(III)}$  (см. табл. 3). В образце  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--In}_2\text{O}_3$ , полученном соосаждением  $\text{In(III)–Fe(II)}$ , наблюдается некоторое магнитное упорядочение (см. рис. 9).

По данным ЯГР-спектроскопии выделяется три состояния  $\text{Fe(III)}$ , различающихся симметрией координационного окружения (табл. 7). Параметры ЯГР-спектров ( $\delta$ ,  $\Delta$ ,  $B$ ) в таком образце отличаются от тех, которые характерны для объемной фазы  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Большая часть  $\text{Fe(III)}$  (78 %) имеет магнитные характеристики, в наибольшей степени соответствующие фазе  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Результаты ЯГР-спектроскопии подтверждаются данными ЭПР и ИК-спектроскопии [21].

В ИК-спектрах образцов  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--In}_2\text{O}_3$ , синтезированных из  $\text{In(III)–Fe(II)}$ , наблюдаются полосы поглощения валентных колебаний связей  $\text{Fe–O}$  и  $\text{Fe–O}\cdots\text{Fe}$ , которые могут быть отнесены к тетрагональной  $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$  и кубической  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  фазам. Тетрагональная фаза  $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$  может формироваться из аморфных или кристаллических гидроксидов  $\text{Fe(III)}$  при прокаливании до 600 °С. Кубическую и тетрагональную фазы  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  можно рассматривать как промежуточные фазы на пути перехода от гидроксида  $\text{Fe(III)}$ , в котором  $\text{Fe(III)}$  находится в окружении  $\text{O}^{2-}$  и  $\text{OH}^-$  в кубической симметрии, к гексагональной плотнейшей упаковке, характерной для  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .

Таблица 7

Параметры ЯГР-спектров\* железосодержащих образцов, прокаленных при 300 °С

Образец	$\delta$ , мм/с		$\Delta$ , мм/с	$B$ , Т
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{--In}_2\text{O}_3$ (9 : 1), $\text{Fe(II)}$	0,38	78 %	0,08	50,7
	0,53	15 %	0	0
	0,22	7 %	0,69	0
$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{--In}_2\text{O}_3$ (9 : 1), $\text{Fe(II)}$	0,33		0,02	48,6
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{--In}_2\text{O}_3$ (1 : 1), $\text{Fe(II)}$	0,35		0,03	49,3
$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	0,34		–0,03	49,1
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (аморфн.)	0,39		0,09	50,7
$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (стандарт)	0,34		–0,05	49,6
	0,45–0,55		–0,1	50,5
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (стандарт)	0,47		0,24	51,8
	0,38		0,12	51,5
	0,48–0,54		0,20	51,7

\* Спектры записаны при 298 К.

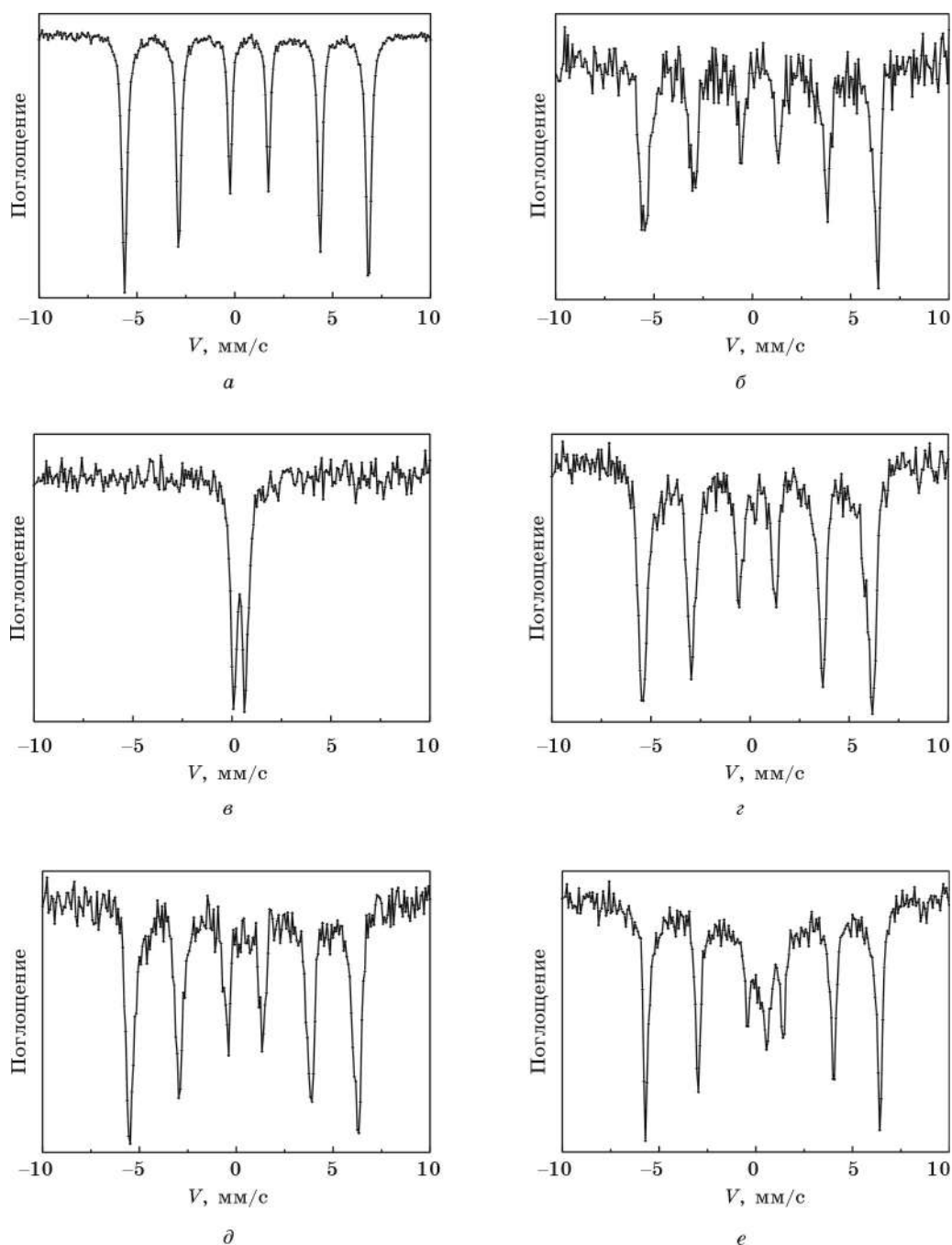


РИС. 9. ЯГР-спектры железосодержащих образцов, записанные при 298 К:  
*a* –  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (стандартного образца); *б* –  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ; *в* –  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-In}_2\text{O}_3$  (9 : 1), Fe(III);  
*г* –  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-In}_2\text{O}_3$  (9 : 1), Fe(II); *д* –  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-In}_2\text{O}_3$  (1 : 1), Fe(III); *е* –  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-In}_2\text{O}_3$  (9 : 1), Fe(II)

В спектрах ЭПР образцов  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--In}_2\text{O}_3$  могут быть зафиксированы состояния  $\text{Fe(III)}$  в координационных окружениях ромбической, аксиальной и кубической симметрии [22]. Неоднородность координационного окружения  $\text{Fe(III)}$ , а также наличие искажений симметрии в виде кислородных вакансий обеспечивают высокую чувствительность  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--In}_2\text{O}_3$  к  $\text{NO}_2$ . Адсорбция молекул  $\text{NO}_2$  происходит, как следует из данных ЭПР, на участках высокодисперсной фазы  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Ионы  $\text{Fe(III)}$ , изолированно расположенные в узлах кристаллической решетки  $\text{In}_2\text{O}_3$ , не участвуют в адсорбции  $\text{NO}_2$  и  $\text{O}_3$ .

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Из представленных результатов следует, что газочувствительные свойства химических сенсоров на основе композитов  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--SnO}_2$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--In}_2\text{O}_3$  существенным образом зависят от их дисперсности и структурно-фазового состояния. Золь-гель метод синтеза коллоидных растворов гидроксидов металлов обеспечивает получение композитов в наноразмерном состоянии при термической дегидратации. Структурно-химическое состояние композитов может регулироваться путем изменения условий синтеза коллоидных растворов, соотношения компонентов и условий термообработки.

Выявленные различия в газовой чувствительности нанокompозитов разной структуры позволяют надеяться на возможность селективного определения газов ( $\text{NO}_2$ ,  $\text{O}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ) в различных газоздушных смесях, что делает нанокompозиты  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--SnO}_2$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--In}_2\text{O}_3$  весьма перспективными газочувствительными материалами химических сенсоров. По чувствительности к указанным веществам разработанные тонкопленочные сенсоры на основе  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--In}_2\text{O}_3$  превосходят известные ранее сенсоры на основе  $\text{In}_2\text{O}_3$ , легированного  $\text{NiO}$ ,  $\text{MoO}_3$ .

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке международных программ INTAS (проект № 2000-0066) и COPERNICUS-II (проект GASMOH).

## ЛИТЕРАТУРА

1. Свиридов В. В., Браницкий Г. А. Химические проблемы создания новых материалов и технологий. Мн., 1998. С. 293.
2. Ивановская М. И. // Синтез, структура и свойства неорганических веществ и коллоидных систем: Тр. конф., посвященной 100-летию со дня рождения акад. Н. Ф. Ермоленко. Мн., 2000. С. 144.
3. Ивановская М. И. // Избранные научные труды Белорусского государственного университета: В 7 т. Мн., 2001. Т. 5. С. 242.
4. Ivanovskaya M. I., Bogdanov P. A., Orlik D. R. et al. // Thin Solid Films. 1997. Vol. 296. P. 41.
5. Gurlo A., Ivanovskaya M., Pfau A. et al. // Thin Solid Films. 1997. Vol. 307. P. 288.
6. Ivanovskaya M. // Electron Technology. 2000. Vol. 33. P. 108.
7. Ivanovskaya M., Bogdanov P., Gurlo A. // Proc. VIII Intern. Meeting on Chemical Sensors. Basel. 2000. P. 94.
8. Ivanovskaya M., Bogdanov P. // Sensors and Actuators. B. 1998. Vol. 53. P. 44.
9. Ivanovskaya M., Lutynskaya E., Bogdanov P. // Sensors and Actuators. B. 1998. Vol. 48. P. 388.

10. *Ivanovskaya M., Gurlo M., Bogdanov P.* // *Sensors and Actuators*. В. 2001. Vol. 77. P. 264.
11. *Ivanovskaya M., Bogdanov P., Faglia G.* et al. // *Ibid.* P. 268.
12. *Gurlo A., Bârsan N., Ivanovskaya M.* et al. // *Sensors and Actuators*. В. 1998. Vol. 47. P. 92.
13. *Ивановская М. И., Орлик Д. Р.* // *Ж. физ. химии*. 1995. Т. 69, № 10. С. 1827.
14. *Свиридов В. В.* // Синтез, структура и свойства неорганических веществ и коллоидных систем: Тр. конф., посвященной 100-летию со дня рождения акад. Н. Ф. Ермоленко. Мн., 2000. С. 121.
15. *Чибирова Ф. Г., Гутман Е. Е.* // *Ж. физ. химии*. 2000. Т. 74, № 9. С. 1555.
16. *Ivanovskaya M., Bogdanov P., Faglia G., Sberviglieri G.* // *Sensors and Actuators*. В. 2000. Vol. 68. P. 344.
17. *Bogdanov P., Ivanovskaya M., Comini E.* et al. // *Sensors and Actuators*. В. 1999. Vol. 57, P. 153.
18. *Ivanovskaya M., Kotsikau D., Orlik D.* Et al. // *Proc. Intern. Workshop on New Developments on Sensors for Environmental Control*. S. Cesarea Terme. 2002. P. 96.
19. *Kotsikau D., Ivanovskaya M., Faglia G., Nelli P.* // *Ibid.* P. 97.
20. *Ivanovskaya M., Kotsikau D., Faglia G., Nelli P.* // *Eurosensors-XVI: Proc. 16<sup>th</sup> Europ. Intern. Conf. on Solid State Transducers*. Prague, 2002. P. 1023.
21. *Ивановская М. И., Свиридов В. В., Котилов Д. А., Иркаев С. М.* // Тр. VII Всерос. совещ. по высокотемпературной химии силикатов и оксидов. СПб., 2002. С. 191.
22. *Ивановская М. И., Котилов Д. А., Орлик Д. Р., Иркаев С. М.* // *Наноструктурные материалы-2002: Тр. 2-го научн.-техн. семинара*. М., 2002. С. 124.



Е. В. Фролова, М. И. Ивановская,  
И. И. Азарко

---

## СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ $\text{ZrO}_2$ И $\text{ZrO}_2\text{--GeO}_2$ , ПОЛУЧЕННЫХ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ

Традиционно используемые методы формирования материалов на основе оксидных систем (высокотемпературное прокаливание или спекание индивидуальных оксидов, вакуумное напыление и т. п.) предоставляют мало возможностей для регулирования структурно-фазового состояния твердых веществ. В то же время коллоидно-химические методы получения ультрадисперсных оксидов создают возможности для формирования материалов в наноразмерном состоянии с разнообразной структурой. Использование коллоидных растворов (золей) обеспечивает как высокую гомогенность системы на разных стадиях процесса, так и значительную реакционную способность компонентов. Немаловажным при золь-гель методе синтеза является и то, что конечные продукты, полученные из коллоидных прекурсоров, обладают рядом нетривиальных структурных характеристик [1]. В таких продуктах наблюдаются такие явления, как формирование метастабильных оксидных фаз с высокой концентрацией дефектов, стабилизация ионов в необычных для данных условий термообработки энергетических состояниях, сильное взаимодействие между компонентами, приводящее к изменению их электронного состояния, а также к формированию твердых растворов или соединений в более широких концентрационных областях [2].

В работе рассмотрены структурные особенности  $\text{ZrO}_2$  и  $\text{ZrO}_2\text{--GeO}_2$ , синтезированных золь-гель методом. Золь-гель метод включает осаждение гидроксидов металлов с последующей их пептизацией и термической дегидратацией при различных температурах. Изучены электронное состояние элементов сложнооксидных систем, а также природа и механизм образования парамагнитных центров в оксидных системах, полученных термической дегидратацией продуктов золь-гель синтеза.

Данное исследование является продолжением выполняемых в НИИ ФХП и на кафедре неорганической химии работ по синтезу и изучению свойств ультрадисперсных оксидов металлов, представляющих интерес для разработки катализаторов, газовых сенсоров и оптических устройств с нелинейным откликом [3, 4].

Данные ДТА свидетельствуют о том, что концентрация аммиака при осаждении оказывает влияние на температуру перехода аморфной фазы в кристаллическую (рис. 1). С увеличением концентрации ОН-ионов в растворе при осаждении температура кристаллизации образовавшихся из аморфных продуктов оксидных фаз повышается. Как следует из данных ДТА и РФА (табл. 1), повышение температуры кристаллизации оксида из аморфной фазы благоприятствует формированию метастабильной тетрагональной модификации и ее стабилизации при повышении температуры.



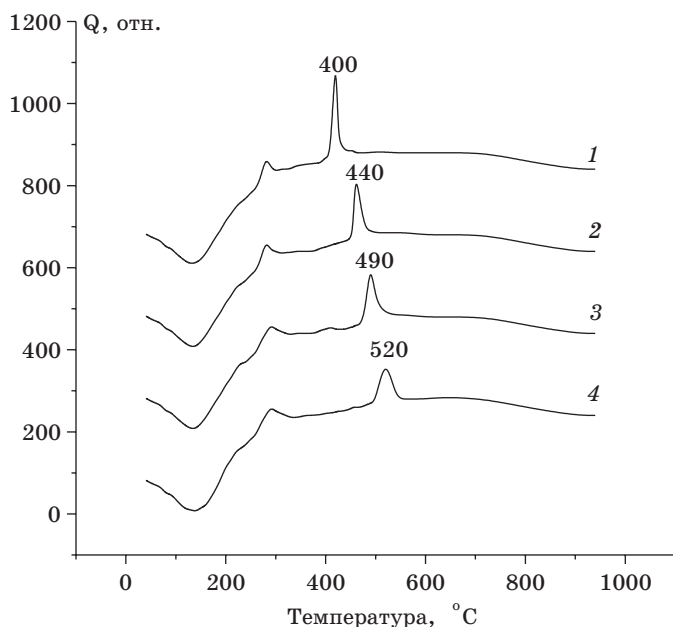


РИС. 1. Кривые ДТА образцов  $ZrO_2$ , полученных осаждением  $NH_4OH$  с различной концентрацией (в моль/л):  
1 – 0,5; 2 – 1,5; 3 – 3,0; 4 – 5,5

Таблица 1

Фазовый состав образцов  $ZrO_2$  в зависимости от концентрации  $NH_4OH$  при осаждении гидроксида и температуры прокаливания

$C_{NH_4OH}$ , моль/л	$T^*_{крст.}$ , °C,	фаза $ZrO_2^{**}$ после термообработки	
		500 °C	900 °C
0,5	400	<i>M</i>	<i>M</i>
1,5	440	<i>T+M</i>	<i>M+T</i>
3,0	490	<i>T</i>	<i>T+M</i>
5,5	520	<i>T</i>	<i>T</i>

\*По данным ДТА.

\*\*По данным РФА.

Из представленных данных следует, что чем выше температура кристаллизации, тем более вероятно формирование метастабильной  $T-ZrO_2$ .

Керамические материалы на основе тетрагональной фазы диоксида циркония ( $T-ZrO_2$ ) обладают уникальными механическими свойствами, но эта фаза метастабильна и при нагревании переходит в стабильную моноклинную модификацию. Фазовый переход  $T \rightarrow M$  сопровождается анизотропным и достаточно большим (3–9 %) изменением объема, вызывающим растрескивание цирконийсодержащих материалов, поэтому важно повышение термической стабильности тетрагональной фазы  $ZrO_2$ .

Как следует из представленных данных (см. табл. 1), золь-гель методом может быть получен  $ZrO_2$  тетрагональной модификации, стабильный при 900 °С.

Полученные результаты подтверждают высказываемое в литературе предположение о том, что высокая концентрация  $OH^-$ -групп в растворе при синтезе гидроксида способствует более глубокому гидролитическому превращению в возникающих частицах гидроксида циркония, так что при последующей сушке они не проявляют склонности к срастанию с другими частицами, а сохраняют высокую степень дисперсности. Это является важным фактором для формирования в дальнейшем при нагревании тетрагональной структуры. Кроме того, наличие на поверхности первичных частиц достаточного количества  $OH^-$ -групп защищает их от полимеризации и конденсации.

Согласно имеющимся в литературе данным, появлению и стабилизации низкотемпературной модификации диоксида циркония в наибольшей степени благоприятствуют примеси ионов различной природы. Сорбированные гидроксидом циркония примеси способствуют усложнению конфигурации полимерных аморфных молекул, образуя с ионами гидроксида ковалентные связи. Наличие таких связей препятствует перестройке структуры гидроксида и ее упорядочению. Отмечается, что торможение кристаллизации примесью наблюдается в условиях, когда упорядочение структуры гидроксида осуществляется путем постепенного общего изменения структуры гидроксидной частицы, а не через стадию образования зародыша и транспорта к нему веществ.

Установлено [5], что в присутствии примесных ионов  $Na^+$  в гидроксиде циркония возможна не только стабилизация тетрагональной фазы  $ZrO_2$ , но и появление кубической структуры  $ZrO_2$ .

Методом ЭПР установлено, что при термической дегидратации при 300–900 °С золь  $ZrO_2$  происходит формирование оксидной структуры с образованием дефектов различной природы –  $Zr^{3+}$ ,  $O^-$ ,  $F$ -центров.

В табл. 2 указаны параметры сигналов ЭПР этих ПЦ и их концентрация. Спектры некоторых образцов приведены на рис. 2.

Таблица 2

Параметры спектров ЭПР образцов  $ZrO_2$ 

Условия синтеза	$g$ -тензор $Zr^{3+}$		Концентрация $Zr^{3+}$ , $г^{-1}$	$g$ -тензор $O^-$	$g$ -тензор $O_2$	Концентрация, $г^{-1}$		
	$g_{\perp}$	$g_{\parallel}$				$O^-$	$O_2$	Общая
550 °С, $NH_4OH$	1,979	1,958	$1 \cdot 10^{18}$	$g_{\perp}$ 2,055 $g_{\parallel}$ 2,046	2,033	$1,4 \cdot 10^{18}$		$1,4 \cdot 10^{18}$
700 °С, $NH_4OH$	1,979 1,977	1,958 1,965	$2 \cdot 10^{17}$	$g_{\perp}$ 2,054 $g_{\parallel}$ 2,043	$g_1$ 2,032 $g_2$ 2,009 $g_3$ 2,002	$2,7 \cdot 10^{17}$	$8 \cdot 10^{16}$	$5,6 \cdot 10^{17}$
950 °С, $NH_4OH$	1,978	1,964	$4 \cdot 10^{16}$	2,046	$g_1$ 2,033 $g_2$ 2,007 $g_3$ 2,003	–	–	$8 \cdot 10^{17}$
550 °С, $NaOH$	1,977	1,963	$4 \cdot 10^{17}$	–	$g_1$ 2,033 $g_2$ 2,007 $g_3$ 2,003	–	$1,5 \cdot 10^{18}$	$5 \cdot 10^{18}$
700 °С, $NaOH$	1,976	1,961	$3 \cdot 10^{16}$	$g_{\perp}$ 2,05 $g_{\parallel}$ 2,04	$g_1$ 2,033 $g_2$ 2,007 $g_3$ 2,003	$2,5 \cdot 10^{17}$	$2 \cdot 10^{17}$	$5 \cdot 10^{17}$

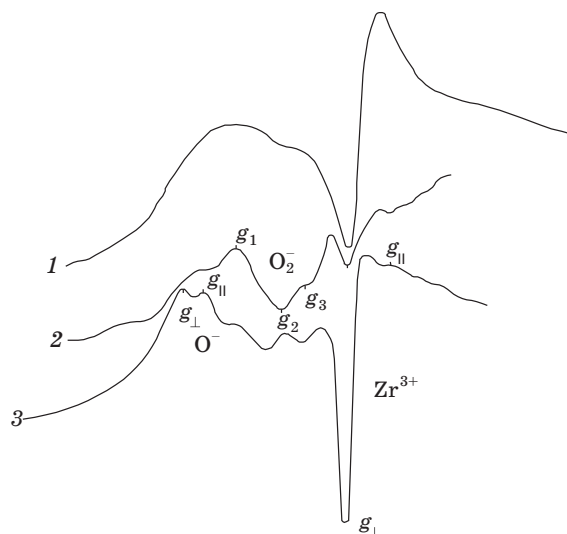


РИС. 2. Спектры ЭПР (записаны при 300 К) прокаленных на воздухе при различной температуре образцов  $\text{ZrO}_2$ , синтезированных с использованием различных осадителей:

1 – 550 °C, NaOH; 2 – 700 °C, NaOH; 3 – 700 °C,  $\text{NH}_4\text{OH}$

Установлено, что концентрация  $\text{Zr}^{3+}$  максимальна в  $\text{ZrO}_2$ , прокаленном при 500 °C. При дальнейшем повышении температуры прокаливания (700–900 °C) содержание  $\text{Zr}^{3+}$  снижается, но при этом увеличивается концентрация центров  $\text{O}^-$  и  $\text{O}_2^-$  и появляются F-центры (рис. 3).

На основании полученных результатов и с учетом имеющихся в литературе данных предложен механизм формирования и стабилизации указанных ПЦ в  $\text{ZrO}_2$  при дегидратации золь гидроксидов [6]. Причина возникновения нестехиометрии в  $\text{ZrO}_2$  заключена в механизме дегидратации поверхностных слоев гидроксида. Как известно, при термической дегидратации происходит конденсация оловых мостиков и превращение их в оксомостики. Дегидроксилирование поверхности при нагревании может происходить двумя путями: 1) отщеплением протонов и переносом их от одной  $\text{OH}^-$ -группы к другой, 2) путем отрыва и переноса гидроксильных групп. При средних температурах более вероятен второй механизм, при высоких – первый. У поверхностных  $\text{OH}^-$ -групп в результате их конденсации затруднено образование оксомостиков, поэтому на поверхности образуются кислородные ионы с одной связью и ионы циркония с меньшим на единицу числом связей. Такие состояния неустойчивы и имеют место перераспределение электронов с образованием иона кислорода ( $\text{O}^-$ ) и иона металла низшей валентности ( $\text{Zr}^{3+}$ ).

Таким образом, в структуре  $\text{ZrO}_2$  стабилизируются центры  $\text{Zr}^{3+}$  рядом с кислородной вакансией –  $\text{Zr}^{3+}\text{-}[V_{\text{O}}]$ . По мере развития процесса дегидратации часть  $\text{OH}^-$ -групп остается без ближайших соседей. Такие  $\text{OH}^-$ -группы при более высокой температуре могут диссоциировать по схемам:



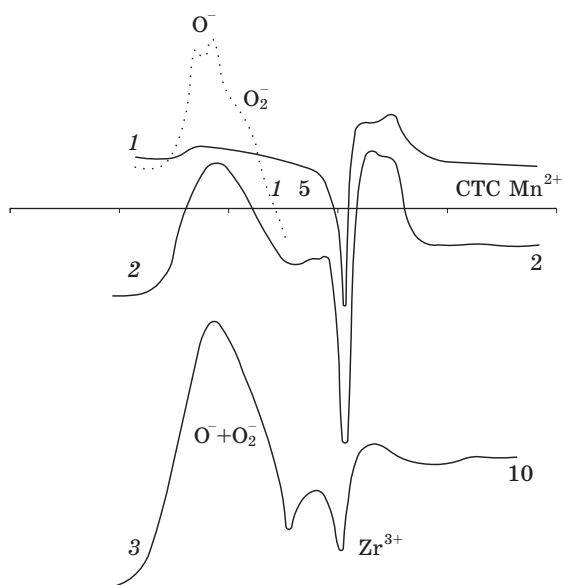
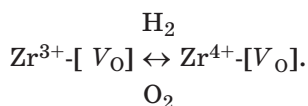


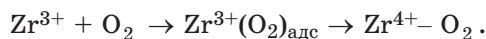
РИС. 3. Спектры ЭПР  $\text{ZrO}_2$  (записаны при 77 К), синтезированного с использованием  $\text{NH}_4\text{OH}$  и прокаленного при разных температурах:

1 – 550 °C; 2 – 700 °C; 3 – 950 °C

В синтезированных нами образцах  $\text{ZrO}_2$  центры  $\text{Zr}^{3+}$  с наибольшей эффективностью образуются при 500 °C, т. е. более низкой, чем описано в литературе (900–1200 °C), температуре прокаливания, причем с повышением температуры прокаливания концентрация  $\text{Zr}^{3+}$  снижается, что обусловлено хемосорбцией кислорода и окислением  $\text{Zr}^{3+}$ . При нагревании в  $\text{H}_2$  при 200 и 350 °C содержание  $\text{Zr}^{3+}$  уменьшается, а  $F$ -центров – увеличивается. Сигналы ЭПР  $\text{O}^-$  и  $\text{O}_2^-$  при этом остаются практически неизменными. Наблюдается также корреляция в изменении интенсивности сигналов  $F$ - и  $\text{Zr}^{3+}$ -центров в зависимости от температуры термообработки на воздухе и в  $\text{H}_2$  [6]. Реокисление восстановленных образцов приводит к исчезновению в спектре ЭПР сигнала  $F$ -центров и появлению сигнала  $\text{Zr}^{3+}$ :



При повышенных температурах возможно реокисление  $\text{Zr}^{3+}$  кислородом воздуха. Кроме того, снижение концентрации  $\text{Zr}^{3+}$  с повышением температуры возможно в результате хемосорбции на  $\text{Zr}^{3+}$  молекулярного кислорода с образованием  $\text{O}_2^-$ :

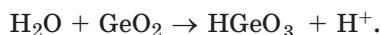


Закономерности, наблюдаемые в поведении парамагнитных дефектов в  $\text{ZrO}_2$ , являются следствием структурных особенностей кристаллических оксидных фаз, формирующихся из аморфных продуктов при термической дегидратации стабилизированных золь гидроксидов циркония. Золь-гель метод обеспечивает синтез высокодисперсных продуктов, из которых при нагревании формируются сначала аморфная фаза неопределенного состава, а затем высокодефектная кристаллическая структура оксида.

### СТРУКТУРНО-ФАЗОВОЕ СОСТОЯНИЕ $\text{GeO}_2\text{--ZrO}_2$ , ПОЛУЧЕННЫХ СОВМЕСТНЫМ ОСАЖДЕНИЕМ ГИДРОКСИДОВ

В данной работе ставили задачу разработать методику синтеза, которая позволила бы, во-первых, получать стабильные золи совместно осажденных гидроксидов (СОГ) с высокой дисперсностью и узким распределением частиц по размерам; во-вторых, обеспечивала бы совместное, а не раздельное осаждение гидроксидов, приводя к получению золь, состоящих не из отдельных компонентов, а из продукта совместного осаждения.

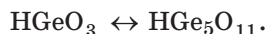
Согласно имеющимся в литературе данным, в водном растворе  $\text{GeO}_2$  германий присутствует в виде аниона.



Известно [7], что в разбавленных растворах в зависимости от pH существуют различные формы германийсодержащих анионов:

Анион	$\text{HGeO}_3$	$\text{HGe}_5\text{O}_{11}$	$\text{HGeO}_3$	$\text{Ge}(\text{OH})_6^{2-}$
pH	6,0	9,4	11,0	13,0.

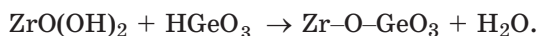
Ассоциация ионов происходит и с увеличением концентрации германия в растворе. С учетом концентрации (0,02 М) и pH (9) можно предположить присутствие в растворе при синтезе СОГ ионов:



Сложность достижения условий совместного осаждения состоит в том, что значения pH осаждения гидроксидов циркония и германия различаются. Из литературы известно, что при исходной концентрации соли циркония 1 М осаждение гидроксида происходит при pH 1,7, при концентрации 0,01 М – при pH 2,7. Практически полное осаждение в 1 М растворе достигается при pH 2,8, в 0,01 М – при pH 4,2. Данные об образовании твердой фазы диоксида германия у различных авторов несколько различаются, так как состояние иона германия в растворе сильно зависит от pH, а также от присутствия в растворе других ионов. Имеются данные о том, что полимеризация ионов германия начинается при pH 6–7, а образование твердой фазы  $\text{GeO}_2$  отмечается при pH > 9.

Однако с учетом некоторых особенностей химических свойств циркония и германия можно надеяться на образование продукта совместного осаждения.

Так, ионы  $HGeO_3$ , а также  $HGe_5O_{11}$  хорошо сорбируются на оксидах и гидроксидах различных металлов, в том числе и на гидроксиде циркония. Сорбционная способность анионов германиевой кислоты увеличивается с повышением pH в интервале 1–9. Вероятно, на образующихся частицах гидроксида циркония возможна не только сорбция анионов германиевой кислоты, но и химическое взаимодействие с образованием германатов:



С учетом вышесказанного синтез СОГ осуществляли при pH 9 раствором аммиака. Осадок отмывали декантацией и центрифугированием до момента самопептизации.

По данным электронной микроскопии в высушенном золе (ксерогеле) наблюдаются частицы одного типа со средним диаметром 10 нм. По данным электронной дифракции частицы являются аморфными. Частицы ксерогеля СОГ по внешнему виду отличаются от ксерогелей  $ZrO_2$  и смеси  $ZrO_2$  и  $GeO_2$ , что может указывать на совместное осаждение компонентов.

По результатам РФА образцы СОГ  $GeO_2-ZrO_2$  в зависимости от соотношения компонентов имеют как гомогенную (твердые растворы или химическое соединение), так и гетерофазную структуру. Так, при равном содержании компонентов ( $Ge : Zr = 50 : 50$ ) образуется германат циркония  $ZrGeO_4$ , при большем содержании Zr ( $Ge : Zr = 5 : 95 \div 40 : 60$ ) – твердые растворы:  $Zr_{1-x}Ge_xO_2$  ( $Ge : Zr = 5 : 95 \div 20 : 80$ ) и  $Zr_{3-x}Ge_{1+x}O_8$  ( $Ge : Zr = 30 : 70 \div 40 : 60$ ). В случае преобладания Ge ( $Ge : Zr = 52 : 48 \div 75 : 25$  мол. %) формируется стеклообразная фаза с вкраплениями германата циркония.

С увеличением содержания германия степень закристаллизованности образцов уменьшается. Образцы с равным и большим содержанием германия относительно стехиометрического для германата циркония, прогретые при 900 °C, обнаруживают уширенные рефлексы, присущие германату циркония ( $ZrGeO_4$ ), закристаллизованному в структурном типе шеелита с параметрами элементарной ячейки, несколько отличающимися от справочных.

При высушивании и прокаливании на воздухе при всех соотношениях компонентов образуется аморфный продукт. По данным ДТА с увеличением содержания германия температура кристаллизации сдвигается в область более высоких температур по сравнению с таковой для индивидуального диоксида циркония. Так, с увеличением содержания германия от 0 до 50 мол. % температура кристаллизации смещается от 400 до 810 °C. Причем для образцов с большим содержанием германия ( $Ge : Zr = 50 : 50$  и выше) кривая ДТА имеет форму, характерную для стеклообразных образцов. Признаки стеклообразности на кривой ДТА усиливаются с увеличением содержания германия, что указывает на увеличение содержания стеклообразной фазы в образцах.

На основании полученных данных образцы, содержащие более 50 мол. % германия, можно рассматривать как германатные стекла с вкрапленными участками кристаллической структуры германата циркония. Формирование фазы, соответствующей германатным стеклам, возможно только при термообработке золь, содержащих германий в виде анионов. Данный результат подтверждает высказанное нами предположение о присутствии в условиях синтеза СОГ анионов  $HGeO_3$  и  $HGe_5O_{11}$ .



Из результатов ИК-спектроскопии следует, что в присутствии  $\text{GeO}_2$  существенно меняется симметрия кислородной подрешетки диоксида циркония. Спектры образцов СОГ (рис. 4) существенно отличаются по форме и положению полос от ИК-спектров известных модификаций оксидов  $\text{GeO}_2$  и  $\text{ZrO}_2$  и соответствуют спектрам систем, содержащих ионы германиевых кислот [8].

Так, узкая и самая интенсивная полоса поглощения (ПП) при  $1080\text{ см}^{-1}$ , наблюдаемая в спектрах всех образцов, обусловлена присутствием в них ортогерманатов ( $\text{M}_4\text{GeO}_4$ ) [9]; характеристичные полосы при  $690$  и  $450\text{ см}^{-1}$  относятся к валентным колебаниям связи  $\text{Ge}-\text{O}$  в различных германат-ионах. Характерной особенностью спектров образцов с высоким содержанием германия является присутствие в них ПП при  $790\text{--}890\text{ см}^{-1}$  (плечо). Ее появление связывают с образованием полимерных анионов германиевых кислот [10].

По данным ЭПР в СОГ  $\text{GeO}_2\text{--ZrO}_2$  также обнаруживается присутствие центров  $\text{Zr}^{3+}$ . В образцах с небольшим содержанием  $\text{Ge}$  (10 мол. %) концентрация  $\text{Zr}^{3+}$  и  $F$ -центров ниже, а  $\text{O}^-$  – выше, чем в  $\text{ZrO}_2$  при аналогичных условиях синтеза и термообработки (рис. 5). Однако увеличение концентрации  $\text{Ge}$  в образцах до 40 мол. % приводит к росту содержания  $\text{Zr}^{3+}$ -центров. Зависимость относительной концентрации  $\text{Zr}^{3+}$  от содержания  $\text{Ge}$  в образцах  $\text{GeO}_2\text{--ZrO}_2$  приведена на рис. 6.

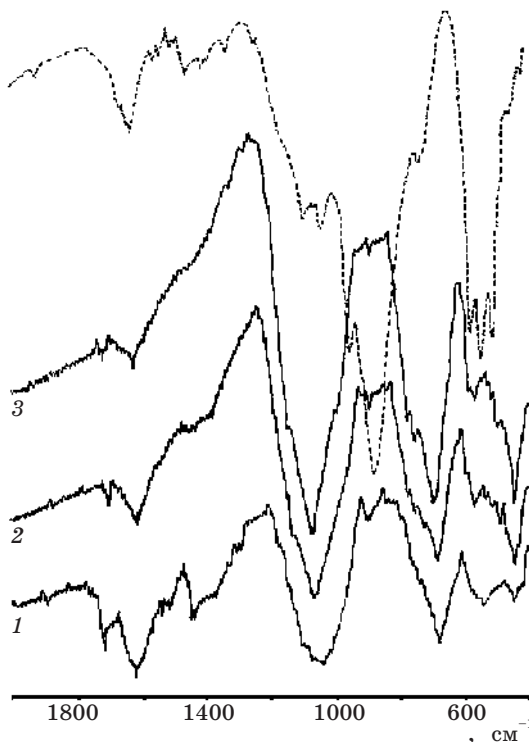


РИС. 4. ИК-спектры образцов СОГ  $\text{GeO}_2\text{--ZrO}_2$ , прокаленных на воздухе при  $900^\circ\text{C}$ , с соотношением  $\text{Ge} : \text{Zr}$  (мол. %):  
1 – 50 : 50, 2 – 65 : 35, 3 – 75 : 25. Для сравнения приведен спектр гексагонального  $\text{GeO}_2$  (пунктирная кривая)

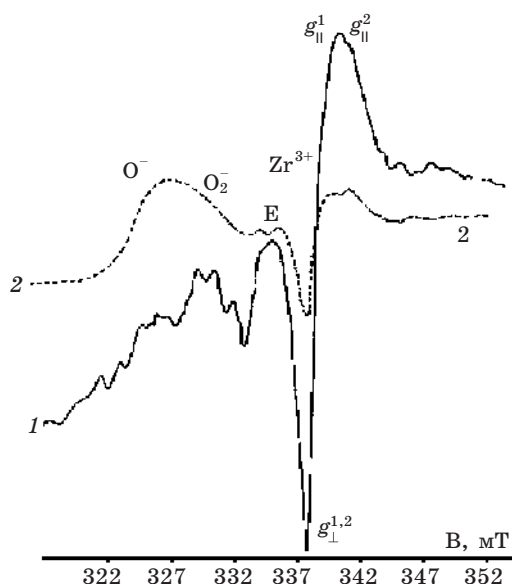


РИС. 5. Сравнение спектров ЭПР образцов, прокаленных на воздухе при 500 °С:  
1 –  $\text{ZrO}_2$ , 2 –  $\text{GeO}_2\text{-ZrO}_2$  (Ge : Zr = 10 : 90 мол. %)

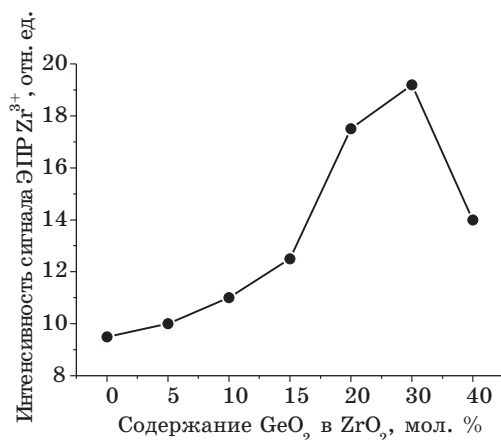


РИС. 6. Зависимость относительной концентрации  $\text{Zr}^{3+}$  от содержания  $\text{GeO}_2$  в образцах СОГ, прокаленных при 600 °С

Известно, что при введении изовалентных допантов нет необходимости в возникновении дефектов в решетке оксидной матрицы для компенсации заряда, но тем не менее по данным ЭПР общая концентрация дефектов ( $\text{Zr}^{3+}$ ,  $\text{O}^-$ ) при содержании германия 5–40 мол. % выше, чем в  $\text{ZrO}_2$ . Концентрация  $\text{Zr}^{3+}$  достигает максимума при содержании 30 мол. %  $\text{GeO}_2$  в образцах, прокаленных при 600 °С.

По данным РФЭС в образцах с большим содержанием германия линии  $3d\text{Zr}$  (рис. 7) уширены и смещены в сторону больших значений  $E_{\text{св}}$  по сравнению со спектром  $3d\text{Zr}$  в  $\text{ZrO}_2$  [11]. Это уширение минимально в образце с равным количеством германия и циркония, при котором образуется соединение –  $\text{ZrGeO}_4$ . При этом максимум линии  $3d\text{Zr}$  в наибольшей степени смещен в сторону значения  $E_{\text{св}}$ , характерного для  $\text{Zr}^{4+}$  в соединениях солевого типа.

При сравнении спектров  $3d\text{Zr}$  в  $\text{GeO}_2\text{-ZrO}_2$  и  $\text{ZrO}_2$  становится очевидным присутствие в СОГ циркония в нескольких состояниях с различными величинами  $E_{\text{св}}$   $3d\text{Zr}$ . Для всех СОГ можно отметить значительную неоднородность состояний циркония относительно его состояния в  $\text{ZrO}_2$ . Из спектров  $3d\text{Zr}$  совместно осажденных образцов можно выделить линии с энергиями связи  $3d_{5/2}\text{Zr}$ , указанными в табл. 3.

Максимальное уширение  $3d$ -линий Zr наблюдается в спектре образца, содержащего 75 мол. % Ge и состоящего из  $\text{ZrGeO}_4$  и стеклообразной фазы, химический состав которой может соответствовать германату циркония, предположительно  $\text{Zr}_{1/2-x}\text{Ge}_{4-y}\text{O}_{9-z}$ . Большой (в 3 раза) избыток германия относительно стехиометрического для  $\text{ZrGeO}_4$  ведет к энергетической неоднородности состояний не только циркония, но и германия.

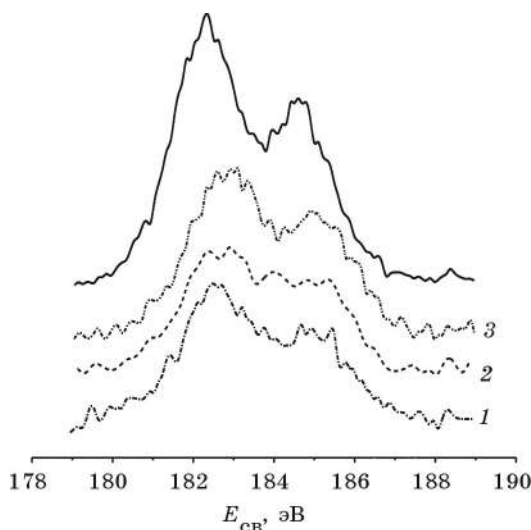


РИС. 7. РФЭ-спектры  $3dZr$  образцов COГ  $GeO_2-ZrO_2$ , прокаленных на воздухе при  $900^\circ C$ ,  $Ge : Zr$  (мол. %): 1 – 75 : 25, 2 – 65 : 35, 3 – 50 : 50. Для сравнения приведен спектр  $M-ZrO_2$  (сплошная линия)

Таблица 3

Энергия связи  $3d_{5/2}Zr$  в различных образцах  $GeO_2-ZrO_2$ 

Энергия связи	Соотношение $Ge : Zr$			Отнесение
	50 : 50	65 : 35	75 : 25	
	–	181,7	181,5	$Zr^{3+}$
	182,0	182,0	182,0	$Zr^{4+} (ZrO_2)$
	182,6	182,6	182,6	$Zr^{4+} (Zr(OH)_4)$
	183,3	182,9	182,9	$Zr^{4+(*)}$
	183,7	183,3	–	$Zr^{4+(*)}$

\* Отмечен  $Zr^{4+}$  в соединениях с большей ионностью связи, чем в гидроксиде.

В РФЭ-спектрах  $3dGe$  всех образцов с преобладанием содержания германия наблюдается уширение линии и смещение положения максимума относительно этих параметров в случае диоксида германия (см. рис. 8 и табл. 4, 5).

Детальное рассмотрение спектра наиболее дефектного (по данным РФА) образца ( $Ge : Zr = 75 : 25$ ) (см. рис. 8) позволяет выделить несколько состояний германия с величинами  $E_{св} 3dGe$ , приведенными в табл. 4.

Из представленных данных следует, что не только цирконий, но и германий находится в соосажденных образцах с большим содержанием германия в ином состоянии, чем в диоксиде.

Таблица 4

Значения  $E_{\text{св}}$   $3d\text{Ge}$  в РФЭ-спектрах  $\text{GeO}_2\text{-ZrO}_2$ 

$E_{\text{св}}$ , эВ	Отнесение [11]
29,1	$\text{Ge}^0(\text{массив})$
29,6	$\text{Ge}^+$
30,0	$\text{Ge}^{2+}(\text{GeO})$
31,1	
32,7	$\text{Ge}^{4+}(\text{GeO}_2)$
33,3	$\text{Ge}^{4+}(\text{Na}_2\text{GeF}_6)$

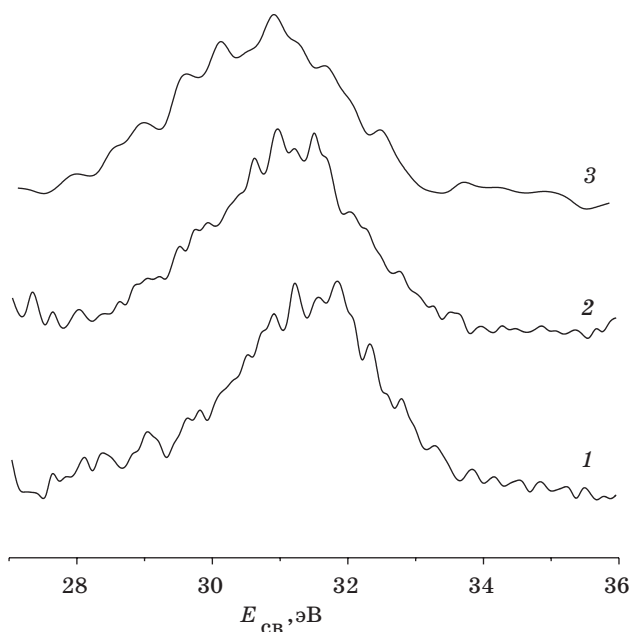


РИС. 8. РФЭ-спектры  $3d\text{Ge}$  образцов СОГ  $\text{GeO}_2\text{-ZrO}_2$ , прокаленных на воздухе при  $900^\circ\text{C}$ ,  $\text{Ge} : \text{Zr}$  (мол. %):  
1 – 50 : 50, 2 – 65 : 35, 3 – 75 : 25

Величина  $E_{\text{св}}$   $3d\text{Ge}$  28–29 эВ характерна, как следует из [12], для  $\text{Ge}^0$ . Это состояние отсутствует в диоксиде германия и в аморфном образце, но присутствует в разных количествах в кристаллических образцах СОГ. Количественно оценить по РФЭ-спектрам все возможные состояния германия в исследованных образцах затруднительно по причине большого количества перекрывающихся  $3d_{5/2}$ - и  $3d_{3/2}$ -линий. Появление состояний  $\text{Ge}^0$  и  $\text{Ge}^+$  в РФЭ-спектрах СОГ можно объяснить, если допустить протекание при нагревании реакции диспропорционирования:



Известно [13], что при температуре выше 600 °С оксид германия превращается в диоксид:



Возможность появления в системе  $\text{GeO}_2\text{--ZrO}_2$  состояния  $\text{Ge}^{2+}$ , его стабилизация или диспропорционирование до  $\text{Ge}^0$  и  $\text{Ge}^{4+}$  в кристаллической решетке или стеклообразной фазе зависят от особенностей структуры таких систем [14].

$E_{\text{св}} 1s\text{O}$  в РФЭ-спектрах СОГ (рис. 9) с равным и большим содержанием германия имеет промежуточное значение между  $E_{\text{св}} 1s\text{O}$  в  $\text{GeO}_2$  и  $E_{\text{св}} 1s\text{O}$  в  $\text{ZrO}_2$ . Максимальное смещение положения 1s-линии кислорода в сторону малых величин энергии связи наблюдалось в случае наиболее дефектного образца  $\text{Ge} : \text{Zr} = 75 : 25$  мол. %, что свидетельствует о наибольшем отличии состояния кислорода в этом образце от состояния в  $\text{GeO}_2$ . Линии 1sO в спектрах совместно осажденных образцов значительно шире, чем в спектрах как  $\text{ZrO}_2$ , так и  $\text{GeO}_2$ . Положения максимумов линий 1sO и их ширина в спектрах исследовавшихся образцов СОГ соответствуют состоянию кислорода в кислородных соединениях германия типа субоксидов (табл. 5).

Таблица 5

Положение максимумов линий 1sO и 3dGe в РФЭ-спектрах  
различных образцов  $\text{GeO}_2\text{--ZrO}_2$

Ge : Zr	$E_{\text{св}} 1s\text{O}$ , эВ	ПШПВ, эВ	$E_{\text{св}} 3d\text{Ge}$ , эВ	ПШПВ, эВ
0 : 100	530,4	2,2	–	–
50 : 50	532,4	2,9	31,7	2,35
65 : 35	531,9	2,55	31,1	2,75
75 : 25	531,4	2,5	30,7	2,75
100 : 0	532,6	1,8	32,0	1,9

Примечание: ПШПВ – полуширина на половине высоты.

Полученные спектры ЭПР образцов  $\text{Ge} : \text{Zr} = 50 : 50$ , 65 : 35, 75 : 25 мол. % представлены на рис. 10. В спектрах образцов  $\text{GeO}_2\text{--ZrO}_2$ , содержащих 50–75 мол. % Ge, отсутствует сигнал  $\text{Zr}^{3+}$ .

При этом в спектре образца  $\text{Ge} : \text{Zr} = 50 : 50$  (см. рис. 10) наблюдается большой интенсивности сигнал при  $g = 2,055$ , который, как сказано выше, может быть обусловлен присутствием  $\text{O}^-$  в оксидной структуре. Концентрация  $\text{O}^-$  в  $\text{GeO}_2\text{--ZrO}_2$  ( $2,5 \cdot 10^{18} \text{ г}^{-1}$ ) в 1,5–2 раза выше, чем в  $\text{ZrO}_2$  с максимальным содержанием  $\text{O}^-$ .

Высокая концентрация  $\text{O}^-$ -анион-радикала в образце со структурой шеелита  $\text{ZrGeO}_4$  свидетельствует о дефектности его кристаллической структуры. Идеальная структура  $\text{ZrGeO}_4$  с кристаллической решеткой циркона ( $\text{ZrSiO}_4$ ),

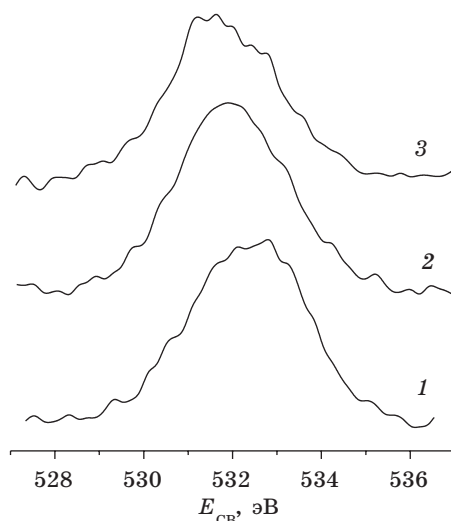


РИС. 9. РФЭ-спектры  $1s\text{O}$  образцов СОГ  $\text{GeO}_2\text{-ZrO}_2$ , прокаленных на воздухе при  $900^\circ\text{C}$ ,  $\text{Ge} : \text{Zr}$  (мол. %):  
1 – 50 : 50, 2 – 65 : 35, 3 – 75 : 25

как известно [15], формируется при повышенном давлении и в условиях гидротермального синтеза. В условиях золь-гель метода образуется «рыхлая» структура шеелита (тип  $\text{CaWO}_4$ ).

В спектре ЭПР образцов  $\text{GeO}_2\text{-ZrO}_2$  с количественным преобладанием  $\text{GeO}_2$  присутствует очень широкий сигнал в области  $g$ -факторов, соответствующих положению линий сверхтонкой структуры (СТС)  $\text{Mn}^{2+}$  в  $\text{MgO}$ . Предполагается, что появление такого сигнала в спектрах ЭПР оксидов металлов обусловлено присутствием свободных электронов, делокализованных по всей кристаллической решетке. Такое состояние электронов характерно для оксидных структур с высокой концентрацией дефектов, в которых высока концентрация энергетически неглубоких ловушек, не способных длительное время удержать свободные электроны.

Таким образом, в образцах  $\text{GeO}_2\text{-ZrO}_2$  с количественным преобладанием  $\text{GeO}_2$  отсутствует локализация свободных электронов, образующихся в процессе термической дегидратации гидроксидов, на отдельных атомах.

Известно, что для оксидов, формирующихся в процессе дегидратации гидроксидов, всегда характерна нестехиометрия, обусловленная недостатком кислорода [16]. В таких оксидах возможны два вида компенсации избыточного заряда: локальная и объемная. В случае  $\text{ZrO}_2$  наблюдается локальная компенсация заряда на атомах циркония, кислорода и в кислородных вакансиях. В  $\text{GeO}_2\text{-ZrO}_2$  с преобладанием  $\text{GeO}_2$  и формированием многофазной системы наблюдается объемная компенсация заряда.

Кроме этого явления в  $\text{GeO}_2\text{-ZrO}_2$  возможно образование германия с более низкой степенью окисления, чем  $4+$ . На их образование указывают данные РФЭС. В частности, для германия состояние  $\text{Ge}^{2+}$  более характерно, чем  $\text{Zr}^{3+}$  для циркония.



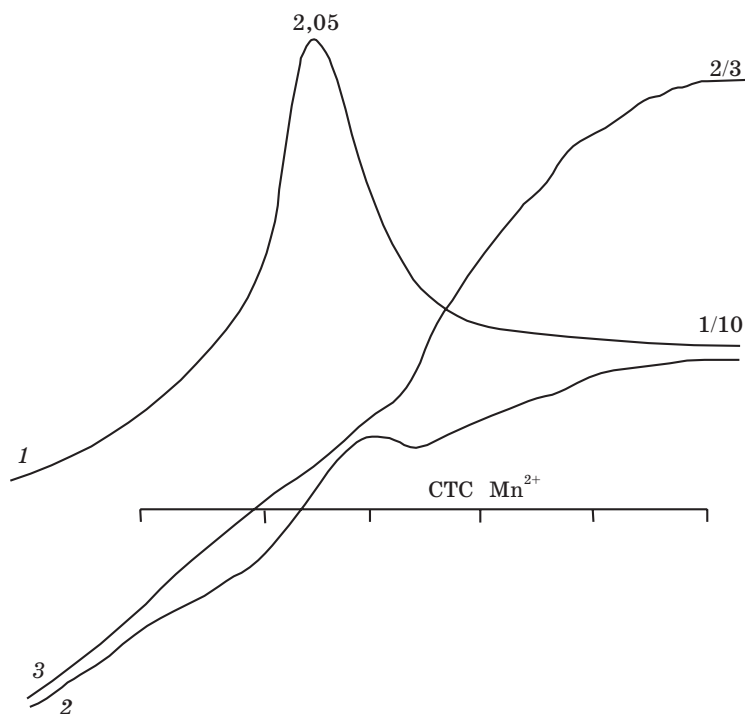


РИС. 10. Спектры ЭПР образцов  $\text{GeO}_2\text{-ZrO}_2$  (записаны при 77 К)  
с соотношением Ge : Zr (мол. %):  
1 – 50 : 50, 900 °С; 2 – 65 : 35, 800 °С; 3 – 75 : 25, 950 °С

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Наблюдаемые закономерности в формировании дефектов в  $\text{ZrO}_2$  и в  $\text{GeO}_2\text{-ZrO}_2$  являются следствием структурных особенностей оксидных фаз, кристаллизующихся из аморфных продуктов при термической дегидратации стабилизированных золь. Золь-гель метод синтеза  $\text{ZrO}_2$  и  $\text{GeO}_2\text{-ZrO}_2$  обеспечивает получение высокодисперсных продуктов, из которых при нагревании формируются сначала аморфная фаза неопределенного состава, а затем высокодефектные кристаллические структуры.

В  $\text{ZrO}_2$  и сложнооксидной системе  $\text{GeO}_2\text{-ZrO}_2$ , полученных термической дегидратацией коллоидных растворов гидроксидов, наблюдаются явления, характерные и для других оксидов металлов и оксидных систем ( $\text{SnO}_2$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ) [17]. К таким общим явлениям относятся формирование метастабильных фаз, сохранение в продуктах дегидратации при достаточно высоких температурах ионов металлов в координации, характерной для гидроксидов, а также образование и стабилизация ионов в нехарактерных для данных условий термообработки степенях окисления.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Стрекаловский В. Н., Полежаев Ю. М., Пальгуев С. Ф. Оксиды с примесной разупорядоченностью. М., 1987. 156 с.
2. Ivanovskaya M. // Electron Technology. 2000. Vol. 33, № 1/2, P. 51.
3. Свиридов В. В., Браницкий Г. А. // Химические проблемы создания новых материалов и технологий. Мн., 1998. С. 293.
4. Frolova E.V., Gurin V. S., Ivashkevich L. S., Sviridov V. V. // Sol-Gel Optics VI. 2002. Vol. 4804. P. 81.
5. Frolova E., Ivanovskaya M., Azarko I., Sviridov V. // Proc. 8<sup>th</sup> ECSSC. Oslo. 2001. P. 070.
6. Фролова Е. В., Ивановская М. И., Азарко И. И., Свиридов В. В. // Докл. НАН Беларуси. 2002. Т. 46, № 2. С. 73.
7. Назаренко В. А. Аналитическая химия германия. М., 1973. 263 с.
8. Инфракрасные спектры неорганических стекол и кристаллов / Под ред. А. Г. Власова, В. А. Флоринской. Л., 1972. 304 с.
9. Структура и физико-химические свойства неорганических стекол / Под ред. А. Г. Власова. Л., 1974. 360 с.
10. Frolova E. V., Gurin V. S., Ivashkevich L. S. // Proc. 3ed Int. Conf. On Inorganic Materials. Konstanz, 2002. P. 135.
11. Majumdar D., Chatterjee D. // Thin Solid Films. 1991. Vol. 206. P. 349.
12. Barr T. L., Mohsenian M., Chen L. M. // Appl. Surface. Sci. 1991. Vol. 51. P. 71.
13. Тананаев И. В., Шпурт М. Я. Химия германия. М., 1967. 450 с.
14. Frolova E., Ivanovskaya M., Ivashkevich L., Sviridov V. // Proc. 8<sup>th</sup> European Conf. Solid State Chem. Oslo, 2001. P. 071.
15. Уэллс А. Структурная неорганическая химия: В 3 т. М., 1988. Т. 2. С. 310.
16. Ivanovskaya M., Frolova E., Orlik D., Gurin V. // Proc. 4<sup>th</sup> Int. Conf. on Mater. for Microelectronics and Nanoengineering. Hanasaari, 2002. P. 259.
17. Ивановская М. И. // Синтез, структура и свойства неорганических веществ и коллоидных систем: Тр. конф., посвящ. 100-летию со дня рожд. акад. Н. Ф. Ермоленко. Мн., 2000. С. 144.



С. В. Сereжкина, Г. П. Шевченко,  
С. К. Рахманов

## ОБРАЗОВАНИЕ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА В ПЛЕНКАХ ДИОКСИДА ГЕРМАНИЯ, ФОРМИРУЕМЫХ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ

**П**оликристаллические структуры, представляющие собой диэлектрические (в частности, оксидные) матрицы, содержащие наноразмерные металлические частицы, вызывают интерес как материалы, которые могут найти применение в оптических устройствах, каталитических системах и других областях, где играет роль взаимодействие между частицами металла и окружающей диэлектрической средой [1–4]. В таких материалах основные свойства металлических наночастиц отличаются от свойств массивных металлов, что определяется как размером наночастиц, так и природой окружающей матрицы. Наноконпозиты металлическая частица – диэлектрическая матрица обычно формируют методами ионной имплантации [5, 6], ионного обмена [7–9] или золь-гель методом [10–19].

В последнее время наиболее распространенным для формирования наночастиц серебра в диэлектрических оксидных матрицах является золь-гель метод, в рамках которого существует несколько подходов к получению, в частности, пленочных наноконпозитов серебро – оксид. Один из них заключается в формировании частиц серебра непосредственно в оксидном золе за счет использования различных восстановителей (борогидрид натрия, гидразин, цитрат натрия и др.) с последующим нанесением золь на подложки [20–22]. В этом случае оксидный золь может выступать в качестве стабилизатора наночастиц серебра. Еще один подход, позволяющий получать пленочные наноконпозиты серебро – оксид, заключается в формировании золь-гельных пленок  $\text{Ag}^+$ -оксид и последующей их термообработке в токе водорода при 100–600 °C [15, 23, 24].

Имеются сведения о возможности формирования наночастиц серебра в пленках диоксида кремния с содержанием ионов серебра больше 0,1 ат. % в условиях их термообработки на воздухе при 500–600 °C [10, 11]. Предполагается, что в этом случае формирование частиц серебра происходит за счет восстановления ионов серебра из его соли ( $\text{AgNO}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{COOAg}$ ) продуктами термодеструкции кремнийорганических соединений, которые используются в качестве прекурсоров для формирования золя  $\text{SiO}_2$ . Авторами данной статьи изучены процессы, протекающие в золь-гельных пленках  $\text{GeO}_2\text{--Ag}^+$ , и показано, что формирование наночастиц серебра при термообработке пленок на воздухе происходит в результате разложения предварительно формирующегося в ука-

занной системе при 350–500 °C германата серебра [25, 26]. В настоящей работе представлены результаты систематического исследования структурно-химических превращений, протекающих в системе  $\text{GeO}_2\text{--Ag}$  при нагревании.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Нанокompозитные золи  $\text{GeO}_2\text{--Ag}^+$  получали при использовании в качестве прекурсора золя  $\text{GeO}_2$ , стабилизированного аммиаком ( $\text{pH} = 9$ ,  $\text{GeO}_2 = 5$  масс. %), полученного по ранее разработанной методике [27], в который по каплям вводили 0,5 М раствор  $\text{AgNO}_3$  в мольном соотношении  $\text{GeO}_2 : \text{Ag} = 7 : 1$  и перемешивали в течение 10 мин для равномерного распределения ионов серебра в золе. Исходный оксидный золь состоял из частиц округлой формы, средний размер которых составил 18 нм.

Пленки  $\text{GeO}_2\text{--Ag}$  формировали центрифужным способом путем послойного нанесения композитных золей на вращающиеся кварцевые подложки и последующей сушки каждого слоя на воздухе при 150 °C в течение 10 мин (в работе использовали 4-слойные пленки). Затем пленки подвергали термической обработке на воздухе в кумулятивном режиме при температурах 350, 500, 600 и 800 °C в течение 1 ч. Проводился также прогрев пленок в атмосфере аргона. Для исследования образцов использовали методы оптической спектроскопии, рентгенографии, термогравиметрии, ИК-спектроскопии, просвечивающей и сканирующей электронной микроскопии.

**Оптическая спектроскопия.** Оптические спектры исходных пленок  $\text{GeO}_2\text{--Ag}$ , сформированных при температуре 150 °C, характеризуются незначительным поглощением в области 270–300 нм, обусловленным, по-видимому, формированием субколлоидных частиц серебра в результате разложения  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{NO}_3$ , который образуется при добавлении раствора  $\text{AgNO}_3$  в стабилизированный аммиаком золь  $\text{GeO}_2$  (рис. 1). После термообработки пленок при 350 °C в оптическом спектре появляется полоса поглощения с максимумом при 450 нм, при этом пленки окрашиваются в коричневый цвет. Дальнейший прогрев при 500 °C и затем при 600 °C приводит к изменению интенсивности этой полосы и сдвигу ее максимума до 435 нм (рис. 1), цвет пленок при этом меняется на желто-коричневый. Термообработка пленок при температуре 800 °C приводит к сдвигу полосы поглощения в коротковолновую область до 410 нм, при этом окраска пленок становится лимонно-желтой.

Для выяснения характера процессов, протекающих в пленках при термообработке, и идентификации формируемых продуктов были проведены рентгенографическое, термогравиметрическое и ИК-спектроскопическое исследование порошков, выделенных из золей  $\text{GeO}_2\text{--Ag}^+$  и прогретых на воздухе в тех же условиях, что и пленки.

**Рентгенофазовый анализ.** Образец  $\text{GeO}_2\text{--Ag}$ , прогретый при 150 °C, рентгеноаморфный. После прогрева при температуре 350 °C образец приобретает коричневую окраску, а на его рентгенограмме фиксируются рефлексы гексагонального  $\text{GeO}_2$ . В образцах, прогретых при 500–600 °C, наряду с фазой гексагонального  $\text{GeO}_2$  обнаруживается фаза гексагонального германата серебра состава

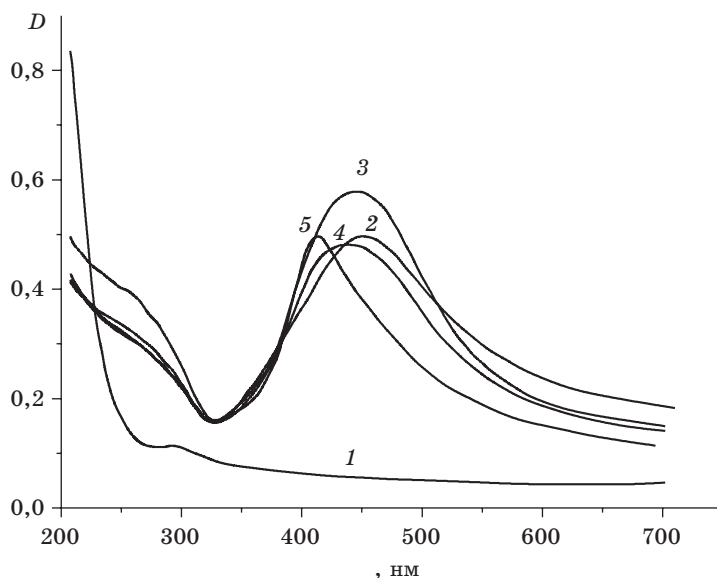
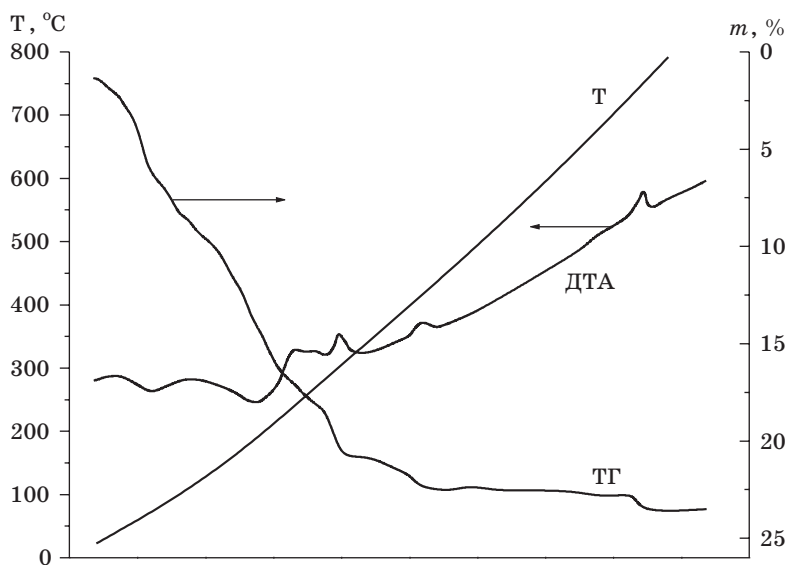


РИС. 1. Оптические спектры пленки  $\text{GeO}_2\text{-Ag}$ , прогретой при температурах:

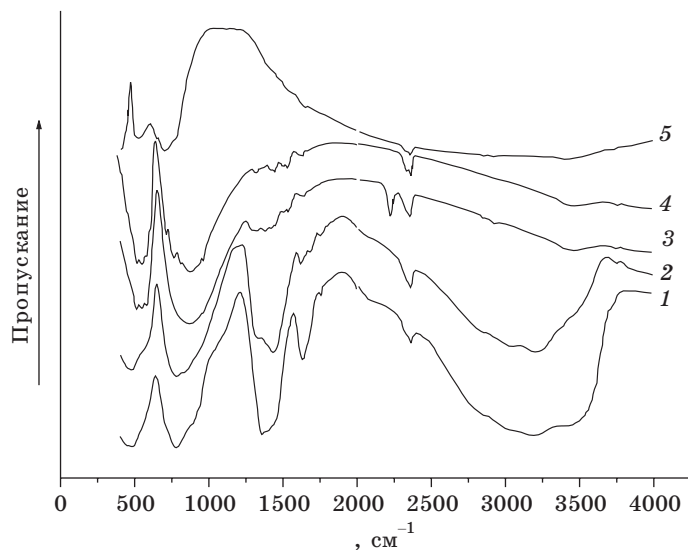
1 – 150 °C, 2 – 350 °C, 3 – 500 °C, 4 – 600 °C, 5 – 800 °C

$\text{Ag}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$ , а также следы тетрагонального  $\text{GeO}_2$ . На основании этого можно предположить, что окраска образцов, прогретых при 350 °C, обусловлена образованием при этой температуре рентгеноаморфного германата серебра. В образце, прогретом при температуре 800 °C, присутствуют фазы тетрагонального  $\text{GeO}_2$  и серебра, что в соответствии с литературными данными [28] обусловлено разложением германата серебра. Отметим, что в исследовавшихся образцах в области низких (до 500 °C) температур прогрева рентгенографически не фиксируется фаза  $\text{AgNO}_3$ , что свидетельствует о связывании ионов серебра с компонентами оксидного золя.

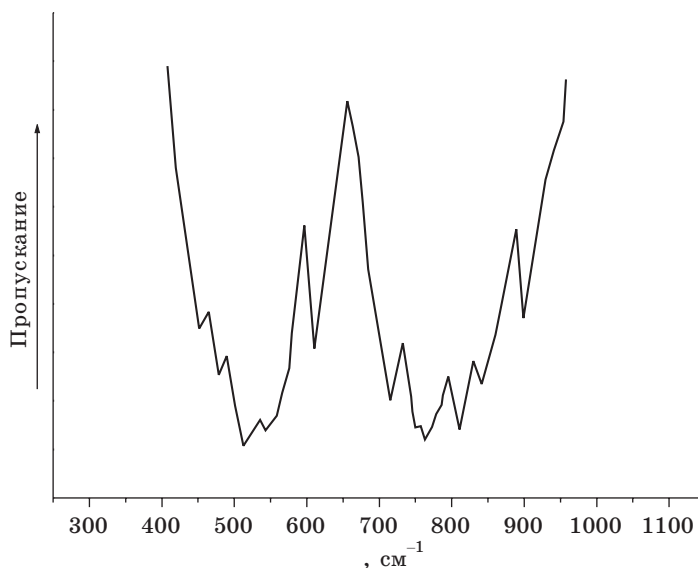
**ДСК и ДТА-анализ.** Термоанализ образца, выделенного из золя  $\text{GeO}_2\text{-Ag}^+$ , показал наличие на термограмме двух эндотермических пиков с минимумами при 100 и 230 °C, сопровождающихся потерями массы соответственно 8 и 7 %, экзоэффекта в интервале температур 260–350 °C, которому соответствует потеря 4 % массы, а также двух экзопиков с максимумами при 460 и 770 °C, сопровождающихся незначительными потерями массы образца (рис. 2). Наблюдаемые эндотермические пики обусловлены дегидратацией, экзоэффект при 260–350 °C может соответствовать разложению нитрата аммония, который образуется при добавлении раствора  $\text{AgNO}_3$  к аммиачному золю  $\text{GeO}_2$ . Наряду с процессами разложения  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  вклад в экзоэффект в данном интервале температур вносят и экзотермические процессы кристаллизации  $\text{GeO}_2$ , поскольку по данным РГ-исследования в исследуемых образцах, прогретых при температурах 290–350 °C, присутствует фаза гексагонального  $\text{GeO}_2$ . Наблюдаемые при 460 и 770 °C экзопики по данным РГ-исследования обусловлены соответственно формированием фазы германата серебра и его последующим разложением.

РИС. 2. Термогравиграмма порошка, выделенного из золя  $\text{GeO}_2\text{-Ag}^+$ 

**ИК-спектроскопическое исследование.** В ИК-спектре исходного образца  $\text{GeO}_2\text{-Ag}$  наблюдаются полосы поглощения при  $479$  и  $778\text{ см}^{-1}$ , характерные для связей  $\text{Ge-O-Ge}$  в полигерманатах, а также полосы поглощения воды ( $1634$  и  $3450\text{ см}^{-1}$ ), ионов  $\text{NH}_4^+$  ( $1150$  и  $3174\text{ см}^{-1}$ ) и  $\text{NO}_3^-$  ( $1383$  и  $1760\text{ см}^{-1}$ ) (рис. 3). Прогрев образца при  $350^\circ\text{C}$  приводит к появлению в его ИК-спектре

РИС. 3. ИК-спектры образцов  $\text{GeO}_2\text{-Ag}$ , выделенных из золя  $\text{GeO}_2\text{-Ag}^+$  и прогретых при температурах  $150^\circ\text{C}$  (2),  $350^\circ\text{C}$  (3),  $500^\circ\text{C}$  (4),  $800^\circ\text{C}$  (5); кривая 1 – ИК-спектр непрогретого образца



РИС. 4. Участок ИК-спектра германата серебра  $\text{Ag}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$ 

триплета при 519, 550, 585  $\text{см}^{-1}$  и полосы при 874  $\text{см}^{-1}$ , отвечающих колебаниям связей  $\text{Ge-O-Ge}$  в гексагональном  $\text{GeO}_2$ , что согласуется с данными РГ-исследования.

В ИК-спектре образца, прогретого при температуре 500 °С (рис. 3), наряду с полосами поглощения связей  $\text{Ge-O-Ge}$  в гексагональном  $\text{GeO}_2$  (514, 548, 582 и 874  $\text{см}^{-1}$ ) появляется ряд новых полос поглощения с максимумами при 729, 767 и 810  $\text{см}^{-1}$ . Наблюдаемые линии можно отнести к колебаниям связей  $\text{Ge-O-Ag}$  в германате серебра  $\text{Ag}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$ , который рентгенографически фиксируется в этом образце.

Поскольку в литературе нет данных по ИК-спектрам германатов серебра, нами был синтезирован германат серебра  $\text{Ag}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$  (его состав подтвержден рентгенографически) и снят его ИК-спектр, участок которого представлен на рис. 4.

В полученном ИК-спектре присутствуют две области поглощения – в интервале частот 400–600  $\text{см}^{-1}$  (линии при 450, 478, 518, 546 и 611  $\text{см}^{-1}$ ) и 700–900  $\text{см}^{-1}$  (линии при 716, 764, 809, 841 и 897  $\text{см}^{-1}$ ). Отметим, что линии при 716, 764 и 809  $\text{см}^{-1}$  характерны (с некоторым смещением) и для спектра исследуемого образца  $\text{GeO}_2\text{-Ag}$ . Остальные линии, по-видимому, относятся к колебаниям как связей  $\text{Ge-O-Ge}$ , так и связей  $\text{Ge-O-Ag}$ , находящихся в различной (тетраэдрической или октаэдрической) координации.

ИК-спектр образца, прогретого при 800 °С, характеризуется линиями при 530 и 704  $\text{см}^{-1}$ , отвечающими колебаниям связей в тетрагональном  $\text{GeO}_2$ , а также общим спадом поглощения в коротковолновой области, вызванным формированием частиц серебра.

На основании проведенных исследований можно заключить, что полоса поглощения в оптических спектрах пленок  $\text{GeO}_2\text{-Ag}$ , прогретых в интервале температур 350–500 °С, относится к германату серебра, а при 800 °С – к наночастицам серебра.

**Электронно-микроскопическое исследование.** По данным просвечивающей электронной микроскопии в пленках  $\text{GeO}_2$ , сформированных при температуре  $150^\circ\text{C}$ , присутствуют частицы округлой формы, средний размер которых около  $20\text{ нм}$  (рис. 5). В пленках  $\text{GeO}_2\text{-Ag}$ , сформированных на основе золя  $\text{GeO}_2\text{-Ag}^+$  при температуре  $150^\circ\text{C}$ , наряду с частицами  $\text{GeO}_2$  наблюдается большое число очень мелких частиц размером до  $5\text{ нм}$  (по-видимому, это субколлоидные частицы серебра). После прогрева при  $350^\circ\text{C}$  форма и распределение частиц по размерам существенно изменяются: в пленках преобладают частицы округлой формы размером  $10\text{--}30\text{ нм}$  (рис. 5). В пленках, прогретых при температуре  $500^\circ\text{C}$ , наблюдается дальнейшее укрупнение частиц, при этом, как видно из ЭМ-снимков, частицы располагаются не изолированно друг от друга, а склонны к агрегации (рис. 5). В соответствии с данными РГ-исследований при этих температурах происходит образование и кристаллизация новой фазы – германата серебра.

Существенное изменение морфологии пленок  $\text{GeO}_2\text{-Ag}$  наблюдается после их термообработки при  $600^\circ\text{C}$ . Как видно из рис. 5, в пленках присутствуют

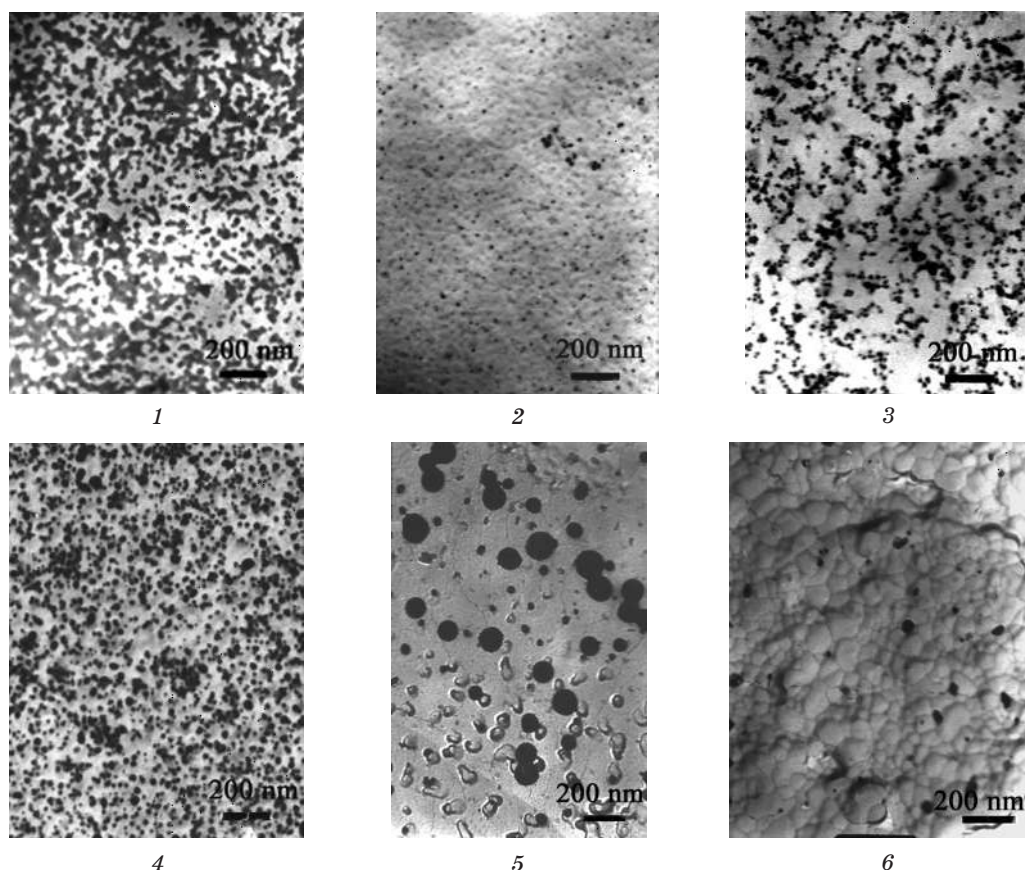


РИС. 5. Электронные микрофотографии частиц в пленке  $\text{GeO}_2$  (1) и пленках  $\text{GeO}_2\text{-Ag}$ , прогретых при температурах  $150^\circ\text{C}$  (2),  $350^\circ\text{C}$  (3),  $500^\circ\text{C}$  (4),  $600^\circ\text{C}$  (5),  $800^\circ\text{C}$  (6)

частицы двух типов: полидисперсные частицы сферической формы (размер основной фракции 40–80 нм) и мелкие частицы размером до 10 нм. В пленках, прогретых при температуре 800 °С, на фоне реплики наблюдаются в основном неагрегированные частицы округлой формы, средний размер которых ~ 23 нм. Отметим, что частицы размером более 40 нм в пленках, прогретых при 800 °С, отсутствуют (рис. 5). Исходя из этого можно предположить, что сферические частицы, появляющиеся в пленках при 350 °С и при дальнейшей термообработке укрупняющиеся до 50 нм и более, являются частицами германата серебра. При 600–800 °С германат серебра разлагается на серебро и диоксид германия, вследствие чего изменяется ЭМ-картина таких пленок, и наблюдаемые в них мелкие частицы являются частицами серебра.

По данным сканирующей ЭМ пленки  $\text{GeO}_2$ , прогретые до 500 °С, имеют однородную структуру и являются практически беспористыми, размер зерен в них составляет 10–30 нм (рис. 6). Введение ионов серебра приводит к изменению морфологии пленок. В пленке  $\text{GeO}_2\text{-Ag}$ , сформированной при 150 °С, наблюдается образование пор размером до 50 нм, и пленка становится неоднородной.

На поверхности пленки, прогретой при 350 °С, появляется большое число округлых частиц размером 30–50 нм (рис. 6). После прогрева при 500, 600 и 800 °С пленка становится более рыхлой, на ее поверхности появляются макропоры, наряду с которыми присутствуют частицы больших (50–150 нм) размеров, имею-

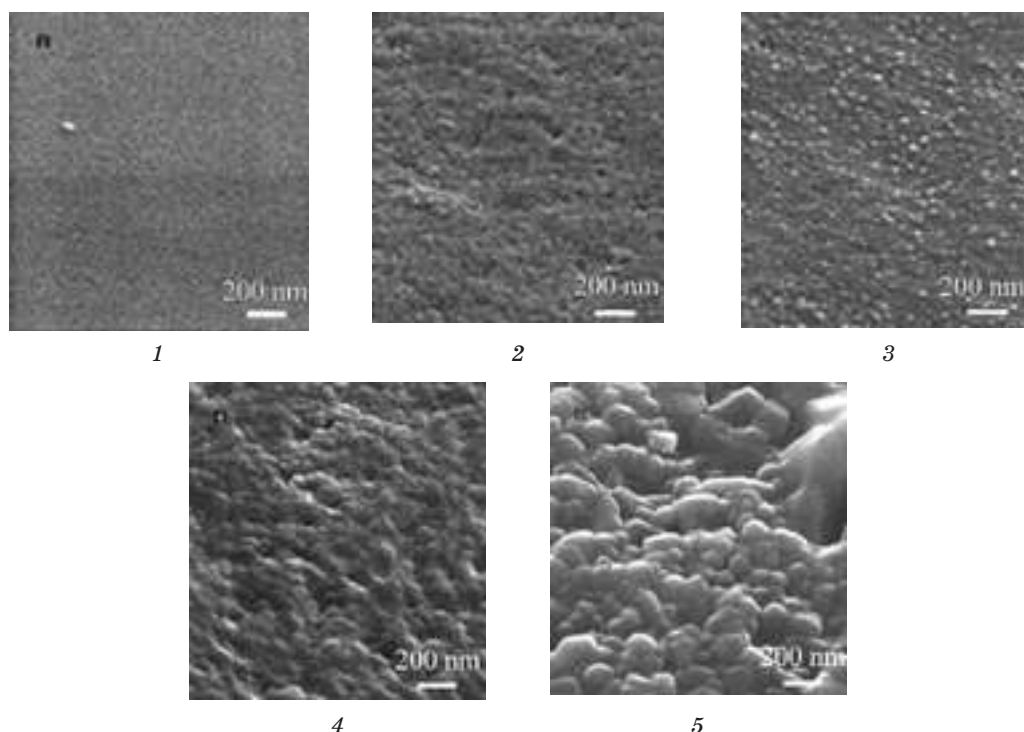


РИС. 6. ЭМ-микрофотографии (сканирующий режим съемки) пленки  $\text{GeO}_2$  (1) и пленок  $\text{GeO}_2\text{-Ag}$ , прогретых на воздухе при температурах 150 °С (2), 350 °С (3), 500 °С (4), 800 °С (5)

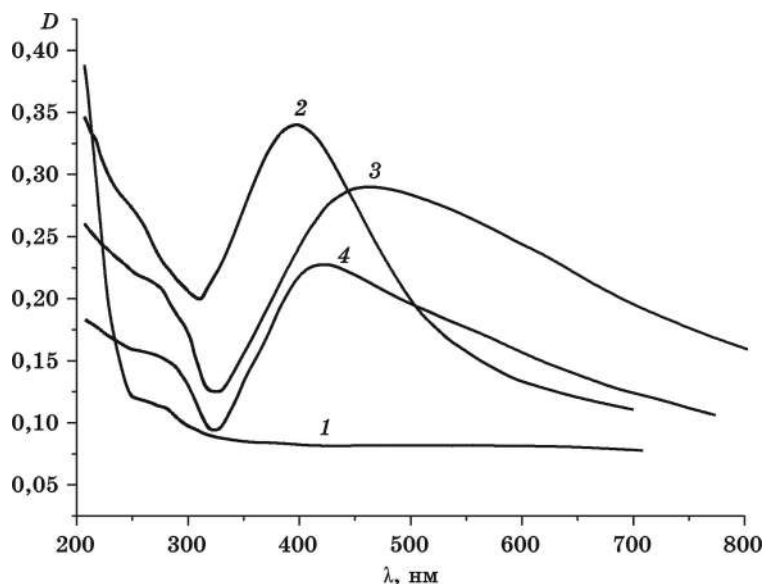


РИС. 7. Оптические спектры пленки  $\text{GeO}_2\text{-Ag}$ , прогретой в инертной атмосфере при 150 °C (1), 350 °C (2), 500 °C (3), 600 °C (4)

щие неправильную форму (рис. 6). Отметим, что частицы серебра, размер которых по данным просвечивающей ЭМ не превышает 35 нм, на поверхности пленки не наблюдаются. На основании этого можно предположить, что частицы серебра включены в структуру пленки и закапсулированы частицами оксида.

Таким образом, проведенное исследование процессов, протекающих в системе  $\text{GeO}_2\text{-Ag}$  при термообработке на воздухе, показало, что уже в исходных пленках, формируемых при 150 °C, наблюдается образование субколлоидных частиц серебра, которые при дальнейшем прогревании при 350–500 °C в присутствии кислорода воздуха взаимодействуют с  $\text{GeO}_2$  с образованием фазы германата серебра. На основании сказанного можно предположить, что термообработка пленок, содержащих наночастицы серебра, в инертной атмосфере не будет приводить к формированию германата серебра. Для подтверждения этого предположения было проведено сравнительное исследование оптических свойств пленок  $\text{GeO}_2\text{-Ag}$  при их нагревании в инертной атмосфере и на воздухе. На рис. 7 представлены оптические спектры пленок  $\text{GeO}_2\text{-Ag}$ , прогретых при различных температурах в атмосфере аргона.

Появление слабой коричневой окраски пленок  $\text{GeO}_2\text{-Ag}$  при их прогревании в инертной атмосфере происходит уже при температуре 150 °C, в соответствии с этим в оптическом спектре пленок наблюдается небольшое поглощение в области 300–500 нм (рис. 7). После термообработки при 350 °C цвет пленок меняется на желто-коричневый, и в их оптическом спектре появляется полоса поглощения с максимумом при 395 нм. При дальнейшем прогревании при температурах 500–600 °C пленки приобретают серо-фиолетовую окраску, а полоса поглощения в их оптическом спектре сдвигается в длинноволновую область (рис. 7).

Как показало РГ-исследование соответствующих порошков  $\text{GeO}_2\text{-Ag}$ , образование германата серебра в инертной атмосфере не происходит во всей области температур прогрева. В образцах, прогретых при 350–500 °С, присутствуют фаза гексагонального  $\text{GeO}_2$  и серебро, которое в зависимости от температуры прогрева агрегирует в более крупные частицы, при этом идет процесс их кристаллизации. Протеканием указанных процессов можно объяснить изменения, наблюдаемые в оптических спектрах пленок (рис. 7) при нагревании.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе методами оптической спектроскопии, рентгенографии, термогравиметрии, ИК-спектроскопии, просвечивающей и сканирующей электронной микроскопии изучены особенности термостимулируемых процессов, протекающих в пленочных системах  $\text{GeO}_2\text{-Ag}$  с соотношением  $\text{Ge} : \text{Ag} = 7 : 1$ , полученных золь-гель методом. Показано, что в пленках  $\text{GeO}_2\text{-Ag}$ , сформированных на основе золя  $\text{GeO}_2$ , стабилизированного аммиаком, и раствора  $\text{AgNO}_3$ , при прогреве на воздухе при 150 °С происходит образование мелких (< 5 нм) частиц серебра, которые при 350–500 °С окисляются и взаимодействуют с оксидной матрицей с формированием фазы германата серебра состава  $\text{Ag}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$ . В интервале температур 600–800 °С германат серебра разлагается на серебро и тетрагональный  $\text{GeO}_2$ , при этом происходит изменение структуры и морфологии пленок. Частицы серебра, формирующиеся в результате разложения фазы германата серебра, устойчивы к окислению кислородом воздуха вплоть до 900 °С, что свидетельствует об их герметичном капсулировании частицами оксида.

По-видимому, в пленках  $\text{GeO}_2\text{-Ag}$ , в которых на стадии их формирования не происходит образования наночастиц серебра, а серебро присутствует в ионной форме, термостимулируемые процессы будут протекать аналогично процессам, описанным выше, но эффекты образования новых фаз могут быть смещены в другой температурный интервал.

Установлено, что наблюдаемые закономерности распространяются и на системы  $\text{GeO}_2\text{-Ag}^+$ , соотношение  $\text{Ge} : \text{Ag}$  в которых изменяется от 7 : 1 до 2 : 1, т. е. образование частиц серебра за счет термолиза фазы германата серебра не зависит от соотношения оксид : ион металла в пленке. Можно предположить, что образование наночастиц металла в оксидной пленке при термообработке на воздухе является общим для разных оксидных систем и будет наблюдаться в тех случаях, когда возникают условия для формирования продуктов взаимодействия ионов  $\text{Ag}^+$  с оксидной матрицей (например, с матрицей  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  и др. [17, 25, 26]). Представленные результаты указывают на перспективность подхода к получению нанокompозитных пленок  $\text{Ag}$ -оксид, основанного на возможности термостимулируемого взаимодействия ионов серебра с оксидной матрицей с последующим термолизом образующихся соединений на оксид и наночастицы серебра, стабилизируемые за счет капсулирования в матрице оксида. Изменение природы оксидной матрицы, условий прогрева, концентрации серебра позволит регулировать оптические свойства этих систем, что важно для их практического применения.



## ЛИТЕРАТУРА

1. *Weiping C., Zhang L.* // J. Phys.: Condens. Matter. 1996. Vol. 8. P. L591.
2. *Ung T., Liz-Marzan L. M., Mulvaney P.* // J. Phys. Chem. B. 1999. Vol. 103. P. 6770.
3. *Wei-Lin Dai, Jia-Liang Li, Yong Cao et al.* // Catal. Lett. 2000. Vol. 64. P. 37.
4. *Mulvaney P., Liz-Marzan L. M., Giersig M.* // J. Mater. Chem. 2000. Vol. 10. P. 1259.
5. *Skelland N.D., Townsend P. D.* // J. Non – Cryst. Solids. 1995. Vol. 188. P. 243.
6. *Magruder R. H., Weeks R. A., Morgan S. H. et al.* // J. Non-Cryst. Solids. 1995. Vol. 192/193. P. 546.
7. *Houge-Walter S. N., McIntyre B. L.* // J. Non – Cryst. Solids. 1989. Vol. 107. P. 316.
8. *De G., Gonella F., Mazzoldi P. et al.* // J. Non – Cryst. Solids. 1996. Vol. 196. P. 79.
9. *Wang P. W.* // Appl. Surf. Sci. 1997. Vol. 120. P. 291.
10. *De G., Licciulli A., Massaro C. et al.* // J. Non – Cryst. Solids. 1996. Vol. 194. P. 225.
11. *Armelaio I., Bertonecello R., Dominici M.* // Adv. Mater. 1997. Vol. 9, № 9. P. 736.
12. *Mitrikas G., Deligiannakis Y., Trapalis C. C. et al.* // J. Sol-Gel Sci. Tech. 1998. Vol. 13. P. 503.
13. *Bharathi S., Fishelson N., Lev O.* // Langmuir. 1999. Vol. 15. P. 1929.
14. *Zayat M., Einot D., Reisfeld R.* // J. Sol-Gel Sci. Tech. 1997. Vol. 10. P. 67.
15. *Mennig M., Schmitt M., Schmidt H.* // J. Sol-Gel Sci. Tech. 1997. Vol. 8. P. 1035.
16. *Соколов В. Г., Браницкий Г. А., Свиридов В. В.* / Деп. ВИНТИ, № 3310 (1978).
17. *Свиридов В. В., Браницкий Г. А.* // Химические проблемы создания новых материалов и технологий. Мн., 1998. С. 293.
18. *Орлик Д. Р., Ивановская М. И., Браницкий Г. А., Богданов П. А.* // Золь-гель процессы получения неорганических материалов. Екатеринбург, 1996. С. 56.
19. *Ивановская М. И.* // Тр. конф., посвящ. 100-летию со дня рожд. акад. Н. Ф. Ермоленко. Мн., 2000. С. 144.
20. *Bokshits Yu. V., Potapenko L. T., Serezhkina S. V., Shevchenko G. P.* // Meat. Sci. 2002. Vol. 20, № 4. P. 101.
21. *Bokshits Yu. V., Potapenko L. T., Serezhkina S. V., Shevchenko G. P.* // Sol-Gel Materials-2001: Proc. Conf. Wroclaw, 2001. P. 22.
22. *Бокшиц Ю. В., Потапенко Л. Т., Сережкина С. В. и др.* // Фотография в XXI веке: Материалы конф. СПб., 2002. С. 213.
23. *Plyuto Y., Berquier J. M., Jacquier C. et al.* // Chem. Eng. Commun. 1999. P. 1653.
24. *Miotello A., De Marchi G., Mattei G. et al.* // Appl. Phys. A. 2000. Vol. 70. P. 415.
25. *Сережкина С. В., Бокшиц Ю. В., Потапенко Л. Т. и др.* // Химия поверхности и нанотехнология: Материалы 2-й Всерос. конф. Хилово, 2002. С. 140.
26. *Сережкина С. В., Потапенко Л. Т., Бокшиц Ю. В. и др.* // Физика и химия стекла (в печати).
27. *Шевченко Г. П., Сereжкина С. В., Потапенко Л. Т., Свиридов В. В.* // Весці НАН Беларусі. Сер. хім. н. 2001. № 1. С. 28.
28. *Тананаев И. В., Шпирт М. Я.* Химия германия. М., 1967. 452 с.





А. В. Кондратюк,  
А. И. Кулак

---

## АКУСТО-ФОТОХИМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ, ИНДУЦИРОВАННОЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКИМ ВЗРЫВОМ ПРОВОДНИКОВ

**В** настоящее время проводятся многочисленные исследования по созданию систем фотокаталитической [1–4], фотохимической [5], ультразвуковой (сонохимической) [6–8] и других способов очистки воды от различных органических, бактериальных и неорганических загрязнителей с использованием светового, акустического, плазменного и других видов воздействий. Некоторые из таких систем, в частности фотокаталитические, базирующиеся преимущественно на использовании диоксид-титановых фотокатализаторов, продемонстрировали способность к разрушению ряда наиболее стойких хлор-, нитро-, полиароматических и других трудноудаляемых органических загрязнителей и рассматриваются как перспективные для практического использования [1].

В качестве источника энергии для функционирования таких систем может использоваться искусственное, как правило, ультрафиолетовое (УФ), облучение либо солнечный свет, что, однако, несколько менее эффективно из-за невысокой доли (несколько процентов) актиничной для диоксидтитановых фотокатализаторов УФ-компоненты в общем в спектре солнечного излучения. С другой стороны, при использовании источников искусственного УФ-излучения на первое место выходит проблема высоких энергетических затрат, ограничивающих широкое применение рассматриваемых методов на практике.

Аналогично проблема повышения эффективности использования подводимой энергии в системах очистки воды является ключевой и для сонохимических методов, которые, как правило, характеризуются еще меньшим коэффициентом полезного действия, чем фотокаталитические.

С целью поиска возможных путей повышения эффективности функционирования такого рода систем предпринимаются попытки комбинирования различных видов воздействий и поиска супераддитивных эффектов, например в результате одновременного действия УФ-излучения и ультразвуковой кавитации [8–12]. Было установлено, что совместное действие УФ-излучения и кавитации позволяет значительно повысить скорость деструкции различных органических соединений по сравнению со скоростью фотокаталитического разложения в отсутствие ультразвука, причем сонохимическое воздействие в этом процессе способствует более полному разрушению токсичных интермедиатов, которые в некоторых случаях могут образовываться в результате прямого фотоллиза под действием УФ-облучения.

В целом основными причинами, ответственными за наличие супераддитивных эффектов при совместном действии светового и акустического факторов, являются: фотогенерация интермедиатов, эффективно вовлекаемых в последующие сонохимические реакции; образование специфических продуктов и интермедиатов сонохимических реакций с последующим их эффективным вовлечением в фотохимические процессы; влияние на механизм фотолиза особых условий внутри кавитационной зоны [6] – высокого (до 200 МПа) давления и температуры (5000 К и выше), способствующих существенному повышению константы скорости электронного переноса (такого рода принципиальная возможность была показана нами ранее на основе общих подходов теории Маркуса [13]); дополнительное диспергирование фотокатализатора, увеличение проницаемости его пористой структуры, в частности за счет акустокапиллярного эффекта [14], и других факторов, связанных со значительными изменениями гидродинамических условий при действии кавитации на частицы дисперсного фотокатализатора. В то же время реализация на практике отмеченных достоинств метода совместного соно-, фотохимического разрушения органических соединений в водной среде затруднительна по причине высокого удельного энергопотребления, обусловленного достаточно низким коэффициентом полезного действия традиционных источников УФ-излучения и ультразвука, низким выходом сонохимических превращений, а также высокой технической сложностью применяемого оборудования.

С учетом вышеизложенного в рамках данной работы предложен новый подход к осуществлению комбинированного соно-, фотохимического (акусто-, фотоиндуцированного) разрушения органических соединений в водной среде, основанный на использовании энергетических факторов (кавитации, ударной волны и мощной световой вспышки) электрического взрыва проводника, погруженного в обрабатываемый раствор. Предполагалось, что в этом случае так же, как и при совместном действии ультразвуковой кавитации и УФ-облучения, возможно появление супераддитивных эффектов, связанных с комбинированным действием излучения и импульсов давления, генерированных при взрыве проводника. Это предположение базировалось на результатах моделирования данного импульсного эффекта процессами, протекающими в квазистационарных условиях при совместном действии непрерывного УФ-излучения и ультразвука на электрохимические системы [15] с учетом детально изучавшихся ранее энергетических параметров электрического взрыва проводников в жидкой фазе [16].

Метод электрического взрыва проводников основан на пропускании мощного высоковольтного электрического импульса, как правило, генерированного разрядом малоиндуктивной конденсаторной батареи, через тонкую металлическую проволоку либо фольгу [16, 17]. Быстрое испарение материала проволоки и импульсный нагрев окружающей среды вызывают образование плазмы с последующей ее сложной эволюцией, зависящей от условий взрыва, материала проводника, состояния среды и ряда других факторов. Этот метод уже давно привлекал внимание как источник высокоэнергетического (светового, УФ и рентгеновского) излучения, ударной волны и был апробирован для моделирования подводных ядерных взрывов и в качестве источника излучения при флеш-фотолизе [16]. Было установлено, что при электрическом взрыве проводников в условиях, подобных тем, которые

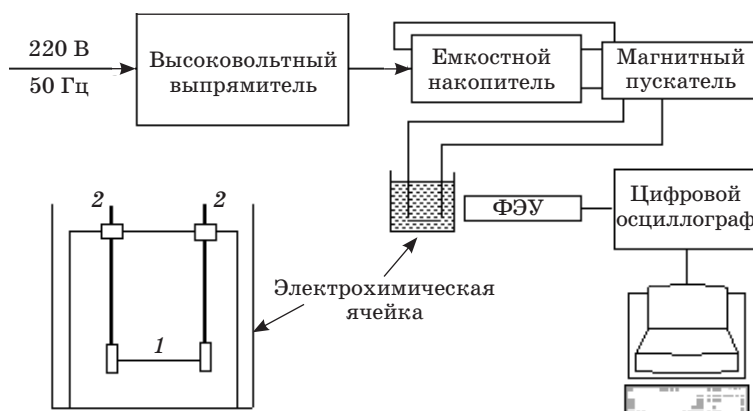


РИС. 1. Схема установки для обработки растворов методом электрического взрыва проводников:  
1 – взрывающийся проводник (углеродная нить); 2 – токоподводящие электроды

использовались и в наших экспериментах, не менее половины электрической энергии, переданной проволоке, переходит в ударную волну, а оставшаяся часть – в энергию электромагнитного излучения [16]. Это обстоятельство и явилось основанием рассматривать электрический взрыв проводника как высокоэффективный источник совместного фотохимического и импульсного сонохимического воздействия.

Эксперименты по электрическому взрыву проводников проводились на установке (рис. 1), включающей высоковольтный выпрямитель с регулируемым напряжением в диапазоне 500–1500 В, емкостной накопитель (малоиндуктивная батарея конденсаторов емкостью 700 мкФ), магнитный пускатель, через который подается импульс тока на разрядную ячейку, представляющую собой прочный полипропиленовый стакан, вставленный в стальную оболочку и содержащий два токоподвода, короткозамкнутых тонким проводником длиной 1,5 см. В качестве проводника использовалась нить из углеродного волокна диаметром 0,1–0,2 мм, с сопротивлением около 20 Ом.

Выбор углеродной нити в качестве взрывающегося проводника был вызван желанием минимизировать образование оксидов и частиц металла, диспергируемых при взрыве металлических проводников. Для регистрации оптических характеристик электрического взрыва использовался фотоэлектронный умножитель ФЭУ-82, подключенный к цифровому запоминающему осциллографу С9-8 и компьютерной системе обработки выходного сигнала.

В исследованиях действия взрыва проводников на разложение органических веществ использовались красители – метилоранж ( $C_{14}H_{14}N_3SO_3Na$ ) и тионин ( $C_{14}H_{13}N_3SO_2$ ). Выбор красителей в качестве модельных органических соединений был обусловлен простотой контроля их концентрации с помощью спектрофотометрического метода (использовался спектрофотометр Specord M40), и, кроме того, поскольку эти красители использовались нами ранее при изучении процессов фотокаталитической деструкции органических соединений [10], имелась возможность сравнивать результаты, полученные этими методами. Кроме того, в

отдельных опытах в качестве модельного разрушаемого вещества использовался дихлорацетат натрия, часто применяющийся при тестировании фотокатализаторов, поскольку механизм процесса фотодеструкции дихлорацетат-ионов с образованием хлорид-ионов и воды достаточно прост [1, 2].

По аналогии с применением диоксида титана в качестве гетерогенного катализатора фотоиндуцированных процессов была апробирована возможность его использования и в настоящей работе; кроме того, для сопоставления было проведено тестирование активности оксида алюминия как примера фотокаталитически неактивной дисперсной добавки. Использувавшиеся дисперсии не были оптимизированы по размерам частиц, поверхностным, полупроводниковым и другим свойствам, и представляли коммерческие порошкообразные реагенты квалификации «х. ч.». Для снижения степени влияния электрического взрыва на уровень кислотности, к которой чувствительны как спектры поглощения использовавшихся красителей, так и скорость их разрушения, величина pH растворов красителей, подвергавшихся электрическому взрыву, поддерживалась постоянной (на уровне 4,1–4,2) с помощью ацетатного буфера.

Как видно из рис. 2, длительность световой вспышки, генерируемой электрическим взрывом углеродной нити в водной среде, составляет ~1 мс, причем скорость нарастания интенсивности излучения на переднем фронте импульса заметно превышает скорость его спада.

Выполненное исследование показало, что после серии последовательных электрических взрывов происходит достаточно эффективное разрушение красителей (рис. 3). В частности, из рис. 3 видно, что уже после первых 4–6 взрывов концентрация тионина снижается практически наполовину.

Характерно, что введение дисперсных добавок существенно влияет на эффективность разрушения красителей, причем имеет место тенденция к тому, что для каждого из использовавшихся оксидов имеется свой собственный оптимальный диапазон концентраций, различный для различных красителей (табл.).

При рассмотрении этих результатов важно подчеркнуть, что такого рода экспериментальные данные подвержены сильному статистическому разбросу,

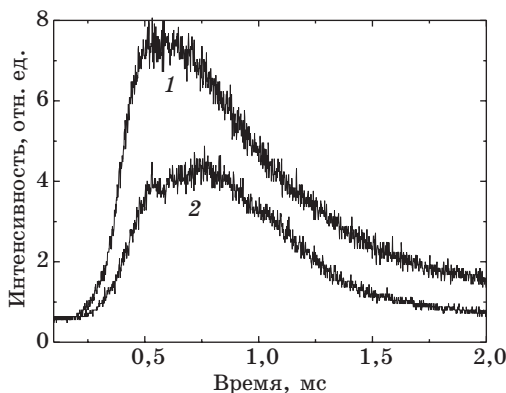


РИС. 2. Световой импульс, генерированный электрическим взрывом углеродной нити в водной среде при напряжении:  
1 – 1500 В, 2 – 1000 В

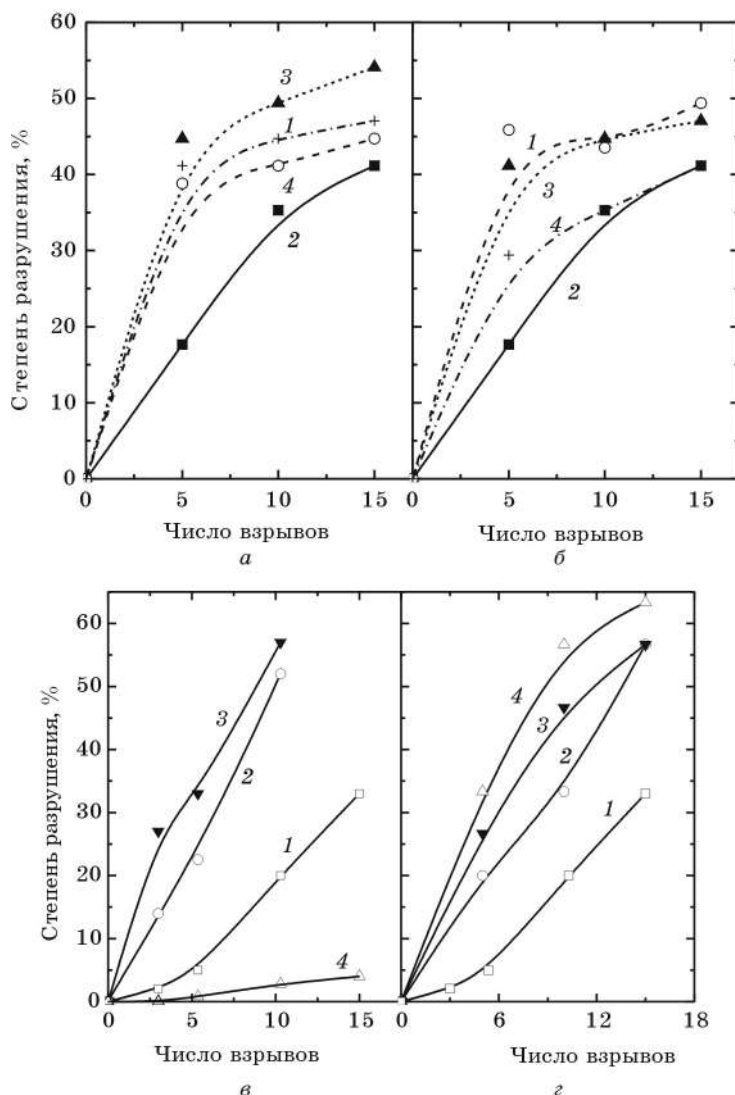


РИС. 3. Зависимость степени разрушения тионина (а, б) и метилового оранжевого (в, г) от числа последовательных электрических взрывов в присутствии диспергированного диоксида титана (а, в) и оксида алюминия (б, г). Концентрация оксида – 0 (кривая 1), 2 г/л (кривая 2), 6 г/л (кривая 3), 10 г/л (кривая 4)

связанному с нестабильностью процесса электрического взрыва, обусловленной его природой, а также с трудностью создания воспроизводимых условий коммутации при подаче импульса тока в разрядный контур. В связи с этим на данном этапе исследования логично акцентировать внимание не на количественных показателях, а в большей мере на некоторых общих тенденциях, отражающих принципиальные особенности процесса деструкции.

Таблица

Зависимость степени разрушения красителей  
от концентрации диспергированного оксида

Концентрация оксида, г/л	0	2		6		10	
		TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Степень разрушения красителя, %							
Метилоранж	20	52	33	56	46	2	57
Тионин	35	49	47	41	49	44,5	54

В частности, анализ данных, усредненных по всей совокупности кривых, приведенных на рис. 3, свидетельствует о том, что зависимость степени разрушения красителя от числа взрывов с достаточно высокой степенью точности описывается кинетическим уравнением псевдопервого порядка, типичным также и в случае отдельно протекающих соно- и фотохимических процессов.

Для выяснения роли разных факторов, действующих на молекулы красителя при электровзрывной обработке, и в частности для устранения действия ударной волны, взрывааемый проводник был отделен от обрабатываемого раствора путем помещения проводника внутрь оптически прозрачной кварцевой трубки. Оказалось, что в этих условиях эффективность разрушения метилоранжа снижалась в 3–5 раз, хотя не исключено, что это могло быть связано не только с исключением ударно-волнового фактора, но и с различиями в условиях при осуществлении электрического взрыва проводника на воздухе (в кварцевой трубке) и в водной среде.

Несмотря на указанные различия в понимании роли каждого из факторов действия электрических взрывов, полученные результаты в целом свидетельствуют о высокой эффективности данного процесса, в рассматриваемых примерах заметно превышающей эффективность традиционных соно- и фотохимических процессов. Этот вывод количественно может быть проиллюстрирован на примере разрушения дихлорацетат-ионов. Так, в результате действия единичного электрического взрыва на раствор дихлорацетата натрия с концентрацией  $10^{-3}$  моль/л генерировались хлорид-ионы с концентрацией  $1,1 \cdot 10^{-4}$  моль/л, что соответствует снижению содержания дихлорацетата примерно на 5 %. Введение в обрабатываемый раствор дисперсии диоксид-титанового фотокатализатора Hombikat UV100 приводило к заметному снижению эффективности разрушения дихлорацетата – концентрация хлорид-ионов после взрыва была  $4,6 \cdot 10^{-5}$  моль/л.

Характерно, что при действии на раствор дихлорацетата натрия УФ-излучения (ртутно-кварцевой лампы высокого давления ДРТ-120 с потребляемой электрической мощностью 120 Вт) в присутствии диоксид-титанового фотокатализатора снижение концентрации дихлорацетата на 5 % происходит за 16 мин. Расход электрической энергии на поддержание работы УФ-лампы в этом процессе составляет 32 Вт·ч, что с учетом доли света, которая попадает непосредственно на фотохимическую ячейку, составляет около 6–8 Вт·ч. В то же время расход энергии для достижения аналогичного эффекта при действии электрического взрыва проводника, рассчитанный с учетом к.п.д. источника тока не превышает 1–2 Вт·ч. Действие ультразвуковой кавитации оказывается еще более энергоемким – для разрушения 5 % дихлорацетата потребовалось озвучивание генерато-



ром ультразвука (частота 44 КГц с потребляемой мощностью 110 Вт) в течение 1 ч. Таким образом, при использовании стандартных систем УФ-облучения, источников тока и других фотокаталитического разрушение дихлорацетат-ионов требует примерно в 7 раз, а сонохимическое – в 16 раз больших энергетических затрат, чем метод электрического взрыва проводников.

В то же время сопоставительные количественные оценки энергетической эффективности данного подхода и методов фотокаталитического и сонолитического разложения являются в определенной мере условными ввиду их зависимости от химической природы разрушаемого вещества.

Для обоснования принципиальной возможности увеличения скорости фотоиндуцированных процессов под действием ударной волны рассмотрим ее влияние на одну из основных характеристик процесса – константу скорости электронного переноса в реакции фотодеструкции органического вещества. По аналогии с ранее предложенным нами подходом [13, 18] учет ударно-волнового фактора можно осуществить в рамках континуальной модели [19, 20] путем рассмотрения влияния импульсов давления на энергию реорганизации среды.

В рамках данного приближения константа скорости мономолекулярной окислительно-восстановительной реакции может быть выражена в виде [20]:

$$k_e \propto \frac{k_B T}{2m}^{\frac{1}{2}} \exp \left( -\frac{E_r - \Delta G_0}{4k_B T E_r} \right), \quad (1)$$

где  $\kappa$  – трансмиссионный коэффициент;  $k_B$  – постоянная Больцмана;  $m$  – эффективная масса;  $\Delta G_0$  – стандартная энергия Гиббса реакции;  $E_r$  – энергия реорганизации растворителя, определяемая выражением [19, 20]:

$$E_r = g \frac{1}{\epsilon_{оп}} \frac{1}{\epsilon_{ст}}, \quad (2)$$

где  $g$  – величина изменения индукции электрического поля, создаваемого в среде ионом, при возникновении флуктуации поляризации среды, зависящая от размеров и зарядов реагирующих ионов;  $\epsilon_{оп}$  и  $\epsilon_{ст}$  – оптическая и статическая диэлектрическая проницаемость среды соответственно.

Введем коэффициент  $g$ , характеризующий степень повышения константы скорости  $k_e$  под действием ударной волны:

$$\frac{k_e^*}{k_e} = \exp \left( \frac{E_r - E_r^*}{4k_B T} \right), \quad (3)$$

где  $k_e^*$  и  $E_r^*$  – значения переменных  $k_e$  и  $E_r$  в условиях ударно-волнового воздействия. Выражение (3) получено в пренебрежении слабо зависящими от импульса давления параметрами предэкспоненциального множителя в уравнении (1) и при  $E_r > \Delta G_0$ , не накладывающего существенных ограничений на общность сделанных выводов.

Учитывая, что для водных растворов  $\varepsilon_{\text{оп}} = \varepsilon_{\text{ст}}$ , в (2) можно пренебречь статической диэлектрической проницаемостью среды и записать зависимость (3) как функцию  $\varepsilon_{\text{оп}}$ :

$$\exp \frac{g \varepsilon_{\text{оп}}^* \varepsilon_{\text{оп}}}{4k_B T \varepsilon_{\text{оп}}^* \varepsilon_{\text{оп}}}.$$

Воспользовавшись ранее рассмотренным подходом [13, 18] изменение диэлектрической проницаемости в результате воздействия ударной волны выразим через импульсное изменение плотности среды  $\Delta\rho$ :

$$\varepsilon_{\text{оп}}^* = \varepsilon_{\text{оп}} \left. \frac{\varepsilon_{\text{оп}}}{\rho} \right|_{\rho, \rho_0} \Delta\rho,$$

и, соответственно,

$$\exp \frac{g \frac{\varepsilon_{\text{оп}}}{\rho} \Delta\rho}{4k_B T \varepsilon_{\text{оп}}^* \varepsilon_{\text{оп}}} . \quad (4)$$

С другой стороны, для небольших степеней сжатия ( $\rho^*/\rho \leq 1,3$ ) взаимосвязь между давлением и плотностью среды в ударной волне может быть описана ударной адиабатой вида:

$$P = A \frac{\rho^*}{\rho}^n - 1 ,$$

причем для водных растворов  $A = 300$  МПа,  $n \approx 7-8$ .

Подставляя это выражение в уравнение (4), получаем:

$$\exp \frac{g \frac{\varepsilon_{\text{оп}}}{\rho} \rho^n \sqrt{1 - P/A}}{4k_B T \varepsilon_{\text{оп}}^* \varepsilon_{\text{оп}}} . \quad (5)$$

Из (5) видно, что увеличение скорости процесса электронного переноса действительно может быть следствием импульсного изменения энергии реорганизации среды, подвергаемой ударно-волновому воздействию. Ориентировочные количественные оценки данного эффекта на основании уравнения (5) показывают, что при давлении во фронте ударной волны  $\sim 0,3-0,6$  ГПа величина  $k_e$  возрастает приблизительно в 4–9 раз (рис. 4).

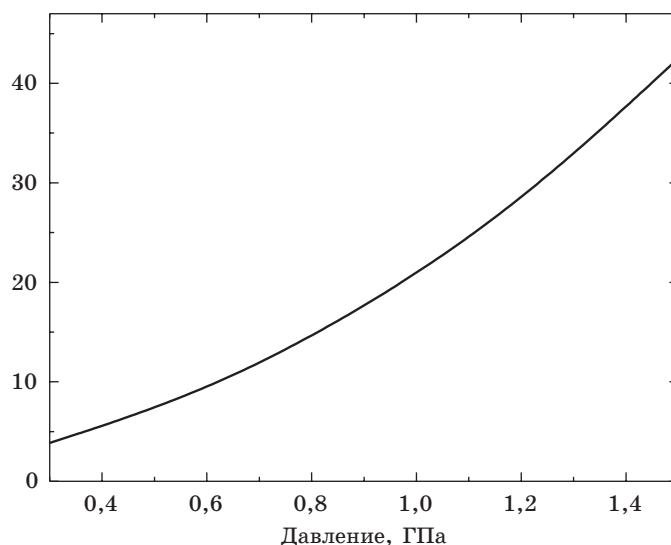


РИС. 4. Влияние давления во фронте ударной волны на степень ускорения процесса электронного переноса

Подытоживая изложенное, следует отметить, что метод электрического взрыва проводников обеспечивает высокую эффективность процесса разрушения органических соединений, которой можно управлять введением твердых дисперсных добавок. Полученные нами экспериментальные результаты и выявленные тенденции свидетельствуют о целесообразности проведения дальнейших исследований, направленных на определение уровня перспективности этого метода и его конкурентоспособности по сравнению с фото-, сонохимическим, фотокаталитическим и другими методами разрушения органических веществ в водных растворах.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Hoffmann M. R., Martin S. T., Choi W., Bahnemann D. W. // Chem. Rev. 1995. Vol. 95. P. 69.
2. Bahnemann D. W., Kholuiskaya S. N., Dillert R. et al. // Appl. Catal. 2002. Vol. 36, № 2. P. 161.
3. Shchukin D. G., Sviridov D. V., Kulak A. I. // Int. J. Photoenergy. 1999, Vol. 1, № 1. P. 65.
4. Shchukin D. G., Kulak A. I., Sviridov D. V. // Photochem. Photobiol. Sci. 2002. Vol. 1, № 10. P. 742.
5. Legrini O., Oliveros E., Braun A. M. // Chem. Rev. 1993. Vol. 93. P. 671.
6. Ultrasound: Its chemical, physical, and biological effects / Ed. K. S. Suslick. New York. 1988. 336 p.
7. Petrier C., Y. Jiang Y., Lamy M-F. // Environ. Sci. and Technol. 1998. Vol. 32. P. 1316.
8. Naffrechoux E., Chanoux S., Petrier C., Suptil J. // Ultrasonics Sonochemistry. 2000. Vol. 7. P. 255.

9. *Kulak A. I., Sviridov D. V.* // Abstr. of the 5<sup>th</sup> Int. Conf. on Solar Energy Storage and Applied Photochemistry. Egypt. 1999. P. 53.
10. *Кулак А. И., Свиридов Д. В.* // Конверсия научных исследований в Беларуси в рамках деятельности МНТЦ: Сб. трудов Междунар. семинара. Мн., 1999. С. 230.
11. *Gaplovsky A., Donovalova J., Toma S., Kubinec R.* // J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 1998. Vol. 115, № 1. P. 13.
12. *Johnston A., Hocking P.* // ACS Symp. Ser. 1993. Vol. 518. P. 106.
13. *Кондратюк А.В., Кулак А. И.* // Вестн. Белорус. ун-та. Сер. 2. 1996. № 2. С. 12.
14. *Дежкунов Н. В., Прохоренко П. П.* // Инж.-физ. журн. 1981. Т. 3, № 1. С. 513.
15. *Кондратюк А. В., Кулак А. И.* // Вестн. Белорус. ун-та. Сер. 2. 2002. № 4. С. 16.
16. *Chase W. G., Moore H. E.* Exploding Wires. New York., 1959. 355 p.
17. *Бурцев В., Калинин Н., Лучинский А.* Электрический взрыв проводников и его применение в электрофизических установках. М., 1990. 215 с.
18. *Dezhkunov N. V., Kulak A. I., Francescutto A.* // Ultrasonic Sonochemistry. 1996. Vol. 34. P. 551.
19. *Marcus R. A.* // J. Chem. Phys. 1965. Vol. 43, № 2. P. 679.
20. *Догондзе Р. Р., Кузнецов А. М.* Итоги науки и техники. Сер. физ. химия. Кинетика. М., 1973. Т. 2. 203 с.
21. *Зельдович Я. Б., Райзер Ю. П.* Физика ударных волн и высокотемпературных гидродинамических явлений. М., 1966. 420 с.



Ю. А. Федутик

## ФОРМИРОВАНИЕ И СВОЙСТВА ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНЫХ КАПСУЛ НА СФЕРИЧЕСКИХ ЧАСТИЦАХ КАРБОНАТА МАРГАНЦА

**В** настоящее время процессы формирования полиэлектролитных капсул и их свойства привлекают к себе пристальное внимание многих исследователей в связи с широким спектром возможностей их практического применения. Они могут быть использованы в качестве контейнеров пролонгированного действия для веществ различной химической природы, в частности для создания систем доставки лекарственных веществ, а также для защиты биологических материалов от воздействий окружающей среды и т. д. [1–10]. Включение в полиэлектролитные капсулы биологически активных компонентов (протеинов, ферментов, нуклеиновых кислот) интересно для создания материалов в области биотехнологии и биосенсоров.

Большинство практических применений подразумевает создание полиэлектролитных капсул с определенными, строго заданными характеристиками, что требует целенаправленного управления их свойствами. Свойства капсул зависят от толщины и количества полиэлектролитных слоев, их пористости, химического состава. Свойствами готовых полиэлектролитных капсул можно управлять за счет модифицирования их внутреннего объема (при включении внутрь капсул полиэлектролитов [11, 12], ферментов [13, 15] и др.), стенок капсул при воздействии на них растворов с разной ионной силой [16, 17] и значениями pH [16, 18], при изменении температуры [19] или полярности растворителя [15]. Осаждением веществ различной химической природы в полиэлектролитных стенках капсул можно создавать капсулы с определенными магнитными, оптическими, электропроводящими свойствами.

Наиболее важным свойством полиэлектролитных стенок капсул является их селективная проницаемость по отношению к молекулам, имеющим разную молекулярную массу, которая в значительной мере определяется способом изготовления капсул.

Процесс получения полиэлектролитных капсул включает в себя несколько стадий: формирование частицы-ядра, получение на этом ядре полиэлектролитной оболочки и последняя стадия – удаление ядра в условиях, неразрушающих полиэлектролитную оболочку. В литературе предложен целый ряд подходов к формированию слоев на частицах (ядрах): адсорбция мономеров с их последующей полимеризацией [20–28], процессы самосборки (гетерокоагуля-

ция – полимеризация) [29], полимеризация эмульсий [30–32] и наиболее часто используемый в последнее время метод послойной адсорбции противоположно заряженных полиэлектролитов (layer-by-layer self assembly), предложенный Деккером в 90-е гг. прошлого века [33].

В настоящее время в качестве ядер для получения полиэлектролитных капсул используют сферические монодисперсные частицы меламина-формальдегидных латексов. В последние несколько лет появились работы о возможности использования частиц  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{CdCO}_3$ , эритроцитов [34]. У каждого типа используемых ядер есть свои сильные и слабые стороны. Так, методики синтеза монодисперсных частиц  $\text{SiO}_2$  и меламина-формальдегидных латексов хорошо отработаны для широкого интервала размеров, однако они растворяются в довольно жестких условиях, например  $\text{SiO}_2$  в плавиковой кислоте, а меламина-формальдегидные латексы в диметилформамиде или в растворах кислот при  $\text{pH} < 1,6$ . К недостаткам также следует отнести высокую стоимость монодисперсных сферических частиц меламина-формальдегидных латексов. В связи со сказанным значительный интерес представляют частицы  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{CdCO}_3$ , которые растворяются в довольно мягких условиях ( $\text{pH} \sim 3,0$ ) и приводят к формированию «чистых» капсул, которые могут использоваться как для фундаментальных исследований, так и для биосовместимых приложений. Слабой стороной данного типа ядер является полидисперсность частиц  $\text{CaCO}_3$  и несферичность частиц  $\text{CdCO}_3$ .

В данной работе представлены результаты исследования процессов формирования монодисперсных частиц (ядер) карбоната марганца, создания на их основе полиэлектролитных капсул и изучения возможности их использования для проведения биомиметического синтеза.

## МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ

Для формирования полиэлектролитных капсул использовали натриевую соль полистиролсульфокислоты (ПСС, Aldrich  $M_w \cong 70\,000$ ), полиариламинхлорид (ПАХ, Aldrich  $M_w \cong 70\,000$ ) и декстран (Aldrich  $M_w \cong 77\,000$ ), помеченный изоцианатом флуоресцеина. Этанол, сульфат марганца, гидрокарбонат аммония и соляная кислота марки ч. д. а. для синтеза ядер  $\text{MnCO}_3$  использовались без дальнейшей очистки.

Получаемые образцы исследовали методами конфокальной микроскопии с использованием Leica Aristoplan 100X (применялись стандартные фильтры для флуоресцентного возбуждения и эмиссии); сканирующей электронной микроскопии на электронном микроскопе Gemini Leo 1550; атомной силовой микроскопии на приборе Nanoscope IIIa и методом рентгенофазового анализа при использовании Nonius PDS120 ( $\text{Cu K}_{12}$  дублет,  $\lambda = 1,488 \text{ \AA}$ ).

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

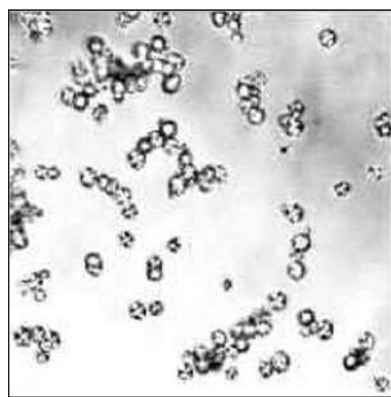
**Формирование монодисперсных сферических ядер.** Проблеме синтеза монодисперсных частиц различной химической природы посвящен целый ряд работ [35–41]. Ранние работы по синтезу монодисперсных коллоидов были основаны на теории Ламера, которая предполагает спонтанное зародышеобразование с по-



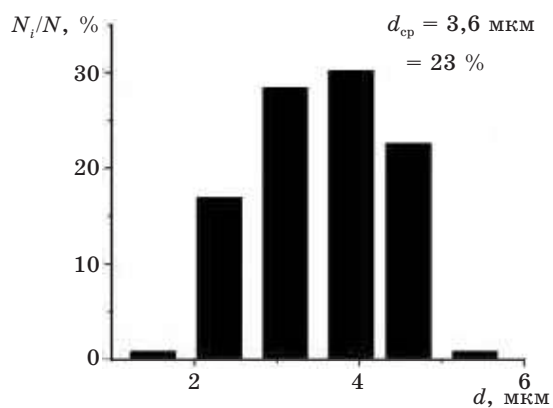
следующим диффузионным ростом зародышей [42, 43]. Однако накопленный к настоящему времени экспериментальный материал показал, что механизм формирования монодисперсных наночастиц различной формы и размера гораздо сложнее, чем предполагалось первоначально. Он включает в себя несколько стадий: формирование зародышей, рост зародышей по диффузионному механизму до первичных частиц и агрегацию первичных частиц [35, 44–48]. Важным условием для формирования монодисперсных частиц по механизму коллоидной агрегации, по-видимому, является монодисперсность первичных частиц. Управлять дисперсностью первичных частиц, формирующихся по механизму Ламера, можно разделением стадий зародышеобразования и последующего роста зародышей до размеров первичных частиц. В случае осаждения веществ с невысокими произведениями растворимости (гидроксиды, карбонаты, гидрокарбонаты) разделять стадии зародышеобразования и их роста можно добавлением смешивающегося с водой органического растворителя, который приводит к понижению растворимости осаждаемого вещества.

В ходе предварительных опытов было установлено, что формирование сферических частиц карбоната марганца протекает при смешении равных объемов водных растворов сульфата марганца(II) и гидрокарбоната аммония с одинаковой концентрацией в интервале  $1,6 \cdot 10^{-2}$ – $1,6 \cdot 10^{-1}$  моль/л при температурах от 25 до 70 °С в зависимости от состава раствора. Во всех случаях наблюдалось образование полидисперсных частиц со средним диаметром в интервале от 1 до 10 мкм в зависимости от условий получения. Образование монодисперсных частиц наблюдается только из раствора состава (моль/л):  $C_{\text{MnSO}_4} = 0,009$ ,  $C_{\text{NH}_4\text{HCO}_3}/C_{\text{MnSO}_4} = 2,5$ ,  $\text{pH} = 4,2$ , при температуре 50 °С и строгом соблюдении условий осаждения. Средний диаметр частиц, формирующихся в этих условиях, составлял 5,6 мкм со стандартным отклонением  $\sim 6\%$  [49].

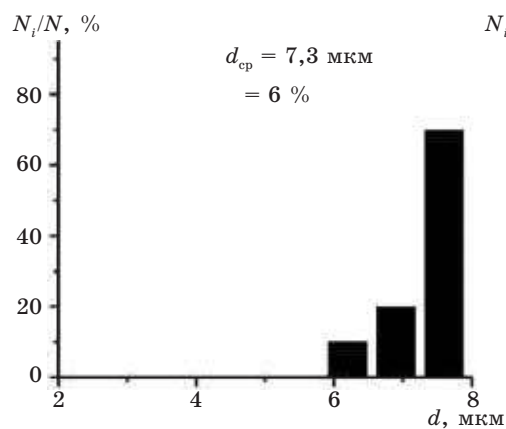
В качестве базового раствора для дальнейших исследований был выбран раствор состава (моль/л):  $C_{\text{MnSO}_4} = 0,008$ ,  $C_{\text{NH}_4\text{HCO}_3} = 0,08$ , который стабилен в течение 15 мин при комнатной температуре, а после его разложения наблюдается образование полидисперсных частиц карбоната марганца сферической формы со средним диаметром  $\sim 3,6$  мкм и стандартным отклонением 23 % (рис. 1, а, б). В качестве растворителей были выбраны метиловый, этиловый и изопропиловый спирты и ацетон, которые добавляли к водному раствору в концентрации 0,5 об. %. Их влияние на распределение частиц по размерам представлено на рис. 1, в–е. Установлено, что во всех случаях формировались сферические частицы, причем частицы наибольшего размера (порядка 7 мкм) формировались при использовании метанола, а при использовании ацетона и изопропилового спирта формировались полидисперсные частицы со средним диаметром 1,5 мкм и 1,9 мкм соответственно. Для дальнейшей работы в качестве растворителя был выбран этанол из-за его меньшей токсичности по сравнению с метанолом. Концентрацию этилового спирта в растворе осаждения варьировали в пределах от 0,1 до 5,0 об. %. На рис. 2 приведены электронно-микроскопические снимки формирующихся в данных условиях частиц. Средний размер частиц  $\text{MnCO}_3$  при увеличении концентрации этанола монотонно уменьшается (рис. 2, д), и увеличивается полидисперсность частиц, причем при концентрации выше 2 об. % этиловый спирт практически не оказывает влияния на средний диаметр частиц, а лишь повышает их полидисперсность.



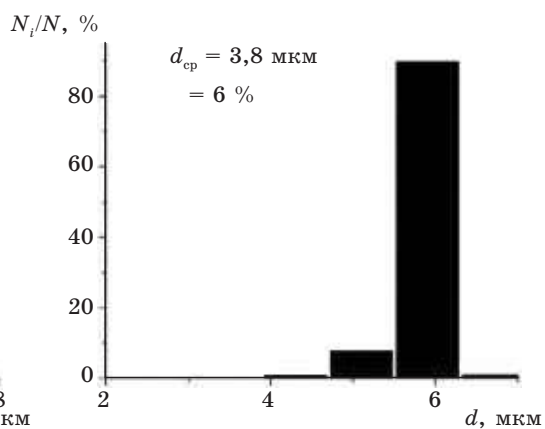
*a*



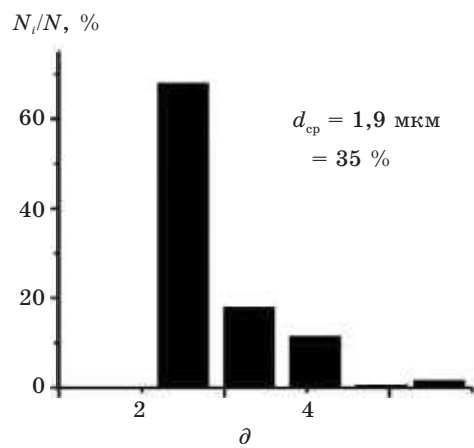
*б*



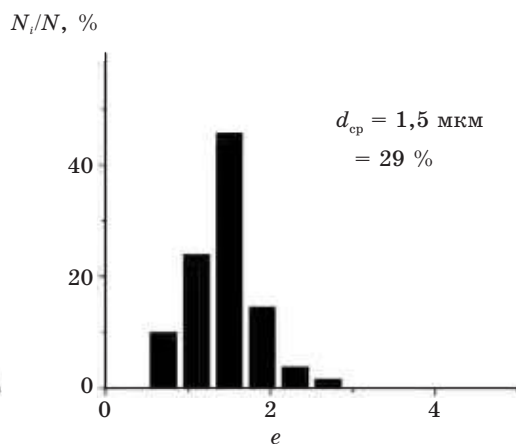
*в*



*г*



*д*



*е*

РИС. 1. Частицы карбоната марганца, полученные из базового раствора: *a* – конфокальное изображение, *б* – распределение частиц по размерам. Влияние природы растворителя на распределение по размерам частиц  $\text{MnCO}_3$ , полученных при добавлении к базовому раствору 0,5 об. %: *в* – метанола, *г* – этанола, *д* – изопропанола, *е* – ацетона

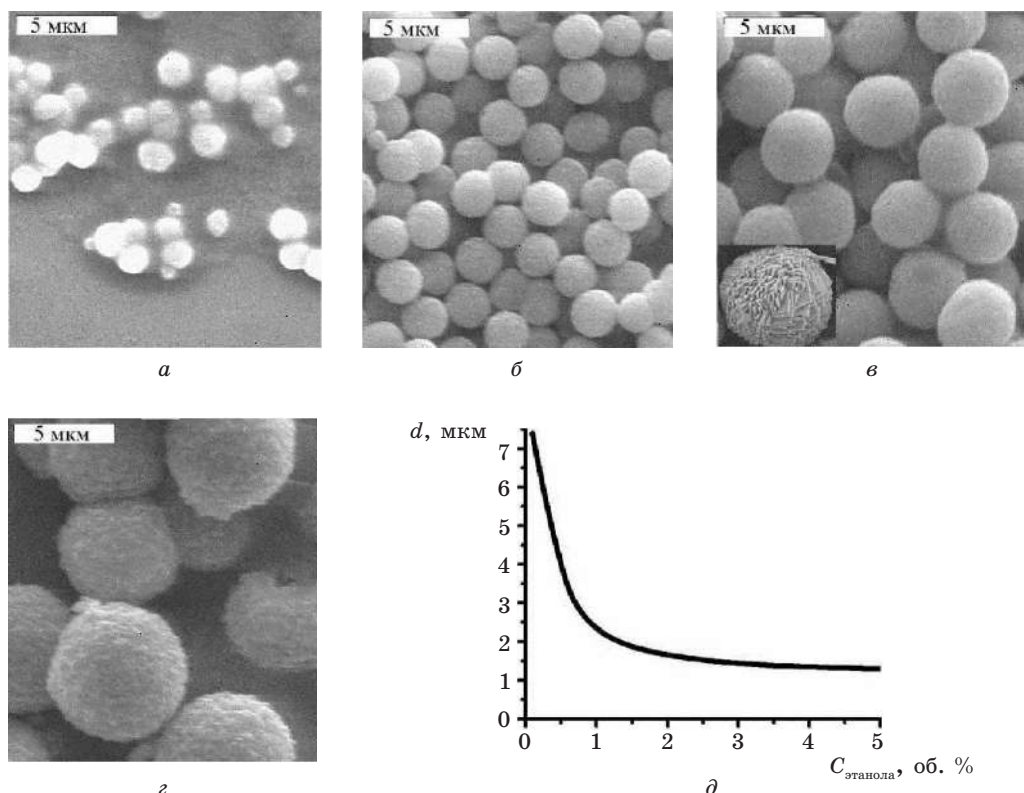


РИС. 2. Электронно-микроскопические изображения частиц карбоната марганца, полученных из базового раствора при концентрации этанола (об. %):

а – 1,75; б – 1,25; в – 0,75; г – 0,25; д – зависимость среднего диаметра частиц карбоната марганца от концентрации этанола в растворе осаждения

Установлено, что формирование частиц протекает по механизму коллоидной агрегации (рис. 2, в (врезка)) и их размер определяется размером первичных частиц. Это хорошо заметно по увеличению шероховатости поверхности сфер при увеличении их размеров.

Было проведено исследование морфологии, размера и распределения по размерам частиц в зависимости от изменения концентрации сульфата марганца в растворе от  $10^{-3}$  до  $10^{-1}$  моль/л при постоянном соотношении концентраций  $[\text{HCO}_3^-]/[\text{Mn}^{2+}] = 10$  и соотношения концентраций  $[\text{HCO}_3^-]/[\text{Mn}^{2+}]$  в диапазоне от 1 до 10 при постоянной концентрации сульфата марганца (0,08 моль/л), концентрация этилового спирта во всех опытах составляла 0,5 об. %. Показано, что при низкой концентрации сульфата марганца ( $[\text{Mn}^{2+}] \leq 0,04$  моль/л) или соотношении концентраций  $[\text{CO}_3^{2-}]/[\text{Mn}^{2+}] \leq 4$  сформированные частицы карбоната марганца имеют форму, отличную от сферической, а при увеличении концентрации  $\text{Mn}^{2+}$  выше 0,1 моль/л наблюдается значительное снижение как среднего размера частиц, так и увеличения их полидисперсности.

Таким образом, на основании проведенного исследования разработана методика получения монодисперсных сферических частиц карбоната марганца размером от 2 до 7 мкм из раствора, в котором  $[\text{Mn}^{2+}] = 0,08$  моль/л при соотно-

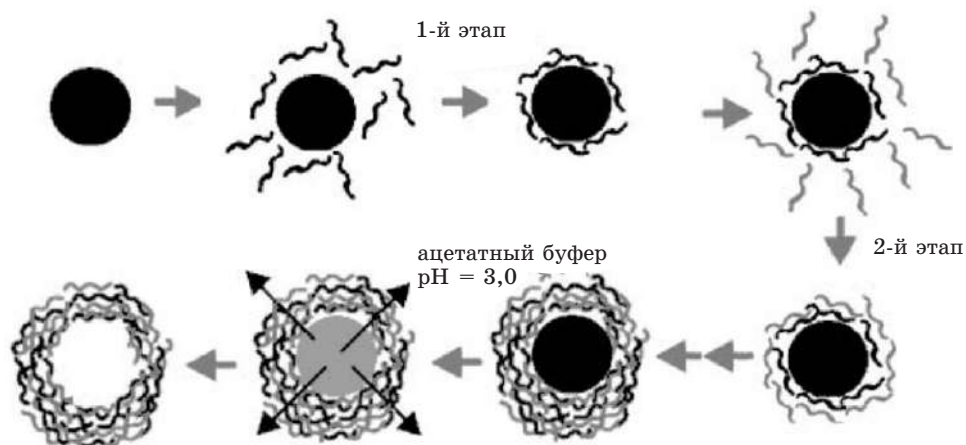


РИС. 3. Схема процесса формирования полиэлектролитных капсул методом послойной адсорбции на ядрах карбоната марганца

шении  $[\text{CO}_3^{2-}]/[\text{Mn}^{2+}]$  в диапазоне 5–10 и концентрации этилового спирта от 0,25 до 2 об. %, которые в дальнейшем были использованы в качестве ядер для получения полиэлектролитных капсул.

**Формирование полиэлектролитных капсул.** Полые полиэлектролитные капсулы получали методом послойной адсорбции противоположно заряженных полиэлектролитов (layer-by-layer), как это описано в работе [50], на монодисперсных сферических частицах карбоната марганца размером 3,6 мкм (рис. 3).

Поскольку частицы карбоната марганца имеют незначительный положительный поверхностный заряд за счет окисления марганца (II) до четырехвалентного состояния в процессе получения, сушки и хранения ядер, что заметно по потемнению образцов, то в качестве первого полиэлектролита был выбран отрицательно заряженный полиэлектролит (ПСС). После адсорбции ПСС частицы 2 раза промывали дистиллированной водой, а затем на них адсорбировали положительно заряженный полиэлектролит (ПАХ). Такая процедура повторялась 4 раза, и на поверхности частиц карбоната марганца формировалась восьмислойная оболочка из полиэлектролитов  $(\text{ПСС-ПАХ})_4$ .

После формирования оболочки на поверхности частиц осуществляли получение полых полиэлектролитных капсул за счет растворения ядра, например в ацетатном буфере при  $\text{pH} = 3,0$  в течение 24 ч (рис. 3) или в растворе соляной кислоты при  $\text{pH} = 2,0$ – $3,0$ . Полученные полые капсулы отмывались дистиллированной водой до  $\text{pH} = 6,0$ . При растворении ядер формирующиеся катионы двухвалентного марганца могут образовывать комплексные соединения с полиэлектролитами, входящими в состав стенок капсул, а также в полиэлектролитной капсуле могут оставаться нерастворимые соединения четырехвалентного марганца, поэтому капсулы промывали 0,01М раствором аскорбиновой кислоты, а затем 0,01М ЭДТА и несколько раз дистиллированной водой. Согласно работе [51] при таком растворении ядер формируются полиэлектролитные капсулы с низким содержанием ионов марганца (порядка 0,04 %), и, следовательно, полученные капсулы могут использоваться для биосовместимых приложений, так как содержание в них  $\text{Mn}^{2+}$  ниже уровня токсичности.

Установлено, что процесс растворения ядер  $\text{MnCO}_3$  не сопровождается значительным осмотическим давлением внутри полиэлектролитных капсул, поскольку образующиеся при растворении  $\text{MnCO}_3$  ионы с легкостью диффундируют через полиэлектролитные стенки капсул в отличие от процесса получения капсул на частицах меламино-формальдегидных латексов, где формирующиеся при растворении меламино-формальдегидного ядра олигомеры из-за медленной диффузии через стенки капсул приводят к росту осмотического давления и, следовательно, могут приводить как к повреждению стенок капсул, так и к необратимому увеличению их диаметра. На рис. 4 приведены снимки полых полиэлектролитных капсул, сформированных на частицах карбоната марганца. Из рис. 4, *а-в*, видно, что размер и форма полиэлектролитных капсул точно соответствуют как размеру, так и форме использованных неорганических ядер, а поверхность капсул воспроизводит морфологию поверхности используемых ядер (рис. 4, *г*), что

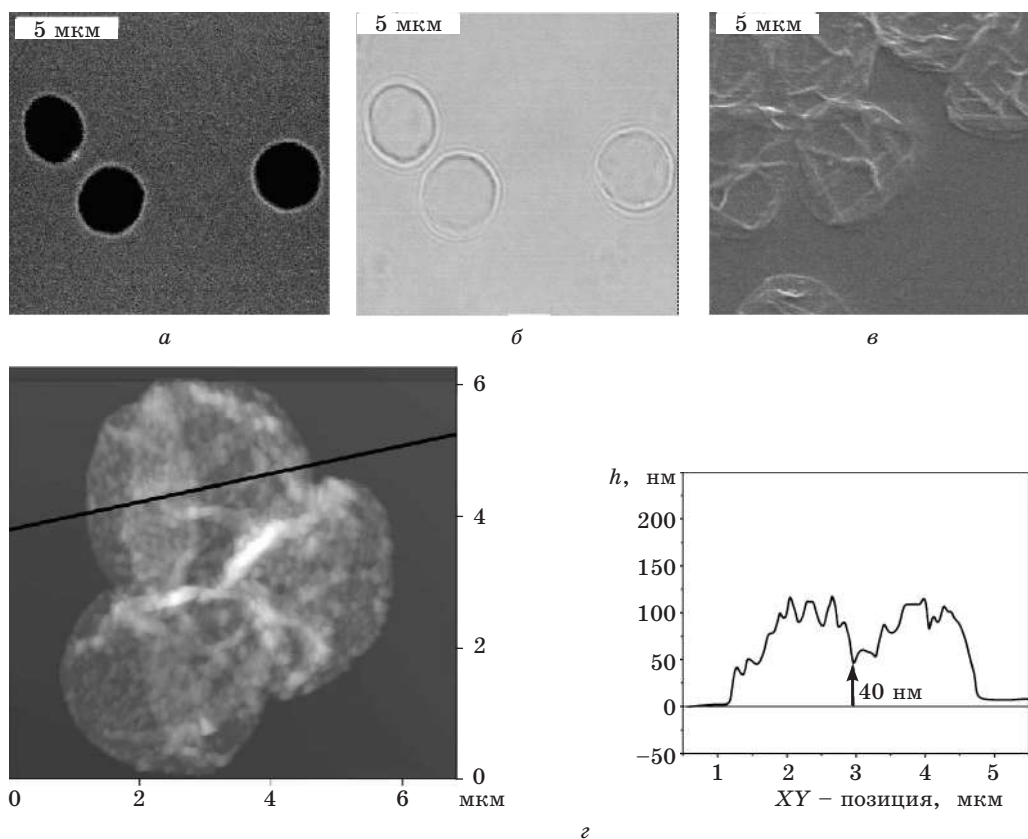


РИС. 4. Изображения полиэлектролитных капсул, полученных методом послойной адсорбции противоположно заряженных полиэлектролитов на частицах карбоната марганца: *а* – конфокальное флуоресцентное изображение в присутствии декстрана, меченного изоцианатом флуоресцеина; *б* – конфокальное просвечивающее изображение; *в* – электронно-микроскопическое изображение; *г* – данные атомной силовой микроскопии с профилем толщины по линии, обозначенной на снимке

указывает на отсутствие деформации капсул в процессе растворения ядер. Толщина стенок капсул составляет порядка 20 нм для 8 полиэлектролитных слоев, что хорошо согласуется с данными работ [34, 50] для таких полиэлектролитных капсул, собранных на других темплатах.

Более того, при растворении ядра из  $\text{MnCO}_3$  не происходит разрушения оболочки, и она сохраняет свои свойства, например непроницаема по отношению к высокомолекулярным соединениям. На рис. 4, а, приведено флуоресцентное изображение полых полиэлектролитных капсул в присутствии декстрана, меченного изоцианатом флуоресцеина. Внутренний объем капсул остается темным, в то время как фон ярко флуоресцирует. Подобная картина согласно работам [52–54] наблюдается и для капсул, полученных на меламина-формальдегидных латексах, и является признаком целостности стенок полиэлектролитных капсул.

В итоге проведенного исследования получены полые полиэлектролитные капсулы, обладающие селективной проницаемостью к молекулам, имеющим разную молекулярную массу, на основе ранее в литературе не описанных ядер  $\text{MnCO}_3$ , которые не воздействуют на физико-химические свойства стенок полиэлектролитных капсул и на которых возможно создание биологически совместимых капсул.

**Создание ферментативных микрореакторов для проведения биомиметического синтеза карбоната кальция.** Биомиметический синтез – один из самых перспективных методов синтеза гибридных материалов, интенсивно исследуемый в последнее время [55–59]. Наиболее интересными объектами для изучения с точки зрения биоминерализации являются полиморфные модификации карбоната кальция. Многие микроорганизмы селективно синтезируют кальцит, ватерит или органит, используя реакцию гидролиза мочевины, катализируемую ферментом уреазой. Понимание механизмов, приводящих к формированию той или иной полиморфной модификации с возможностью контроля морфологии получаемых частиц, предоставляет новые перспективы для целенаправленного синтеза материалов с требуемыми свойствами. В связи со сказанным было проведено исследование возможности осаждения карбоната кальция внутри полиэлектролитных капсул, работающих как ферментативные микрореакторы, подобно живым микроорганизмам.

Для создания ферментативных микрореакторов на основе полиэлектролитных капсул использовали метод инкапсулирования уреазы во внутренний объем полых капсул за счет регулирования проницаемости их стенок [11]. Для этого раствор полиэлектролитных капсул смешивали с равным объемом водноспиртового (вода : спирт = 1 : 1) раствора уреазы (25 мг/мл) и получали капсулы с проницаемыми для уреазы стенками, а затем капсулы отмывали водой при  $\text{pH} = 10$ , в результате чего они снова становились непроницаемы для уреазы. Полученные полиэлектролитные капсулы, содержащие уреазу, меченную изоцианатом флуоресцеина, характеризовались методами конфокальной флуоресцентной микроскопии и атомной силовой микроскопии (рис. 5). Внутренний объем капсул флуоресцирует, а от окружающего раствора сигнала нет, это означает, что уреазы заполнила капсулы. Флуоресценция около внутренней поверхности капсулы более яркая, чем в центре капсулы, что связано с адсорбцией фермента на внутренней стенке капсул и включением уреазы в стенки капсул при инкапсулировании. Дан-



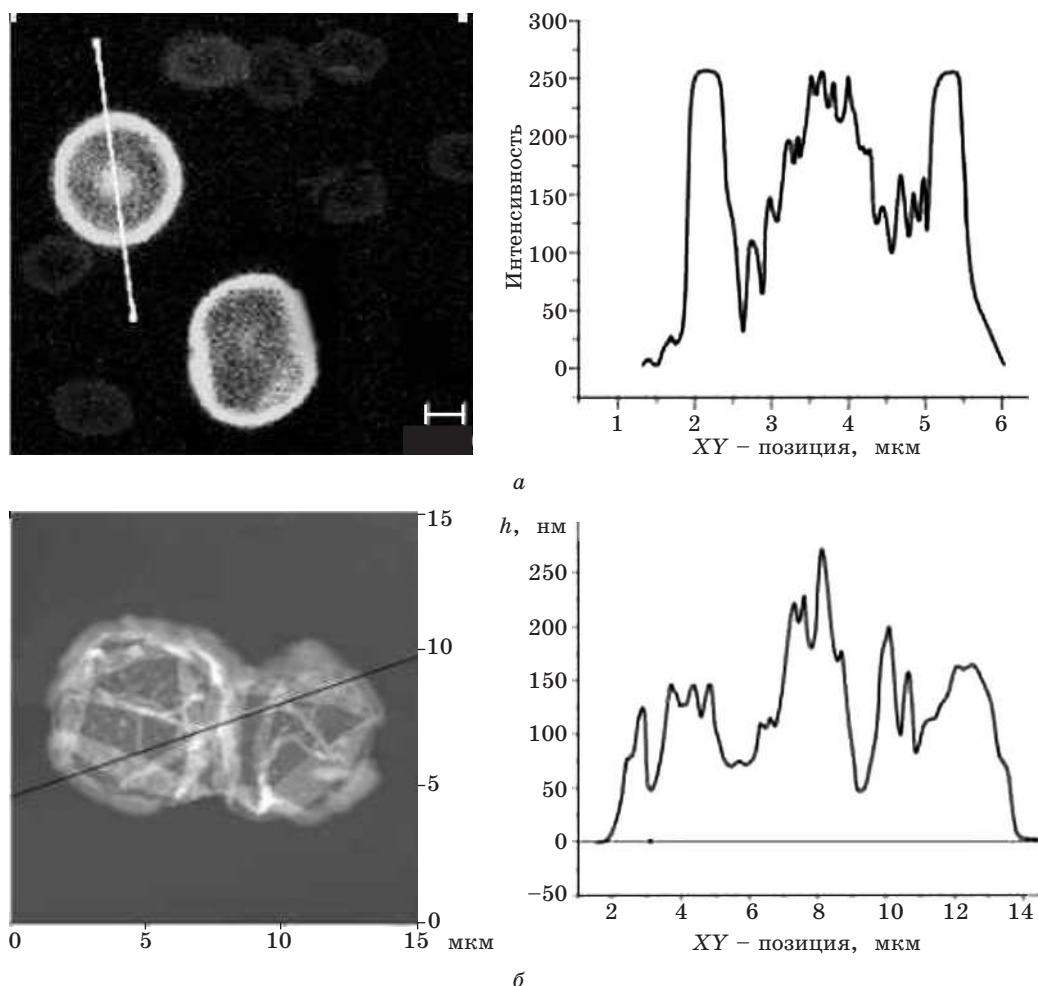


РИС. 5. Изображения полиэлектролитных капсул с инкапсулированной уреазой, меченной изоцианатом флуоресцеина:

*a* – конфокальное флуоресцентное изображение и профиль интенсивности флуоресценции, *б* – данные атомной силовой микроскопии с профилем толщины по линии, обозначенной на снимке

ные исследования капсул методом атомной силовой микроскопии, представленные на рис. 5, *б*, показывают, что толщина капсул, заполненных уреазой, составляет порядка 50 нм, в то время как для пустых капсул она порядка 40 нм. Увеличение толщины капсул также доказывает включение уреазы в полиэлектролитные капсулы. Таким образом, на основе полиэлектролитных капсул, сформированных на частицах карбоната марганца, возможно создание ферментативных микрореакторов, содержащих внутри уреазу, которая катализирует гидролиз мочевины с формированием карбонат-ионов внутри полиэлектролитных капсул:  $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O} \xrightarrow{\text{уреаза}} \text{CO}_3^{2-} + \text{NH}_4^+$ .

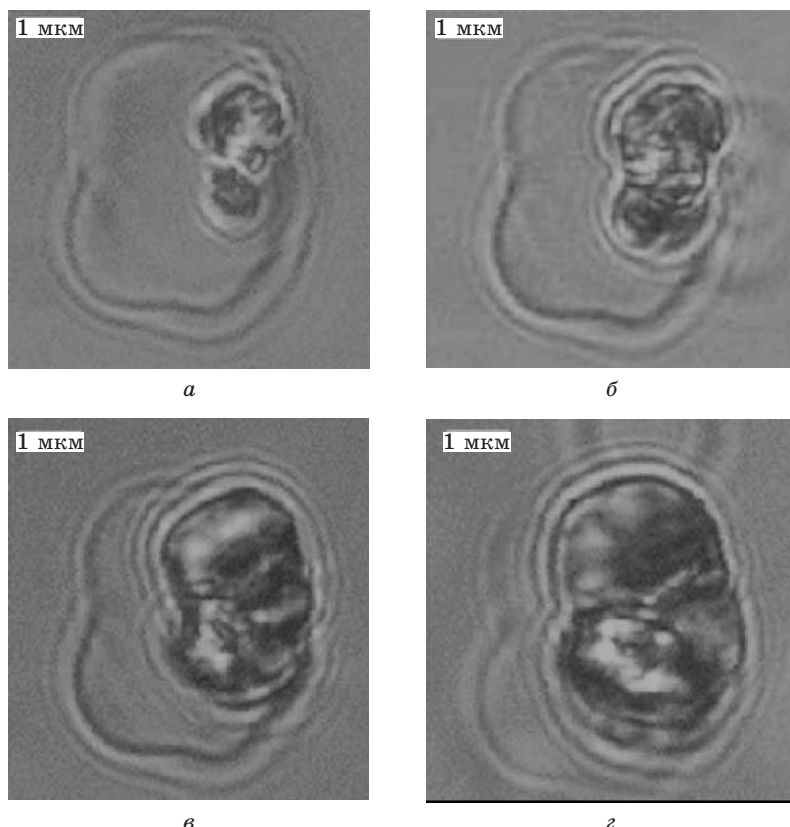


РИС. 6. Рост кристаллов карбоната кальция в ферментативном микрореакторе (конфокальное изображение) в зависимости от времени проведения процесса:

*а* – 2 мин, *б* – 5 мин, *в* – 9 мин, *г* – 20 мин

Для того чтобы провести осаждение карбоната кальция внутри полиэлектrolитных капсул, концентрация соли кальция должна быть выбрана такой, чтобы диффузия ионов кальция в капсулу была выше, чем скорость формирования карбонат-ионов внутри капсулы. В предварительных опытах было показано, что при концентрации мочевины 0,5 моль/л концентрация соли кальция должна быть не менее 0,25 моль/л.

На рис. 6 представлено конфокальное изображение полиэлектrolитной капсулы, в которой протекает процесс осаждения карбоната кальция. Процесс зародышеобразования начинается на стенках полиэлектrolитной капсулы, затем протекает рост зародышей, и капсулы полностью заполняются веществом. После заполнения капсул процесс можно остановить, извлекая капсулы из раствора осаждения, так как после заполнения капсул осаждение начинает протекать в объеме раствора. Наблюдается заполнение порядка 80 % капсул. Необходимо обратить внимание на то, что заполненные капсулы легко отделяются от пустых декантацией.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, на основании проведенного исследования предложены новые неорганические темплаты для изготовления полых полиэлектролитных капсул, которые не воздействуют на физико-химические свойства стенок полиэлектролитных капсул, в связи с чем получаемые капсулы представляют значительный интерес как для проведения фундаментальных исследований, так и для создания биологически совместимых объектов. Предложен новый биомиметический подход к осаждению неорганических соединений во внутреннем объеме полиэлектролитных капсул, основанный на ферментативном формировании осадителя внутри капсул. Данные капсулы и созданные на их основе ферментативные микрореакторы представляют интерес как для исследования процессов, протекающих в ограниченном объеме, так и для изучения аспектов процессов биоминерализации.

Автор выражает благодарность доктору Г. Б. Сухорукову (г. Берлин, Институт Макса Планка) за возможность стажировки в его группе, помощь в постановке цели исследования и постоянное внимание к работе, А. А. Антипову за помощь в проведении исследований и ведущ. научн. сотр. Г. П. Шевченко (г. Минск, НИИ ФХП БГУ) за ряд ценных замечаний и помощь в написании данной работы.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Biodegradable Polymers and Drug Delivery Systems / Eds.: M. Chasin, R. Langer. Marcel Decker. New York, 1990. 257 p.
2. Ferreira M., Rubner M. F., Hsieh B. R. // Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 1994. Vol. 328. P. 119.
3. Lehr B., Seufert M., Wenz G., Decher G. // Supramol. Sci. 1996. Vol. 2, № 3/4. P. 199.
4. Sun Y., Zhang X., Sun C. et al. // Macromol. Chem. Phys. 1996. Vol. 197. P. 147.
5. Sukhorukov G. B., Montrel M. M., Petrov A. I. et al. // Biosensors and Bioelectronics. 1996, Vol. 11. P. 913.
6. Caruso F., Niikura K., Furlong D. N., Okahata Y. // Langmuir. 1997. Vol. 13. P. 3422.
7. Caruso F., Niikura K., Furlong D. N., Okahata Y. // Ibid. P. 3427.
8. Caruso F., Rodda E., Furlong D. N. et al. // Anal. Chem. 1997. Vol. 11. P. 2043.
9. Onda M., Lvov Y., Ariga K., Kunitake T. // Biotechnol. Bioeng. 1996. Vol. 51. P. 163.
10. Onda M., Lvov Y., Ariga K., Kunitake T. // J. Ferment. Bioeng. 1996. Vol. 82. P. 502.
11. Sukhorukov G. B., Antipov A. A., Voight A. et al. // Macromol. Rapid. Commun. 2000. Vol. 22. P. 44.
12. Radtchenko I. L., Sukhorukov G. B., Mohwald H. // Colloids and Surfaces A. 2002. Vol. 202. P. 127.
13. Lvov Y., Caruso F., Dahne L. et al. // Anal. Chem. 2001. Vol. 73. P. 4212.
14. Caruso F., Dieter T., Penneherd P. // Langmuir. 2000. Vol. 16. P. 1485.
15. Lvov Y., Antipov A., Mamedov A. et al. // Nano Lett. 2001. Vol. 13. P. 125.
16. Antipov A. A., Sukhorukov G. B., Leporatti S. et al. // Colloids and Surfaces A. 2002. Vol. 198. P. 535.
17. Ibarz G., Dahne L., Donath E., Mohwald H. // Advanced Materials. 2001. Vol. 13. P. 1324.
18. Sukhorukov G. B., Antipov A. A., Voigt A. et al. // Macromol. Rapid Commun. 2001. Vol. 22. P. 44.
19. Ibarz G., Dahne L., Mohwald H. // Chem. Mat. 2002. Vol. 14. P. 4059.
20. Hofman-Caris H. M. // New J. Chem. 1994. Vol. 18. P. 1087.

21. Caruso F. // *Adv. Mater.* 2001. Vol. 13. P. 11.
22. Oyama T., Sprycha R., Xie Y. et al. // *J. Colloid and Interface Sci.* 1993. Vol. 160. P. 298.
23. Sprycha R., Oyama H. T., Zelenev A., Matijevic E. // *Colloid Polym. Sci.* 1995. Vol. 273. P. 693.
24. Partch R., Gangolli S. G., Matijevic E. et al // *J. Colloid and Interface Sci.* 1991. Vol. 144. P. 27.
25. Huang S., Matijevic E. // *J. Mater. Res.* 1995. Vol. 10. P. 1327.
26. Marinakos S. M., Brousseau L. C., Jones A., Feldheim D. L. // *Chem. Mater.* 1998. Vol. 10. P. 1214.
27. Marinakos S. M., Shultz D. A., Feldheim D. L. // *Adv. Mater.* 1999. Vol. 11. P. 34.
28. Marinakos M., Novak J. P., Brousseau L. C. et al // *J. Amer. Chem. Soc.* 1999. Vol. 121. P. 8518.
29. Ottewill H., Schofield A. B., Waters J. A., J. Williams N. S. // *Colloid and Polym. Sci.* 1997. Vol. 275. P. 274.
30. Hergeth W. D., Steinau U. J., Bittrich H. J. et al. // *Progr. Colloid and Polym. Sci.* 1991. Vol. 85. P. 82.
31. M. van Herk // *NATO ASI. Ser. E.* 1997. Vol. 335. P. 435.
32. Quaroni L., Chumanov G. // *J. Amer. Chem. Soc.* 1999. Vol. 121. P. 642.
33. Decher G. // *Science.* 1997. Vol. 277. P. 1232.
34. Sukhorukov G. B., Donath E., Davis S. et al. // *Polym. Adv. Technol.* 1998. P. 759.
35. Hsu W. P., Ronnquist L., Matijevic E. // *Langmuir.* 1988. Vol. 4. P. 31.
36. Ocana M., Hsu W. P., Matijevic E. // *Langmuir.* 1991. Vol. 7. P. 2911.
37. Garg A., Matijevic E. // *Langmuir.* 1988. Vol. 4. P. 38.
38. Ishikawa T., Matijevic E. // *Ibid.* P. 26.
39. Chittofrati S., Matijevic E. // *Colloids and Surfaces. A.* 1990. Vol. 48. P. 65.
40. Lee S-H., Her Y-S., Matijevic E. // *J. Colloids and Interfaces Sci.* 1997. Vol. 186. P. 193.
41. Niederberger M., Krumeich F., Heteschweiler K., Nesper R. // *Chem. Mater.* 2002. Vol. 14. P. 78.
42. LaMer V. K. // *Ind. and Eng. Chem.* 1952. Vol. 44. P. 1270.
43. LaMer V. K., Dinegar R. H. // *J. Amer. Chem. Soc.* 1950. Vol. 72. P. 4847.
44. Edelson I. H., Glaeser A. M. // *J. Amer. Ceram. Soc.* 1988. Vol. 71. P. 225.
45. Ocana M., Rodriguez-Clemente R., Serna S. J. // *Adv. Mater.* 1995. Vol. 7. P. 212.
46. Privman V., Goia D. V., Park J., Matijevic E. // *J. Colloids and Interfaces Sci.* 1997. Vol. 213. P. 36.
47. Matijevic E. // *Langmuir.* 1994. Vol. 10. P. 8.
48. Sugimoto T., Matijevic E. // *J. Coll. Int. Sci.* 1980. Vol. 74. P. 227.
49. Hamada S., Kudo Y., Okada J., Kano H. // *J. Colloid and Interface Sci.* 1987. Vol. 118. P. 356.
50. Sukhorukov G. B., Donath E., Davis S. A. et al. // *Colloids and Surfaces. A.* 1998. Vol. 137. P. 253.
51. Antipov A. A., Shchukin D., Fedutik Y. et al. // *Colloids and Surfaces. A.* 2003, in press.
52. Antipov A. A., Sukhorukov G. B., Leporatti S. et al. // *Colloids and Surfaces. A.* 2002. Vol. 198. P. 535.
53. Donath E., Sukhorukov G. B., Mohwald H. // *Nachr. Chem., Techn. and Lab.* 1999. Vol. 47. P. 400.
54. Sukhorukov G. B., Brumen M., Donath E., Mohwald H. // *J. Phys. Chem. B.* 1999. Vol. 103. P. 6434.
55. Rivadeneyra M. A., Delgado R., Quesada E., Ramos-Cormenzana A. // *Curr. Microbiol.* 1991. Vol. 22. P. 185.
56. Colfen H., Antonietti M. // *Langmuir.* 1998. Vol. 14. P. 582.
57. Sedlak M., Antonietti M., Colfen H. // *Macromol. Chem. Phys.* 1998. Vol. 199. P. 247.
58. Kmetko J., Yu C. J., Evmenenko G. et al. // *Phys. Rev. Lett.* 2002. Vol. 89. P. 186.
59. Shimomura N., Ohkubo N., Ichikawa K. // *Chem. Lett.* 2002. Vol. 9. P. 902.



А. В. Блохин

## ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ СОСТОЯНИЯ МОЛЕКУЛ В ПЛАСТИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛАХ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Одной из центральных задач современной физической химии является исследование различного рода неупорядоченных систем, обусловленное разработкой на их основе новых перспективных материалов с заданными свойствами. Многие молекулярные органические вещества при кристаллизации образуют не плотноупакованные упорядоченные кристаллические структуры, а особые, ориентационно-разупорядоченные, или «пластические», кристаллы [1–6], впервые определенные как новые, однородные фазы вещества Тиммермансом [1]. Существенные отличия физико-химических свойств пластических кристаллов, обычно образуемых почти сферическими («глобульными») или «псевдосферическими» молекулами, от обычных анизотропных кристаллических модификаций («жестких» кристаллов) определяются главным образом особой формой молекулярной неупорядоченности в этих кристаллах – вращательными переориентациями молекул, закрепленных центрами тяжести масс в узлах кристаллической решетки [1–6]. Частота молекулярных переориентаций в типичных пластических фазах при температурах, близких к температурам твердофазных переходов, составляет  $10^9$ – $10^{12}$  с<sup>-1</sup> [7, 8]. Хотя переориентации молекул между неразличимыми состояниями могут происходить и в жестких кристаллах органических веществ [8], молекулы которых обладают, по крайней мере, одной осью симметрии  $C_n$  ( $n \geq 2$ ), скорость таких переориентаций при температурах вблизи точки плавления существенно меньше ( $< 10^7$  с<sup>-1</sup>) и их наличие не приводит к ориентационной неупорядоченности вещества (эти кристаллы имеют нулевую остаточную энтропию при  $T \rightarrow 0$  К). Стеклообразные кристаллы («стеклокристаллические» аморфные фазы), образующиеся при быстром переохлаждении пластических кристаллов, имеют конечную остаточную энтропию [8–10], обусловленную статистически разупорядоченными ориентациями молекул, «замораживающимися» в процессе стеклования.

Пластические кристаллы органических веществ по сравнению с жесткими кристаллами имеют низкую энтропию плавления ( $\Delta_{\text{fus}}S < 3R$ ), относительно более высокие значения температур и давлений насыщенного пара тройной точки, кубическую или, реже, гексагональную сингонию [1–6]. Энтропия фазового перехода из жесткого в пластический кристалл (или одного из нескольких твердофазных переходов) обычно более чем в 1,5 раза превышает энтропию плавления вещества. Переход в состояние пластического кристалла сопровождается изменением кристаллической структуры, плот-

ности, диэлектрических и оптических свойств, теплоемкости и конформационного состава [1–6], что определяет потенциальное применение этих фаз при разработке различных технических устройств и создании новых материалов с заданными характеристиками. Так, большие величины энтальпий переходов «жесткий → пластический кристалл», довольно узкий температурный интервал этих переходов и их обратимость позволяют использовать вещества, образующие пластические кристаллы как аккумуляторы тепловой энергии [11, 12]. К настоящему времени образование пластических кристаллов подтверждено калориметрическими методами примерно для 200 молекулярных органических веществ.

В лаборатории термодинамики органических веществ (ЛТОВ) НИИ ФХП БГУ за последние 10 лет выполнено комплексное систематическое изучение термодинамических свойств в конденсированном состоянии ряда производных циклопентана, циклогексана и адамантана [13–27] с существенно различными заместителями и сочетаниями заместителей в их молекулах с целью поиска феноменологических закономерностей термодинамики твердофазных переходов и обоснования физических моделей эволюции молекул в пластических кристаллах молекулярных органических веществ.

Доказано, что способность веществ образовывать пластические кристаллы нельзя прогнозировать на основе простых структурных аналогий и групповой аддитивности [18–20]. Установлено, что переход «пластический кристалл → жесткий кристалл» сопровождается спонтанным упрощением конформационного состава вещества, а общее вращение молекул в пластических кристаллах существенно заторможено [13, 14, 18–20]. Показано, что сумма энтропий всех твердофазных переходов и плавления в рядах подобных веществ примерно постоянна, что позволяет прогнозировать термическое поведение кристаллических веществ, изученных лишь частично [16, 19–20].

Отмечено, что переходы из жесткого в пластический кристалл сопровождаются скачкообразным изменением теплоемкости вещества, сопоставимым по величине или превышающим изменение теплоемкости при плавлении [18–21, 23]. Показано, что вклады в изменения теплоемкости при твердофазных переходах, обусловленные переориентациями молекул, существенно отличны от нуля и не могут быть интерпретированы в рамках модели Гатри – МакКаллафа [28] и ее последующих модификациях [29, 30], используемых при интерпретации результатов калориметрических измерений и исследований пластических кристаллов методами ЯМР [3, 4]. Принимаемое в этих моделях положение об энергетической эквивалентности ориентаций, доступных молекулам в пластическом кристалле, приводит к нулевым значениям ориентационных вкладов в теплоемкость пластических фаз, что противоречит опытным данным.

Предложена модель энергетических состояний молекул в пластических кристаллах органических веществ, позволяющая интерпретировать не только изменение энтропии, но и изменение теплоемкости при переходе из жесткого в пластический кристалл [18–21]. В рамках этой модели рассчитаны параметры ориентационной неупорядоченности молекул – число неэквивалентных ориентаций  $n_{\text{ориент}}$  и средняя разность в энергиях основной и пластических ориентаций молекул  $\Delta_{\text{ориент}} H$  – в пластических кристаллах ряда производных циклогексана [19, 20], некоторых клеточных углеводов [21, 23] и моногидроксизамещенных адамантана [23, 24, 27]. Для адамантанолов были учтены также



вклады в изменения энтропии и теплоемкости, обусловленные возможным установлением в пластических кристаллах этих веществ равновесия между мономерными формами молекул и их димерами, образованными за счет водородной связи [23, 24, 27].

Настоящая работа обобщает результаты указанных исследований. Систематизация современных данных по термодинамике фазовых переходов в конденсированном состоянии производных циклопентана, циклогексана и адамантана, образующих пластические кристаллы, существенно расширила круг веществ, для которых могут быть определены параметры ориентационной неупорядоченности молекул в их пластических фазах (всего 25 соединений), что позволило установить ряд закономерностей в изменении значений  $n_{\text{ориент}}$  и  $\Delta_{\text{ориент}}H$  в рядах изученных соединений. Величины параметров ориентационной неупорядоченности молекул в пластических кристаллах производных циклогексана вычислены с учетом изменившегося способа расчета вкладов конформационных превращений в энтропию ( $\Delta_{\text{конф}}S$ ) и теплоемкость ( $\Delta_{\text{конф}}C_p$ ) пластического кристалла. Ранее [19, 20] эти вклады были рассчитаны исходя из предположения, что соответствующие им вклады для жесткого кристалла близки к нулю и ими можно пренебречь. Наши более поздние исследования процессов стеклования и плавления органических веществ [22, 31–33] и изучение термодинамики твердофазных переходов моноадамантанолов [23, 24, 27] привели к выводу, что при расчетах величин  $\Delta_{\text{конф}}S$  и  $\Delta_{\text{конф}}C_p$  следует учитывать только вклады, обусловленные смешением конформеров, находящихся в равновесии, и изменением равновесного конформационного состава вещества с температурой соответственно. Значения конформационных вкладов, определенных таким образом, значительно ниже соответствующих значений, полученных в [19, 20], что приводит к существенному увеличению ориентационных вкладов в энтропию и теплоемкость пластических кристаллов и изменению величин  $n_{\text{ориент}}$  и  $\Delta_{\text{ориент}}H$  для производных циклогексана.

## 1. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПРОИЗВОДНЫХ ЦИКЛОПЕНТАНА, ЦИКЛОГЕКСАНА И АДАМАНТАНА, ИССЛЕДОВАННЫХ В ЛТОВ

### 1.1. Подготовка образцов и методика измерений

Образцы производных циклопентана и циклогексана синтезированы по методикам, обеспечивающим высокий выход целевого продукта [13–18], и очищены фракционной перегонкой при пониженном давлении. Коммерческие образцы адамантана, 1-, 2- и 2-метил-2-адамантанолов, 1-бромадамантана и адамантанона с исходной чистотой не менее 99 % (масс.) дополнительно очищены сублимацией при пониженном давлении [21, 23–26]. Чистота образцов (табл. 1) определена методом газо-жидкостной хроматографии с использованием пламенно-ионизационного детектора и в ряде случаев методом фракционного плавления в адиабатическом калориметре ТАУ-1.

Таблица 1

Чистота и масса ( $m$ ) образцов, использованных при измерениях теплоемкости методом адиабатической калориметрии

Вещество	$w^1$ , % (масс.)	$x^2$ , % (мол.)	$m$ , г
хлорциклопентан	99,9	99,92	0,58527
циклопентанол	99,8	–	0,58692
хлорциклогексан	99,92	–	0,58692
1-метил-1-хлорциклопентан	99,94	99,78	0,52757
1-метилциклопентанол	99,96	–	0,76019
1-метил-1-хлорциклогексан	99,93	99,81	0,56305
1-метилциклогексанол	99,95	99,65	0,48748
1,1-дихлорциклогексан	99,92	99,74	1,06128
адамантан	99,98	–	–
1-адамантанол	99,98	–	0,52217
2-адамантанол	99,97	–	0,80088
2-метил-2-адамантанол	99,94	–	0,85538 <sup>3</sup> ; 0,58684 <sup>4</sup>
1-бромадамантан	99,95	–	1,19223 <sup>3</sup> ; 1,14634 <sup>4</sup>
адамантанон	99,96	–	0,83578 <sup>4</sup>

<sup>1</sup> Массовая доля основного вещества, определенная методом газо-жидкостной хроматографии.

<sup>2</sup> Мольная доля основного вещества, определенная методом фракционного плавления.

<sup>3</sup> Масса образца, использованного при измерениях в интервале 5–110 К.

<sup>4</sup> Масса образца, использованного при измерениях в интервале 100–320 К.

Теплоемкость в интервале 5–320 К и энтальпии фазовых переходов веществ в конденсированном состоянии определены в адиабатическом калориметре ТАУ-1 [34–36, 19, 23], изготовленном во ВНИИФТРИ (г. Москва). Массы использованных образцов даны в табл. 1. Относительная погрешность измерения теплоемкости в интервале 40–320 К составляет  $\pm 0,4$  %, постепенно увеличивается при понижении температуры от 40 К, но не превышает  $\pm 2$  % в интервале 5–10 К.

Энтальпии твердофазных переходов и плавления веществ определялись в сериях опытов (не менее четырех), в которых фазовые превращения осуществлялись в результате непрерывного ввода теплоты. Начальные и конечные температуры таких опытов соответствовали температурным областям с нормальными теплоемкостями низко- и высокотемпературных фаз. При вычислении значений  $\Delta_{\text{trs}}H$  из общей теплоты, подведенной к образцу, вычитались доли теплоты, затраченные на нагрев образца от начальной температуры до температуры перехода  $T_{\text{trs}}$  и от  $T_{\text{trs}}$  до конечной температуры опыта. Регулярные составляющие теплоемкостей фаз, описываемые линейными или квадратичными полиномами, определялись путем аппроксимации экспериментальных значений теплоемкости до и после фазового превращения. Изменения теплоемко-

сти при фазовых переходах вычислены как разности значений, полученных экстраполяцией соответствующих полиномов к температурам превращений.

За температуры твердофазных переходов принимались значения, соответствующие максимальным «эффективным» теплоемкостям веществ в области превращений. При температурах наиболее интенсивного превращения инкремент температуры в калориметрических опытах не превышал 0,05 К. Температуры плавления веществ определялись методом фракционного плавления на основе зависимости равновесной температуры от обратной доли расплава. Однако в случае хлорциклогексана и 1-метилциклопентанола такой метод оказался не применим, поскольку плавление этих веществ начинается при температурах, когда твердофазные переходы еще не завершены, что проявляется в аномально высоких значениях теплоемкости их высокотемпературных кристаллов. Температуры плавления указанных веществ определены экстраполяцией температурной зависимости эффективной теплоемкости нисходящей ветви пика плавления на кривую теплоемкости жидкости с учетом поправки на чистоту образца.

*Измерение теплоемкости в интервале 290–700 К и энтальпий фазовых переходов* для адамантана и 1-метилциклопентанола [21–23] выполнено в ДСК тройного теплового моста [35], а остальных производных адамантана (табл. 1) – на усовершенствованной и автоматизированной установке ДСК типа теплового моста [37, 23]. Точность определения теплоемкости веществ указанными методами составляет  $\pm 2\%$ . Регулярные составляющие теплоемкости веществ аппроксимировались линейными и квадратичными полиномами, при этом отклонение экспериментальных точек от сглаживающей кривой не превышало 1 %. Энтальпии переходов определены интегрированием избыточной (по отношению к регулярным составляющим фаз) теплоемкости вещества в области превращений. За температуру перехода принималось значение, соответствующее точке пересечения кривой температурной зависимости теплоемкости низкотемпературной фазы и касательной к восходящей ветви пика превращения.

## 1.2. Результаты измерений

Результаты определения термодинамических параметров твердофазных переходов и плавления исследованных веществ приведены в табл. 2. Типичные температурные зависимости теплоемкости в конденсированном состоянии для веществ, образующих пластические кристаллы, представлены на рис. 1–4.

Установлено, что все изученные хлорпроизводные циклопентана и циклогексана образуют пластические кристаллы [13–19], при этом температурные интервалы их существования в этом состоянии сравнительно малы: от 9 К для хлорциклогексана до 20 К для 1-метил-1-хлорциклогексана. Отношение энтропии перехода «жесткий  $\rightarrow$  пластический кристалл» (или суммы энтропий твердофазных переходов) к энтропии плавления этих веществ ( $\sum_{\Delta_{\text{trs}}} S / \Delta_{\text{fus}} S$ ) варьируется от  $\sim 4$  для хлорциклогексана до  $\sim 13$  для хлорциклопентана, причем значения этого отношения в среднем в 2 раза больше для производных циклопентана по сравнению с замещенными циклогексана.

Таблица 2

Термодинамические параметры фазовых переходов производных циклопентана,  
циклогексана и адамантана, исследованных в ЛТОВ

Вещество	Переход	$T_{\text{trs}}, \text{ К}$	$\Delta_{\text{trs}}H^\circ, \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$	$\Delta_{\text{trs}}S^\circ, \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$	Лит.
ПРОИЗВОДНЫЕ ЦИКЛОПЕНТАНА					
хлорциклопентан	крII – {крI} <sup>1</sup>	169,35	$7,631 \pm 0,018$	$45,06 \pm 0,11$	[13]
	{крI} – ж	180,0	$0,637 \pm 0,005$	$3,54 \pm 0,03$	
1-метил-1-хлорциклопентан	крIII – крII	164,2	$1,283 \pm 0,014$	$7,81 \pm 0,09$	[16], [17]
	крII – {крI}	178,8	$5,702 \pm 0,021$	$31,89 \pm 0,02$	
	{крI} – ж	189,05	$0,731 \pm 0,006$	$3,87 \pm 0,03$	
циклопентанол	крIV – крIII	176,0	$0,057 \pm 0,005$	$0,32 \pm 0,03$	[15]
	крIII – {крII}	202,6	$3,366 \pm 0,014$	$16,61 \pm 0,07$	
	{крII} – {крI}	234,0	$0,055 \pm 0,006$	$0,24 \pm 0,03$	
	{крI} – ж	255,6	$1,227 \pm 0,005$	$4,80 \pm 0,02$	
1-метилциклопентанол	крIII – крII	281,7	$2,608 \pm 0,012$	$9,26 \pm 0,04$	[16], [17], [18]
	крII – крI	301,5	$1,820 \pm 0,004$	$6,04 \pm 0,01$	
	крI – ж	308,53	$8,593 \pm 0,007$	$27,86 \pm 0,02$	
ПРОИЗВОДНЫЕ ЦИКЛОГЕКСАНА					
хлорциклогексан	крIII – крII	120,0	$0,051 \pm 0,001$	$0,43 \pm 0,01$	[14]
	крII – {крI}	220,4	$8,011 \pm 0,003$	$36,35 \pm 0,01$	
	{крI} – ж	229,34	$2,043 \pm 0,005$	$8,91 \pm 0,02$	
1,1-дихлорциклогексан	крII – {крI}	225,0	$9,150 \pm 0,018$	$40,67 \pm 0,08$	[19], [20]
	{крI} – ж	236,59	$1,465 \pm 0,005$	$6,19 \pm 0,02$	
1-метил-1-хлорциклогексан	крII – {крI}	214,4	$9,381 \pm 0,028$	$43,76 \pm 0,13$	[18]
	{крI} – ж	234,52	$1,630 \pm 0,004$	$6,95 \pm 0,02$	
1-метилциклогексанол	кр – ж	299,40	$14,322 \pm 0,019$	$47,84 \pm 0,06$	[18]
ПРОИЗВОДНЫЕ АДАМАНТАНА					
адамантан	{крI} – ж	543,2	$13,96 \pm 0,28$	$25,7 \pm 0,5$	[21]
1-адамантанол	крII – {крI}	357,1	$11,29 \pm 0,23$	$31,6 \pm 0,6$	[25], [26]
	{крI} – ж	552,9	$12,36 \pm 0,25$	$22,4 \pm 0,5$	
2-адамантанол	крIV – крIII	238,4	$0,160 \pm 0,003$	$0,67 \pm 0,02$	[26]
	крIII – крII	322,3	$2,30 \pm 0,05$	$7,2 \pm 0,1$	
	крII – {крI}	389,3	$7,98 \pm 0,16$	$20,5 \pm 0,4$	
	{крI} – ж	567,3	$11,94 \pm 0,24$	$21,1 \pm 0,4$	

Окончание табл. 2

Вещество	Переход	$T_{\text{trs}}, \text{ К}$	$\Delta_{\text{trs}}H^{\circ},$ $\text{кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$	$\Delta_{\text{trs}}S^{\circ},$ $\text{Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$	Лит.
2-метил-2-адамантанол	крII – {крI}	367,5	$18,66 \pm 0,37$	$50,8 \pm 1,0$	[23], [24]
	{крI} – ж	488,8	$7,38 \pm 0,15$	$15,1 \pm 0,3$	
1-бромадамантан	крIV – крIII	31,0	$\sim 0,0014$	$\sim 0,05$	[д. р.] <sup>4</sup>
	крIII – крII	282,2	$1,387 \pm 0,012$	$4,92 \pm 0,05$	
	крII – {крI}	$309,9^2$	$7,416 \pm 0,007^2$	$23,93 \pm 0,02$	
	крII – {крI}	$309,8^3$	$7,51 \pm 0,15^3$	$24,2 \pm 0,5$	
	{крI} – ж	391,8	$3,97 \pm 0,08$	$10,1 \pm 0,2$	
2-адамантанон	крII – {крI}	216,4	$7,627 \pm 0,014$	$35,24 \pm 0,06$	[д. р.]
	{крI} – ж	557,5	$11,77 \pm 0,24$	$21,1 \pm 0,4$	

<sup>1</sup> Фигурными скобками обозначены пластические кристаллы.

<sup>2</sup> По данным адиабатической калориметрии.

<sup>3</sup> По данным ДСК теплового моста.

<sup>4</sup> Д. р. – данная работа.

Минимальное значение эффективной теплоемкости хлорциклогексана в области 220–229 К значительно превышает теплоемкость жидкого хлорциклогексана при температурах, близких к точке плавления, тогда как для остальных исследованных хлорпроизводных циклоалканов отношение  $[C_p(\text{крI}) / C_p(\text{ж})]$  при температурах плавления веществ составляет в среднем 0,96. Оцененная на основе этой величины теплоемкость пластического кристалла хлорциклогексана использована в данной работе при расчете параметров его фазовых переходов.

1-метилциклопентанол, несмотря на наличие двух твердофазных переходов, не образует пластических кристаллов, так как для него  $(\sum_{\Delta_{\text{trs}}} S / \Delta_{\text{fus}} S) \approx 0,5$ , а энтропия плавления больше  $3R$ . Пары сходных по структуре производных циклопентана и циклогексана обладают одинаковой способностью образовывать пластические кристаллы: либо оба вещества образуют их, либо нет [16, 19, 20]. Это позволяет предположить, например, существование перехода «жесткий → пластический кристалл» и для 1,1-дихлорциклопентана.

Для всех исследованных производных адамантана  $(\sum_{\Delta_{\text{trs}}} S / \Delta_{\text{fus}} S) \geq 1,3$ , что в совокупности с результатами их исследования методом РСА (адамантанолы [23–27], 1-бромадамантан [38], адамантанон [39]) позволяет отнести их высокотемпературные кристаллические модификации (крI) к пластическим кристаллам. Нами было установлено [23–27], что переходы крII – крI для 1- и 2-метил-2-адамантанолов сопровождаются сменой типа кристаллической решетки с тетрагональной на кубическую гранецентрированную, при этом рентгеновские плотности пластического и жесткого кристаллов для них отличаются более чем на 10 %. Высокотемпературный кристалл 2-адамантанол, в отличие от его низкотемпературных кристаллических фаз (крIII и крII), также обладает кубической сингонией [26, 27].

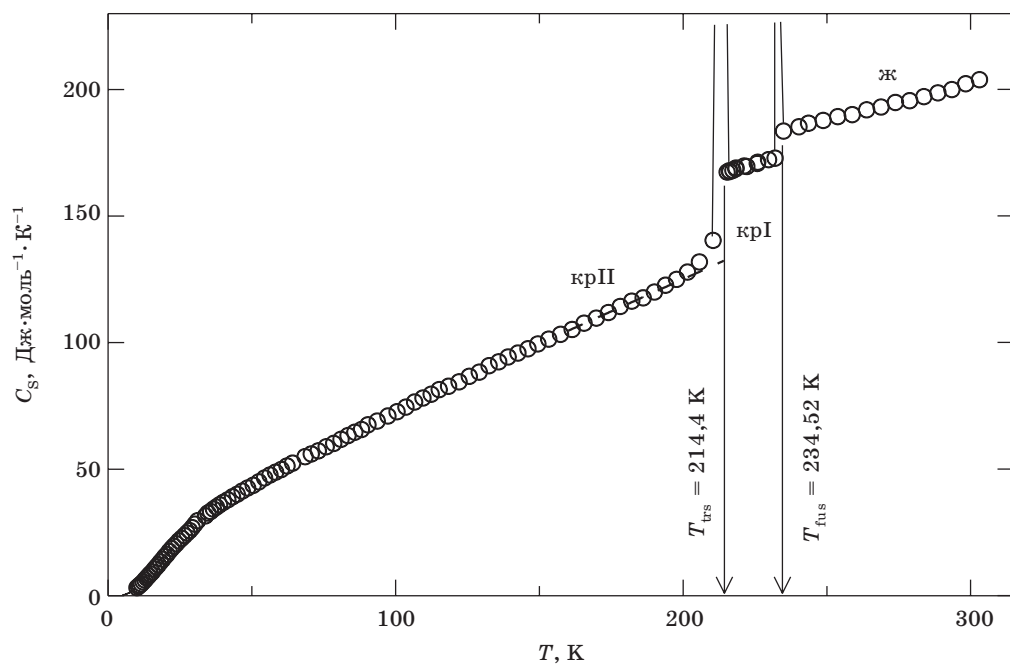


РИС. 1. Температурная зависимость теплоемкости 1-метил-1-хлорциклогексана в конденсированном состоянии

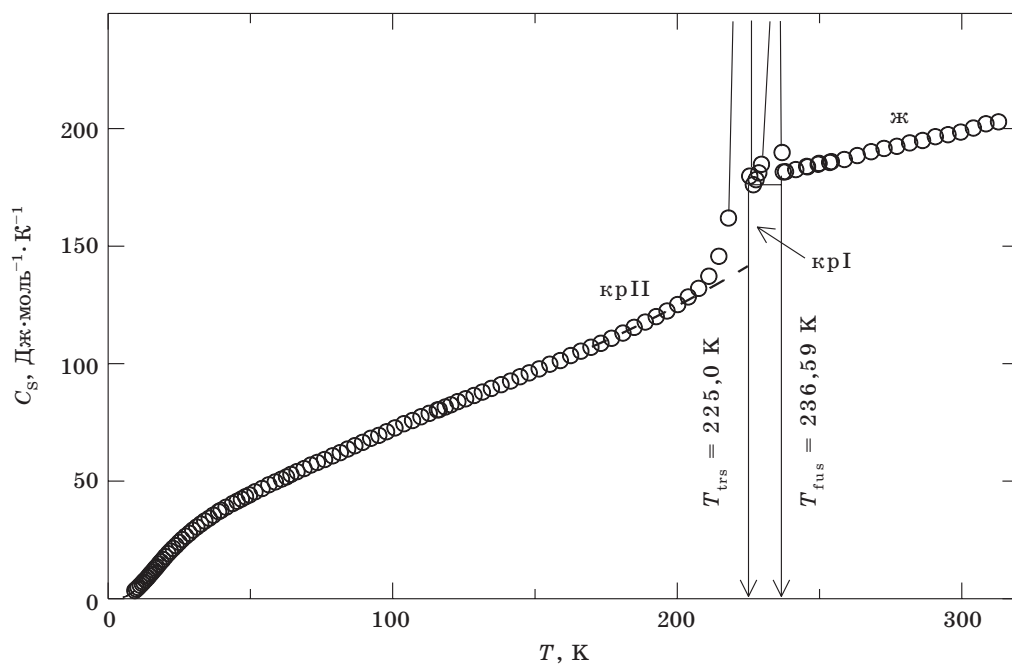


РИС. 2. Температурная зависимость теплоемкости 1,1-дихлорциклогексана в конденсированном состоянии



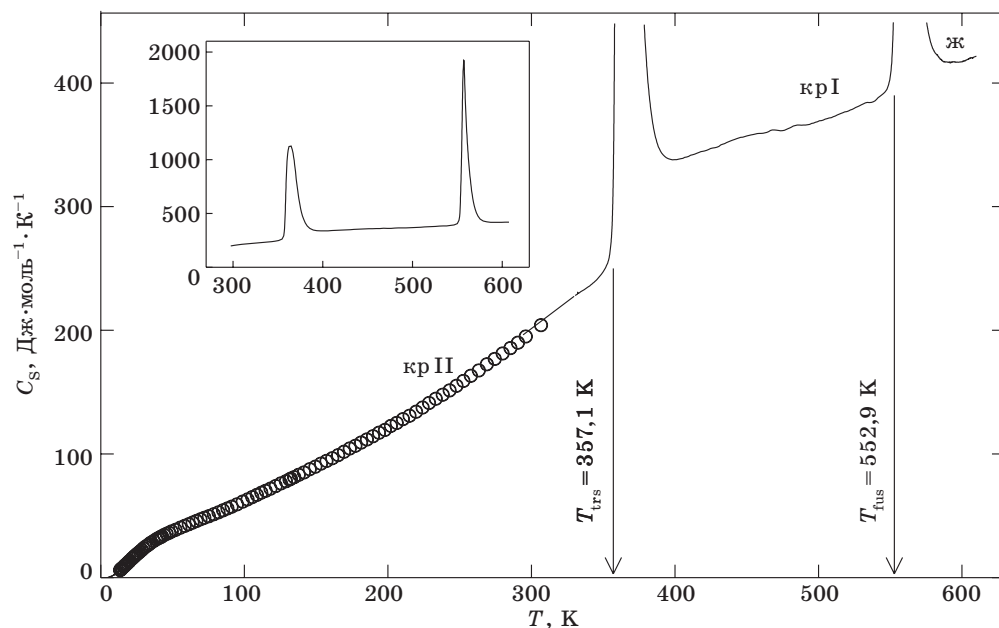


РИС. 3. Температурная зависимость теплоемкости 1-адамантола в конденсированном состоянии:

○ – результаты измерений методом адиабатической калориметрии, сплошные линии – методом ДСК

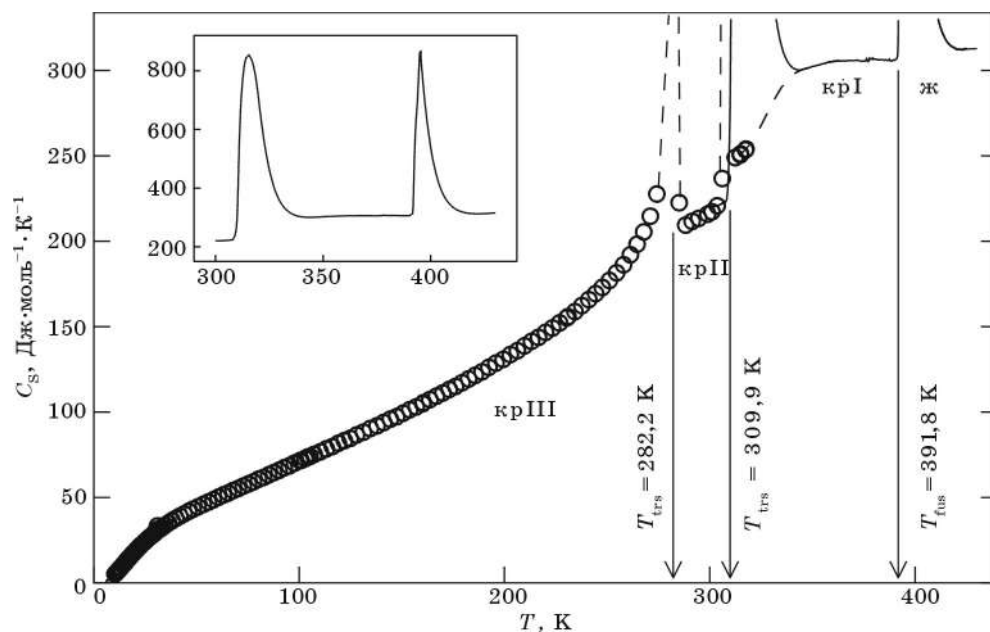


РИС. 4. Температурная зависимость теплоемкости 1-бромадамантана в конденсированном состоянии:

○ – результаты измерений методом адиабатической калориметрии, сплошные линии – методом ДСК

Надежность определения теплоемкости и энтальпий фазовых переходов веществ на установке ДСК теплового моста [37] подтверждается тем, что различия в значениях теплоемкости изученных производных адамантана в интервале 290–310 К, полученные методами адиабатической калориметрии и ДСК, не превышают 2 % [23–27] (рис. 3, 4). Энтальпии и температуры твердофазного перехода крII–крI 1-бромадамантана (табл. 2), полученные этими методами, также хорошо согласуются друг с другом (различие в абсолютных значениях энтальпий менее 1,5 %, в значениях температур – 0,1 К).

## 2. ТЕРМОДИНАМИКА ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ В КОНДЕНСИРОВАННОМ СОСТОЯНИИ ПРОИЗВОДНЫХ ЦИКЛОПЕНТАНА, ЦИКЛОГЕКСАНА И АДАМАНТАНА, ОБРАЗУЮЩИХ ПЛАСТИЧЕСКИЕ КРИСТАЛЛЫ

Данные по термодинамическим параметрам (температуры, энтальпии, энтропии и скачки теплоемкости) фазовых переходов в конденсированном состоянии производных циклопентана, циклогексана и адамантана, образующих пластические кристаллы, представлены в табл. 3 (энтальпии  $\Delta_{\text{trs}}H^\circ$  переходов даны в кДж·моль<sup>-1</sup>, энтропии  $\Delta_{\text{trs}}S^\circ$  и скачки теплоемкости  $\Delta_{\text{trs}}C_p$  – в Дж·моль<sup>-1</sup>·К<sup>-1</sup>). Квадратными скобками обозначены вещества, исследованные в ЛТОВ за последние 10 лет. Указаны методы измерения и год опубликования результатов.

Таблица 3

Термодинамические параметры фазовых переходов  
в конденсированном состоянии производных циклопентана,  
циклогексана и адамантана, образующих пластические кристаллы

Брутто-формула	Вещество	Переход	$T$ , К	$\Delta_{\text{trs}}H^\circ$	$\Delta_{\text{trs}}S^\circ$	$\Delta_{\text{trs}}C_p$	Метод <sup>1</sup> , лит., год опубликования
ПРОИЗВОДНЫЕ ЦИКЛОПЕНТАНА							
C <sub>5</sub> H <sub>10</sub>	циклопентан	крIII – крII	121,6	4,74	39,0	28,1	АК [40], 1934
		крII – крI	137,1	0,36	2,61	–2,9	
		крI – ж	179,0	0,60	3,38	11,4	
		крIII – крII	122,39	4,87	39,8	27,1	АК [41], 1943
		крII – крI	138,07	0,35	2,51	–4,1	
		крI – ж	179,69	0,60	3,35	11,5	
		крIII – крII	122,39	4,88	39,9	28,6	АК [42], 1946
		крII – крI	138,08	0,34	2,49	–3,4	
		крI – ж	179,71	0,61	3,39	11,2	
		крIII – крII	122,36	4,88	39,9	29,4	АК [43], 1947
		крII – крI	138,07	0,34	2,48	–3,1	
		крI – ж	179,69	0,60	3,36	10,6	

Продолжение табл. 3

Брутто-формула	Вещество	Переход	$T, K$	$\Delta_{trs}H^\circ$	$\Delta_{trs}S^\circ$	$\Delta_{trs}C_p$	Метод <sup>1</sup> , лит., год опубликования
$C_5F_{10}$	перфторциклопентан	крIII – крII	115,5	5,0 <sup>2</sup>	42 <sup>2</sup>	–	ТА [44], 1951
		крII – крI	118,2			–	
		крI – ж	283,5	3,6	13	–	
$C_5H_9Cl$	[хлорциклопентан]	крII – крI	169,35	7,63	45,1	33,9	АК [13], 1993
		крI – ж	180,0	0,64	3,54	6,0	
$C_5H_{10}O$	[циклопентанол]	крIV – крIII	162,0	0,07	0,42	0	АК [45], 1956
		крIII – крII	202,8	3,71	18,3	2,4	
		крII – крI	237,0	0,11	0,46	7,8	
		крI – ж	257,4	1,54	5,98	2,4	
		крIV – крIII	176,0	0,06	0,32	0	АК [15], 1995
		крIII – крII	202,6	3,37	16,6	18,4	
		крII – крI	234,0	0,06	0,24	0	
		крI – ж	255,6	1,23	4,80	7,9	
		крIII – крII	201,8	2,95	14,6	–	ДСК [46], 2000
		крII – крI	235,2	0,09	0,38	–	
		крI – ж	253,3	1,53	6,04	–	
$C_6H_{11}Cl$	[1-метил-1-хлорциклопентан]	крIII – крII	164,20	1,28	7,81	0	АК [16], 1996
		крII – крI	178,82	5,70	31,9	38,5	
		крI – ж	189,05	0,73	3,87	5,9	
$C_7H_{14}$	1,1-диметилциклопентан	крII – крI	146,80	6,49	44,2	26,5	АК [47], 1953
		крI – ж	203,68	1,08	5,30	9,4	
$C_7H_{14}$	<i>цис</i> -1,1-диметилциклопентан	крII – крI	141,50	6,67	47,1	39,2	АК [47], 1953
		крI – ж	219,45	1,66	7,55	10,8	
ПРОИЗВОДНЫЕ ЦИКЛОГЕКСАНА							
$C_6H_{12}$	циклогексан	крII – крI	185,9	6,72	36,1	15,1	АК [48], 1930
		крI – ж	279,3	2,61	9,34	13,8	
		крII – крI	186,09	6,69	35,9	14,7	АК [49], 1943
		крI – ж	279,84	2,63	9,38	17,1	
$C_6H_{12}$	циклогексан	крII – крI	186,10	6,74	36,2	14,4	АК [50], 1943
		крI – ж	279,82	2,68	9,56	14,9	
$C_6D_{10}O$	циклогексанон-d <sub>10</sub>	крIII – крII	216,8	7,10	32,7	–	ДТА [51], 1997
		крII – крI	219,3	0,40	1,8	–	
		крI – ж	241,5	1,2	5,0	–	
$C_6D_{12}$	циклогексан-d <sub>12</sub>	крII – крI	186,0	6,8	36,6	13,6	ДСК [52], 1980
		крI – ж	277,2	2,6	9,5	13,5	

Продолжение табл. 3

Брутто-формула	Вещество	Переход	$T, K$	$\Delta_{trs}H^\circ$	$\Delta_{trs}S^\circ$	$\Delta_{trs}C_p$	Метод <sup>1</sup> , лит., год опубликования
$C_6H_8O_2$	1,4-циклогександион	крIII – крII	322	6,15	19,2	–	ДСК [53], 1972
		крII – крI	339	0,96	2,9	–	
		крI – ж	348	10,04	28,9	–	
$C_6H_{10}$	циклогексен	крII – крI	138,7	4,08	29,4	22,5	АК [54], 1930
		крI – ж	169,0	3,29	19,5	8,1	
		крII – крI	138,7	4,25	30,6	22,8	АК [55], 1948
		крI – ж	169,67	3,29	19,4	7,8	
		крII – крI	138,63	4,23	30,5	22,6	АК [56], 1977
		крI – ж	169,66	3,28	19,4	7,9	
$C_6H_{10}Cl_2$	[1,1-дихлорциклогексан]	крII – крI	225,0	9,15	40,7	34,5	АК [20], 1999
		крI – ж	236,59	1,47	6,19	5,2	
$C_6H_{10}O$	циклогексанон	крIII – крII	220,3	8,1	36,8	–	ДТА [57], 1978
		крII – крI	220,3	0,6	2,7	–	
		крI – ж	242,4	1,0	4,1	–	
		крII – крI	220,83	8,66	39,2	23,8	АК [58], 1980
		крI – ж	245,21	1,33	5,41	10,6	
		крIII – крII	221,0	8,00	38,5 <sup>2</sup>	–	ДСК [59], 1998
		крII – крI	223,5	~0,5	–	–	
		крI – ж	242,6	1,25	5,2	–	
		крII – крI	221,0	7,85	35,5	–	ДСК [60], 2000
		крI – ж	241,5	0,87	3,60	–	
$C_6H_{10}O$	эпоксициклогексан	крII – крI	193,10	9,54	49,4	19,5	АК [58], 1980
		крI – ж	238,14	1,06	4,47	15,9	
$C_6H_{11}Cl$	[хлорциклогексан]	крIII – крII	120,0	0,05	0,42	0	АК [14], 1994
		крII – крI	220,4	8,01	36,4	28,0	
		крI – ж	229,34	2,04	8,91	6,4	
		крIV – крIII	118,6	–	0,7	0	АК [61], 1995
		крIII – крII	148	–	0,05	0	
		крII – крI	220,24	8,11	36,8	25,8	
		крI – ж	228,01	2,02	8,86	6,3	
		крII – крI	220,6	7,93	36,0	–	ДСК [60], 2000
		крI – ж	229,1	1,78	7,77	–	
$C_6H_{11}F$	фторциклогексан	крII – крI	186,7	7820	41,9	–	ДСК [62], 1986
		крI – ж	285,3	2580	9,04	–	

Продолжение табл. 3

Брутто-формула	Вещество	Переход	$T, K$	$\Delta_{\text{trs}}H^\circ$	$\Delta_{\text{trs}}S^\circ$	$\Delta_{\text{trs}}C_p$	Метод <sup>1</sup> , лит., год опубликования
C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O	циклогексанол	крII – крI	263,5	8,20	31,1	21,5	АК [63], 1929
		крI – ж	297,0	1,70	5,73	19,7	
		крIII – крI	244,8	8,64	35,3	–	АК [64], 1968
		крII – крI	265,50	8,83	33,2	30,9	
		крI – ж	299,09	1,78	5,96	22,4	
		крIII – крI	244,50	8,62	35,3	–	АК [65], 1990
		крII – крI	264,86	8,66	32,7	–	
		крI – ж	297,92	1,81	6,06	–	
C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	цис-1,2-циклогександиол	крII – крI	360,4	19,89	55,19	–	ДСК [66], 1995
		крI – ж	371,6	3,32	8,93	–	
C <sub>7</sub> H <sub>11</sub> N	цианоциклогексан	крII – крI	215,0	7,43	34,5	–	АК [67], 1991
		крI – ж	285,1	3,64	12,8	–	
C <sub>7</sub> H <sub>11</sub> N	изоцианоциклогексан	крII – крI	192,6	6,18	32,1	–	АК [67], 1991
		крI – ж	279,6	4,23	15,1	–	
C <sub>7</sub> H <sub>13</sub> Cl	[1-метил-1-хлорциклогексан]	крII – крI	214,37	9,38	43,8	34,7	АК [18], 1998
		крI – ж	234,52	1,63	6,95	9,6	
C <sub>8</sub> H <sub>16</sub>	1,1-диметилциклогексан	крII – крI	153,15	5,98	39,1	31,8	АК [68], 1949
		крI – ж	239,81	2,02	8,43	10,8	
C <sub>8</sub> H <sub>16</sub>	цис-1,2-диметилциклогексан	крII – крI	172,50	8,26	47,9	38,3	АК [68], 1949
		крI – ж	223,28	1,65	7,37	10,2	
ПРОИЗВОДНЫЕ АДАМАНТАНА							
C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	[адамантан]	крII – крI	208,62	3,38	16,2	8,6	АК [69], 1960
		крI – ж	543	12,80	23,6	–	ДСК [70], 1969
		крII – крI	210	2,96	14,1	–	ДСК [71], 1978
		крI – ж	552	8,03	14,5	–	
		крI – ж	543,2	13,96	25,7	0	ТТМ [21], 2000
		крI – ж	543	12,43	22,9	–	ДСК [72], 2001
C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> O	[адамантанон]	крII – крI	216,4	7,63	35,2	11,4	АК [д. р.] <sup>4</sup> , 2002
		крI – ж	557,5	11,77	21,1	0	ТМ [д. р.], 2002
C <sub>10</sub> H <sub>15</sub> Br	[1-бромадамантан]	крIII – крII	279,0	0,88	3,16	–	ДСК [73], 1977
		крII – крI	310,5	6,93	22,3	–	
		крI – ж	396,5	3,83	9,74	–	
		крIII – крII	281	1,03	3,68	–	ДСК [74], 1979
		крII – крI	308	7,40	24,0	–	
		крI – ж	389	3,96	10,2	–	

Продолжение табл. 3

Брутто-формула	Вещество	Переход	$T, K$	$\Delta_{trs}H^\circ$	$\Delta_{trs}S^\circ$	$\Delta_{trs}C_p$	Метод <sup>1</sup> , лит., год опубликования
$C_{10}H_{15}Br$	1-бромадамантан	крIV – крIII	31,0	1,44 <sup>3</sup>	0,046	0	АК [д. р.], 2003
		крIII – крII	282,2	1,39	4,92	0	
		крII – крI	309,9	7,42	23,9	24,5	
		крII – крI	309,8	7,51	24,2	–	ТМ [д. р.], 2003
		крI – ж	391,8	3,97	10,1	5,3	
$C_{10}H_{15}Cl$	1-хлорадамантан	крII – крI	244,2	6,01	24,6	–	ДСК [73], 1977
		крI – ж	442,5	4,87	11,0	–	
		крII – крI	248,65	4,30	17,3	16,5	АК [75], 1998
		крI – ж	439,67	5,53	12,6	6,7	
$C_{10}H_{15}Cl$	2-хлорадамантан	крIII – крII	227	0,47	2,1	–	ДСК [76], 1988
		крII – крI	242	8,30	35,0	–	
		крI – ж	469,2	7,03	15,0	–	Кр. [77], 1966
$C_{10}H_{15}F$	1-фторадамантан	крII – крI	221,6	1,50	6,77	–	ДСК [73], 1977
		крII – крI	231	1,65	6,93	–	ДСК [78], 1991
$C_{10}H_{16}O$	[1-адамантанол]	крII – крI	369,2	2,50	6,8	–	ДТА [79], 1989
		крI – ж	556,2	10,1	18,2	–	Кр. [77], 1966
		крII – крI	357,1	11,29	31,6	80,3	ТМ [25, 26], 2003
		крI – ж	552,9	12,36	22,4	10,0	
$C_{10}H_{16}O$	[2-адамантанол]	крIII – крII	325,2	0,30	0,9	–	ДТА [79], 1989
		крII – крI	392,2	3,74	9,5	–	
		крI – ж	573,4	10,7	18,6	–	Кр. [77], 1966
		крIV – крIII	238,4	0,16	0,67	0	АК [26], 2003
		крIII – крII	322,3	2,30	7,16	18,1	ТМ [25], 2003
		крII – крI	389,3	7,98	20,5	11,7	
		крI – ж	567,3	11,9	21,1	4,2	
$C_{11}H_{15}N$	1-цианоадамантан	крII – крI	280	5,50	19,6	–	ДСК [80], 1984
		крI – ж	458	15,0	32,8	–	
$C_{11}H_{18}$	1-метиладамантан	крIII – крII	169,5	1,91	11,3	–	ДСК [73], 1977
		крII – крI	211,5	1,47	6,95	–	
		крI – ж	392,0	3,71	9,46	–	
$C_{11}H_{18}$	2-метиладамантан	крII – крI	176,0	3,65	20,7	–	ДСК [73], 1977
		крI – ж	421,7	6,28	14,9	–	Кр. [77], 1966
$C_{11}H_{18}O$	[2-метил-2-адамантанол]	крII – крI	367,5	18,66	50,8	100,3	ТМ [24], 2001
		крI – ж	488,8	7,38	15,1	17,1	



Окончание табл. 3

Брутто-формула	Вещество	Переход	$T, K$	$\Delta_{trs}H^\circ$	$\Delta_{trs}S^\circ$	$\Delta_{trs}C_p$	Метод <sup>1</sup> , лит., год опубликования
$C_{12}H_{20}$	1,3-диметиладамантан	крII – крI	221,0	7,36	33,3	–	ДСК [73], 1977
		крI – ж	245,0	0,92	3,76	–	
$C_{13}H_{22}$	1,3,5-триметил-адамантан	крII – крI	228,2	6,30	27,61	–	ДСК [73], 1977
		крI – ж	253,6	1,73	6,82	–	
		крII – крI	234,4	8,19	34,9	24,6	АК [81], 2000
		крI – ж	255,61	2,06	8,06	17,9	

<sup>1</sup> Методы: АК – адиабатическая калориметрия, ДСК – дифференциальная сканирующая калориметрия, ТТМ – дифференциальная сканирующая калориметрия тройного теплового моста, ТМ – дифференциальная сканирующая калориметрия теплового моста, ТА – термический анализ, ДТА – дифференциальный термический анализ, Кр. – «криоскопический» метод (энтальпия плавления рассчитывается из экспериментально найденной первой криоскопической постоянной вещества).

<sup>2</sup> Суммарное значение.

<sup>3</sup> В Дж·моль<sup>–1</sup>.

<sup>4</sup> Д. р. – Данная работа.

На основании анализа данных, приведенных в табл. 3, можно отметить:

- для большинства производных циклопентана и циклогексана отношение энтропии перехода из жесткого в пластический кристалл (или суммы энтропий твердофазных переходов) к энтропии плавления ( $\sum_{\Delta_{trs}} S / \Delta_{fus} S$ ) > 1 (максимальное значение около 12). Исключениями являются 1,4-циклогександион [53], адамантан [69–72, 21] и 1-цианоадамантан [80], энтропии плавления которых примерно в 1,5 раза больше энтропий их твердофазных переходов;

- для большинства веществ (27 из 39), существование которых в состоянии пластического кристалла подтверждено калориметрическими исследованиями, выполнены измерения теплоемкости методом адиабатической калориметрии и(или) ДСК в широком интервале температур, что позволяет рассчитать для них изменения теплоемкости при фазовых переходах  $\Delta_{trs}C_p$ . За исключением циклогексана-d<sub>12</sub> [52], а также исследованных нами адамантана, 1-, 2- и 2-метил-2-адамантанолов [21, 23–27], 1-бромадамантана и 2-адамантанона, определение энтальпий фазовых переходов веществ методом ДСК проведено без измерения теплоемкости;

- скачки теплоемкости при переходе из жесткого в пластический кристалл (в основном от 10 до 40 Дж·моль<sup>–1</sup>·К<sup>–1</sup>) сопоставимы с энтропиями этих переходов и либо близки к скачкам теплоемкости при плавлении, либо значительно (в 1,5–4 раза) превышают их;

- наиболее противоречивы данные, полученные для производных адамантана. До 1998 г. единственными данными по теплоемкости этой группы соединений были результаты измерений адамантана [69] в интервале 5–350 К. Величины энтальпии плавления адамантана, определенные методом ДСК [70–72, 21], отличаются более чем в 1,5 раза. При этом энтальпия его твердофазного перехода, найденная в [71], удовлетворительно согласуется со значением, определенным методом адиабатической калориметрии [69]. Величины энтропий

твердофазных переходов крII – крI 1-хлорадамантана и 1,3,5-триметиладамантана, определенные методом адиабатической калориметрии [75, 81] и ДСК [73], отличаются в 1,4 и 1,3 раза соответственно, что не позволяет отнести к надежным результаты измерений в [73]. Энтропии твердофазных переходов 1- и 2-адамантанолов, полученные методом ДТА [79], в 2–8 раз меньше величин, определенных нами методом ДСК теплового моста [23–26].

### 3. ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ СОСТОЯНИЯ МОЛЕКУЛ В ПЛАСТИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛАХ ПРОИЗВОДНЫХ ЦИКЛОПЕНТАНА, ЦИКЛОГЕКСАНА И АДАМАНТАНА

Изменения энтропии и теплоемкости исследуемых веществ при переходе «жесткий кристалл → пластический кристалл» представлены в табл. 4. Энтропии переходов крII – крI были пересчитаны с учетом выбранных в данной работе регулярных составляющих фаз, приводящих к представленным в табл. 4 скачкам теплоемкости. Указанный перерасчет не был выполнен для циклопентана, циклогексана и их диметилзамещенных из-за отсутствия необходимых для этого экспериментальных данных.

Таблица 4

Изменения энтропии и скачки теплоемкости при переходе  
«жесткий кристалл → пластический кристалл» некоторых  
производных циклопентана, циклогексана и адамантана

Вещество	Переход	$T_{\text{trs}}, \text{ К}$	$\Delta_{\text{trs}}S$	$\Delta_{\text{trs}}C_p$	Лит.
			$\text{Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$		
ПРОИЗВОДНЫЕ ЦИКЛОПЕНТАНА					
циклопентан	[крIII – крI] <sup>1</sup>	138,1	45,5	20,5	[43–45]
хлорциклопентан	крII – крI	169,4	45,4	33,9	[13]
циклопентанол	[крIV – крII]	202,6	20,7	18,4	[15]
1-метил-1-хлорциклопентан	[крIII – крI]	178,8	40,1	38,5	[16]
1,1-диметилциклопентан	крII – крI	146,8	44,2	26,5	[48]
<i>цис</i> -1,2-диметилциклопентан	крII – крI	141,5	47,1	39,2	[48]
ПРОИЗВОДНЫЕ ЦИКЛОГЕКСАНА					
циклогексан	крII – крI	186,1	36,1	14,7	[49–51]
циклогексан-d <sub>12</sub>	крII – крI	186,0	36,9	13,6	[53]
циклогексен	крII – крI	138,7	30,6	22,7	[56, 57]
циклогексанон	крII – крI	220,8	39,6	23,8	[59]
эпоксициклогексан	крII – крI	193,1	48,9	19,5	[59]

Окончание табл. 4

Вещество	Переход	$T_{\text{trs}}$ , К	$\Delta_{\text{trs}}S$	$\Delta_{\text{trs}}C_p$	Лит.
			Дж·моль <sup>-1</sup> ·К <sup>-1</sup>		
хлорциклогексан	[крIII – крI]	220,3	37,8	26,9	[14, 38]
циклогексано́л	крII – крI	265,5	33,7	30,9	[64]
1-метил-1-хлорциклогексан	крII – крI	214,4	43,8	34,7	[18]
1,1-дихлорциклогексан	крII – крI	225,0	40,7	34,5	[20]
1,1-диметилциклогексан	крII – крI	153,2	39,1	31,8	[68]
<i>цис</i> -1,2-диметилциклогексан	крII – крI	172,5	47,9	38,3	[68]
ПРОИЗВОДНЫЕ АДАМАНТАНА					
адамантан	крII – крI	208,6	16,0	8,6	[69]
адамантанон	крII – крI	216,4	35,2	11,4	[д. р.] <sup>2</sup>
1-хлорадамантан	крII – крI	248,7	17,5	16,5	[75]
1-бромадамантан	[крIII – крI]	309,9	28,9	24,5	[д. р.]
1,3,5-триметиладамантан	крII – крI	234,4	35,1	24,6	[81]
1-адамантанол	крII – крI	357,1	31,6	80,3	[25, 26]
2-адамантанол	[крIV – крI]	389,3	35,5	77,5	[25]
2-метил-2-адамантанол	крII – крI	367,5	50,8	100,3	[24]

<sup>1</sup> В квадратных скобках указаны гипотетические переходы от низкотемпературной кристаллической фазы (жесткий кристалл) к высокотемпературной (пластический кристалл).

<sup>2</sup> Д. р. – данная работа.

Для соединений, имеющих более одного твердофазного перехода, рассчитаны параметры их гипотетических переходов из низкотемпературной полностью упорядоченной кристаллической модификации в высокотемпературную пластическую. Для экстраполяции теплоемкости низкотемпературной фазы на температуру гипотетического перехода использовались линейные или квадратичные полиномы. За энтропию гипотетического перехода принята сумма энтропий всех твердофазных переходов, приведенных к температуре гипотетического превращения с учетом разностей теплоемкостей соответствующих фаз. Параметры гипотетического перехода 2-адамантанола определены ранее [27] по методике, апробированной в [82]. Величины  $\Delta_{\text{trs}}S$  и  $\Delta_{\text{trs}}C_p$  для циклопентана, циклогексана, циклогексена и хлорциклогексана, полученные в независимых исследованиях, усреднены.

Существенные различия в физико-химических свойствах жесткого, упорядоченного, и пластического, ориентационно-разупорядоченного, кристаллов, и большие величины изменений энтропии и теплоемкости при переходе между ними обусловлены в основном тем, что:

- переход из жесткого в пластический кристалл сопровождается изменением симметрии кристаллических модификаций, при этом плотность вещества уменьшается на 5–10 % [23, 25, 83, 84]. Увеличение молярного объема при

твердофазном переходе обычно в 2–5 раз превышает изменение объема при плавлении вещества [5, 84, 85]. Низкосимметричная плотноупакованная кристаллическая решетка перестраивается в высокосимметричную, с меньшей плотностью упаковки молекул, структуру (обычно кубическую, реже гексагональную) [1–4]. Соответствующие вклады в энтропию и теплоемкость пластического кристалла обозначены  $\Delta_v S$  и  $\Delta_v C_p$ ;

- переход в пластический кристалл сопровождается скачкообразным усложнением конформационного состава вещества в результате снятия запретов на инверсию циклов и внутреннее вращение в молекулах веществ. Например, в ИК-спектрах низкотемпературных кристаллов хлорпроизводных циклогексана и цикlopentана [13, 14, 18–20], циклогексанола, циклогексантиола [86] и фторциклогексана [87] остается только одна полоса C–X ( $X = \text{Cl}, \text{OH}, \text{SH}, \text{F}$ ) валентных колебаний термодинамически наиболее устойчивого конформера. Вклады в энтропию и теплоемкость, обусловленные конформационными преобразованиями, обозначены  $\Delta_{\text{конф}} S$  и  $\Delta_{\text{конф}} C_p$ ;

- в пластических кристаллах молекулы, закрепленные центрами тяжести в узлах кристаллической решетки, испытывают термически активированные вращательные переориентации [1–4]. Вклады динамического ориентационного беспорядка молекул в энтропию и теплоемкость пластического кристалла обозначены  $\Delta_{\text{ориент}} S$  и  $\Delta_{\text{ориент}} C_p$ .

Частоты нормальных колебаний молекул в жестких и пластических кристаллах, как следует из исследований ИК- и КР-спектров 1-фторадамантана [88], 2-хлорадамантана [12] и гексафторэтана [89], практически одинаковы, и изменением вкладов внутримолекулярных колебаний в энтропию и теплоемкость при рассматриваемом твердофазном переходе можно пренебречь.

Таким образом, изменения энтропии и теплоемкости веществ при переходе «жесткий кристалл → пластический кристалл» можно представить в виде следующих сумм [18–20, 23]:

$$\Delta_{\text{trs}} S = \Delta_v S + \Delta_{\text{конф}} S + \Delta_{\text{ориент}} S, \quad (1)$$

$$\Delta_{\text{trs}} C_p = \Delta_v C_p + \Delta_{\text{конф}} C_p + \Delta_{\text{ориент}} C_p. \quad (2)$$

Для расчета вкладов объемных изменений твердофазный переход может быть представлен в виде двух последовательных процессов [85, 90]: переход вещества из низкотемпературной в высокотемпературную фазу при постоянных объеме и температуре и изотермическое расширение пластического кристалла до его равновесного объема при данных давлении и температуре. Вклады  $\Delta_v S$  и  $\Delta_v C_p$  обусловлены вторым процессом. Вклад объемных изменений в энтропию пластического кристалла рассчитывается по формуле [19, 20, 85, 90]

$$\Delta_v S = \bar{\beta}_V \cdot \Delta_{\text{trs}} V, \quad (3)$$

где  $\Delta_{\text{trs}} V$  – изменение объема при твердофазном переходе;  $\bar{\beta}_V$  – среднее значение коэффициента  $\beta_V(V) = (\partial P / \partial T)_V$  для пластического кристалла в интервале от  $V$  до  $(V - \Delta_{\text{trs}} V)$ , где  $V$  – мольный объем пластической фазы при  $T_{\text{trs}}$ .

Рассчитанные на основе  $(p-V-T)$ -данных вклады  $\Delta_v S$  для циклогексана, циклогексанона, хлорциклогексана и циклогексанола [19, 20] представлены в табл. 5. Для остальных веществ, кроме дейтероциклогексана, принято, что  $\Delta_v S / \Delta_{trs} S = 0,4$ . Близкие значения температур и параметров твердофазного перехода циклогексана и дейтероциклогексана (табл. 4) позволяют предположить, что доли объемных вкладов в изменения энтропии для них одинаковы ( $\Delta_v S / \Delta_{trs} S = 0,52$ ).

Изменение изобарной теплоемкости при изотермическом расширении пластического кристалла, оцениваемое соотношением

$$\frac{\partial C_p}{\partial P} \bigg|_T = T \frac{\partial^2 V}{\partial T^2} \bigg|_P, \quad (4)$$

пренебрежимо мало, поскольку  $(V-T)$ -изобары органических кристаллов линейны или почти линейны в пределах погрешности экспериментальных измерений [84, 85, 90]. Следовательно, вклады  $\Delta_v C_p$  могут быть приняты равными нулю.

Вклады объемных изменений, по-видимому, в неявном виде учитывают изменение частот решеточных колебаний при переходе от жесткого к пластическому кристаллу. Точный расчет вкладов этих колебаний в энтропию и теплоемкость пластических кристаллов невозможен, поскольку дальние ИК-спектры пластических фаз, в отличие от анизотропных жестких кристаллов, имеют вид протяженного континуума, а в низкочастотной области их КР-спектров наблюдается бесструктурное крыло рэлеевского рассеяния [7]. Вклад решеточных колебаний в теплоемкость вещества при температуре перехода, вероятно, близок к насыщению ( $\sim 6R$ ) и практически одинаков для жесткого и пластического кристаллов ( $\Delta_v C_p \sim 0$ ). Вклад этих колебаний в энтропию пластического кристалла больше соответствующего вклада для жесткого кристалла, так как увеличение объема вещества приводит к уменьшению коэффициентов квазиупругих сил и смещению колебаний в сторону низких частот. В результате значения  $\Delta_v S$  оказываются существенно отличными от нуля.

Величины  $\Delta_{\text{конф}} S$  и  $\Delta_{\text{конф}} C_p$  (табл. 5) рассчитаны согласно [91] на основе разностей энергий конформеров, определенных методами молекулярной механики по методике [92]. Вклады в энтропию и теплоемкость вещества крутильных и торсионных колебаний в жестком кристалле и заторможенного вращения волчков и инверсии цикла, соответствующих им в пластическом кристалле, одинаковы, за исключением поправки в энтропию, обусловленной смешением конформеров, находящихся в равновесии, и поправки в теплоемкость, связанной с изменением равновесного конформационного состава вещества с температурой. При расчетах конформационных вкладов для циклогексанола, циклопентанола и адамантанолов принято, что их молекулы в пластическом кристалле ассоциированы за счет образования водородных связей, по крайней мере, до димеров. Разности энергий конформеров, образующихся при вращении гидроксильного волчка, в их димерах, по нашей оценке, довольно велики (около  $20 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ ), поэтому вклады в  $\Delta_{\text{конф}} S$  и  $\Delta_{\text{конф}} C_p$ , обусловленные этим видом молекулярного движения, приняты равными нулю.

Таблица 5

Составляющие изменений энтропии и теплоемкости при переходе «жесткий → пластический кристалл» и параметры ориентационной неупорядоченности молекул в пластических кристаллах производных циклопентана, циклогексана и адамантана

Вещество	$\Delta_v S$	$\Delta_{\text{конф}} S$	$\Delta_{\text{ориент}} S$	$\Delta_{\text{конф}} C_p$	$\Delta_{\text{ориент}} C_p$	$n_{\text{ориент}}$	$\Delta_{\text{ориент}} H$ ,
	Дж·моль <sup>-1</sup> · К <sup>-1</sup>						кДж·моль <sup>-1</sup>
Циклопентан	18,2 <sup>3</sup>	5,3	22,0	0	20,5	32	3,6
хлорциклопентан	18,2 <sup>3</sup>	2,9	24,3	3,6	30,3	58	5,4
циклопентанол	8,3 <sup>3</sup>	5,8	6,6	0	18,4	12	6,9
1-метил-1-хлорциклопентан	16,0 <sup>3</sup>	0,7	23,4	2,2	36,0	68	6,2
1,1-диметилциклопентан	17,7 <sup>3</sup>	1,1	25,4	2,9	23,6	50	4,2
цис-1,2-диметилциклопентан	18,8 <sup>3</sup>	5,8	22,5	0	39,2	70	5,1
Циклогексан	18,8 <sup>1</sup>	0	17,3	0	14,7	16	4,1
циклогексан-d <sub>12</sub>	19,2 <sup>2</sup>	0	17,7	0	13,6	16	4,0
циклогексен	12,2 <sup>3</sup>	5,8	12,6	0	22,7	17	4,1
циклогексанон	16,3 <sup>1</sup>	0,2	23,1	1,2	22,6	39	6,1
эпоксициклогексан	19,6 <sup>3</sup>	5,8	23,5	0	19,5	36	5,0
хлорциклогексан	11,8 <sup>1</sup>	5,3	20,7	0,9	26,0	36	6,5
циклогексанол	14,0 <sup>1</sup>	3,9	15,8	2,8	28,1	28	8,4
1-метил-1-хлорциклогексан	17,5 <sup>3</sup>	1,4	24,9	3,2	31,5	65	7,0
1,1-дихлорциклогексан	16,3 <sup>3</sup>	0	24,4	0	34,5	68	7,6
1,1-диметилциклогексан	15,6 <sup>3</sup>	0	23,5	0	31,8	58	5,0
цис-1,2-диметилциклогексан	19,2 <sup>3</sup>	5,8	22,9	0	38,3	72	6,2
Адамантан	6,4 <sup>3</sup>	0	9,6	0	8,6	5	3,6
адамантанон	14,1 <sup>3</sup>	0	21,1	0	11,4	20	4,3
1-хлорадамантан	7,0 <sup>3</sup>	0	10,5	0	16,5	10	6,3
1-бромадамантан	11,6 <sup>3</sup>	0	17,3	0	24,5	26	9,0
1,3,5-триметиладамантан	14,0 <sup>3</sup>	0	21,1	0	24,6	35	6,7
1-адамантанол	12,6 <sup>3</sup>	0	19,0	0	80,3	390	20,5
2-адамантанол	14,2 <sup>3</sup>	0	21,3	0	77,5	327	21,0
2-метил-2-адамантанол	20,3 <sup>3</sup>	0	30,5	0	00,3	865	21,4

<sup>1</sup> Рассчитаны на основе ( $p$ - $V$ - $T$ )-данных.

<sup>2</sup> Принято, что  $\Delta_v S / \Delta_{\text{trs}} S = 0,52$ , как для циклогексана.

<sup>3</sup> Принято, что  $\Delta_v S / \Delta_{\text{trs}} S = 0,4$ .

Ориентационные вклады в изменения энтропии и теплоемкости при переходе из жесткого в пластический кристалл (табл. 5) рассчитаны из соотношений (1) и (2). Значения  $\Delta_{\text{ориент}} C_p$  для всех веществ существенно отличны от ну-



ля и сопоставимы или превышают вклады  $\Delta_{\text{ориент}} S$  и могут быть рассчитаны по соотношению [91]

$$\Delta_{\text{ориент}} C_p = \frac{1}{RT^2} \sum_{i=1}^n x_i \sum_{j=1}^n x_j \Delta H_{ij}^2, \quad (5)$$

где  $x_i$  – мольная доля молекул, находящихся в  $i$ -ориентации,  $\Delta H_{ij}$  – разность энтальпий между  $i$  и  $j$ -ориентациями молекул. Следовательно, интерпретация ориентационных вкладов в теплоемкость пластического кристалла на основе моделей [28–30] невозможна [18–20], так как если все доступные молекулам ориентации энергетически эквивалентны ( $\Delta H_{ij} = 0$ ), то и  $\Delta_{\text{ориент}} C_p = 0$ .

Для интерпретации величин  $\Delta_{\text{ориент}} S$  и  $\Delta_{\text{ориент}} C_p$  при переходах в состояние пластического кристалла плодотворна модель [19, 20, 23], согласно которой:

1) в пластических кристаллах происходит заторможенное вращение молекул от одной предпочтительной ориентации к другой с локальными минимумами энергии;

2) энергетически наиболее устойчивой (основной) является ориентация молекул с энергией  $H_{\text{осн}}$ , соответствующая, вероятно, ориентации в жестком кристалле. Другие ориентации молекул – пластические – энергетически менее устойчивы, чем основная. В пластическом кристалле становится возможным поворот молекул в кристаллической решетке относительно одной или нескольких осей на достаточно большой угол  $\phi$  (в пределе до  $2\pi$ ) с промежуточным образованием ориентационно устойчивых положений с минимумами энергии порядка  $H_{\text{пласт}}$  (рис. 5).

Из-за отсутствия сведений о числе пластических ориентаций и их энергий при количественных расчетах по этой модели необходимо использовать следующие допущения:

1) энергии пластических ориентаций  $(H_{\text{пласт}})_i$  очень мало различаются между собой и энергетический уровень всех пластических ориентаций молекул характеризуется одним средним значением  $(H_{\text{пласт}})_{\text{ср.}}$  (рис. 5);

2) энтропии кристаллов, в которых все молекулы имеют основную или одну из пластических ориентаций, одинаковы;

3) доли пластических ориентаций могут быть оценены из условий, что

$$K_{\text{пласт}} = \frac{(n_{\text{ориент}} - 1) x_{\text{пласт}}}{x_{\text{осн}}}, \quad (6)$$

$$\Delta_{\text{ориент}} G = RT \ln K_{\text{пласт}} = \Delta_{\text{ориент}} H - T \Delta S$$

$$H_{\text{пласт ср.}} - H_{\text{осн}} = RT \ln(n_{\text{ориент}} - 1), \quad (7)$$

где  $x_{\text{пласт}}$  – мольная доля молекул, находящихся в одной из пластических ориентаций;  $x_{\text{осн}}$  – мольная доля молекул, находящихся в основной ориентации,  $n_{\text{ориент}}$  – общее число неэквивалентных ориентаций молекул в пластическом кристалле;

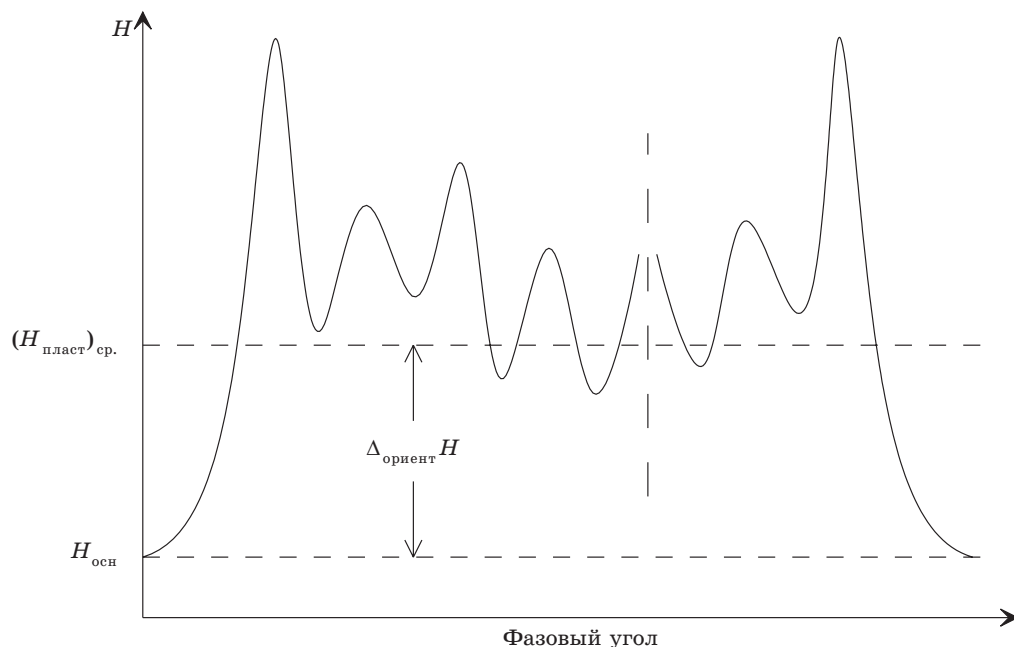


РИС. 5. Схема энергетических уровней ориентационной неупорядоченности молекул в пластических кристаллах органических веществ

4) вклады в термодинамические свойства пластических кристаллов, обусловленные ориентационной неупорядоченностью молекул, могут быть вычислены из соотношений, аналогичных полученным для расчета вкладов конформационных превращений [91] и с учетом принятых допущений принимающих следующий вид:

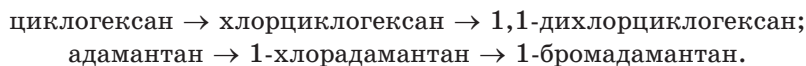
$$\Delta_{\text{ориент}} C_p = \frac{1}{RT^2} (n_{\text{ориент}} - 1) x_{\text{осн}} x_{\text{пласт}} (\Delta_{\text{ориент}} H)^2, \quad (8)$$

$$\Delta_{\text{ориент}} S = R [x_{\text{осн}} \ln x_{\text{осн}} + (n_{\text{ориент}} - 1) x_{\text{пласт}} \ln x_{\text{пласт}}], \quad (9)$$

где  $\Delta_{\text{ориент}} H = [(H_{\text{пласт}})_{\text{ср.}} - H_{\text{осн}}]$  — средняя разность энергий между пластическими и основной ориентациями молекул.

Значения  $n_{\text{ориент}}$  и  $\Delta_{\text{ориент}} H$  (табл. 5) находят либо решением системы уравнений (8) и (9), либо по изоэнтروпийным  $\Delta_{\text{ориент}} S(T_{\text{trs}})$  и изотеплоемкостным  $\Delta_{\text{ориент}} C_p(T_{\text{trs}})$  кривым, построенным по соотношениям (8) и (9) в координатах  $\Delta_{\text{ориент}} H - n_{\text{ориент}}$  (рис. 6).

Из данных табл. 5. видно, что в целом ориентационные вклады в энтропию и теплоемкость пластического кристалла увеличиваются с ростом числа и объема заместителей в молекулах, например в рядах:



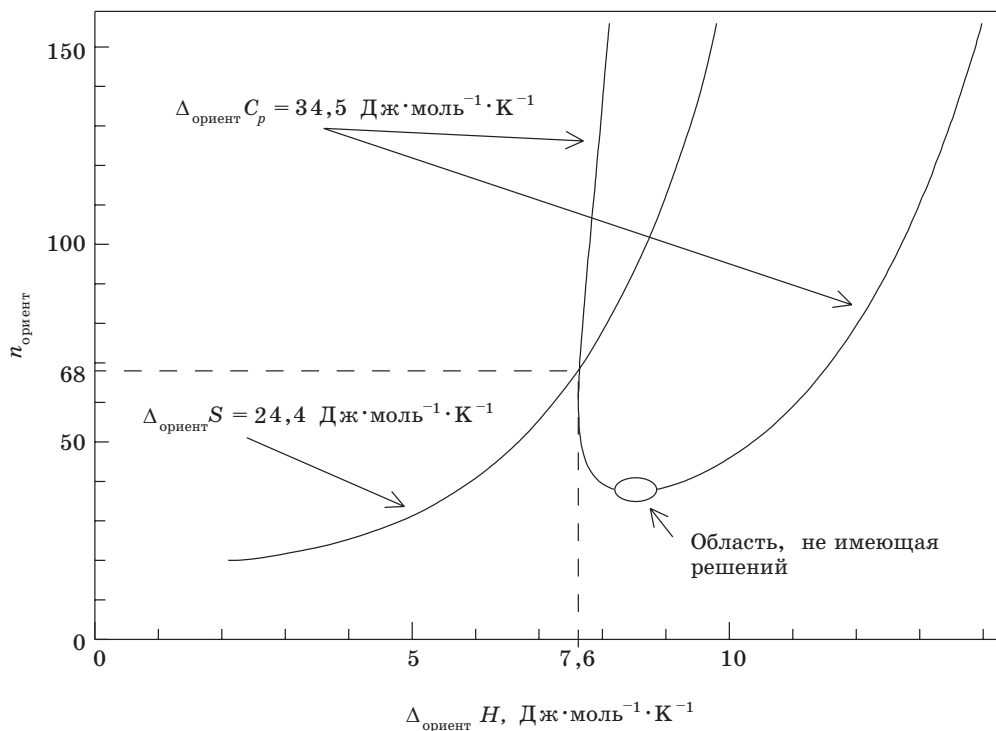


РИС. 6. Изэнтропийная  $\Delta_{\text{ориент}} S(T_{\text{trs}})$  и изотеплоемкостная  $\Delta_{\text{ориент}} C_p(T_{\text{trs}})$  кривые в координатах  $\Delta_{\text{ориент}} H - n_{\text{ориент}}$  для 1,1-дихлорциклогексана при  $T_{\text{trs}} = 225,0$  К

В этом же порядке увеличиваются числа неэквивалентных ориентаций и средние разности в энергиях основной и пластических ориентаций молекул. Значения  $n_{\text{ориент}}$ , полученные для 1-метил-1-хлор- (68 и 65), 1,1-диметил- (50 и 58) и *цис*-1,2-диметилпроизводных (70 и 72) цикlopентана и циклогексана, очень близки и с учетом принятых допущений могут быть приняты равными. Величины  $\Delta_{\text{ориент}} H$  для аналогичных по структуре замещенных этих циклоалканов отличаются примерно на  $1 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ , при этом для производных циклогексана они всегда больше.

Значения  $n_{\text{ориент}}$  и  $\Delta_{\text{ориент}} H$  гидроксипроизводных циклоалканов значительно отличаются от соответствующих величин для остальных замещенных. Числа неэквивалентных ориентаций молекул для цикlopентанола и циклогексанола сравнительно малы, а средние разности в энергиях, наоборот, велики. Для адамантанолов аномально велики значения и  $n_{\text{ориент}}$ , и  $\Delta_{\text{ориент}} H$ . Причина этого, вероятно, заключается в том, что молекулы в пластических кристаллах этих веществ существенно ассоциированы за счет водородных связей. Тогда переориентации молекул должны сопровождаться разрывом водородных связей или, по крайней мере, их значительным ослаблением, что и приводит к увеличению значений  $\Delta_{\text{ориент}} H$  для рассматриваемых спиртов.

Достаточно большие значения чисел неэквивалентных ориентаций молекул в пластических кристаллах производных изученных циклоалканов (от 12 до 72, за исключением адамантанолов) обусловлены, вероятно, взаимной координацией поворотов (переориентаций) молекул в узлах кристаллической решетки, что приводит к образованию ими поворотных ансамблей. Так, если для каждой молекулы существует  $m$  положений, соответствующих потенциальным минимумам энергии при повороте молекулы, а  $l$  – число молекул в поворотном ансамбле, то общее число различных ориентаций всего ансамбля  $n_{\text{ориент}} = m^{(l+1)}$ .

К необходимости учета корреляции между ориентационным движением соседних молекул приводят также, например, исследования циклогексана методом рассеяния нейтронов [93] и результаты моделирования методами молекулярной механики пластических кристаллов 1-хлорадамантана [94], 1-цианоадамантана [95] и неопентана [96]. Физически оправданным представляется и то, что средние разности в энергиях между основной и пластическими ориентациями молекул, например для производных адамантана, оказываются существенно меньше энтальпий активации переориентаций молекул  $\Delta H^*$ , определенных методом ЯМР и из измерений диэлектрической проницаемости: примерно  $19 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$  для адамантана и  $25 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$  для 1-хлор- и 1-бромадамантанов [74, 88].

Образование молекулами поворотных ансамблей, вероятно, приводит также к существованию локальных структур, симметрия и плотность упаковки которых значительно отличаются от усредненной высокосимметричной кубической или гексагональной структуры, определяемой по данным РСА [97, 98]. Можно предположить, что переориентация одной молекулы в таких ансамблях влияет на возможность переориентаций остальных молекул, увеличивая или уменьшая энергии их потенциальных минимумов. В целом, вероятно, для поворотного ансамбля существует некоторый минимальный уровень энергии (основной) с определенными ориентациями входящих в него молекул, а любое изменение этих ориентаций переводит ансамбль в один из возможных потенциальных минимумов с большей по сравнению с основным состоянием энергией (пластические ориентации).

#### 4. ВЛИЯНИЕ ВОДОРОДНОЙ СВЯЗИ НА ПАРАМЕТРЫ ОРИЕНТАЦИОННОЙ НЕУПОРЯДОЧЕННОСТИ МОЛЕКУЛ В ПЛАСТИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛАХ ГИДРОКСИПРОИЗВОДНЫХ АДАМАНТАНА

Скачки теплоемкости  $\Delta_{\text{trs}} C_p$  при переходе «жесткий  $\rightarrow$  пластический кристалл» для 1-, 2- и 2-метил-2-адамантанолов ( $80, 78$  и  $100 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$  соответственно, табл. 4) и энтропии  $\Delta_{\text{trs}} S$  переходов ( $31,6, 35,5$  и  $50,8 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$  соответственно, табл. 4) значительно превышают соответствующие величины для адамантана ( $\Delta_{\text{trs}} C_p = 8,6 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$  и  $\Delta_{\text{trs}} S = 16,0 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$ ). Существенно отличны и параметры ориентационной неупорядоченности молекул в пластических кристаллах указанных веществ (табл. 5). В [23–26] указаны вероятные причины этого:

• реализация существенно большего числа неэквивалентных ориентаций молекул в пластических кристаллах адамантанолов из-за значительно более низкой симметрии общего вращения их молекул (группа симметрии  $C_1$ ) по сравнению с молекулами адамантана (группа симметрии  $T_d$ );

• образование ассоциатов молекул за счет водородной связи, при этом в пластических кристаллах устанавливается равновесие между ассоциированными и мономерными формами молекул. Это приводит к дополнительному вкладу в теплоемкость, обусловленному изменением равновесной доли мономеров с температурой и увеличением числа различных по геометрии и энергии ориентаций мономеров и димеров, входящих в поворотные ансамбли.

Влияние образования ассоциатов молекул за счет водородной связи на параметры твердофазных переходов адамантанолов [23, 24, 27] было количественно оценено в предположении, что их молекулы в пластических и жестких кристаллах ассоциированы в основном только до димеров. С учетом возможного существования в пластических фазах динамического равновесия между димерными и мономерными формами молекул выражения (1) и (2) для гидроксипроизводных адамантана принимают вид

$$\Delta_{\text{trs}}S = \Delta_v S + \Delta_{\text{конф}}S + \Delta_{\text{дисс}}S + \Delta_{\text{ориент}}S, \quad (10)$$

$$\Delta_{\text{trs}}C_p = \Delta_{\text{конф}}C_p + \Delta_{\text{дисс}}C_p + \Delta_{\text{ориент}}C_p, \quad (11)$$

где  $\Delta_{\text{дисс}}S$  и  $\Delta_{\text{дисс}}C_p$  – вклады, обусловленные равновесием между мономерами и димерами в пластических кристаллах адамантанолов. Величины этих вкладов (табл. 6) определены по соотношениям, описанным в [23, 24], на основе энтальпий водородной связи  $\Delta_d H$  в пластических кристаллах исследуемых веществ (табл. 6), найденных по данным ИК-спектроскопии, и энтропий реакции диссоциации  $\Delta_d S$  (табл. 6), рассчитанных как разности эффективных (с учетом числа симметрии общего вращения молекул) стандартных энтропий сублимации жестких кристаллов адамантанолов и некоторых углеводородов, в кристаллах которых отсутствуют водородные связи [23, 24]. Расчет остальных величин (табл. 6) в выражениях (10) и (11) выполнен по методикам, представленным в разд. 3. При вычислении вкладов конформационных превращений молекул в энтропии пластических кристаллов 2- и 2-метил-2-адамантанолов учитывалось только смещение конформеров, образующихся при вращении гидроксильного волчка в их мономерных. Разности энергий этих конформеров, полученных методами молекулярной механики с силовым полем ММ3, близки к нулю, поэтому для рассматриваемых веществ  $\Delta_{\text{конф}}C_p \approx 0$ .

Как видно из табл. 6, вклады  $\Delta_{\text{дисс}}S$ ,  $\Delta_{\text{дисс}}C_p$  и  $\Delta_{\text{конф}}S$ , рассчитанные с учетом ассоциации молекул только до димеров, невелики по сравнению с составляющими, обусловленными объемными изменениями при твердофазном переходе и общим заторможенным вращением (переориентациями) молекул в пластических кристаллах. Числа неэквивалентных ориентаций молекул, рассчитанные с учетом вкладов за счет диссоциации димеров, мало отличаются от значений, полученных ранее (табл. 5) в рамках более простой модели (в среднем на 20 % меньше). Средние разности в энергиях между основной и пластическими ориентациями также очень близки (табл. 5 и 6). Учитывая принятые

в расчетах допущения, разность значений  $n_{\text{ориент}}$  и  $\Delta_{\text{ориент}}H$ , определенных без и с учетом вкладов диссоциации димеров, можно считать незначительной.

Аномально высокие значения  $n_{\text{ориент}}$  для гидроксипроизводных адамантана (табл. 5, 6) обусловлены, вероятнее всего, существованием значительных стерических затруднений для переориентаций молекул, ассоциированных за счет водородных связей, и, как следствие, образованием в их пластических кристаллах поворотных ансамблей с существенно большим числом молекул, чем для остальных изученных производных циклоалканов.

Таблица 6

Составляющие изменений энтропии и теплоемкости при переходе «жесткий кристалл → пластический кристалл» и параметры ориентационной неупорядоченности молекул в пластических кристаллах адамантанолов с учетом вкладов, обусловленных существованием динамического равновесия между димерами и мономерами в пластических фазах веществ

Параметры	1-адамантанол	2-адамантанол	2-метил-2-адамантанол
$T_{\text{trs}}$ , К	357,1	389,3	367,5
$\Delta_d H$ , кДж·моль <sup>-1</sup>	18,5	20,9	13,5
$\Delta_d S$ , Дж·моль <sup>-1</sup> ·К <sup>-1</sup>	17	15	34
$\Delta_{\text{trs}} S$ , Дж·моль <sup>-1</sup> ·К <sup>-1</sup>	31,6	35,5	50,8
$\Delta_v S$ , Дж·моль <sup>-1</sup> ·К <sup>-1</sup>	12,6	14,2	20,3
$\Delta_{\text{конф}} S$ , Дж·моль <sup>-1</sup> ·К <sup>-1</sup>	0	1,4	5,4
$\Delta_{\text{дисс}} S$ , Дж·моль <sup>-1</sup> ·К <sup>-1</sup>	0,5	0,4	6,6
$\Delta_{\text{ориент}} S$ , Дж·моль <sup>-1</sup> ·К <sup>-1</sup>	18,5	19,5	18,5
$\Delta_{\text{trs}} C_p$ , Дж·моль <sup>-1</sup> ·К <sup>-1</sup>	80	78	100
$\Delta_{\text{дисс}} C_p$ , Дж·моль <sup>-1</sup> ·К <sup>-1</sup>	5	4	13
$\Delta_{\text{ориент}} C_p$ , Дж·моль <sup>-1</sup> ·К <sup>-1</sup>	75	74	87
$n_{\text{ориент}}$	312	288	560
$\Delta_{\text{ориент}} H$ , кДж·моль <sup>-1</sup>	19,8	21,0	22,5

Нельзя, однако, полностью исключить и возможность того, что использованные в расчетах значения  $\Delta_{\text{trs}} C_p$  для изученных адамантанолов могут оказаться существенно завышенными. При проведении измерений методом ДСК теплового моста значения теплоемкости высокотемпературной фазы могут быть получены только от температур, на 35–50 К превышающих температуру соответствующего фазового перехода ([23–27], рис. 3 и 4). В то же время исследования 1-бромадамантана показывают, что теплоемкость его пластического кристалла (крI) меняется с температурой крайне неравномерно (рис. 4): в сравнительно узком температурном интервале 310–345 К она



увеличивается более чем на 20 % (от 246,5 до 300,4 Дж·моль<sup>-1</sup>·К<sup>-1</sup>), а при дальнейшем повышении температуры остается практически постоянной, достигая при 390 К значения 306,1 Дж·моль<sup>-1</sup>·К<sup>-1</sup>. Подобная аномалия в температурной зависимости теплоемкости пластического кристалла была обнаружена ранее и для 1-хлорадамантана [75]. Использование для экстраполяции значений теплоемкости пластического кристалла 1-бромадамантана только в интервале 345–390 К приводит к изменению теплоемкости при переходе крII – крI, более чем в 3 раза превышающему значение, определенное по данным адиабатической калориметрии. Наличие указанной аномалии в температурном ходе теплоемкости пластических фаз адамантанолов привело бы к значительно меньшим значениям  $\Delta_{\text{trs}}C_p$  для них и, соответственно, существенно уменьшило бы определяемые для этих веществ значения  $n_{\text{ориент}}$  и  $\Delta_{\text{ориент}}H$ . Так, например, уменьшение величины  $\Delta_{\text{trs}}C_p$  для 1-адамантанолоа в 2 раза (от 80 до 40 Дж·моль<sup>-1</sup>·К<sup>-1</sup>) привело бы с учетом вкладов, обусловленных диссоциацией димеров, к значениям  $n_{\text{ориент}} = 46$  и  $\Delta_{\text{ориент}}H = 12,4$  кДж·моль<sup>-1</sup>, гораздо более близким к значениям этих параметров для других веществ (табл. 5).

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основе полученных в ЛТОВ НИИ ФХП БГУ и систематизированных данных по параметрам фазовых переходов производных циклопентана, циклогексана и адамантана, образующих пластические кристаллы, вычислены параметры ориентационной неупорядоченности молекул в пластических фазах большой группы (25 соединений) замещенных этих циклоалканов – числа неэквивалентных ориентаций и средние разности энергий между основной и пластическими ориентациями молекул. Установлены некоторые закономерности в изменении значений  $n_{\text{ориент}}$  и  $\Delta_{\text{ориент}}H$  в рядах этих соединений. Достаточно большие значения чисел неэквивалентных ориентаций молекул в пластических кристаллах исследованных веществ обусловлены, вероятно, взаимной координацией поворотов (переориентаций) молекул в узлах кристаллической решетки, что приводит к образованию ими поворотных ансамблей.

Количественно оценено влияние образования ассоциатов молекул за счет водородной связи на параметры твердофазных переходов адамантанолов в предположении, что их молекулы в пластических и жестких кристаллах ассоциированы только до димеров. Аномально высокие значения  $n_{\text{ориент}}$  для гидроксипроизводных адамантана обусловлены, вероятнее всего, существованием значительных стерических затруднений для переориентаций молекул, ассоциированных за счет водородных связей, и, как следствие, образованием в их пластических кристаллах поворотных ансамблей с существенно большим числом молекул, чем для остальных исследованных производных циклоалканов.

Автор выражает благодарность профессору Г. Я. Кабо за постоянный, неослабевающий интерес к данному исследованию и плодотворное обсуждение результатов, представленных в работе.

## ЛИТЕРАТУРА

1. *Timmermans J.* // J. Phys. Chem. Solids, 1961. Vol. 18. P. 1.
2. *Астон Дж.* Пластические кристаллы // Физика и химия твердого состояния органических соединений. М., 1967. С. 488.
3. *Парсонидж Н., Стейвли Л.* Беспорядок в кристаллах. М., 1982. Ч. 1–2. 290 с.
4. *Meyer M., Duparc O. B.* // Adv. Solid-State Chem. 1993. Vol. 36. P. 2.
5. *Wurlfing A.* // Int. Rev. Phys. Chem. 1993. Vol. 12. P. 89.
6. *Kolesov V. P.* // Thermochim. acta. 1995. Vol. 266. P. 129.
7. *Букалов С. С., Лейтес Л. А.* // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1989. Т. 53, № 9. С. 1715.
8. *Brot C., Lassier-Govers B.* // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1976. Bd. 80. S. 31.
9. *Haida O., Suga H., Seki S.* // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1977. Vol. 50. P. 802.
10. *Adachi K., Suga H., Seki S.* // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1968. Vol. 41. P. 1073.
11. *Suga H.* // Thermochim. acta. 1999. Vol. 328. P. 9.
12. *Paroli M. R., Kawai N. T., Butler I. S., Gilson D. F. R.* // Can. J. Chem. 1988. Vol. 66. P. 1973.
13. *Diky V. V., Kabo G. J., Kozyro A. A. et al.* // J. Chem. Thermodyn. 1993. Vol. 25. P. 1169.
14. *Diky V. V., Kabo G. J., Kozyro A. A. et al.* // J. Chem. Thermodyn. 1994. Vol. 26. P. 1001.
15. *Kabo G. J., Diky V. V., Kozyro A. A. et al.* // J. Chem. Thermodyn. 1995. Vol. 27. P. 953.
16. *Kabo G. J., Blokhin A. V., Kozyro A. A., Diky V. V.* // Thermochim. acta. 1996. Vol. 290. P. 13.
17. *Blokhin A. V., Kabo G. J., Kozyro A. A. et al.* // Thermochim. acta. 1997. Vol. 292. P. 19.
18. *Kabo G. J., Blokhin A. V., Kozyro A. A. et al.* // Thermochim. acta. 1998. Vol. 313. P. 111.
19. *Кабо Г. Я., Козыро А. А., Блохин А. В.* Химические проблемы создания новых материалов и технологий. Мн., 1998. С. 237.
20. *Kabo G. J., Kozyro A. A., Frenkel M., Blokhin A. V.* // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1999. Vol. 326. P. 333.
21. *Kabo G. J., Blokhin A. V., Charapennikau M. B. et al.* // Thermochim. acta. 2000. Vol. 345. P. 125.
22. *Блохин А. В., Кабо Г. Я., Кабо А. Г.* // Ж. физ. химии. 2000. Т. 74, № 6. С. 989.
23. *Блохин А. В., Черепенников М. Б., Кабо Г. Я.* Избранные научные труды Белорусского государственного университета: В 7 т. Мн., 2001. Т. 5. С. 429.
24. *Charapennikau M. B., Blokhin A. V., Kabo G. J. et al.* // Thermochim. acta. 2002. Vol. 382. P. 109.
25. *Черепенников М. Б., Блохин А. В., Кабо А. Г., Гусаков А. Г.* // Весці АН Беларусі. Сер. хім. н. 2001. № 2. С. 43.
26. *Charapennikau M. B., Blokhin A. V., Kabo G. J., Kabo A. G.* // J. Chem. Thermodyn. 2003. Vol. 35. P. 145.
27. *Черепенников М. Б., Кабо Г. Я., Блохин А. В., Гусаков А. Г.* // Ж. физ. химии. 2003. Т. 77, № 3. С. 428.
28. *Guthrie G. B., McCullough J. P.* // J. Phys. Chem. Solids. 1961. Vol. 18. P. 53.
29. *Clark T., McKervey M. A., Mackle H., Rooney J. J.* // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1. 1974. Vol. 70. P. 1279.
30. *Amzel L. M., Becker L. N.* // J. Phys. Chem. Solids. 1964. Vol. 30. P. 521.
31. *Kozyro A. A., Blokhin A. V., Kabo G. J., Paulechka Y. V.* // J. Chem. Thermodyn. 2001. Vol. 33. P. 305.
32. *Павлечко Е. В., Блохин А. В., Кабо Г. Я.* // Весці АН Беларусі. Сер. хім. н. 2001. № 4. С. 34.
33. *Кабо Г. Я., Блохин А. В., Павлечко Е. В.* Избранные научные труды Белорусского государственного университета: В 7 т. Мн., 2001. Т. 5. С. 382.
34. *Косов В. И., Малышев В. М., Милнер Г. А. и др.* // Измерительная техника. 1985. № 11. С. 56.
35. *Kabo G. J., Kozyro A. A., Marchand A. et al.* // J. Chem. Thermodyn. 1994. Vol. 26. P. 129.
36. *Pavese F., Malyshev V. M.* // Advances Cryog. Eng. 1994. Vol. 40. P. 119.

37. *Kabo A. G., Diky V. V.* // Thermochim. acta. 2000. Vol. 347. P. 79.
38. *Virlet J., Quiroga L., Boucher B.* // Molec. Phys. 1983. Vol. 48. P. 1289.
39. *Bee M., Amoureux J. P.* // Molec. Phys. 1982. Vol. 47. P. 533.
40. *Jacobs C. J., Parks G. S.* // J. Amer. Chem. Soc. 1934. Vol. 56. P. 1513.
41. *Aston J. G., Fink H. L., Schumann S. C.* // J. Amer. Chem. Soc. 1943. Vol. 65. P. 341.
42. *Douslin D. R., Huffman H. M.* // J. Amer. Chem. Soc. 1946. Vol. 68. P. 173.
43. *Szasz G. J., Morrison J. A., Pace E. L., Aston J. G.* // J. Chem. Phys. 1947. Vol. 15. P. 562.
44. *Burger L. L., Cady G. H.* // J. Amer. Chem. Soc. 1951. Vol. 73. P. 4243.
45. *Parks G. S., Kennedy W. D., Gates R. R. et al.* // J. Amer. Chem. Soc. 1956. Vol. 78. P. 56.
46. *Murthy S. S. N.* // Thermochim. acta. 2000. Vol. 359. P. 143.
47. *Gross M. E., Oliver G. D., Huffman H. M.* // J. Amer. Chem. Soc. 1953. Vol. 75. P. 2801.
48. *Parks G. S., Huffman H. M., Thomas S. B.* // J. Amer. Chem. Soc. 1930. Vol. 52. P. 1032.
49. *Aston J. G., Szasa G. J., Finke H. L.* // J. Amer. Chem. Soc. 1943. Vol. 65. P. 1135.
50. *Ruehrwein R. A., Huffman H. M.* // Ibid. P. 1620.
51. *Büsing D., Hamann F., Würflinger A.* // Thermochim. acta. 1997. Vol. 299. P. 33.
52. *Mraw S. C., Naas-O'Rourke D. F.* // J. Chem. Thermodyn. 1980. Vol. 12. P. 691.
53. *Alvik T., Borgen G., Dale J.* // Acta Chem. Scand. 1972. Vol. 26. P. 1805.
54. *Parks G. S., Huffman H. M.* // J. Amer. Chem. Soc. 1930. Vol. 52. P. 4381.
55. *Huffman H. M., Eaton M., Oliver G. D.* // J. Amer. Chem. Soc. 1948. Vol. 70. P. 2911.
56. *Haida O., Suga H., Seki S.* // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1977. Vol. 50. P. 802.
57. *Würflinger A., Kreutzenbeck J.* // J. Phys. Chem. Solids. 1978. Vol. 39. P. 193.
58. *Nakamura N., Suga H., Seki S.* // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1980. Vol. 53. P. 2755.
59. *Gonthier-Vassal A., Szwarc H.* // Thermochim. acta. 1998. Vol. 320. P. 141.
60. *Murthy S. S. N.* // Thermochim. acta. 2000. Vol. 359. P. 143.
61. *Kobashi K., Oguni M.* // J. Chem. Thermodyn. 1995. Vol. 27. P. 979.
62. *Gonthier-Vassal A., Szwarc H.* // Chem. Phys. Lett. 1986. Vol. 129. P. 5.
63. *Kelly K. K.* // J. Amer. Chem. Soc. 1929. Vol. 51. P. 1400.
64. *Adachi K., Suga H., Seki S.* // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1968. Vol. 41. P. 1073.
65. *Mayer J., Rachwalska M., Sciesinska E., Sciesinski J.* // J. Phys. (France). 1990. Vol. 51, № 9. P. 857.
66. *Maria T. M. R., Costa F. S., Leitao M. L. P., Redinha J. S.* // Thermochim. acta. 1995. Vol. 269/270. P. 405.
67. *Kishimoto I., Pinvidic J. J., Matsuo T., Suga H.* // Proc. Jap. Acad. B. 1991. Vol. 67, № 4. P. 66.
68. *Huffman H. M., Todd S. S., Oliver G. D.* // J. Amer. Chem. Soc. 1949. Vol. 71. P. 584.
69. *Chang S.-S., Westrum E. F., Jr.* // J. Phys. Chem. 1960. Vol. 64. P. 1547.
70. *Pistorius C.W.F.T., Resing G.C.* // Mol. Cryst. and Liquid Cryst. 1969. Vol. 5. P. 353.
71. *Andrews J. T. S., Carpenter R. E., Martinko T. M. et al.* // Mol. Cryst. and Liquid Cryst. 1978. Vol. 41. P. 357.
72. *Espeau P., Ceolin R.* // Thermochim. acta. 2001. Vol. 376. P. 147.
73. *Clark T., Knox T. Mc. O., Mackle H., McKervey M. A.* // J. Chem. Soc. Faraday Trans. Part 1. 1977. Vol. 73. P. 1224.
74. *Klingen T. J., Sherman L. R.* // J. Phys. Chem. 1979. Vol. 83. P. 1876.
75. *Kobashi K., Kyomen T., Oguni M.* // J. Phys. Chem. Solids. 1998. Vol. 59. P. 667.
76. *Paroli R. M., Kawai N. T., Butler I. S., Gilson D. F. R.* // Can. J. Chem. 1988. Vol. 66. P. 1973.
77. *Pirsch J.* // Monatsh. Chem. 1966. Bd. 97. S. 260.
78. *Kawai N. T., Gilson D. F. R., Butler I. S.* // Can. J. Chem. 1991. Vol. 69, № 11. P. 1758.
79. *Salman S. R., Abas K. F.* // Thermochim. acta. 1989. Vol. 142. P. 245.
80. *Foulon M., Amoureux J. P., Sauvajol J. L. et al.* // J. Phys. C: Solid State Phys. 1984. Vol. 17. P. 4213.
81. *Дружинина А. И., Варущенко Р. М., Саркисова В. С., Пимерзин А. А.* // Ж. физ. химии. 2000. Т. 74, № 3. С. 404.

82. Krouk V. S., Kabo G. J., Blokhin A. V. et al. // *Thermochim. acta*. 2002. Vol. 389. P. 11.
83. Font J., Muntasell J. // *Mat. Res. Bull.* 1995. Vol. 30. P. 839.
84. Wisotzki K. D., Würflinger A. // *J. Phys. Chem. Solids*. 1982. Vol. 43. P. 13.
85. Jenau M., Würflinger A. // *Z. phys. Chem.* 1997. Bd. 199. S. 255.
86. Takeoka Y. // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1985. Vol. 58. P. 2461.
87. Christian S. D., Grundnes J., Klaeboe P. et al. // *Acta chem. scand.* 1980. Vol. A 34. P. 391.
88. Kawai T. N., Gilson D. F. R., Butler I. S. // *Can. J. Chem.* 1991. Vol. 69. P. 1758.
89. Zeng S. X., Simmons R. O. // *J. Chem. Phys.* 1999. Vol. 110. P. 1650.
90. Sandrock R., Schneider G. M. // *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 1983. Bd. 87. S. 197.
91. Полещук П. А., Кабо Г. Я., Френкель М. Л. // *Ж. физ. химии*. 1988. Т. 62. С. 1105.
92. Блохин А. В., Павлечко Е.В., Кабо Г. Я. // *Ж. структур. химии*. 2000. Т. 41, № 5. С. 924.
93. Farman H., Coveney F., Dore J. C., Bellisent-Funel M. C. // *Mol. Phys.* 1996. Vol. 87. P. 1217.
94. Affouard F., Hedoux A., Guinet Y. et al. // *J. Phys.: Condens. Matter*. 2001. Vol. 13. P. 7237.
95. Affouard F., Descamps M. // *Phys. Rev. B*. 1999. Vol. 59. P. 9011.
96. Depondt Ph., Breymann W. // *Mol. Phys.* 1996. Vol. 87. P. 1015.
97. Sirota E. B., Singer D. M., King H. E. Jr. // *J. Chem. Phys.* 1994. Vol. 100. P. 1542.
98. Luty T., Rohleder K., Lefebvre J., Descamps M. // *Phys. Rev. B*. 2000. Vol. 62. P. 8835.



В. С. Крук, З. А. Антонова, Г. Я. Кабо,  
О. В. Говин, Ю. В. Максимук

---

## ИНФОРМАЦИОННЫЕ БАЗЫ ДАННЫХ ДЛЯ ХИМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ

**Н**еобходимость совершенствования технологии производств органического синтеза и нефтепереработки обусловлена проблемами экологии, энерго- и ресурсосбережения. Доля затрат на сырье и энергию в промышленном органическом синтезе в Республике Беларусь на 30–60 % выше, чем в аналогичных зарубежных производствах. Энергозатраты на основных производствах азотной промышленности выше примерно на 35 %. Частичное решение этих проблем может быть достигнуто в результате сокращения числа побочных продуктов, являющихся отходами производства, и за счет использования их в качестве сырья для малотоннажных производств [1–3].

Темпы научно-технического прогресса и интенсификации промышленности зависят главным образом от развития эффективных методов и средств управления наукой и техникой. Принятие своевременных решений о проведении исследований стало невозможным без глубокого анализа текущей и прогнозной информации, которую в современных условиях можно обработать только с применением сетей ЭВМ, персональных компьютеров, а также информационных баз данных.

Поиск информации и доступ к ней специалистов и ученых на различных этапах выполнения научно-исследовательских и опытно-конструкторских работ превратился в отдельную проблему. Отсутствие необходимых сведений о мировых достижениях и тенденциях развития науки и техники, а также несоответствие системы научно-технической, экономической и коммерческой информации требованиям сегодняшнего дня являются одной из причин отставания нашей страны по уровню выпускаемой продукции. Другая причина состоит в существенных различиях принципов развития промышленности органического синтеза Республики Беларусь и промышленно развитых стран. В республике предпочтение было отдано строительству многотоннажных производств органического синтеза, почти полностью работающих на привозном сырье. В настоящее время в республике работает 67 предприятий химической и нефтехимической промышленности. Мощность производств основных продуктов составляет (в тыс. т/год): капролактам – 105,8, диметилтерефталат – 187,5, азотные удобрения – 607,7, бензол – 40,2, ксилол – 27,8 и акрилонитрил – 62,7 [4]. Зарубежный опыт свидетельствует о предпочтительности организации гибких производств с очень широкой номенклатурой химических ве-

ществ и товаров. Существенно более широкий ассортимент веществ и товаров делает производство экономически более стабильным, конкурентоспособным на внутреннем и мировом рынках, позволяет достигать высокой экономической эффективности использования сырья, энергии и уменьшения нагрузки на экологические системы. Поэтому главным направлением развития промышленности органического синтеза в Беларуси должно стать создание на основе комплексного использования сырья небольших производств высокотехнологических продуктов с высокой стоимостью на мировом рынке.

Расширение номенклатуры химических веществ и товаров на действующих производствах не может быть произвольным. Оно должно обосновываться логикой возможных превращений некоторых базовых компонентов и потребительскими качествами веществ и товаров, изготавливаемых из них. Фундаментом для этого служат информационные базы данных, аккумулирующие сведения о способах производства химически родственных групп веществ, их физико-химических свойствах, потребительских характеристиках, альтернативных технологиях, катализаторах процессов и т. п., а также блоки расчетных программ для определения термодинамически обоснованных условий синтеза, параметров, необходимых для проектирования, анализа веществ и т. п.

В лаборатории термодинамики органических веществ и на кафедре физической химии БГУ на протяжении ряда лет ведутся работы по созданию специализированных баз научно-технических данных. Выполнено обоснование принципов рациональной структуры информационно-аналитических систем для отраслей промышленности органического синтеза (капролактам – «Lactam», мочевины и ее производные – «Карбамид», полиэтилентерефталат – «Лавсан») и переработки нефти и ее фракций («Стандартные химические эксергии С, Н, О, N, S-содержащих органических веществ»). Разработаны методики поиска, принципы анализа и формализации информационных источников, создано программное обеспечение для их функционирования. Основными источниками информации служили публикации в различных научных и научно-производственных журналах, описания патентов, отчеты по НИР и НИОКР, материалы конференций, диссертаций.

В последнее время существенную помощь в получении информации оказывают различные электронные базы данных, доступные через Internet, в частности, ВИНТИ предлагает электронную версию реферативного журнала «Химия» [5]. Кроме библиографических баз данных имеются специализированные электронные системы по свойствам веществ. Эти системы содержат информацию, полученную на основе обработки большого числа литературных источников. Например, базы данных по термодинамическим свойствам веществ ИВТАНТЕРМО (Москва) и TRC (США).

База ИВТАНТЕРМО представляет собой автоматизированную систему, предназначенную для обеспечения научных работников, инженеров и конструкторов информацией о термодинамических свойствах индивидуальных веществ в стандартном состоянии в широком интервале температур. Для всех веществ, содержащихся в базе ИВТАНТЕРМО, хранится следующая термодинамическая и вспомогательная информация: химическая формула, название вещества, молекулярная масса, энтальпия образования при 298,15 К, теплоемкость ( $C_p$ ) при 298,15 К, энтропия при 298,15 К, теплоемкость в широком температурном интервале (для газов).



База TRC создавалась Центром термодинамических исследований Техасского университета (с 1961 г.), который занимается изучением, оценкой, отбором и публикацией наиболее достоверных экспериментально полученных данных о физических и термодинамических свойствах химических соединений и их смесей. В настоящее время Термодинамический исследовательский центр национального института стандартов и технологии создает глобальную систему физико-химической информации Researcher. Она включает в себя хранилище информации, доступное на бесплатной основе, в том числе и для белорусских организаций и пользователей [6], стандарты [7], программное обеспечение для сбора и анализа информации (GDC). Информация включает теплофизические и термохимические характеристики веществ, смесей и химических реакций, необходимые для научных исследований и создания новых материалов, разработки химических процессов, энергетики, экологии и санитарии. В настоящее время действует компьютерная программа для сбора информации и договор с издательством научного журнала «Journal of Chemical and Engineering Data» о том, что публикуемая в нем информация обрабатывается GDC и помещается в общедоступное хранилище. Функционирующая система позволяет решить ряд задач по сохранению информации, ее доступности, скорости получения, автоматическому контролю качества данных, что ведет к высвобождению человеческих ресурсов при обработке данных, развитию «компьютерной науки», когда компьютеры выявляют закономерности и аномалии.

Кроме этого имеется большое число специализированных баз данных по свойствам отдельных классов соединений, их синтезу, методам исследований и контролю качества продукции, автоматизации производства и т. д. [8–12].

Анализ различного рода электронных баз позволил сформулировать основные требования к ним. База должна обеспечивать более высокий, чем обычные универсальные базы, уровень концентрации информации, более удобную структуру распределения информации, существенно большее разнообразие по объему (рефераты, тексты статей, патентов, отчетов) и виду информации (тексты, таблицы, графики, схемы и т. п.), возможность использования вспомогательных программ для переработки информации из основной базы данных (например, программы расчета термодинамических свойств, химических и фазовых равновесий, химических эксергий и эксергетических балансов).

## ОТРАСЛЕВАЯ ИНФОРМАЦИОННАЯ БАЗА ДАННЫХ «LACTAM»

В качестве образца информационно-аналитической системы нами была создана специализированная база научно-технических данных для одного из крупнейших производств промышленности органического синтеза Республики Беларусь – капролактама [13].

В основу базы «Lactam» положена иерархическая структура данных на основе ключевых слов-признаков, образованных из названий используемых веществ, технологических операций, свойств соединений и т. п. (рис. 1). Она представляет собой строго ограниченный набор из 89 ключевых слов-признаков и неограниченного дополнительного списка по побочным и вспомогательным веществам. Информация систематизируется на основе древовидной раз-

ветвляющейся структуры с использованием ключевых слов различного уровня. Ключевые слова 1-го уровня образуют названия исходных, промежуточных и конечных продуктов производства капролактама. Следующий уровень образуют слова, дающие общие характеристики соединений (свойства веществ, химические реакции, методы анализа, технология и экономика производства, экология и охрана труда). Дальнейшее повышение уровня ключевого слова приводит к конкретизации понятия. Например, общий раздел «Свойства вещества» включает подразделы: физико-химические свойства, термодинамические, транспортные, оптические и т. д. Такой подход к разграничению ключевых слов по уровням позволил создать достаточно ясную и универсальную структуру базы. В литературных источниках кроме основных соединений дается описание и других встречающихся в тексте веществ, их свойств, применения (например, продукты реакции с участием основных соединений, побочные вещества технологических процессов и т. п.). Эти соединения также вводятся в базу данных, но с меньшей степенью детализации, образуя отдельный раздел «Дополнительные вещества».

Анализ содержания информационного источника выполняется экспертом, который определяет уровень значимости информации и принимает решение о его дальнейшей обработке. Обычно первичный анализ информации заключается в отборе всех данных, относящихся к областям исследований. Далее на основании отобранных ключевых слов производится описание источника информации. Причем описание может производиться достаточно формально на основании проверки на присутствие определенной комбинации ключевых слов в тексте. Но не всегда наличие реперных слов (это, как правило, касается ключевых слов первого, реже – второго порядка) является критерием выбора адреса информационного источника в базе данных. Иногда трудно разграничить информацию соответственно степени ее значимости. Только квалификация эксперта позволяет сделать правильный вывод о соответствии источника теме исследования и оценить полезность этих данных для НИР.

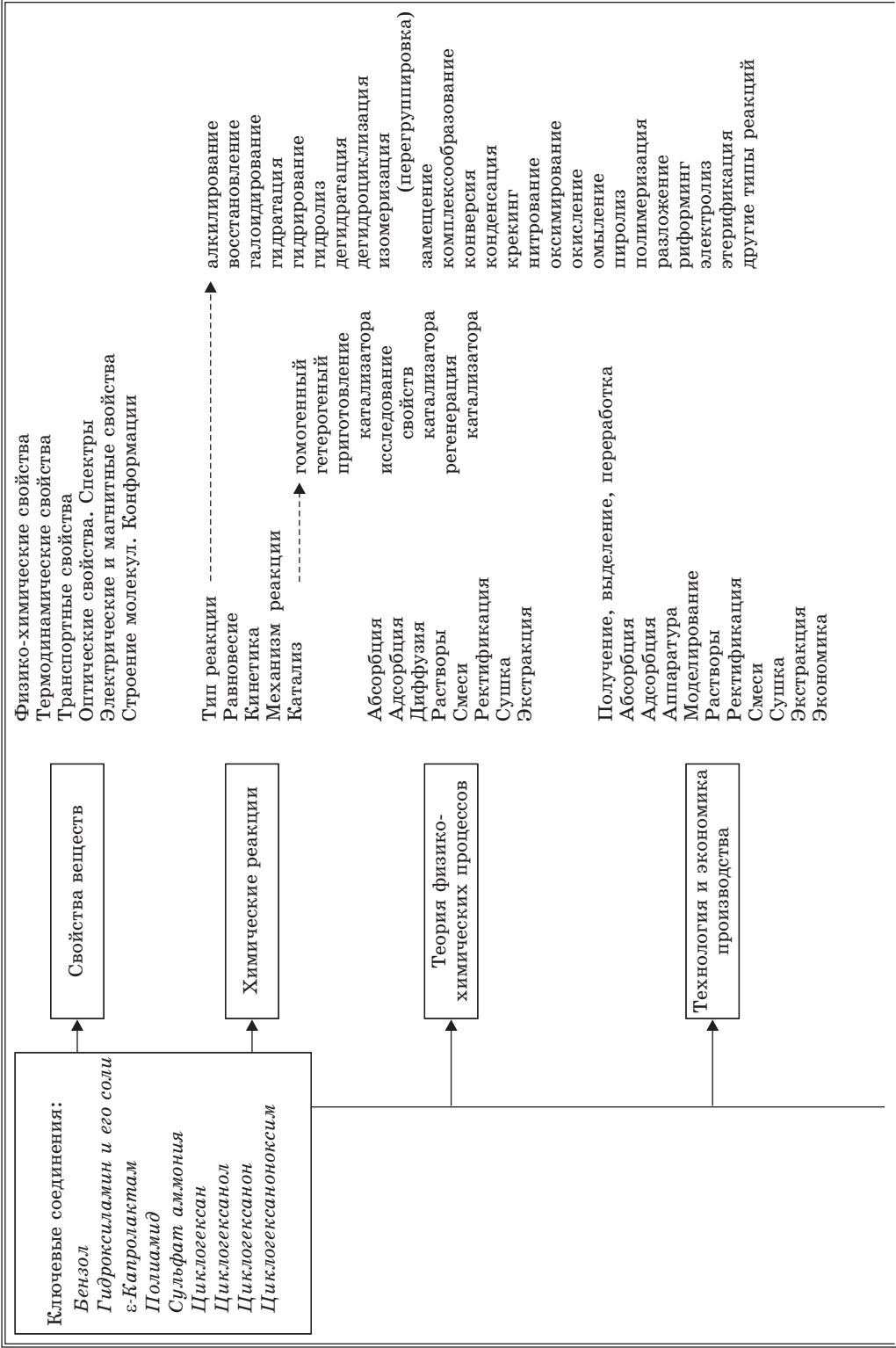
Система управления базой данных разработана на основе системы программирования баз данных FoxPro 2.6 для Windows [10, 14]. Основная программа состоит из трех подпрограмм:

- 1) ввода и регистрации текста;
- 2) осуществления поиска по ключевым словам и авторам;
- 3) редактирования структуры базы данных.

При своей работе подпрограммы используют следующие справочники и таблицы данных:

- 1) справочник ключевых слов;
- 2) справочник связи текст – автор;
- 3) таблицу описания текстов по ключевым словам;
- 4) текстовые файлы рефератов.

Предлагаемая программа позволяет проводить наполнение базы данных в режиме диалога, хранить информацию, выполнять поиск необходимых сведений и редактировать список ключевых слов, причем объем хранимых данных определяется лишь техническими характеристиками используемой ЭВМ. Она поддерживает все режимы работы с операционной системой Windows 95/98 и имеет современный дизайн оформления.



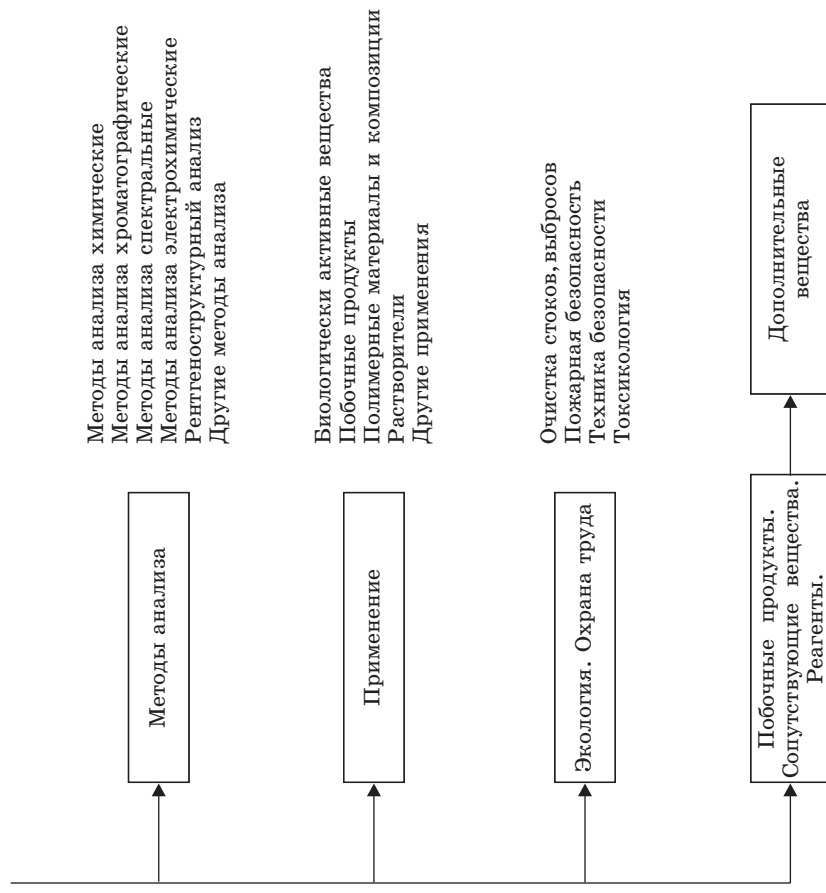


РИС. 1. Структура базы данных «Lastam»

Для пользователей основным режимом работы базы данных является поиск информации. Он может осуществляться по ключевым словам или авторам. В результате работы подпрограммы поиска выводится список рефератов статей и их авторов по заданному запросу, с текстами которых можно ознакомиться, обратившись к встроенной подпрограмме текстового редактора. Далее текст реферата может быть при необходимости распечатан или дополнительно отредактирован для вставки в другой документ.

Работа с базой данных в режиме «Поиск» осуществляется последовательным выбором ключевых слов разных уровней. Например, для нахождения физико-химических свойств циклогексана последовательно отмечаются слова-признаки: «Циклогексан» → «Свойства веществ» → «Физико-химические свойства». После этого включается программа поиска реферата. В результате открывается окно с таблицей (рис. 2). В статусной строке указано, какое количество рефератов найдено. В таблице предусмотрено поле для хранения логического пути текстов рефератов на жестком диске, например «C:\BASE-II\1989\ 6b2624.TXT», авторы этой статьи: «Sun T. F., Schouten J. A., Trapenniers N. J., Biswas J. A.». В дополнительном окне показаны код реферата по РЖХ, название статьи, авторы, выходные данные журнала, в

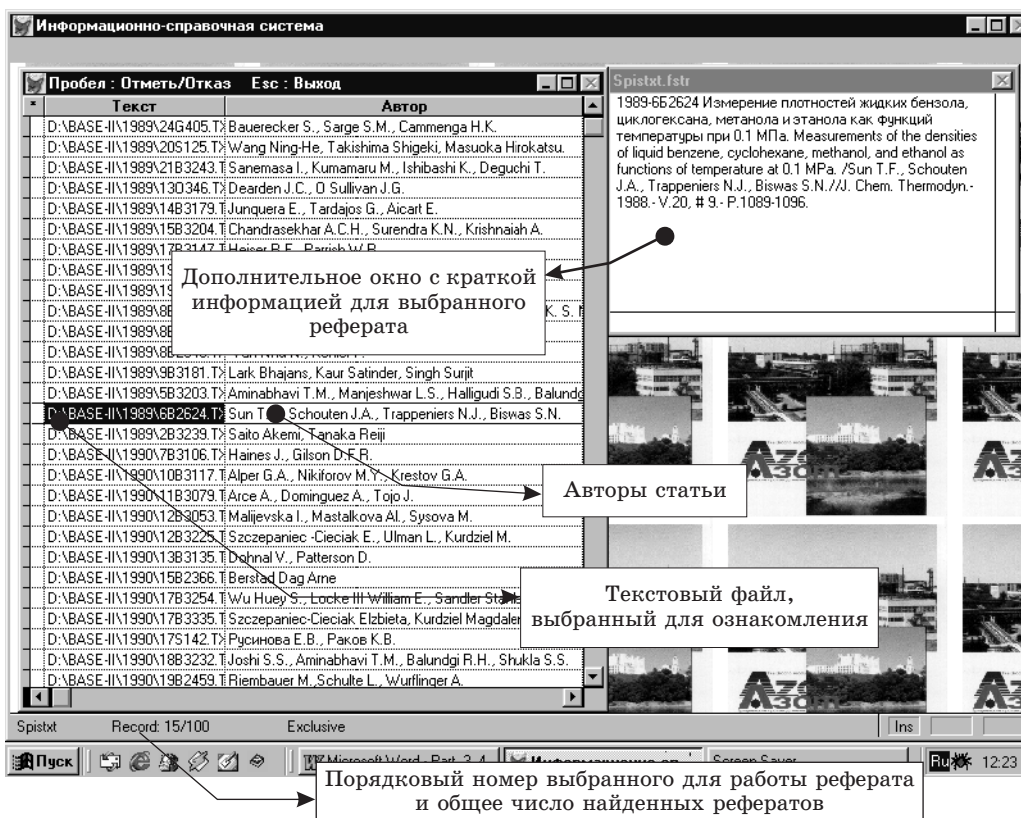


РИС. 2. Результаты поиска по физико-химическим свойствам циклогексана для базы данных «Lactam»

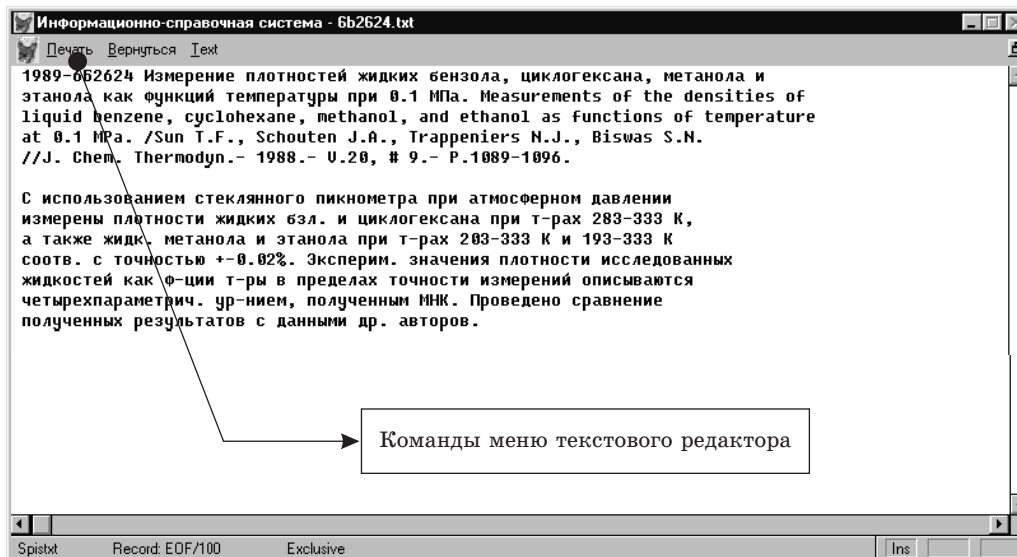


РИС. 3. Окно текстового редактора с текстом выбранного реферата 6b2624.TXT

котором опубликована статья. Если пользователю необходимо ознакомиться с текстом реферата, его нужно отметить и запустить подпрограмму текстового редактора. В новом окне текст реферата может быть распечатан, дополнительно отредактирован для вставки в другой документ и сохранен на жестком диске (рис. 3).

Чтобы найти рефераты по всем физико-химическим, термодинамическим, транспортным и другим свойствам циклогексана, следует выбрать раздел «Свойства веществ» второго подуровня. При этом будут найдены все рефераты, имеющие ключевые слова более низкого уровня.

Третья команда пункта «Поиск» – «Поиск по авторам». На экране разворачивается таблица, в которой указаны имя текстового файла и авторы статьи. Далее поиск по авторам можно проводить в ручном либо автоматическом режиме. Автоматический поиск может проводиться также и по части фамилии автора. Фамилия автора, введенная разными алфавитами (латинским или кириллицей), воспринимается программой как две различные.

Реферативная база данных «Lactam» предназначена для многоаспектного поиска опубликованных работ по технологии синтеза капролактама и сопутствующих веществ. База данных позволяет получить информацию о примерно 4 000 литературных источниках для основных соединений производства капролактама, о химико-технологических процессах с их участием, а также способах дополнительной переработки этих соединений.

Информационно-аналитическая система «Lactam» кроме своего основного назначения – поиска литературных источников – может использоваться для статистического анализа информации по производству капролактама.

Для этого определяем общее распределение числа литературных источников по основным веществам, участвующим в технологическом процессе производства капролактама. Чтобы найти общее число ссылок по свойствам, реакциям, применению бензола, следует в режиме «Поиск» отметить только слово



«Бензол». После завершения работы подпрограммы поиска в нижней части открывшегося окна указано, что найдено 1800 источников. Повторив указанную процедуру для остальных веществ, получим распределение числа литературных источников по основным веществам, как представлено на рис. 4.

Общее число источников, которые появляются в ответ на запрос, – 5127 ссылок, хотя в базе данных описано 3764 реферата. Такое несоответствие объяснимо. В большинстве рефератов встречается одновременно несколько ключевых слов. Например, если в реферате описывается реакция изомеризации циклогексаноноксида в капролактамы, то ссылка на него будет дана дважды: на слова «Капролактамы» и «Циклогексаноноксид». Кроме этого, все побочные вещества описываются параллельно, по крайней мере, с одним из основных веществ.

Как видно из рис. 4, наибольший объем информации представлен по свойствам бензола. Сравнительно много информации по циклогексану и побочным продуктам.

Ниже приведены данные по распределению литературных источников по свойствам циклогексана (рис. 5). Процедура определения числа ссылок такая же, как была описана для бензола, только выбираются конкретные свойства циклогексана.

Как следует из рис. 5, в информационных источниках очень мало внимания уделяется вопросам применения циклогексана и экологическим проблемам.

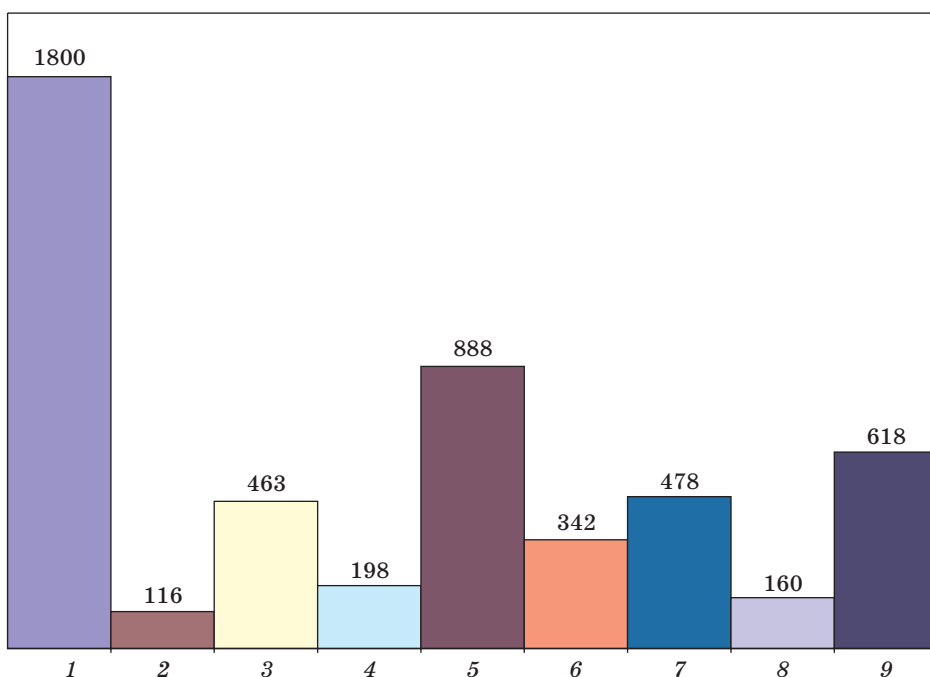


РИС. 4. Распределение числа литературных источников по веществам:  
1 – бензол, 2 – гидроксилламин и его соли, 3 – ε-капролактамы, 4 – сульфат аммония,  
5 – циклогексан, 6 – циклогексанол, 7 – циклогексанон, 8 – циклогексаноноксид,  
9 – дополнительные вещества

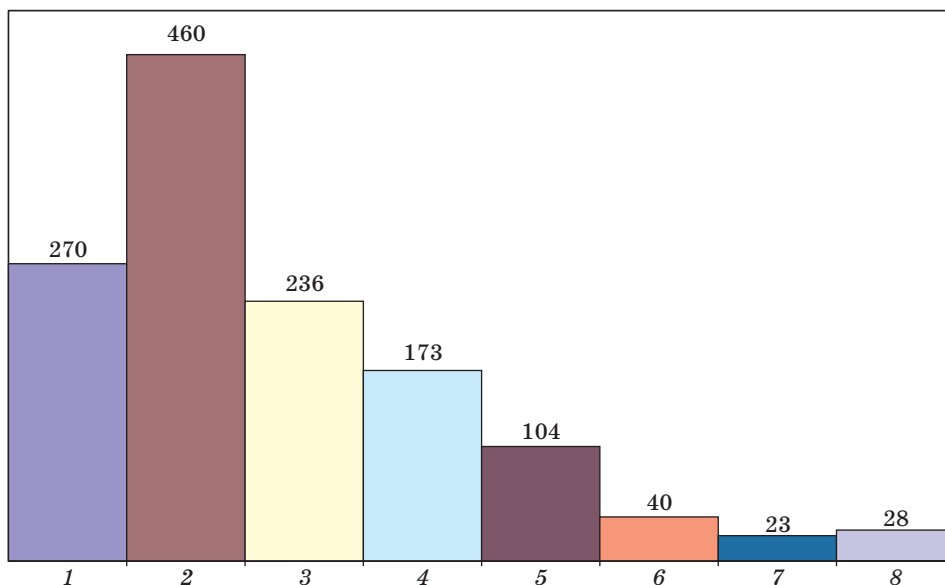


РИС. 5. Распределение числа литературных источников в базе данных «Lactam» для циклогексана по его свойствам:

1 – свойства вещества, 2 – химические реакции, 3 – теория физико-химических процессов, 4 – технология и экономика производства, 5 – методы анализа, 6 – применение, 7 – побочные продукты, 8 – экология

В заключение приведем пример распределения литературных ссылок по методам анализа основных веществ. По сравнению с первыми двумя примерами в этом случае демонстрируется третья ступень детализации понятия, которая касается уже конкретных методов анализа. Распределение числа литературных источников по методам анализа приведено на рис. 6.

Следует отметить, что на этом рисунке приведено общее число источников по каждому из методов анализа для всех соединений. Для этого в режиме «Поиск», например, ключевое слово «Спектральные методы анализа» отмечалось на каждой из ветвей основных соединений структуры базы данных. Данные диаграммы свидетельствуют о том, что значительная доля информации попадает в общий раздел «Другие методы анализа», не детализируясь. В этот раздел также будут попадать и все новые методы анализа, но это не столь существенно для ретроспективных баз данных, какой и является база данных «Lactam».

Функциональные возможности любой реферативной базы данных легко могут быть расширены. Например, база данных «Lactam» по мере замены текстов рефератов статей на оригинальные работы превращается в полнофункциональный библиографический справочник по производству капролактама. Другое направление модификации реферативной базы данных выражается в наполнении ее значимыми данными из оригинальных работ. При этом такая база данных может стать физико-химическим и термодинамическим справочником при сравнительно небольших затратах времени. Так, в реферативную базу данных «Lactam» был введен блок по термодинамическим и физико-химическим свойствам основных соединений, участвующих в производстве кап-

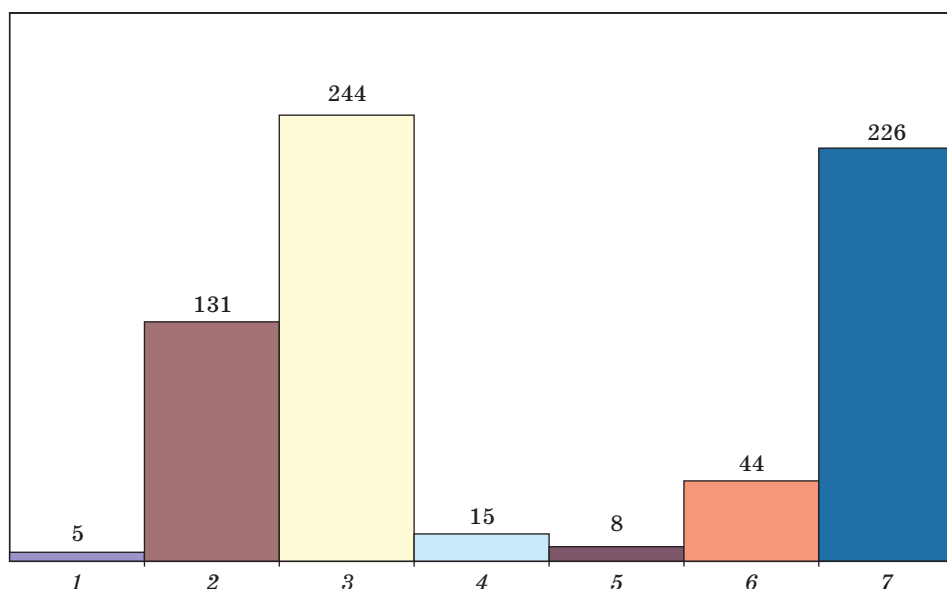


РИС. 6. Распределение числа литературных источников в базе данных «Lactam» по различным методам анализа:

1 – химические, 2 – хроматографические, 3 – спектральные, 4 – электрохимические, 5 – термический, 6 – рентгеноструктурный, 7 – другие

ролактама. В соответствующие разделы «Свойства веществ» – «Физико-химические свойства» и «Термодинамические свойства» были добавлены подуровни «Таблицы», в которых приведена информация по физико-химическим, термодинамическим свойствам веществ из оригинальных работ, тексты рефератов которых представлены в базе данных. Каждая из таблиц по возможности содержит сведения по названию соединения, его молекулярной массе, плотности, температурам плавления и кипения, давлению насыщенных паров при различных температурах, поверхностному натяжению, показателям преломления, вязкости, теплоемкостям, энтальпиям и энтропиям фазовых превращений, энергии сгорания и образования, энтропии.

Описанная выше разработка была использована при создании специализированной базы данных «Лавсан» по физико-химическим свойствам, методам синтеза и применению толуиловых кислот (орто-, мета-, пара-) и их метиловых эфиров для могилевского ПО «Химволокно».

Паратолуиловая кислота и параметилтолуилат являются промежуточными веществами и основными полупродуктами в синтезе терефталевой кислоты и диметилтерефталата, из которых в конечном итоге синтезируется полиэтилентерефталат – один из наиболее распространенных полимерных продуктов. Орто- и метатолуиловые кислоты и их метиловые эфиры образуются в указанных промышленных синтезах в качестве побочных продуктов и утилизируются в настоящее время путем сжигания. Поэтому созданная база данных может быть полезной специалистам, занимающимся созданием ресурсо- и энергосберегающих технологий и разработкой рациональных способов переработки отходов. База охватывает литературные источники за период с 1980 по 1999 год и включает в себя около 400 источников.

Система «Лавсан» имеет структуру, аналогичную БД «Lactam». Основное отличие составляют ключевые слова 1-го уровня. Они включают названия толуиловых кислот и их метиловых эфиров: ортотолуиловая кислота, метатолуиловая кислота, паратолуиловая кислота, метиловый эфир ортотолуиловой кислоты, метиловый эфир метатолуиловой кислоты, метиловый эфир паратолуиловой кислоты. Для создания всей базы «Лавсан» используется 76 ключевых слов-признаков.

Единая внутренняя структура и общие принципы функционирования баз данных «Лавсан» и «Lactam» позволят в дальнейшем легко их объединить, создав общую информационную систему по производству мономеров в химической промышленности Республики Беларусь.

### БАЗА ДАННЫХ «КАРБАМИД»

Одним из перспективных направлений развития химической промышленности Республики Беларусь может стать создание технологий синтеза большого числа производных мочевины с использованием карбамида, выпускаемого Гродненским ПО «Азот». Производные карбамида обладают необычайно широким спектром различных потребительских свойств. Фенилалкилкарбамиды применяются в качестве регуляторов роста растений, гербицидов, инсектицидов, бактерицидов, фунгицидов. Алкилпроизводные карбамида применяются для синтеза фармацевтических препаратов, красителей. Диалкилкарбамиды входят в состав смягчителей и антистатиков, применяемых при стирке текстильных изделий. Замещенные карбамиды служат исходными реагентами в синтезе уретанов и полиуретанов, для получения клеевых композиций. Фенилзамещенные карбамида применяются для изготовления светочувствительной эмульсии. Замещенные карбамида являются присадками к топливам, маслам, полимерам, повышая их термоокислительную стабильность. Моноалкилкарбамиды с общим числом углеродных атомов от 5 до 25 применяются для удаления нагаров, шлаков и других отложений, образующихся на стенках двигателей внутреннего сгорания. Алкилфенилкарбамиды понижают температуру застывания дизельных топлив. Производные карбамида используются в качестве противостарителей и термостабилизаторов синтетических каучуков, способны предотвращать сшивание полимеров с высокой степенью ненасыщенности. Импрегнирование полиамидных волокон растворами, содержащими карбамид, 1,1-дифенилкарбамид и другие, придает изделиям огнестойкость [15].

Информация о способах производства замещенных мочевины, их применении и потребительских качествах, физико-химических, термодинамических, транспортных и других свойствах веществ, участвующих в процессе производства, химических реакциях с их участием, по методам синтеза и анализа, по технологии, аппаратуре и экономике производства стала основой для создания базы данных «Карбамид».

При формировании базы данных были четко очерчены ее границы, что позволило избежать перегрузки базы большим объемом второстепенных или малозначительных работ по данному вопросу. Так, например, в систему, обслуживающую производство производных карбамида, не включались работы, относящиеся к технологии производства и применения самого карбамида, по-

сколькo объем информации по этим вопросам гораздо больше совокупного объема сведений по технологии производства и применения его производных.

При создании базы данных «Карбамид», также как и в случае БД «Лас-там», были определены типы информационных источников и способы работы с ними. Отобрано и систематизировано около 1000 первичных библиографических источников по производным карбамида, составлен список из 150 ключевых слов-признаков, на основании которых сформирована структура базы данных. К основным разделам этого списка относятся: применение замещенных мочевины; методы их синтеза; свойства этих веществ; химические реакции с их участием; теория физико-химических процессов; технология и экономика производства; методы анализа производных карбамида; экология и охрана труда. Каждый из этих разделов включает в себя дополнительные подразделы, детализирующие содержание информационного источника.

Раздел «Применение замещенных мочевины» содержит 50 слов-признаков, например аграрное применение, аналитическая химия, косметические препараты, лекарственные и физиологически активные препараты, пищевые добавки, поверхностно-активные вещества, присадки к топливам и маслам и т. д.

В созданной базе информация систематизирована на основе разветвленной структуры с использованием ключевых слов различного уровня (см. рис. 7).

Схема базы «Карбамид» состоит из 4 блоков. В блоке I ключевым словом 1-го уровня является «Применение». Ключевые слова 2-го уровня: 1.1. аграрное применение, 1.2. аналитическая химия, 1.3. загустители смазок, 1.4. косметические препараты, 1.5. лекарственные и физиологически активные препараты, 1.6. обработка тканей и волокон, 1.7. отвердители эпоксидных смол, 1.8. пищевые добавки, 1.9. поверхностно-активные вещества, 1.10. полимерные материалы, 1.11. присадки к топливам и маслам, 1.12. растворители, 1.13. стабилизаторы красок и чернил.

Ключевые слова 2-го уровня также дифференцируются.

Блок II представляет собой систему описания вещества различными способами.

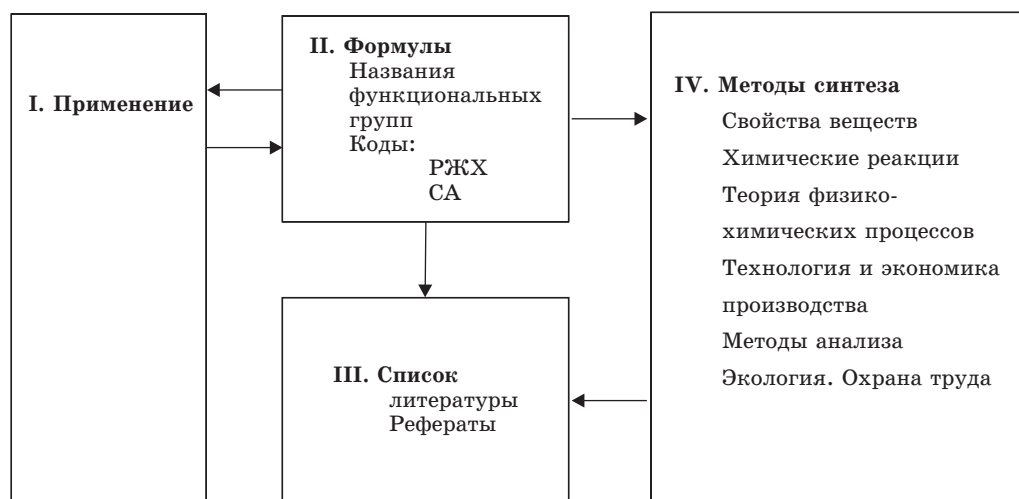


РИС. 7. Схема базы данных «Карбамид»

Регистрация веществ в базе данных проводится по брутто-формулам, названиям, функциональным группам, регистрационным номерам реферативных журналов «Химия» и «Chemical Abstract».

Первую группу регистрации составляет формульная запись. Основой для нее служит эмпирическая формула вещества, составленная по системе Хилла.

Следующий уровень регистрации – названия веществ. Названия веществ приводятся в алфавитном порядке согласно правилам IUPAC. Отдельный список образуют технические, медицинские, фирменные и другие названия соединений.

Особую группу регистрации составляют функциональные производные и продукты замещения. Функциональные производные получаются в результате замены атомов водорода функциональной группой. Их не следует путать с продуктами замещения атомов водорода нефункциональными заместителями: галогенами, нитро-, нитрозо- или азидогруппами.

Последнюю группу регистрации составляют регистрационные номера реферативных журналов «Химия» и «Chemical Abstract». Введение регистрационных номеров журнала «Chemical Abstract» связано с их универсальностью и

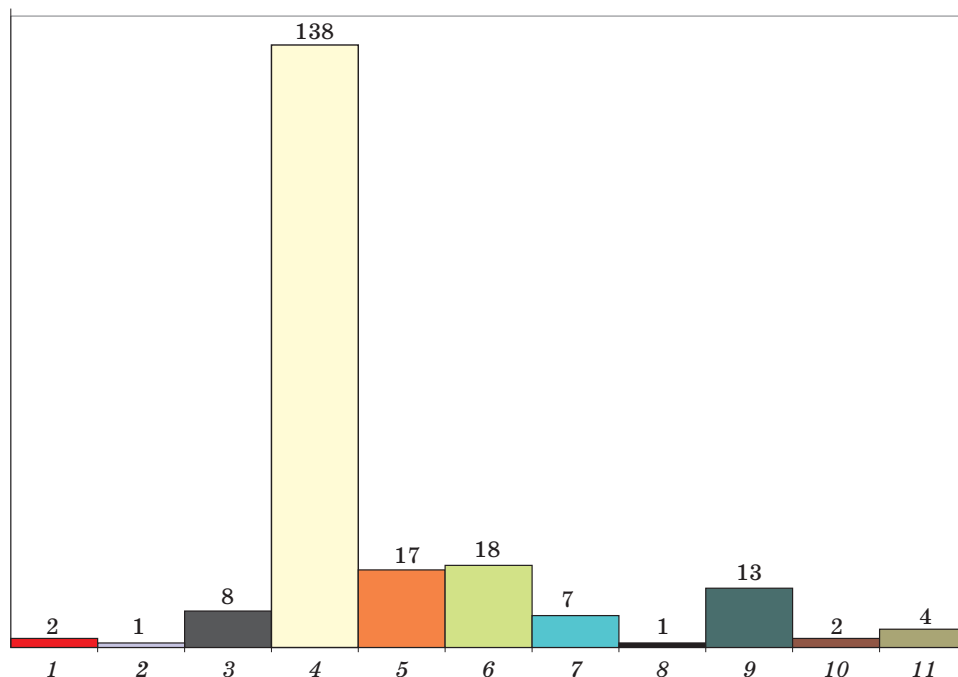


РИС. 8. Распределение числа литературных источников по методам синтеза замещенных мочевины:

1 – аминолит первичных аминов, 2 – взаимодействие аминов и алкилгалогенидов с цианатами щелочных металлов, 3 – взаимодействие аминов с мочевиной и нитромочевиной, 4 – взаимодействие аминосоединений с органическими изоцианатами, 5 – взаимодействие мочевины или ее производных с различными соединениями, 6 – взаимодействие первичных и вторичных аминов с фосгеном, 7 – взаимодействие с карбамомоилхлоридами, 8 – взаимодействие формамидов с тиокарбатами, 9 – карбонилирование аминов до замещенных мочевины, 10 – пиролиз карбаматов, 11 – синтез замещенных мочевины из амидов кислот перегруппировкой Гофмана



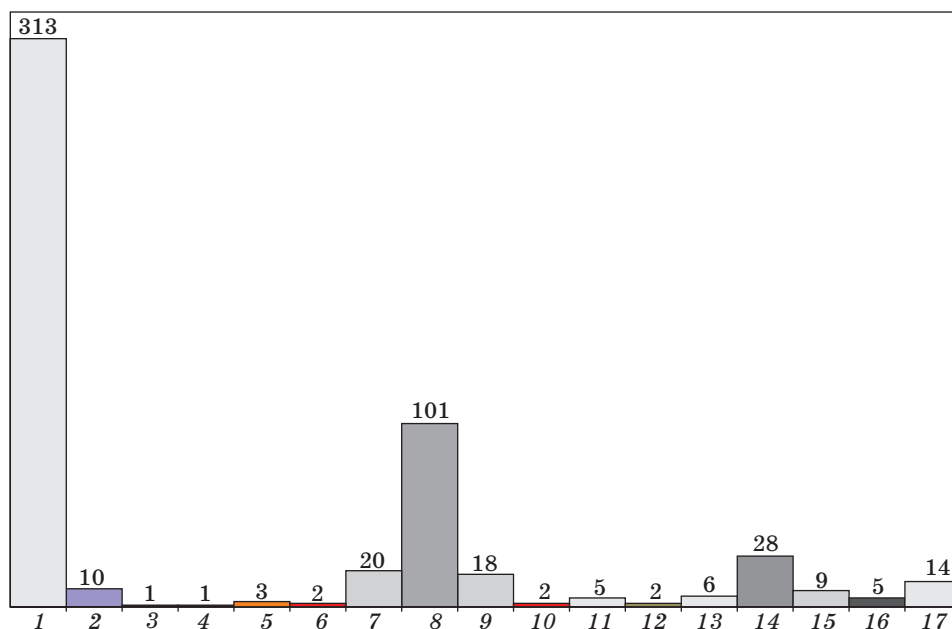


РИС. 9. Распределение числа литературных источников по областям применения замещенных мочевины:

1 – аграрное, 2 – аналитическая химия, 3 – взрывчатые вещества, 4 – водонепроницаемая пропитка бумаги, 5 – дубители, 6 – косметические препараты, 7 – краски, чернила и добавки к ним, 8 – лекарственные и физиологически активные препараты, 9 – обработка тканей и волокон, 10 – огнегасящие и пеногасящие добавки, 11 – отвердители эпоксидных и фенольных смол, 12 – пищевые добавки, 13 – поверхностно-активные вещества, 14 – полимерные материалы, 15 – присадки к топливам и маслам, 16 – растворители, 17 – уретаны

широтой использования в научной, справочной литературе (Sigma, Aldrich). Регистрационные номера располагаются в порядке их возрастания.

Блок III базы данных «Карбамид» представляет набор текстов рефератов публикаций, патентов, статей, отчетов в электронном виде.

Ключевые слова 1-го уровня, составляющие блок IV: «Методы синтеза», «Свойства веществ», «Химические реакции», «Теория физико-химических процессов», «Технология и экономика производства», «Методы анализа». В свою очередь, каждому слову 1-го уровня соответствует набор ключевых слов 2-го и более низких уровней.

Четыре первичных блока, содержащих ключевые слова 1-го порядка, формируют базис информационной системы. Ключевые слова более высоких уровней являются достаточно консервативными, но они могут изменяться по решению группы экспертов, составляющих базу данных.

База данных «Карбамид» на данный момент охватывает литературу по методам синтеза замещенных мочевины и их применению с 1969 по 1990 г. и включает 540 рефератов статей. Распределение их по методам синтеза представлено на рис. 8, а по применению – на рис. 9.

В базе данных «Карбамид» зарегистрировано 235 соединений. Первичными источниками информации в ней в основном являются патенты – 78 %,

журналы составляют 16 %, на другие источники (сборники статей, рукописи и т. д.) приходится 6 % ссылок.

Программное решение для базы данных «Карбамид» представляет собой систему, реализованную в классической, двухуровневой, архитектуре клиент – сервер. В текущей версии системы используется SQL-сервер Firebird 0.9.4 Test1 для Microsoft Windows. Это более современная платформа, чем используемая для информационно-аналитической системы «Lactam».

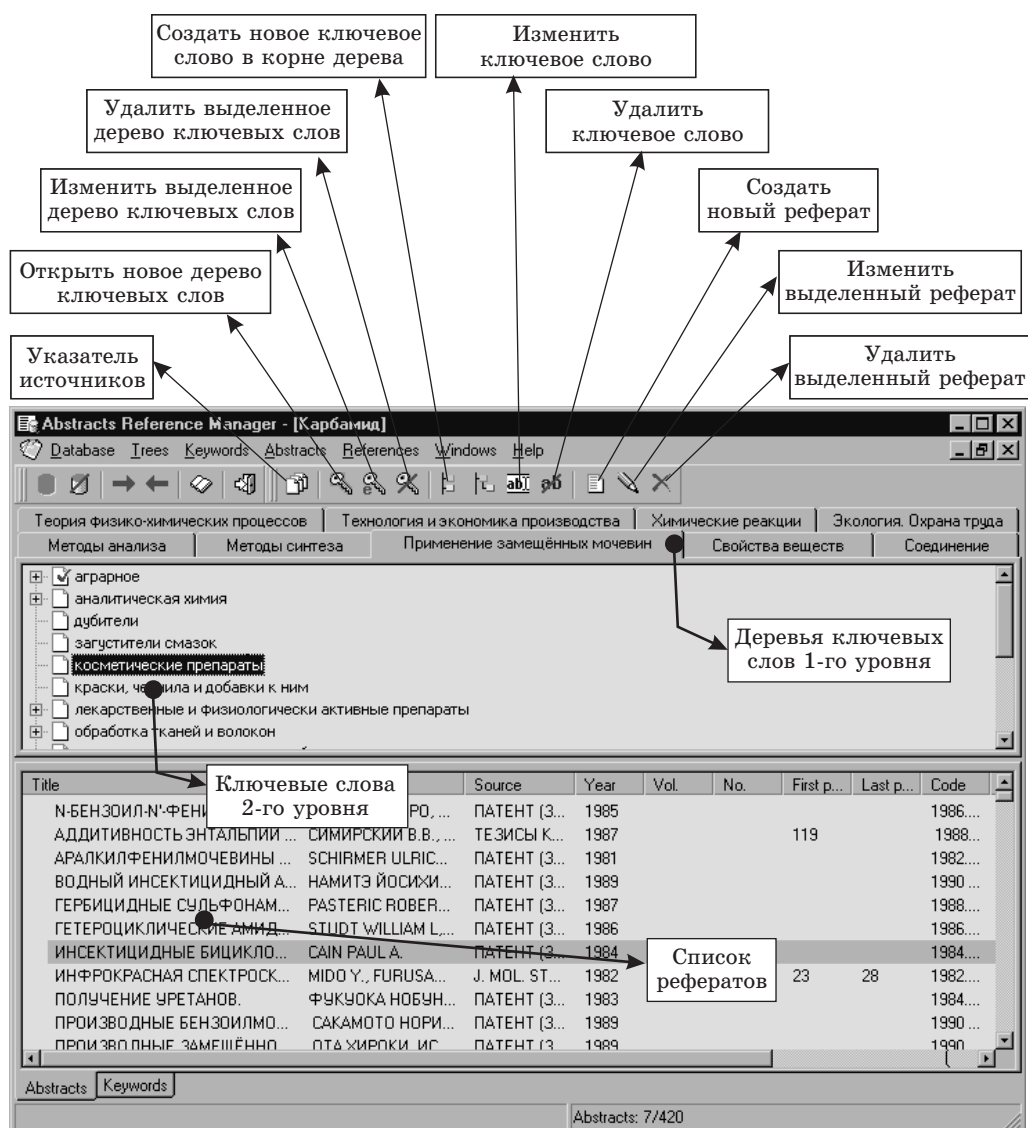


РИС. 10. Поле ключевых слов и рефератов

Концептуально модель базы данных относится к классу объектографических моделей, представляемых в терминах типов объектов, их свойств (аспектов описания) и отношений между ними. Концептуальный уровень описания предметной области является наиболее высоким уровнем абстракции, связывающей неформальные представления пользователей о сущностях реального мира с их информационными образами в создаваемой автоматизированной системе. Эта модель физически реализована в виде взаимосвязанных таблиц. Общий вид окна для ввода и поиска информации представлен на рис. 10.

Для введения больших объемов однотипной информации, например из электронного реферативного журнала ВИНТИ, используется дополнительное программное обеспечение: ArefMgr. В результате текстовая информация из электронного реферативного журнала «Химия» преобразуется в формат HTML, который затем автоматически переносится в базу данных. Кроме этого формат HTML, используемый для предварительной подготовки информации, позволяет легко вводить в базу данных любые источники из Internet.

## БАЗА ДАННЫХ «ПЛАСТИЧЕСКИЕ КРИСТАЛЛЫ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ»

Предложенное программное обеспечение было использовано при создании базы данных по физико-химическим свойствам пластических кристаллов органических веществ: «Пластические кристаллы органических веществ», являющейся примером разработки узкоспециализированной системы.

Вошедшая в ее основу информация систематизирована в виде разветвленной структуры с использованием ключевых слов различного уровня.

Ключевые слова 1-го уровня включают в себя разделы:

- вещества и системы;
- физико-химические свойства;
- теоретические исследования.

Ключевые слова 2-го уровня разбивают разделы 1-го уровня:

• «Вещества и системы» – органические соединения, ионные соединения, двухкомпонентные системы;

• «Физико-химические свойства» – термодинамические свойства, термофизические свойства, спектры, структура кристаллов, обзоры по физико-химическим свойствам пластических кристаллов;

• «Теоретические исследования» – моделирование пластических кристаллов, интерпретация молекулярной неупорядоченности в пластических кристаллах.

Ключевые слова 3-го уровня расчленяют информацию 2-го уровня на несколько разделов. Например, «Органические соединения»: углеводороды, кислородсодержащие органические соединения, азотсодержащие органические соединения, галогенсодержащие органические соединения, другие; «Термодинамические свойства»: теплоемкость, параметры фазовых переходов, термодинамические функции, давление насыщенного пара и энтальпии сублимации.

Некоторые ключевые слова 3-го порядка дифференцируются ключевыми словами 4-го уровня, например, «Углеводороды»: алканы, алкены, алкины,

циклоалканы, циклоалкены, клеточные углеводороды, ароматические углеводороды.

В пределах ключевых слов 4-го уровня соединения систематизированы по брутто-формуле, например, «Клеточные углеводороды»:

- $C_{10}H_{16}$  адамантан;
- $C_{13}H_{22}$  триметиладамантан;
- $C_{14}H_{20}$  диамантан;
- $C_{60}$  фуллерен;
- $C_{70}$  фуллерен;
- $C_8H_{14}$  бицикло[2.2.2]октан.

### БАЗА ДАННЫХ «СТАНДАРТНЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ ЭКСЕРГИИ C, H, O, N, S-СОДЕРЖАЩИХ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ»

Отдельного внимания заслуживает рассмотрение базы данных по эксергетическим функциям органических веществ. Эксергетический анализ является перспективным методом оценки степени термодинамического совершенства химико-технологических процессов и аппаратов и служит теоретической базой для разработки энергосберегающих технологий. Имеющиеся базы данных химических эксергий углеводородов и O, N, S-содержащих компонентов нефти ограничены. В настоящее время не существует справочных публикаций по эксергиям широкого класса органических веществ. Таблицы химических эксергий в монографии Шаргута и Петела [16] и учебном пособии Уолла [17] носят скорее демонстрационный характер и содержат небольшое число соединений (порядка 300). Среди получивших распространение изданий следует отметить также монографию Степанова [18], посвященную в основном химическим эксергиям неорганических материалов. Их расширение возможно на основе чрезвычайно дорогостоящих измерений или расчетных процедур, аналогичных применяемым в химической термодинамике.

Созданная нами база данных позволит дать научное обоснование наиболее рациональным способам химической переработки фракций нефти.

Для выполнения эксергетического анализа необходимы численные значения химических эксергий соединений, входящих в состав топлив и химически перерабатываемых фракций нефти. Они были обобщены и систематизированы в специализированной базе данных «Стандартные химические эксергии C, H, O, N, S-содержащих органических веществ» [19].

Функция эксергии однозначно определяется параметрами окружающей среды, составом рассматриваемого соединения и его термодинамическими свойствами: энтальпией образования, энтропией при температуре окружающей среды и зависимостью теплоемкости от температуры. При фиксированных параметрах окружающей среды для расчета химической эксергии вещества необходимо располагать его термодинамическими характеристиками. Набор соединений, для которых возможны расчеты химической эксергии, определяется наличием для них экспериментальных термодинамических данных, а справочная база данных химических эксергий является надстройкой над базами данных термодинамических свойств.

В данной базе данных использованы термодинамические характеристики свойств веществ: физические свойства соединений, характеристики фазовых переходов, термодинамические свойства веществ в конденсированном состоянии, термодинамические свойства веществ в состоянии идеального газа в интервале температур 0–3000 К [20, 21]. В [20] приведены данные для более чем 3700 углеводородов, а в [21] содержится информация по 2700 соединениям 160 различных классов.

При отсутствии необходимых значений термодинамических величин для расчета эксергии отдельных веществ мы обращались к оригинальным работам по измерению термодинамических свойств. В этом случае использовались сведения, представленные в работах Домальского и др. [22, 23]. Эти публикации являются обзорами экспериментальных работ по измерению термодинамических свойств с экспертной оценкой достоверности представленных в статьях результатов.

В основу базы данных «Стандартные химические эксергии С, Н, О, N, S-содержащих органических веществ» положена классическая структура, используемая при создании термодинамических справочников, которая представляет собой систему разного типа электронных таблиц эксергий веществ в зависимости от температуры:

**А.** значения стандартных энтальпий сгорания и химических эксергий при 298,15 К следующих классов органических веществ: алканы, алкены, алкины, алкилбензолы, циклоалканы, циклоалкены, спирты, альдегиды, кетоны и эфиры;

**В.** значения стандартных химических эксергий алканов, алкенов, алкинов, алкилбензолов, циклоалканов, спиртов, альдегидов и кетонов в состоянии идеального газа в интервале 298,15–1000 К;

**С.** значения стандартных химических эксергий алканов, алкенов, алкилбензолов, циклоалканов, спиртов и кетонов в конденсированном состоянии в интервале 10–380 К.

Количество соединений различных классов в базе данных приведены в таблице.

*Таблица*

**Количество соединений различных классов в базе данных  
«Стандартные химические эксергии С, Н, О, N, S-содержащих органических веществ»**

Класс	Тип таблиц		
	А	В	С
Алканы	219	208	24
Алкены	41	38	15
Алкины	43	28	–
Циклоалканы	50	53	12
Циклоалкены	12	–	–
Алкилбензолы	96	43	11
Прочие углеводороды	24	–	–
Спирты	14	24	7

*Окончание таблицы*

Класс	Тип таблиц		
	А	В	С
Альдегиды	19	8	–
Кетоны	57	30	6
Простые эфиры	142	–	–
Кислоты	11	–	–
Сложные эфиры	276	–	–
Фенолы	7	–	–
N-органика	51	–	–
NO-органика	7	–	–
S-органика	123	–	–
Всего	1192	432	75

На крупных предприятиях органического синтеза и нефтехимии Республики Беларусь, таких как РУП «Химволокно» (г. Могилев), ГП «Азот» (г. Гродно), Мозырский НПЗ, ПО «Нафтан» (г. Новополоцк), образуется значительное количество различных полупродуктов и побочных веществ, относящихся к различным классам органических соединений. Однако необходимые для технологических расчетов значения физико-химических, термодинамических характеристик этих веществ, как правило, известны только для ограниченного круга соединений. Поэтому целесообразно применение аддитивных методов прогнозирования свойств многочисленных промежуточных и побочных продуктов различных химических производств без дополнительных экспериментов, на основании собранных в базах данных величин для ряда ключевых соединений. Такой подход позволяет осуществлять проверку внутренней согласованности имеющихся данных, проводить массовые расчеты свойств неизученных соединений и их смесей, а также компилировать получаемую информацию в виде приложений в существующие базы данных. Для этого к настоящему времени разработаны оригинальные методики, позволяющие рассчитывать термодинамические свойства многих классов органических соединений в широком интервале температур и различных агрегатных состояниях: алканов, алкенов, алканонов и алканолов [24–26], производных карбамида [27–29], ароматических углеводов, бензолкарбоновых кислот и их метиловых эфиров [30–32].

Информационно-аналитические системы регулярно пополняются новыми сведениями. Для систем «Lactam» и «Лавсан» проводится работа по переводу информации на обслуживание современной СУБД Firebird. В дальнейшем возможно размещение этих баз данных на общедоступном сервере для обеспечения доступа специалистов к информации через сеть Internet.

Созданные информационные системы, кроме своего основного назначения – поиска литературных источников, могут использоваться для статистического анализа информации, в качестве справочников по физико-химическим, термодинамическим, эксергетическим и другим свойствам, а также для научного обоснования развития действующих производств органического синтеза в республике.



## ЛИТЕРАТУРА

1. Юрша И. А. // Хим. пром-сть. 2001. № 4. С. 14.
2. Саркисов П. Д. // Хим. пром-сть. 2000. № 1. С. 20.
3. Кабо Г. Я., Смирский В. В., Козыро А. А., Юрша И. А. // Ресурсосбережение, энергосбережение и компьютеризация в нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности: Тр. МНПК РЭКнефтехим. Новополоцк, 1998. С. 48.
4. Промышленность Республики Беларусь. Статистический сборник. Мн., 2002.
5. Электронный реферативный журнал ВИНТИ: <http://www.viniti.ru>.
6. TRC-home page: <http://www.trc.nist.gov/ThermoML.html>
7. Frenkel M., Chirico R. D., Diky V. V. et al. // J. Chem. and Eng. Data. 2003. Vol. 48, P. 2.
8. Денисов Ю. А., Гринберг Е. Е., Авсеев В. В. // Высокочистые вещества. 1994. № 6. С. 118.
9. Кочуров В. Н. Современные базы данных. Мн., 1998. 160 с.
10. Репин А. А., Осин В. Н., Туrowцев В. В. и др. // Тез. докл. XIV Междунар. конф. по химической термодинамике, 2002. С. 481.
11. Трусов Б. Г. // Там же. С. 483.
12. Цветкова Л. Я. // Там же. С. 484.
13. Крук В. С., Антонова З. А., Кабо Г. Я. и др. // Хим. пром-сть. 1999. № 9. С. 44.
14. Попов А. А. Программирование в среде СУБД FoxPro 2.0. Построение систем обработки данных. М., 1996. 352 с.
15. Вишнякова Т. П., Голубева И. А., Глебова Е. В. // Успехи химии. 1985. Т. 54, № 3. С. 429.
16. Шаргут Я., Петела Р. Эксергия. М., 1968. 279 с.
17. Wall G. Exergetics. Norway, Mölndal. 1998. 149 p.
18. Степанов В. С. Химическая энергия и эксергия веществ. Новосибирск, 1990. 162 с.
19. Говин О. В. Химические эксергии С, Н, О, N, S-содержащих органических веществ: Дис. ... канд. хим. наук. Мн., 1999. 165 с.
20. TRC Tables, Hydrocarbons, Thermodynamics Research Center, Texas A&M University System, Texas, USA, 1994.
21. TRC Tables, Non-Hydrocarbons, Thermodynamics Research Center, Texas A&M University System, Texas, USA, 1994.
22. Domalski E. S., Evans W. H., Hearing D. H. // J. Phys. and Chem. Ref. Data. 1984. Vol. 3. P. 1.
23. Domalski E. S., Evans W. H., Hearing D. H. // J. Phys. and Chem. Ref. Data. 1990. Vol. 19. P. 881.
24. Kabo G. J., Kozyro A. A., Diky V. V. // J. Chem. and Eng. Data. 1995. Vol. 40, № 1. P. 160.
25. Говин О. В., Кабо Г. Я. // Ж. физ. химии. 1998. Т. 72, № 11. С. 1964.
26. Kabo G. J., Govin O. V., Kozyro A. A. // Energy. 1998. Vol. 23, № 5. P. 383.
27. Simirsky V. V., Kabo G. J., Frenkel M. L. // J. Chem. Thermodyn. 1987. Vol. 19, № 11. P. 1121.
28. Kabo G. J., Kozyro A. A., Diky V. V., Simirsky V. V. // J. Chem. and Eng. Data. 1995. Vol. 40, № 2. P. 371.
29. Diky V. V., Kozyro A. A., Kabo G. J. // J. Chem. and Eng. Data. 2002. Vol. 47. P. 239.
30. Maksimuk Yu. V., Kabo G. J., Kozyro A. A. et al. // J. Chem. and Eng. Data. 1998. Vol. 43, № 3. P. 293.
31. Козыро А. А., Максимук Ю. В., Кабо Г. Я. // Ж. прикл. химии. 2000. Т. 73, № 2. С. 199.
32. Максимук Ю. В., Траханов П. К. // Весці НАН Беларусі. Сер. хім. н. 2000. № 1. С. 48.



Д. Г. Зайцев, Е. В. Павлечко,  
Г. Я. Кабо, В. М. Севрук

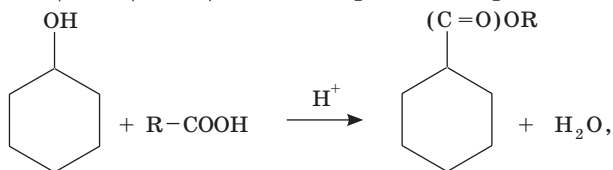
## ВЛИЯНИЕ АНИЗОТРОПИИ ДАВЛЕНИЯ ГАЗА В ЯЧЕЙКЕ КНУДСЕНА НА ВЕЛИЧИНЫ ДАВЛЕНИЙ НАСЫЩЕННОГО ПАРА И ЭНТАЛЬПИИ ПАРООБРАЗОВАНИЯ

**К**лассический вариант измерения давления насыщенного пара по методу Кнудсена с интегральным определением потери массы требует больших затрат времени, но он обладает явными преимуществами по сравнению с дифференциальным и торсионным вариантами. Интегральный метод позволяет обеспечить более надежное термостатирование эффузионной ячейки и измерение температуры, поэтому широко используется для определения давления насыщенного пара ( $p_{\text{нас}}$ ) органических веществ в интервале теоретически допустимых давлений  $\leq 1$  Па. Однако часто величина энтальпии испарения или сублимации, определенная из температурной зависимости давлений насыщенного пара, измеренных методом Кнудсена, заметно превышает соответствующие величины, полученные из калориметрических экспериментов. Так, для алкилпроизводных карбамида [1] величина энтальпии сублимации (испарения) из данных эффузионных измерений выше соответствующих калориметрически величин в среднем на  $4 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ .

Для выявления причин систематических расхождений  $\Delta H_m^\circ$  из эффузионных и калориметрических измерений нами изучена термодинамика испарения циклогексильных эфиров: циклогексилформиата (ЦГФ), циклогексилацетата (ЦГА), циклогексилпропионата (ЦГП), циклогексилбутирата (ЦГБ) и циклогексилвалерата (ЦГВ) с использованием интегрального эффузионного метода и калориметрии [2].

### ПОДГОТОВКА ОБРАЗЦОВ

Образцы ЦГА, ЦГБ, ЦГП, ЦГВ синтезированы по реакции этерификации:



где  $\text{R} = \text{H}-, \text{CH}_3-, \text{C}_2\text{H}_5-, \text{C}_3\text{H}_7-, \text{C}_4\text{H}_9-$ .

Отношение количества кислоты (соответственно муравьиной, уксусной, пропионовой, масляной, валериановой) к циклогексанолу было равно 3 : 1. В качестве катализатора использовали  $H_2SO_4$  (конц.) в количестве 5 % от массы реакционной смеси.

Продукты синтеза подвергали очистке дистилляцией на ректификационной колонне, заполненной кольцами Фенске, эффективностью десять теоретических тарелок, длиной 60 см и диаметром 10 мм.

Чистоту образцов определяли методом ГХ на хроматографе «Цвет 800» со стальной колонкой длиной 2 м, диаметром 2 мм (наполнитель OV-1); содержание основного компонента составило (в масс. %): ЦГФ – 99,95; ЦГА – 99,90; ЦГП – 99,70; ЦГВ – 99,85; ЦГВ – 99,50.

## ЭФФУЗИОННЫЙ МЕТОД КНУДСЕНА

Установка по измерению давления насыщенного пара интегральным эффузионным методом описана в работе [3].

В интегральном варианте метода Кнудсена вследствие некоторой неопределенности времени испарения в условиях постоянства температуры образца и мембраны и давления в ячейке Кнудсена  $P = p_{\text{нас}}$  необходимо введение поправок, учитывающих испарение в нестационарных условиях.

Обычно в интегральном варианте метода Кнудсена постоянство температуры достигается путем достаточно продолжительного выдерживания в термостате полностью снаряженной системы при давлении гелия  $\approx 10^5$  Па. При этом считается, что испарение образцов с  $p_{\text{нас}} < 50$  Па не происходит.

Тем не менее мы провели исследование возможности испарения образцов с низким  $p_{\text{нас}}$  в эффузионной ячейке с отверстием  $k_c S = 4,03057 \cdot 10^{-8} \text{ м}^2$  (где  $S$  – площадь поперечного сечения отверстия,  $k_c$  – коэффициент Клаузинга, учитывающий влияние стенок отверстия на вероятность переноса вещества через мембрану), когда давление гелия в установке  $\approx 10^5$  Па. Образцом для исследования был выбран гексадекан. Термостатируемая часть установки помещалась в предварительно стабилизированный термостат с точностью поддержания температуры  $\pm 0,01$  К. Результаты опытов по испарению гексадекана в условиях высокого давления приведены в табл. 1.

Таблица 1

Убыль массы гексадекана в ячейке Кнудсена при  $p_{\text{He}} \approx 10^5$  Па

$T, \text{ К}$	$p_{\text{нас}}, \text{ Па}$	Время термостатирования, мин	Убыль массы в опыте $\cdot 10^8, \text{ кг}$	Скорость убыли массы при термостатировании $\cdot 10^9, \text{ кг/мин}$
343	13,48	20	9	4,5
338	9,303	20	4	2,0
333	6,165	20	2	1,0
323	4,078	20	1	0,5

Как следует из приведенных в табл. 1 данных, убыль массы образца зависит от  $p_{\text{нас}}$ , температуры и, следовательно, в известной мере от природы вещества. Поэтому поправка на убыль массы в режиме термостабилизации должна определяться индивидуально для каждого вещества. После достижения постоянной температуры в ячейке Кнудсена включается система вакуумирования: форвакуумный насос и, спустя 10 с, вакуумный паромасляный насос.

Мы провели исследования испарения гексадекана в условиях нестационарного изменения давления от  $10^5$  до  $10^{-3}$  Па. Эти эксперименты проводились в виде 25 циклов откачки с 3-минутным промежутком при давлении гелия  $\approx 10^5$  Па. Результаты опытов приведены в табл. 2.

Таблица 2

Убыль массы гексадекана в процессе неустойчивого изменения давления – откачки

$T, \text{ К}$	Число опытов по откачке	Суммарная убыль массы $\cdot 10^6$ , кг	Убыль массы, приходящаяся на одну откачку, $\cdot 10^9$ , кг	Среднее время откачки, с
343	25	2,24	89,6	$26,9 \pm 1,2$
338	25	1,42	56,8	$27,6 \pm 1,4$

По результатам определения суммарной убыли массы в циклических опытах с учетом данных табл. 1 была определена потеря массы, происходящая исключительно во время откачки. Показано, что уменьшение массы в нестационарном по давлению режиме соответствует потере массы в течение примерно 30,9 с при испарении в условиях стационарного режима и мало зависит от температуры и  $p_{\text{нас}}$ .

Поскольку среднее время откачки до рабочего давления составляло около 30 с, то отсчет времени экспозиции начинали с момента включения форвакуумного насоса.

## КАЛОРИМЕТРИЯ ИСПАРЕНИЯ

Для определения энтальпии испарения применялся дифференциальный микрокалориметр типа Кальве МИД-200 со специальными калориметрическими ячейками, описанными ранее [2]. Модернизация микрокалориметра состояла в использовании вольтметра с пределами измерения от  $1 \cdot 10^{-9}$  до 2 В и временем релаксации (задержки) от 2 до 30 с. Образец помещался в герметическую ячейку из нержавеющей стали, закрытую никелевой мембраной. После предварительного термостатирования калориметра мембрану прокалывали специальным штоком из нержавеющей стали и регистрировали тепловой поток, идущий на испарение образца. Калориметр калибровали по бензойной кислоте марки К-1, нафталину, *n*-декану и бидистиллированной воде. Было найдено, что погрешность измерения энтальпии испарения не превышает  $\pm 0,3 \%$ .

## РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗМЕРЕНИЯ ДАВЛЕНИЯ НАСЫЩЕННОГО ПАРА И ЭНТАЛЬПИИ ИСПАРЕНИЯ ЦИКЛОГЕКСИЛОВЫХ ЭФИРОВ

Результаты измерений давления насыщенного пара приведены в табл. 3. Эффективные величины  $p_{\text{нас}}^*$  рассчитывались с учетом коэффициента Клаузинга  $k_c$ . При сравнении со значениями, полученными методом потока [5] (рис. 1, 2), видно, что в перекрывающихся областях температур величина  $p_{\text{нас}}$  из эффузионных измерений на 30–40 % выше.

Величины энтальпии испарения циклогексильных эфиров, определенные калориметрически, приведены в табл. 4. Значения  $\Delta H_m^\circ$  рассчитывали по уравнению:

$$\Delta_v H_m^\circ = K \int_0^\tau m \Delta E d\tau, \quad (1)$$

где  $m$  – масса образца, приведенная к вакууму;  $K$  – калориметрическая константа ячейки;  $\Delta E$  – разность потенциалов термопар, которая соответствует температурному разбалансу между ячейкой и термостатом калориметра в момент времени  $\tau$ .

и  $\int_0^\tau \Delta E d\tau$  – суммарная величина сигнала, регистрируемая за время эксперимента;  $M$  – молярная масса соединения. Калориметрические константы определяли перед каждой серией измерений, и они также приведены в табл. 4.

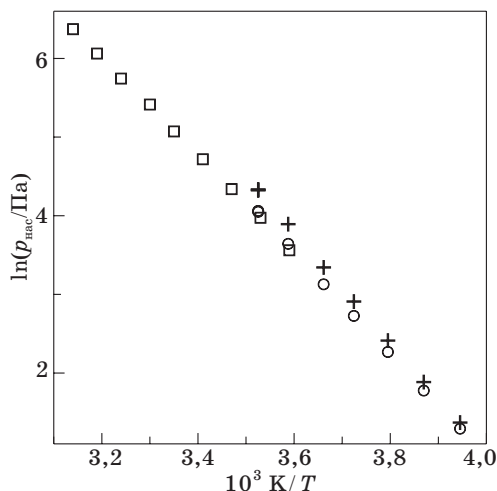


РИС. 1. Температурная зависимость давления насыщенного пара ЦГА, где + – эффективные величины  $p_{\text{нас}}^*$  из метода Кнудсена, ○ – пересчитанные величины из метода Кнудсена, □ – величины, полученные методом потока [5]

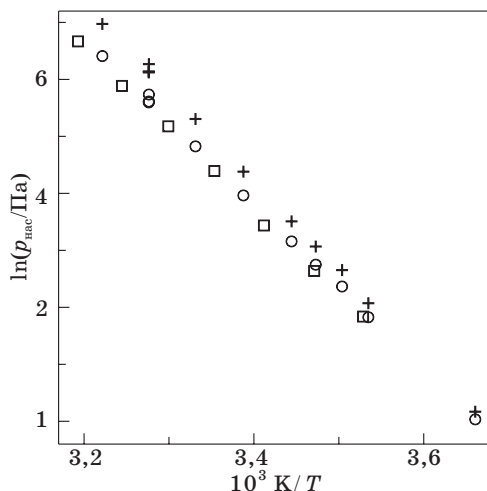


РИС. 2. Температурная зависимость давления насыщенного пара ЦГБ, где + – эффективные величины  $p_{\text{нас}}^*$  из метода Кнудсена, ○ – пересчитанные величины из метода Кнудсена, □ – величины, полученные методом потока [5]

Таблица 3

## Давление насыщенного пара циклогексильных эфиров

$T, K$	$\tau, c$	$\Delta m \cdot 10^6, кг$	$\Delta m_1 \cdot 10^6, кг$	$p_{нас}^*, Па$	$k_W$	$p_{нас}, Па$
ЦИКЛОГЕКСИЛФОРМИАТ						
273,18	3600	18,13 <sup>1</sup>	0	81,07	1,03485	61,67
273,17	3600	17,97 <sup>1</sup>	0	80,36	1,03443	61,15
273,16	3600	17,38 <sup>1</sup>	0	77,72	1,03282	59,24
273,15	3600	16,70 <sup>1</sup>	0	74,67	1,03082	57,03
271,24	3600	15,59 <sup>1</sup>	0	69,47	1,02753	53,22
268,44	3600	11,80 <sup>1</sup>	0	52,31	1,01218	40,68
265,94	7260	18,74 <sup>1</sup>	0	41,00	0,99736	32,36
263,64	7260	15,96 <sup>1</sup>	0	34,77	0,98678	27,74
263,13	5411	10,58 <sup>1</sup>	0	30,89	0,97857	24,85
258,50	10800	13,65 <sup>1</sup>	0	19,79	0,94713	16,45
258,09	7200	8,40 <sup>1</sup>	0	18,26	0,94124	15,27
253,47	18000	13,74 <sup>1</sup>	0	11,84	0,91116	10,23
253,02	10800	7,61 <sup>1</sup>	0	10,92	0,90568	9,489
248,25	3600	10,75 <sup>2</sup>	0	6,744	1,08572	5,587
243,01	5400	9,15 <sup>2</sup>	0	3,786	1,03491	3,291
242,71	5400	10,29 <sup>2</sup>	0	4,255	1,04508	3,663
ЦИКЛОГЕКСИЛАЦЕТАТ						
283,67	3820	18,69 <sup>1</sup>	0,04	76,04	1,03394	57,90
283,67	3600	17,46 <sup>1</sup>	0,04	75,37	1,03350	57,41
283,67	3600	17,65 <sup>1</sup>	0,04	76,19	1,03346	58,04
278,73	5400	17,19 <sup>1</sup>	0,03	49,06	1,01107	38,20
273,12	7200	13,33 <sup>1</sup>	0	28,29	0,97553	22,83
268,51	10800	13,07 <sup>1</sup>	0	18,34	0,94479	15,28
263,50	18000	13,39 <sup>1</sup>	0	11,17	0,91011	9,659
258,42	25200	11,17 <sup>1</sup>	0	6,589	0,87728	5,913
253,47	27480	7,35 <sup>1</sup>	0	3,938	0,85118	3,642
ЦИКЛОГЕКСИЛПРОПИОНАТ						
293,55	6780	27,60 <sup>1</sup>	0	61,53	1,02522	47,25
293,56	7200	29,18 <sup>1</sup>	0	61,26	1,02498	47,05



Окончание табл. 3

$T, K$	$\tau, c$	$\Delta m \cdot 10^6, KГ$	$\Delta m_1 \cdot 10^6, KГ$	$p_{\text{нас}}^*, \text{Па}$	$k_W$	$p_{\text{нас}}, \text{Па}$
293,57	3600	14,75 <sup>1</sup>	0	61,94	1,02556	47,54
289,63	5400	16,10 <sup>1</sup>	0	44,77	1,00761	34,98
287,63	5400	13,08 <sup>1</sup>	0	36,24	0,99436	28,69
278,71	14400	15,22 <sup>1</sup>	0	15,57	0,93534	13,10
273,19	18000	11,27 <sup>1</sup>	0	9,130	0,89898	7,996
263,63	7200	12,31 <sup>2</sup>	0	3,604	0,90765	3,126
253,48	10800	6,21 <sup>2</sup>	0	1,189	0,84384	1,109
ЦИКЛОГЕКСИЛБУТИРАТ						
310,41	3600	21,49 <sup>1</sup>	0	88,89	1,04402	67,03
305,24	3800	15,06 <sup>1</sup>	0	58,52	1,02473	44,96
305,23	3600	14,16 <sup>1</sup>	0	58,08	1,02433	44,64
305,21	3600	14,25 <sup>1</sup>	0	58,45	1,02467	44,90
300,19	7200	18,97 <sup>1</sup>	0	38,58	1,00081	30,35
295,19	7200	12,05 <sup>1</sup>	0	24,30	0,96971	19,73
290,33	9000	9,82 <sup>1</sup>	0	15,71	0,93860	13,18
287,95	12600	11,07 <sup>1</sup>	0	12,60	0,92304	10,75
285,40	12600	9,04 <sup>1</sup>	0	10,24	0,90901	8,872
282,90	16200	8,73 <sup>1</sup>	0	7,660	0,89024	6,774
273,17	32400	6,86 <sup>1</sup>	0	2,958	0,84201	2,765
ЦИКЛОГЕКСИЛВАЛЕРАТ						
318,24	3600	13,97 <sup>1</sup>	0,15	56,24	1,03333	42,84
318,18	3600	14,08 <sup>1</sup>	0,15	56,07	1,02268	43,16
318,18	3600	13,97 <sup>1</sup>	0,15	56,23	1,03334	42,84
313,26	5400	14,03 <sup>1</sup>	0,14	37,36	1,00851	28,76
308,35	7210	12,26 <sup>1</sup>	0,04	24,26	0,97299	19,63
303,34	12600	14,21 <sup>1</sup>	0,02	15,96	0,94147	13,34
298,34	18000	12,45 <sup>1</sup>	0	9,705	0,90570	8,436
293,49	14425	46,97 <sup>2</sup>	0	6,669	1,09578	5,474
288,55	5400	11,11 <sup>2</sup>	0	4,178	1,05321	3,568
283,54	11100	13,82 <sup>2</sup>	0	2,506	1,01212	2,228
273,16	21600	8,97 <sup>2</sup>	0	0,821	0,94955	0,777

Примечание:  $\tau$  – время экспозиции,  $\Delta m$  – изменение массы образца в опыте,  $\Delta m_1$  – потеря массы образца за время термостатирования,  $p_{\text{нас}}^*$  – эффективная величина давления насыщенного пара,  $k_W$  – коэффициент вероятности переноса по [8]; 1 – мембрана 1, 2 – мембрана 2.

## Калориметрические измерения энтальпии испарения циклогексильных эфиров

№ опыта	$m$ , г	$T$ , К	$\begin{matrix} \tau_2 \\ \Delta E d\tau, \text{ мВ}\cdot\text{с} \\ \tau_0 \end{matrix}$	Ячейка	$\Delta H$ , Дж	$\Delta H_m^\circ$ , кДж·моль <sup>-1</sup>
ЦИКЛОГЕКСИЛФОРМИАТ						
1	0,04730	303,62	3398,63	A	17,91	48,54
2	0,05781	303,01	4139,41	A	21,82	48,37
3	0,06508	302,68	4650,89	A	24,51	48,28
4	0,06838	303,60	5090,60	B	25,79	48,34
5	0,06349	304,52	4742,38	B	24,03	48,51
6	0,04825	303,69	3613,40	B	18,31	48,63
$K_A = 189,74 \text{ мВ}\cdot\text{с}\cdot\text{Дж}^{-1} \quad K_B = 197,38 \text{ мВ}\cdot\text{с}\cdot\text{Дж}^{-1}$ $\langle \Delta H_m^\circ(303,52 \text{ К}) \rangle \quad (48,45 \pm 0,14) \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$						
ЦИКЛОГЕКСИЛАЦЕТАТ						
1	0,06480	300,19	5159,14	A	23,83	52,29
2	0,07241	300,36	5774,79	A	26,67	52,38
3	0,06014	300,46	4799,37	A	22,17	52,41
4	0,06411	300,17	4843,82	B	23,50	52,12
5	0,06950	300,30	5255,41	B	25,50	52,17
6	0,06352	300,40	4786,16	B	23,22	51,98
7	0,06783	299,45	5370,35	A	24,80	52,00
8	0,07136	299,51	5374,68	B	26,07	51,96
$K_A = 216,51 \text{ мВ}\cdot\text{с}\cdot\text{Дж}^{-1} \quad K_B = 206,13 \text{ мВ}\cdot\text{с}\cdot\text{Дж}^{-1}$ $\langle \Delta H_m^\circ(300,11 \text{ К}) \rangle \quad (52,16 \pm 0,15) \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$						
ЦИКЛОГЕКСИЛПРОПИОНАТ						
1	0,12809	300,24	8472,84	A	45,73	55,77
2	0,12864	299,95	8508,29	A	45,92	55,76
3	0,13710	301,42	9050,31	A	48,84	55,66
4	0,12777	300,24	8555,26	B	45,64	55,80
5	0,12425	299,96	8312,65	B	44,34	55,76
6	0,12894	301,46	8609,12	B	45,93	55,64
$K_A = 185,29 \text{ мВ}\cdot\text{с}\cdot\text{Дж}^{-1} \quad K_B = 187,46 \text{ мВ}\cdot\text{с}\cdot\text{Дж}^{-1}$ $\langle \Delta H_m^\circ(300,55 \text{ К}) \rangle \quad (55,73 \pm 0,07) \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$						

Окончание табл. 4

№ опыта	$m$ , г	$T$ , К	$\tau_2$ $\Delta E d \tau$ , мВ·с $\tau_0$	Ячейка	$\Delta H$ , Дж	$\Delta H_m^\circ$ , кДж·моль <sup>-1</sup>
ЦИКЛОГЕКСИЛБУТИРАТ						
1	0,07373	315,67	5259,75	A	25,51	58,82
2	0,05763	315,04	4106,73	A	19,91	58,76
3	0,07730	315,64	5517,89	A	26,76	58,86
4	0,07252	315,80	5161,33	B	24,89	58,35
5	0,05667	315,28	4055,81	B	19,56	58,68
6	0,08070	315,98	5789,16	B	27,92	58,82
$K_A = 206,22 \text{ мВ·с·Дж}^{-1}$ $K_B = 207,38 \text{ мВ·с·Дж}^{-1}$ $\langle \Delta H_m^\circ(315,57 \text{ К}) \rangle$ $(58,72 \pm 0,20) \text{ кДж·моль}^{-1}$						
ЦИКЛОГЕКСИЛВАЛЕРАТ						
1	0,09659	299,15	6206,06	A	33,37	63,66
2	0,07571	299,71	4856,42	A	26,11	63,56
3	0,07610	299,18	4873,74	A	26,21	63,46
4	0,07246	299,76	4701,80	B	24,98	63,53
5	0,07962	299,18	5180,29	B	27,52	63,70
6	0,07702	300,28	5009,12	B	26,61	63,68
$K_A = 185,98 \text{ мВ·с·Дж}^{-1}$ $K_B = 188,22 \text{ мВ·с·Дж}^{-1}$ $\langle \Delta H_m^\circ(315,57 \text{ К}) \rangle$ $(63,60 \pm 0,10) \text{ кДж·моль}^{-1}$						

### УЧЕТ АНИЗОТРОПИИ ДАВЛЕНИЯ В ЯЧЕЙКЕ КНУДСЕНА

В табл. 5, 6 представлены энтальпии испарения, определенные по эффективным давлениям насыщенного пара из измерений методом Кнудсена и калориметрически для средних температур опытов, пересчитанные на 298,15 К с использованием изобарной теплоемкости жидкости и газа из [6,7].

Видно, что значения  $\Delta H_m^\circ$ , полученные калориметрически (табл. 6), систематически ниже соответствующих величин из эффективных значений насыщенного пара (табл. 5) примерно на 4 кДж·моль<sup>-1</sup>.

Возможной причиной этих отклонений является нарушение изотропии газа вблизи эффузионного отверстия [8]. В соответствии с теоретическим анализом, проведенным в работе [8], получили следующее выражение для расчета коэффициента, характеризующего вероятность переноса вещества через мембрану,  $k_w$ :

$$k_W = 2(C - DA) \cdot G \cdot 1 - \frac{B/3}{0,5 \cdot C} \cdot \frac{AD}{C}, \tag{2}$$

где  $A$  – функция нарушения изотропии газа для кромки отверстия со стороны вакуума,  $B$  – функция анизотропии газа для кромки отверстия со стороны образца.

Таблица 5

Термодинамические функции испарения циклогексиловых эфиров,  
полученные из эффузионных измерений

Вещество	Из эффективных величин			Из $p_{нас}$ с учетом нарушения изотропии	
	$T_{ср}, K$	$\Delta H_m^{\circ}(T_{ср}),$ кДж·моль <sup>-1</sup>	$\Delta H_m^{\circ}(298,15 K),$ кДж·моль <sup>-1</sup>	$\Delta H_m^{\circ}(T_{ср}),$ кДж·моль <sup>-1</sup>	$\Delta H_m^{\circ}(298,15 K),$ кДж·моль <sup>-1</sup>
ЦГФ	258,08	55,57±0,4	52,70±1,4	52,43±1,2	49,54±1,2
ЦГА	268,57	58,79±0,51	56,47±0,51	54,87±0,54	52,55±0,54
ЦГП	273,53	61,12±0,84	59,40±0,84	58,13±0,45	56,41±0,45
ЦГВ	291,80	64,57±0,60	64,11±0,60	60,30±0,56	59,84±0,56
ЦГВ	293,21	67,52±0,82	67,17±0,82	64,27±0,38	63,92±0,38

Таблица 6

Термодинамические функции испарения циклогексиловых эфиров  
по калориметрическим данным

Вещество	Калориметрические данные			Средневзвешенные значения*	
	$T_{ср}, K$	$\Delta H^{\circ}(T_{ср}),$ кДж·моль <sup>-1</sup>	$\Delta H^{\circ}(298,15 K),$ кДж·моль <sup>-1</sup>	$\Delta H^{\circ}(298,15 K),$ кДж·моль <sup>-1</sup>	$\Delta S^{\circ}(298,15 K),$ Дж·моль <sup>-1</sup> ·К <sup>-1</sup>
ЦГФ	303,52	48,45±0,14	48,90±0,14	49,28±0,21	119,8±0,8
ЦГА	300,11	52,16±0,15	52,32±0,15	52,34±0,14	122,9±0,6
ЦГП	300,55	55,73±0,07	55,90±0,07	55,91±0,07	126,9±0,5
ЦГВ	315,57	58,72±0,20	60,13±0,20	60,10±0,19	132,8±0,8
ЦГВ	299,54	63,60±0,10	63,72±0,10	63,73±0,10	135,7±0,5

\* Средневзвешенное значение калориметрических величин и результатов эффузионных измерений.

Величины  $A$  и  $B$  рассчитываются по формуле

$$A = \frac{1}{\lambda} \cdot 1 - \frac{L}{(L^2 - r^2)^{1/2}} \exp \frac{L}{\lambda} dL, \tag{3}$$

где  $l$  – толщина мембраны,  $\lambda$  – длина свободного пробега,  $r$  – радиус отверстия. В случае  $B$  нижний предел интегрирования равен нулю.

В формуле (2)  $C$  и  $D$  не имеют ясного физического смысла и рассчитываются соответственно по уравнениям

$$C = \int_0^{1/2} \cos x \sin x R(P) dx, \quad (4)$$

$$D = \int_0^{1/2} \cos^2 x \sin x R(P) dx, \quad (5)$$

где  $R(P)$  – функция, учитывающая уменьшение площади отверстия под углом при толщине мембраны, отличной от нуля. Если  $P \leq 1$ , тогда

$$R(P) = \frac{2}{P} \arccos P - P \sqrt{1 - P^2}, \quad (6)$$

при  $P > 1$  функция  $R(P)$  обращается в нуль. Величина  $P$  определяется по уравнению

$$P = \frac{l \operatorname{tg} \alpha}{d}, \quad (7)$$

где  $l$  – толщина мембраны,  $d$  – диаметр отверстия.

$G$  в (2) – это вклад молекул, столкнувшихся со стенкой эффузионного отверстия, в суммарный поток:

$$G = \int_0^f 2 \cos x \sin x \left[ \frac{2}{P} \alpha (\arcsin P - P[1 - P^2]^{1/2}) - \frac{4}{3} (1 - 2\alpha) \frac{\sqrt{1 - P^2}^3}{3} \right] dx + \int_f^{1/2} 2 \cos x \sin x \alpha \frac{4(1 - 2\alpha)}{2P} dx. \quad (8)$$

Величина  $\alpha$  характеризует мембрану, она рассчитывается из теории Клаузинга по формуле

$$\alpha = \frac{\sqrt{l^2 - 4r^2} \cdot l}{2r \sqrt{l^2 - 4r^2}}. \quad (9)$$

Как видно из (6) – (8), значения  $C$ ,  $D$  и  $G$  зависят только от параметров мембраны, поэтому для каждой мембраны они были постоянными.

Пересчет давления насыщенного пара проводился по итерационной схеме, где в качестве начального приближения использовалась эффективная величина давления насыщенного пара.

Для примера приведем пересчет давления насыщенного пара ЦГФ из следующих данных: изменение массы в опыте с учетом поправки на потерю массы при

термостатировании составило  $\Delta m = 1,738 \cdot 10^{-5}$  кг, время опыта  $\tau = 3600$  с. При проведении опыта использовали мембрану с  $k_c S = 2,07418 \cdot 10^{-8}$  м<sup>2</sup>. Для данной мембраны значения параметров: диаметр  $d = 1,833 \cdot 10^{-4}$  м, толщина  $l = 5 \cdot 10^{-5}$  м,  $C = 0,291664$ ,  $D = 0,226791$ ,  $G = 0,203919$ ,  $k_c$  по Клаузингу составляет 0,7857.

1) Рассчитывается давление насыщенного пара без учета поправки на нарушение изотропии газа:

$$p_{\text{нас}}^* = \frac{1,738 \cdot 10^{-5}}{0,7857 \cdot 3,1415 \cdot (9,165 \cdot 10^{-5})^2 \cdot 3600} \sqrt{\frac{2 \cdot 3,1415 \cdot 8,31451 \cdot 273,16}{0,128}} = 77,72 \text{ (Па)}.$$

2) По давлению насыщенного пара рассчитывается средняя длина свободного пробега молекул

$$\lambda = \frac{kT}{\sqrt{2} \sigma^2 p_{\text{нас}}}, \quad (10)$$

где  $\sigma$  – эффективный диаметр молекулы (диаметр столкновения) – определяется по уравнению

$$\sigma = \sqrt[3]{\frac{3V}{4}}, \quad (11)$$

где  $V$  – объем молекулы, вычисленный на основании расчетов геометрии молекулы силовым полем ММЗ и ван-дер-ваальсовых радиусов [9]. Значение диаметра получается из ван-дер-ваальсова объема при предположении сферической формы молекулы.

Для циклогексилформата  $\sigma = 6,277 \cdot 10^{-10}$  м. Подставляя имеющиеся данные в формулу (10), получаем:

$$\lambda = \frac{1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 273,16}{\sqrt{2} \cdot 3,1415 \cdot (6,277 \cdot 10^{-10})^2 \cdot 77,27} = 2,77 \cdot 10^{-5} \text{ (м)}.$$

3) Значение  $\lambda$  используется для расчета  $A$  и  $B$  (3). После интегрирования получаем  $A = 0,423895$  и  $B = 0,742827$ .

Подставляя полученные значения в (2), определяем значение  $k_W$ :

$$k_W = \frac{2(0,291664 - 0,226791 \cdot 0,423895) \cdot 0,742827}{0,203919 - 1 - \frac{3}{0,5} \cdot 0,291664} = 1,14586.$$



Используя данное значение коэффициента вероятности переноса через мембрану, можно рассчитать новое значение давления насыщенного пара:

$$p_{\text{нас}}^* = \frac{1,738 \cdot 10^{-5}}{1,14586 \cdot 3,1415 \cdot (9,165 \cdot 10^{-5})^2 \cdot 3600} \sqrt{\frac{2 \cdot 3,1415 \cdot 8,31451 \cdot 273,16}{0,128}} = 53,29 \text{ (Па)}.$$

Полученное значение давления используется для расчета длины свободного пробега молекул (10) и коэффициента вероятности переноса (2). Заканчивается процедура, когда за полный цикл расчета изменение величины давления насыщенного пара составляет менее 0,001 % от ее абсолютной величины.

Значения коэффициентов  $k_w$ , характеризующих вероятность переноса вещества через мембрану, приведены в табл. 3. Полученные таким образом величины давления насыщенного пара циклогексиловых эфиров, как следует из рис. 1, 2, значительно лучше согласуются с величинами, определенными методом потока.

Таблица 7

Параметры линейных аппроксимаций температурных зависимостей  $p_{\text{нас}}$ 

Вещество	$a$	$b$	$r^2$
ЦГФ	27,2±0,6	6306±145	0,9984
ЦГА	27,3±0,2	6599±65	0,9999
ЦГП	27,7±0,2	6991±55	0,9999
ЦГБ	27,6±0,2	7252±67	0,9998
ЦГВ	28,1±0,4	7729±46	0,9999

Примечание:  $r$  – коэффициент корреляции.

Пересчитанные значения давления насыщенного пара аппроксимировались выражениями вида:

$$\ln(p_{\text{нас}}/\text{Па}) = a + \frac{b}{T}. \quad (12)$$

Коэффициенты  $a$  и  $b$  аппроксимирующей прямой приведены в табл. 7. Из значений коэффициента  $b$  рассчитывались энтальпии, а затем стандартные энтропии испарения. Полученные значения энтальпии испарения хорошо согласуются с результатами калориметрических измерений (табл. 5, 6).

## ВЫВОДЫ

1. Измерены величины давления насыщенного пара эфиров циклогексанола интегральным эффузионным методом Кнудсена и энтальпии испарения с помощью дифференциального микрокалориметра типа Кальве МИД-200.

2. Показано, что существенное влияние на величины давления насыщенного пара оказывает анизотропия давления в ячейке Кнудсена.

3. Учет анизотропии давления газа позволяет достичь хорошего согласования калориметрических значений энтальпии испарения и значений, полученных из величин давления насыщенного пара, измеренных методом Кнудсена.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Кабо Г. Я., Мирошниченко Е. А., Френкель М. Л. и др. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1990. № 4. С. 750.
2. Севрук В. М., Смирский В. В., Кабо Г. Я. и др. // Ж. физ. химии. 1990. Т. 64. С. 3402.
3. Красулин А. П., Козыро А. А., Кабо Г. Я. // Ж. прикл. химии. 1987. Т. 60, № 1. С. 104.
4. Kabo G. J., Paulechka Y. U., Blokhin A. V., Kabo A. G. Investigation of thermodynamic properties of organic substances (английская версия этого сборника).
5. Verevkin S. P., Beckhaus H. D., Belen'kaja R. S. et al. // Thermochim. acta. 1996. Vol. 279, № 1. P. 47.
6. Kozyro A. A., Blokhin A. V., Kabo G. J., Paulechka Y. U. // J. Chem. Thermodyn. 2001. Vol. 33, № 3. P. 305.
7. Павлечко Е. В., Зайцев Д. Г., Кабо Г. Я., Блохин А. В. // Ж. физ. химии. 2003. Т. 77, № 5. С. 1.
8. Wahlbeck P. G. // J. Chem. Phys. 1971. Vol. 55, № 7. P. 1709.
9. Allinger N. L., Yuh Y. H., Lii J.-H. // J. Amer. Chem. Soc. 1989. Vol. 111. P. 8551.



Ф. Н. Капущкий, Е. В. Герт, В. И. Торгашов,  
М. В. Шишенок, О. В. Зубец

---

## МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНОСТЬ ОКСИДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ АЗОТА КАК ОСНОВА ПОЛУЧЕНИЯ ПРАКТИЧЕСКИ ВАЖНЫХ ЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ МАТЕРИАЛОВ

**Н**а протяжении многих лет в лаборатории физической химии и модификации целлюлозы НИИ ФХП БГУ изучалось многообразие химических и физических превращений целлюлозы (Ц) под действием оксидных соединений азота ( $N_2O_4$ ,  $NO_2$ ,  $N_2O_3$ ,  $HNO_3$ ), устанавливались условия стимулирования каждого из видов реагирования: окисления, нитрозирования, нитрования, гидролитического расщепления, образования аддитивных соединений. В обзоре [1] обобщено около 100 наших публикаций, касающихся в основном фундаментальных аспектов этого направления. Накопленная информация позволила определить рациональные подходы к получению ряда практически важных материалов с участием оксидных соединений азота. Благодаря многофункциональности последних по отношению к Ц зачастую удается обходиться реагентом из «одной емкости» для последовательного или одновременного осуществления нескольких операций химической и структурной модификации Ц. Например, при получении карбоксилированной микрокристаллической Ц использование газообразного оксида азота(IV) позволяет окислять и гидролитически диспергировать Ц, повышать стабильность и белизну конечного продукта.

Практическую значимость имеет не только химическая и структурная модификация Ц оксидными соединениями азота, но и участие их в процессе получения самой Ц. Высокая растворимость азотнокислых солей минеральной составляющей растительных тканей, наряду с высокой реакционной способностью  $HNO_3$  по отношению к лигнину, обеспечивает возможность селективного извлечения радионуклидов в процессе азотнокислой делигнификации загрязненной соломы однолетних растений и получения радиоактивно чистых Ц и нитролигнина (НЛ). Эти результаты вносят вклад в развитие перспективной технологии реабилитации и дезактивации загрязненных территорий. Предложенный вариант утилизации загрязненной соломы технических агрокультур нашел поддержку международного научного сообщества, в том числе и финансовую (ISTC).

В данном обзоре обсуждаются примеры эффективного использования оксидных соединений азота при получении таких практически важных материалов, как растворимые в органических растворителях полностью и частично замещен-

ные ацетаты Ц, водорастворимые низкозамещенные сульфаты полисахаридов, порошковые формы гидратцеллюлозы и карбоксилированной Ц – структурно разупорядоченные или же микрокристаллические, а также при выделении радиоактивно чистых Ц и НЛ из загрязненных сельскохозяйственных отходов.

## 1. НИТРОЗИРОВАНИЕ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ И ДРУГИХ ПОЛИСАХАРИДОВ КАК СПОСОБ «ХИМИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ» ПРИ ПОЛУЧЕНИИ АЦЕТО- И СУЛЬФОЭФИРОВ

Частичное нитрозирование Ц в среде уксусной кислоты (УК) является эффективным приемом активации при получении ее ацетатов [2, 3]. Известна высокая реакционная способность нитрита Ц в процессах гомогенной перегетерификации ацетилирующими агентами [4]. Это свойство нитрита Ц отчетливо проявляется и в обычных условиях ацетилирования, когда реакция начинается в гетерогенных условиях и лишь завершается полным растворением конечного продукта в ацетилирующей смеси (реакция до «чистого поля»). Предлагаемая процедура активации сводится к непродолжительной обработке Ц раствором  $N_2O_4$  в ледяной УК и последующему удалению из волокна свободных оксидов азота этой же кислотой. Традиционные промышленные схемы активации Ц также основаны на обработке волокна УК. В табл. 1 приведены сравнительные данные по ацетилированию Ц после активации обычным и предлагаемым способами. Активирующая смесь  $CH_3COOH-N_2O_4$  с соотношением компонентов 80 : 20 обеспечивает чрезвычайно быстрое превращение Ц в ее ацетат с практически полной степенью замещения (СЗ). В этой смеси имеет место образование аддитивного соединения тринитрита Ц с УК [1] и, как следствие, очень сильное набухание волокна, осложняющее удаление из него свободных оксидов азота на завершающей стадии активации.

Таблица 1

Результаты ацетилирования по метиленхлоридному способу хлопковой Ц, активированной при 20 °С УК или смесью  $CH_3COOH-N_2O_4$

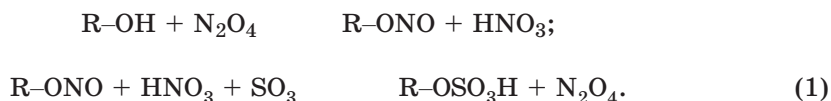
Условия активации	Время реакции до «чистого поля», мин	СЗ ацетата Ц	СП ацетата Ц
Исходная Ц (нативная)			
1 ч, 80 % $CH_3COOH$	180	2,85	740
20 мин, смесь $CH_3COOH-N_2O_4$ (80 : 20)	7	2,86	400
5 мин, смесь $CH_3COOH-N_2O_4$ (95 : 5)	30	2,92	650
Исходная Ц (мерсеризованная)			
1 ч, 80 % $CH_3COOH$	180 (нет гомогенизации)	1,62	–
5 мин, смесь $CH_3COOH - N_2O_4$ (95 : 5)	50	2,90	–

*Примечание.* Ацетилирующая смесь: уксусный ангидрид – уксусная кислота – метиленхлорид (30 : 10 : 60 об. %), катализатор – хлорная кислота (~ 1 % от массы Ц). Жидкостной модуль 10 мл/г, температура ацетилирования 26 °С.

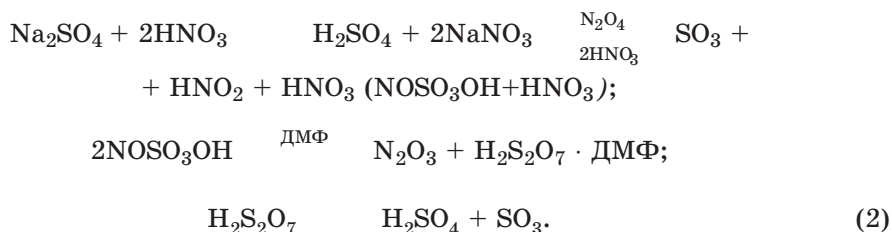
Использование малых добавок  $N_2O_4$  (5 об. %) не вызывает чрезмерного набухания волокна, поэтому процесс активации осуществляется просто и быстро, но приводит тем не менее к значительному эффекту повышения реакционной способности и более высокой степени полимеризации (СП) конечного продукта. После такой активации быстро и практически нацело ацетируется даже мерсеризованная Ц, низкая реакционная способность которой при ацетилировании хорошо известна.

Предлагаемый способ активации Ц обеспечивает гладкое и равномерное реагирование, благодаря чему проведение реакции до «чистого поля» в среде ацетона позволяет получать частично замещенные ацетаты Ц ( $СЗ = 2,12\text{--}2,26$ ;  $СП = 420\text{--}590$ ), растворимые в ацетоне, диоксане, ДМФ, УК и других растворителях [3]. Свойства этих продуктов близки к свойствам вторичных ацетатов Ц, получаемых по двухстадийной схеме: полное ацетилирование Ц – частичное гомогенное омыление. Известные способы прямого синтеза таких материалов [5] основаны на ацетилировании Ц в присутствии больших количеств  $H_2SO_4$  (15–25 % от массы Ц) и проведении реакции в среде диоксана. Отличаясь большей сложностью, они базируются на том же принципе «химической активации» (в данном случае сульфатированием). Смешанная этерификация Ц приводит к гомогенизации реакционной массы на ранних стадиях реагирования и однородности замещения по ацетогруппам, обеспечивающей растворимость частично замещенного ацетата Ц в органических растворителях. Для выделения ацетата Ц в чистом виде и придания ему термостойкости проводят специальную операцию омыления сульфозэфирных групп [5]. Получение аналогичных материалов на основе частично нитрозированной Ц осуществляется ацетилирующей смесью обычного состава и не требует дополнительных процедур стабилизации.

Сульфаты доступных полисахаридов (Ц, декстрана, маннана, хитозана) обладают биологической активностью подобно дорогим и трудновыделяемым гепарину, хондроитинсульфату и др. [6]. Эффективным способом синтеза сульфатов полисахаридов является гомогенная перэтерификация их нитритов в системе ДМФ– $N_2O_4$  посредством  $SO_3$  [4]. С целью замены высокотоксичного и агрессивного  $SO_3$  нами предложено [7–9] использовать для сульфатирования в этой системе его «депонированные» формы в виде солей кислот  $H_2S_nO_{2n+1}$  ( $n = 1, 2$ ) или  $H_2S_nO_{3n+1}$  ( $n = 1\text{--}3$ ), генерирующих  $SO_3$  при воздействии реакционной среды. Присутствие  $N_2O_4$  помимо гомогенизации системы за счет образования нитрозоэфира обеспечивает сульфатирующую активность потенциального источника  $SO_3$ . Стимулирующие сульфатирование агенты в зависимости от типа применяемого серосодержащего соединения могут либо выступать в роли окислителя, либо участвовать в обменных процессах, либо сочетать окислительную и обменную функции. Первое направление имеет место при переводе  $SO_2$  в сульфатирующий комплекс  $SO_3$  с растворителем [10]. Роль  $N_2O_4$  не исчерпывается только нитрозированием полисахарида и генерацией  $SO_3$ . Равновесная  $СЗ$  по сульфогруппам зависит от соотношения  $N_2O_4/SO_3$ , уменьшаясь с его ростом. Таким образом, помимо известной неустойчивости сульфозэфиров к кислым средам необходимо учитывать и десульфатирующее действие  $N_2O_4$ , т. е. наличие в реакционной системе равновесия между сульфо- и нитрозоэфирными заместителями полисахарида:

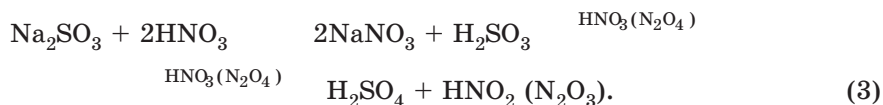


При использовании в качестве источника серы солей кислот  $H_2S_nO_{3n+1}$  регенерация реакционноспособного сульфатирующего агента происходит (*in situ*) за счет обменной активности  $N_2O_4$  и  $HNO_3$ :



Выделяющийся из солей  $SO_3$  смещает равновесие (1) в сторону образования сульфозэфира. Благодаря гомогенности и равновесности процесса замещение нитрозозэфирных групп на сульфозэфирные протекает равномерно. Получаемые сульфаты Ц нацело растворимы в воде даже при  $C_3 = 0,2$ , что не достижимо при других известных режимах сульфатирования.

Смешанный тип активирующего влияния  $N_2O_4$  и  $HNO_3$  проявляется по отношению к солям кислот  $H_2S_nO_{2n+1}$ :



Из схем (2) и (3) следует, что при использовании солей кислот серы(IV) идут и обменные, и окислительные процессы. Последние приводят к разогреву системы и ускорению реагирования. Применение солей кислот серы(VI) предпочтительнее, поскольку в этом случае равновесие устанавливается медленно и без разогрева, что создает «мягкие» условия синтеза и препятствует деструктивным превращениям макромолекул. Общее время синтеза сокращается за счет совмещения стадий перевода исходного материала в раствор и сульфатирования при совместном введении в смесь ДМФ– $N_2O_4$  полимера и соли. Синтезированные рассмотренным путем сульфаты маннана и декстрана обладают при соответствующих  $C_3$  выраженной антикоагулянтной активностью, не проявляя токсичности даже в больших дозах (2–5 г/кг) [11].

Итогом проведенных исследований явилось создание на основе сульфата маннана антиатеросклеротического препарата «Ронасан», уже поступившего в продажу.

## 2. СОЕДИНЕНИЕ КНЕХТА КАК АЛЬТЕРНАТИВА ЩЕЛОЧНОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЕ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ ХИМИЧЕСКИ И СТРУКТУРНО-МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПОРОШКОВЫХ ФОРМ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Общеизвестно прикладное значение мерсеризации Ц, основанной на интракристаллитном набухании Ц в растворах гидроксидов щелочных металлов. Интракристаллитное набухание нативной Ц вызывает и  $HNO_3$  при концентрациях, близких к значению 68,4 %, соответствующему образованию азеотропной смеси

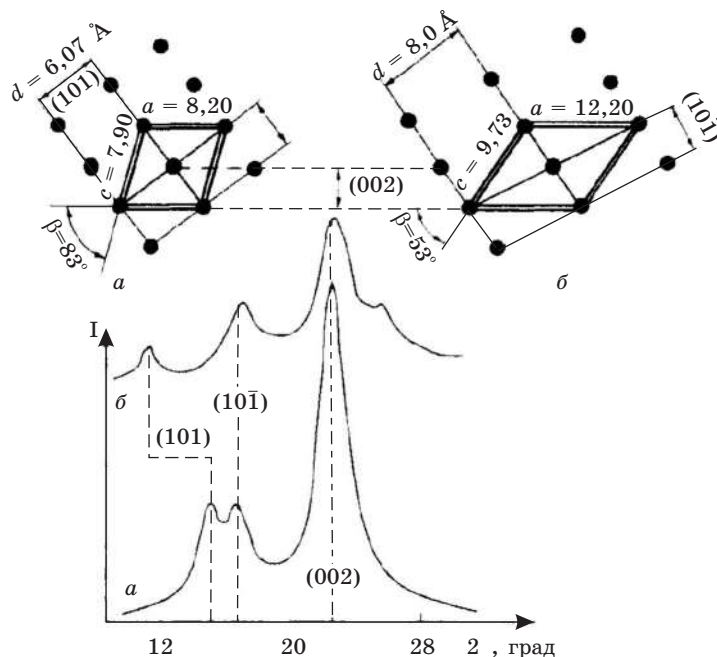


РИС. 1. Схема трансформации элементарной ячейки Ц-I (а) в ячейку СК (б) и соответствующие изменения рентгенодифрактограммы

[12]. В результате набухания формируется кристаллическая фаза аддитивного соединения Кнехта (СК), давно известного [13, 14], но во многом непознанного [1]. Рентгенодифракционные данные Андресса [14] в сочетании с современной концепцией формирования аддитивных соединений Ц [15] позволяют рассматривать кристаллическую фазу СК как результат внедрения и стехиометрического «закрепления» молекул  $\text{HNO}_3$  между наименее взаимосвязанными плоскостями (101) пространственной решетки Ц (рис. 1). «Раздвижка» этих плоскостей вдоль большой диагонали  $ac$  проекции ячейки сопровождается уменьшением угла  $\beta$ , не оказывая существенного влияния на плоскости (101̄) и (002). Рефлекс (101) на рентгенодифрактограмме новой фазы смещается к меньшим углам дифракции. По мнению Гесса [16], СК имеет оксониевую природу, являясь продуктом присоединения  $\text{HNO}_3$  по атому кислорода глюкозидной группы Ц. Под действием воды из СК регенерируется полиморф Ц-II, что адекватно поведению щелочной Ц и позволяет говорить о кислотном варианте «мерсеризации» [17, 18].

Способность  $\text{HNO}_3$  к образованию с Ц аддитивного СК обретает ясно выраженный характер при концентрации кислоты 68 % [19]. С повышением концентрации кислоты это свойство усиливается. Вместе с тем активное накопление псевдоформы  $\text{HNO}_3$  ( $\text{HO}-\text{NO}_2$ ), вызывающей нитрование Ц, начинается при концентрации ~ 69 % [20]. Таким образом, стимулирование фазового превращения Ц путем «укрепления» раствора  $\text{HNO}_3$  осложнено нитрующей активностью кислоты выше 69 % концентрации.

Известно, что понижение температуры способствует протеканию традиционной мерсеризации Ц. Это объясняют различием температурных коэффици-



ентов скоростей образования щелочной Ц и ее гидролиза (последний больше) [20]. Результаты проведенных экспериментов свидетельствуют о неадекватном влиянии температуры на протекание азотнокислой «мерсеризации» Ц, отличающейся происхождением и морфологией [17, 18]. Если исходный материал – хлопковая Ц (ХЦ), то характер температурной зависимости аналогичен наблюдаемому при традиционной мерсеризации: понижение температуры взаимодействия с  $\text{HNO}_3$  от 20 °С до 0 °С стимулирует полиморфное превращение (рис. 2). Однако полный переход исходных материалов в полиморф Ц-II не достигается. В сравнении с исходной ХЦ фазовые превращения хлопковой микрокристаллической Ц (ХМКЦ) существенно заторможены.

Эти же условия взаимодействия  $\text{HNO}_3$  с сульфитной древесной Ц (ДЦ) вызывают полное и сравнительно быстрое ее превращение в полиморф-II. В отличие от ХЦ процесс протекает быстрее при 20 °С, а не при 0 °С. Аномальный характер температурной зависимости проявляется особенно ощутимо у образцов с обычной (аморфно-кристаллической) морфологией (рис. 2, а). Древесная микрокристаллическая Ц (ДМКЦ) в противоположность ХМКЦ «мерсеризуется» с неожиданно высокой, практически не зависящей от температуры, скоростью до степени конверсии ~ 60 % (рис. 2, б). Лишь на завершающей стадии ее полиморфное превращение при 0 °С протекает несколько медленнее, чем при 20 °С. Наибольшую активность сульфитной ДЦ отмечают и при мерсеризации растворами  $\text{NaOH}$ , тогда как ХЦ наряду с целлюлозой рами относят к наименее активным [21].

Очевидно, что истинную зависимость скорости пермутоидной (по Марку) реакции образования СК от температуры отражают эксперименты с ХЦ, степень химической чистоты которой выше, чем технической ДЦ любого способа выработки. Содержание Ц в соответствующих сырьевых источниках составляет до 98 % (пух хлопковых семян) и не более 55 % (ткани древесины). Негативное

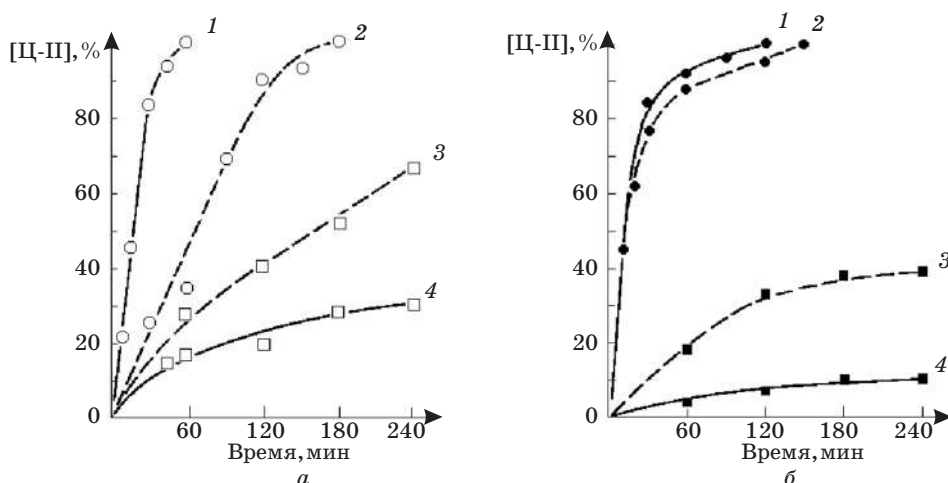


РИС. 2. Зависимость степени превращения в полиморф Ц-II волокнистой (а) и микрокристаллической (б) форм ДЦ (1, 2) и ХЦ (3, 4) от времени взаимодействия с 68,5 %  $\text{HNO}_3$  при 20 °С (1, 4) и 0 °С (2, 3)

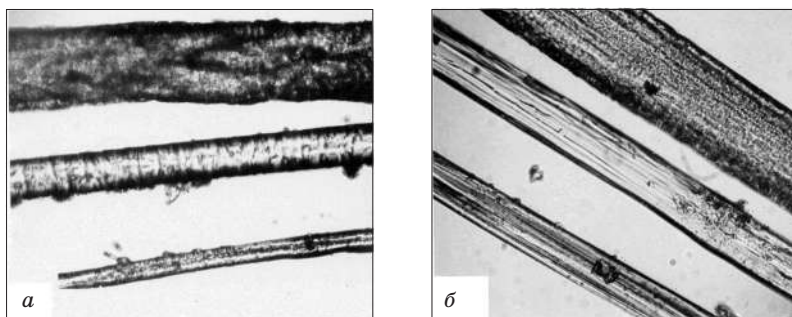


РИС. 3. Оптические микрофотографии волокон льняной Ц (а) и гидратцеллюлозы (б). Снизу вверх: исходное волокно; волокно, набухшее в 68,5 %  $\text{HNO}_3$ ; волокно, набухшее в 18 %  $\text{NaOH}$

влияние на капиллярно-пористую систему и реакционную способность выделяемых волокон ДЦ оказывают деструктивные превращения, вызванные жесткими условиями варки, используемыми для удаления из древесины больших количеств лигнина и гемицеллюлоз. Известно, что плотные отложения неудаленных низкомолекулярных фракций (главным образом гемицеллюлоз) изменяют соотношение между капиллярным и диффузионным проникновением реагентов в пользу последнего [20, 22]. Таким образом, есть основания полагать, что при пониженных температурах перенос  $\text{HNO}_3$  к кристаллитам ДЦ осуществляется в условиях большего диффузионного торможения, чем к кристаллитам ХЦ. Это может быть сопряжено с замедленным преодолением кислотой гемицеллюлозных отложений из-за ослабления гидролитической активности при понижении температуры. Соответственно «задерживается» преобразование кристаллитов, которое и фиксируется на рентгенограммах. Весомым подтверждением этой точки зрения служит то, что ДМКЦ «мерсеризуется» при 0 °С быстрее исходной Ц. Наиболее вероятная причина ускорения «мерсеризации» – ослабление влияния на кинетику процесса диффузионного фактора в результате «освобождения» кристаллитов от структурно-неупорядоченного связующего компонента. При традиционной мерсеризации проникновению реагента способствует растворимость гемицеллюлоз в щелочных средах. Кроме того, набухание Ц в 68–69 %  $\text{HNO}_3$  не столь велико, как в растворах  $\text{NaOH}$  [17].

Микрофотографии (рис. 3) позволяют сравнить изменения поперечных размеров целлюлозного волокна при набухании в 68,5 %  $\text{HNO}_3$  и 18 % растворе  $\text{NaOH}$ . Как видно, щелочная среда вызывает вдвое большее утолщение волокна в сравнении с азотнокислой.

В процессе азотнокислой «мерсеризации» обычная (аморфно-кристаллическая) Ц претерпевает значительную деполимеризацию (рис. 4). Быстрое падение СП исходной Ц в начальный период взаимодействия с 68,5 %  $\text{HNO}_3$  сменяется стадией медленной деградации цепных молекул. Скорость гидролитического расщепления макромолекул сильно зависит от температуры «мерсеризации» (рис. 4). Полному полиморфному превращению ДЦ при 20 °С (1 ч взаимодействия с  $\text{HNO}_3$ ) сопутствует уменьшение исходной СП = 1200 примерно в 3 раза, а при 0 °С (3 ч взаимодействия с  $\text{HNO}_3$ ) только в ~ 1,5 раза. В отличие от исходной Ц ее микрокристаллическая форма остается устойчивой к гидролизу и в услови-

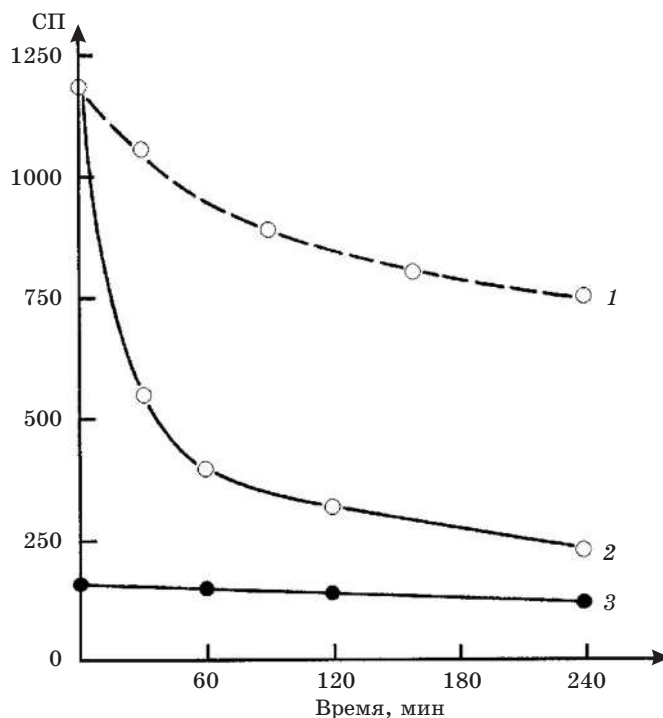


РИС. 4. Изменение СП исходной ДЦ (1, 2) и ДМКЦ (3) в процессе «мерсеризации» при 20 °С (2, 3) и 0 °С (1, 3)

ях интракристаллитного набухания. Как вероятную причину, препятствующую развитию деструктивных превращений, можно отметить высокую стехиометрию взаимодействия 68,5 %  $\text{HNO}_3$  с макромолекулами Ц, организованными в кристаллиты [14, 23]. По данным [14], в составе СК одна молекула  $\text{HNO}_3$  приходится на два ангидроглюкозных звена Ц. За время полной «мерсеризации» ДМКЦ и при 20 °С, и при 0 °С исходная величина СП практически не изменяется.

В ИК-спектрах «мерсеризованной» Ц отчетливо проявляются особенности, отличающие полиморф Ц-II от полиморфа Ц-I [24]. Признаки окислительных превращений отсутствуют (область 1700–1800  $\text{см}^{-1}$ ), но присутствуют полосы поглощения нитроэфирных групп (1650, 1280, 850 и 750  $\text{см}^{-1}$ ). Скорость накопления связанного азота в Ц сильно зависит от температуры взаимодействия с  $\text{HNO}_3$  (рис. 5). Влияние морфологии исходного материала на протекание этерификации невелико. Обычная Ц в процессе полной «мерсеризации» при 20 °С (1 ч взаимодействия с  $\text{HNO}_3$ ) и при 0 °С (3 ч взаимодействия) накапливает примерно одинаковое количество азота: 0,7–0,8 % ( $\text{CЗ}_{\text{ONO}_2} = 0,08\text{--}0,09$ ).

При азотнокислой «мерсеризации» ДМКЦ становится весьма ощутимым влияние этерификации на физическую структуру образующихся продуктов. Замечено, что ДМКЦ, «мерсеризованная» при 0 °С (2,5 ч взаимодействия с  $\text{HNO}_3$ ) значительно превосходит по кристалличности эту же ДМКЦ, «мерсеризованную» при 20 °С (2 ч взаимодействия). Последняя отличается почти вдвое большим содержанием связанного азота (~ 1,3 %;  $\text{CЗ}_{\text{ONO}_2} = 0,15$ ). Если время

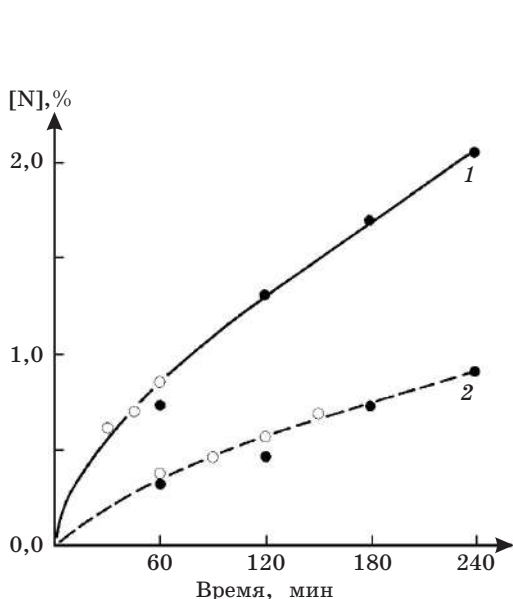


РИС. 5. Кинетика накопления химически связанного азота в процессе взаимодействия с 68,5 %  $\text{HNO}_3$  исходной ДЦ (○) и ДМКЦ (●) при 20 °C (1) и 0 °C (2)

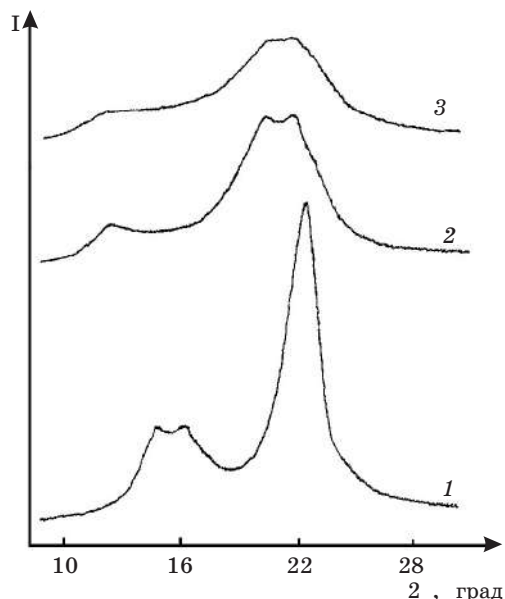


РИС. 6. Рентгенодифрактограммы ДМКЦ (1) и продуктов ее «мерсеризации» в течение 4 ч при 0 °C (2), 3 ч при 20 °C (3)

«мерсеризации» увеличить до 4 ч, то содержание азота повышается до ~ 2 % ( $\text{CЗ}_{\text{ONO}_2} = 0,25$ ). На рентгенодифрактограммах получаемых продуктов наблюдается «вырождение» кристаллитного рассеяния по мере возрастания степени этерификации, а при  $\text{CЗ} \geq 0,25$  оно едва проявляется. В то же время на рентгенодифрактограмме продукта 4-часовой «мерсеризации» ДМКЦ при 0 °C кристаллитное рассеяние Ц-II выражено довольно отчетливо (рис. 6), поскольку содержание связанного азота составляет лишь 0,9 % ( $\text{CЗ}_{\text{ONO}_2} = 0,1$ ). Между степенью этерификации и декристаллизации «мерсеризованной» ДМКЦ обнаруживается очевидная корреляция. С фактором частичной этерификации макромолекул в условиях интракристаллитного набухания и, соответственно, нарушении регулярности их строения мы связываем главную причину структурной дезорганизации ДМКЦ в процессе ее азотнокислой «мерсеризации». Следует подчеркнуть, что четко выраженный эффект декристаллизации удается наблюдать именно в случае «мерсеризации» ДМКЦ, когда весь нитрующий потенциал  $\text{HNO}_3$  расходуется только на кристаллическую фазу Ц. На наш взгляд, проявлению этого эффекта способствует и сравнительно малая длина макромолекул ДМКЦ, сопоставимая с величиной сегмента обычной Ц.

Из вышесказанного следует, что сочетание комплексобразующей и гидролитической функций  $\text{HNO}_3$  позволяет реализовать нетрадиционную, чисто кислотную схему переработки ДЦ в порошковые формы ДЦ-II с микрокристаллической и аморфно-кристаллической морфологией [25–27]. При нетрадиционном получении препаратов с микрокристаллической морфологией (ДМКЦ-II) исходную Ц вначале обрабатывали в течение 3 ч при 0 °C и жидкостном модуле 20 мл/г азотной кислотой концентрации 68,5 %. Далее набух-

шую Ц отжимали до ~ 3-кратного привеса. При отжиме освобождается не менее 60 % кислоты от ее исходного объема. Эта кислота после соответствующего «укрепления» вновь может быть использована для полиморфного преобразования целлюлозы. К отжатой волокнистой массе добавляли воду в количестве, необходимом для образования 2,0–2,5 н.  $\text{HNO}_3$  из крепкой кислоты, сорбированной волокном. В результате операции разбавления из СК регенерируется Ц-II, которую гидролизовали до «предельной» СП кипящей 2,0–2,5 н.  $\text{HNO}_3$  в течение 1 ч при жидкостном модуле ~ 10 мл/г.

Препараты древесной порошковой Ц-II (ДПЦ-IIн) с аморфно-кристаллической морфологией готовили по чисто кислотной схеме на основе Ц, предварительно гидролизованной до «предельной» СП. Гидролиз осуществляли кипящей 2,5 н.  $\text{HNO}_3$  в течение 1 ч при жидкостном модуле 10 мл/г. Полученную таким образом ДМКЦ-I трансформировали в полиморф Ц-II с помощью 68,5 %  $\text{HNO}_3$ .

С целью сравнительной характеристики порошковых форм Ц-II чисто кислотного приготовления были также получены препараты ДМКЦ-IIт и ДПЦ-IIт с аналогичной структурой, но по традиционной схеме. В традиционной схеме процедуру полиморфного преобразования нативной Ц осуществляли путем обычной мерсеризации 18 % раствором NaOH в течение 1 ч при 0 °C и жидкостном модуле 20 мл/г. Условия гидролиза, промывки и высушивания всех приготовленных образцов были идентичными, отличался лишь способ перевода Ц-I в Ц-II.

Выход конечных порошковых продуктов определяется, главным образом, величиной потери материала в процессе гидролиза Ц до «предельной» СП. Эта потеря наиболее ощутима в случае гидролиза Ц-II, кристаллическая структура которой менее совершенна, чем у Ц-I. Соответственно препараты ДМКЦ-IIн и ДМКЦ-IIт получают с выходом 72–75 %, тогда как выход препаратов ДМКЦ-I, ДПЦ-IIн и ДПЦ-IIт составляет 83–85 % от массы исходной Ц.

Слабые полосы поглощения нитроэфирных групп наблюдались только в ИК-спектре препарата ДПЦ-IIн, при получении которого 68,5 %  $\text{HNO}_3$ , оказывающая нитрующее действие, используется на конечной стадии процесса. Согласно химическому анализу, данный препарат содержит приблизительно 8 нитроэфирных групп на 100 элементарных звеньев Ц. При получении ДМКЦ-IIн за обработкой целлюлозного волокна 68,5 %  $\text{HNO}_3$  следует операция его гидролитического расщепления, в результате которого большая часть нитроэфирных групп, введенных на первой стадии, удаляется из волокна вместе с аморфной составляющей [25].

Рентгенодифрактограммы приготовленных препаратов представлены на рис. 7. Из сравнения углового положения рефлексов на рентгенодифрактограммах 2 и 4 с таковым на рентгенодифрактограммах аналогичных образцов, претерпевших традиционную мерсеризацию (3 и 5), следует, что под действием 68,5 %  $\text{HNO}_3$  полиморфное преобразование нативной кристаллической структуры протекает практически нацело.

Вместе с тем есть основание говорить и о присутствии некоторой «остаточной нативности» в ДМКЦ-IIн, поскольку на ее дифрактограмме наиболее интенсивен рефлекс (002), что нехарактерно для Ц-II (рентгенодифрактограммы 3, 5) и характерно для Ц-I (рентгенодифрактограмма 1). Это должно быть связано с протеканием фазового перехода в азотнокислой среде при значительно меньшем набухании Ц, чем в щелочной. В процессе полиморфного превращения под действием  $\text{HNO}_3$  целлюлозное волокно претерпевает значительно большую декристаллизацию, чем при обычной мерсеризации раствором NaOH.

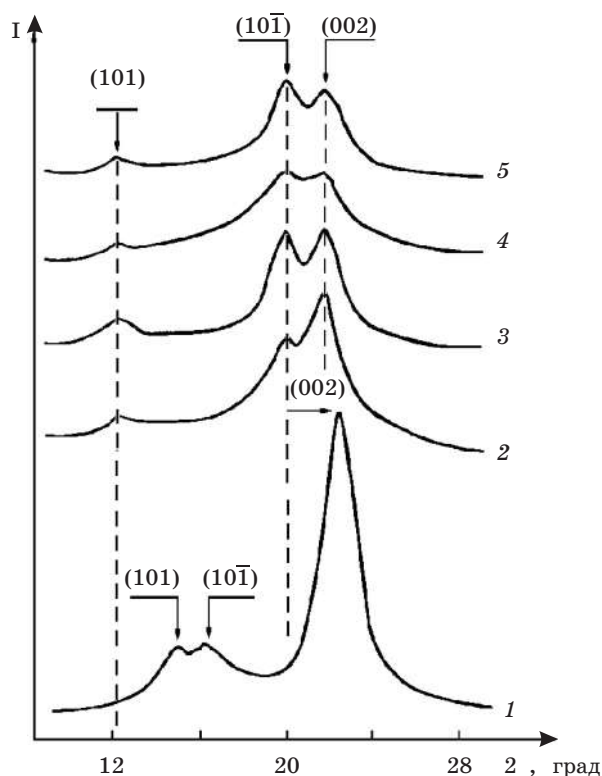


РИС. 7. Рентгенодифрактограммы порошковых форм Ц:  
1 – ДМКЦ-I, 2 – ДМКЦ-IIн, 3 – ДМКЦ-IIт,  
4 – ДПЦ-IIн, 5 – ДПЦ-IIт

Это различие в кристалличности сохраняется и после гидролиза Ц до «предельной» СП. Индекс кристалличности у ДМКЦ-IIн равен 0,44, тогда как у ДМКЦ-IIт – 0,57 (табл. 2). Полиморфное превращение ДМКЦ-I под действием  $\text{HNO}_3$  сопровождается наиболее глубокой декристаллизацией, причины которой были рассмотрены выше. Препарат ДПЦ-IIн характеризуется рентгенодифрактограммой 4 (рис. 7), типичной для Ц-II с очень низкой степенью структурной упорядоченности (индекс кристалличности 0,23 против 0,45 у ДПЦ-IIт).

Таблица 2

#### Некоторые характеристики порошковых форм целлюлозы

Образец	СП	Индекс кристалличности	ВУС*, %	Сорбция $\text{I}_2$ , мг/г
ДМКЦ-I	170	0,67	58	19,9
ДМКЦ-IIн	50	0,44	107	76,3
ДМКЦ-IIт	50	0,57	105	27,0
ДПЦ-IIн	150	0,23	155	261,0
ДПЦ-IIт	150	0,45	208	119,1

\* ВУС – водоудерживающая способность.



Растровые электронные микрофотографии (рис. 8) отражают дисперсность и морфологию поверхности частиц препаратов ДМКЦ-Пт и ДМКЦ-Пн. Наблюдаемые частицы представляют собой агрегаты индивидуальных микрокристаллов. Из сравнения микрофотографий (рис. 8, б и з) видно, что способ полиморфного преобразования исходной Ц оказывает существенное влияние на морфологию частиц, образующихся при последующем гидролизе волокна до «предельной» СП. Частицы ДМКЦ-Пт, полученные через стадию традиционной мерсеризации Ц, сохраняют относительно «мягкий» рельеф поверхности, характерный для исходного волокна. Частицы препарата ДМКЦ-Пн чисто кислотного способа приготовления характеризуются развитым рельефом поверхности, на которой заметно отражается фактор не только поперечного, но и продольного расщепления волокна.

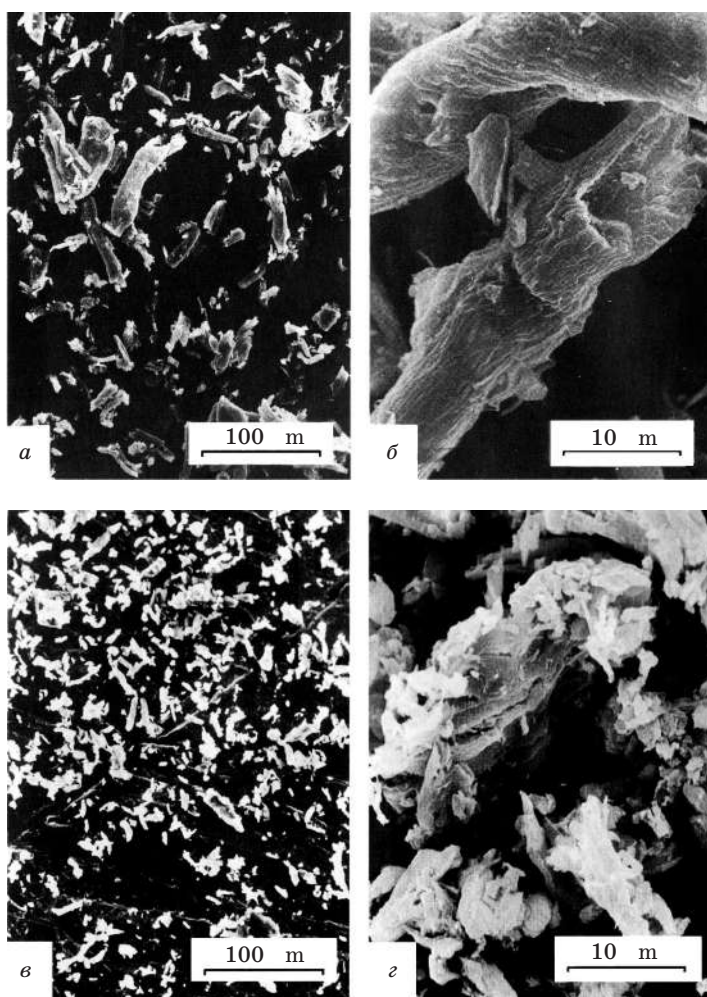


РИС. 8. Растровые электронные микрофотографии:  
а, б – ДМКЦ-Пт; в, з – ДМКЦ-Пн



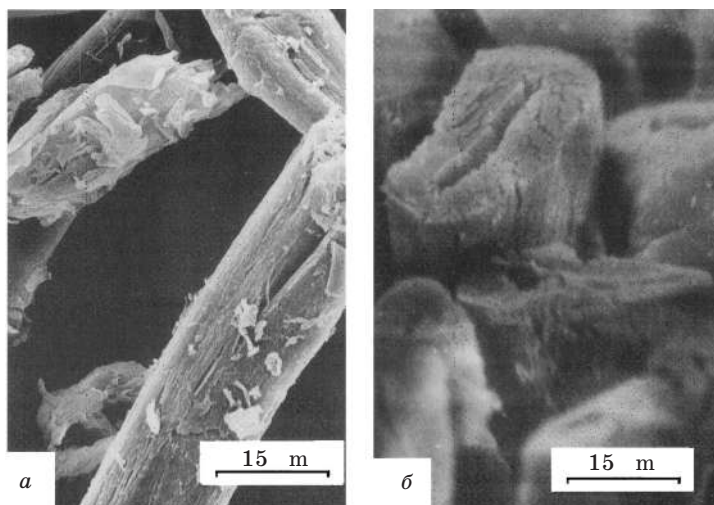


РИС. 9. Растровые электронные микрофотографии:  
а – поверхности частиц ДПЦ-Пн, б – поперечных срезов волокон  
ХЦ после обработки 68,5 %  $\text{HNO}_3$

О размерах индивидуальных кристаллитов, составляющих частицы препаратов с микрокристаллической морфологией, можно судить по величине «предельной» СП, которая определяется продольными размерами кристаллитов (табл. 2). Исходя из средней величины «предельной» СП ДМКЦ-І, равной 170, протяженности ангидроглюкозного звена Ц (5,15 Å) и вытянутой конформации макромолекул в микрокристаллах, можно заключить, что средний продольный размер микрокристаллов данного нативного материала около 900 Å. При переходе от Ц-І к Ц-ІІ происходят значительные изменения в дисперсности и морфологии кристаллитов [25, 27]. Средняя величина «предельной» СП ДМКЦ-Пн и ДМКЦ-Пт  $\approx 50$ , что означает более чем трехкратное уменьшение длины кристаллитов в сравнении с ДМКЦ-І.

При получении ДПЦ-Пн и ДПЦ-Пт путем полиморфного преобразования ДМКЦ-І как щелочным, так и кислотным реагентами средняя величина СП = 170, характерная для нативных микрокристаллов, мало изменяется, тогда как размеры кристаллитов и кристалличность материала в целом значительно уменьшаются (табл. 2). Длина кристаллитов уже не определяется величиной СП (последняя больше). Микрокристаллическая структура Ц-І преобразуется в обычную аморфно-кристаллическую структуру Ц-ІІ с небольшой величиной СП.

Нами установлено, что полиморфное превращение Ц азотнокислым способом в отличие от традиционного сопровождается появлением в волокне множества продольных микротрещин. Наиболее крупные из них хорошо видны и на боковой поверхности частиц ДПЦ-Пн, и на поперечных срезах волокнистых фрагментов в растровом электронном микроскопе (рис. 9). Их образование должно способствовать повышению сорбционной способности материала.

Приготовленные порошковые формы ДЦ-ІІ отличаются от ДМКЦ-І значительно более высокими гидрофильностью и сорбционной активностью (табл. 2). Гидрофильные качества порошков Ц оценивали по величине их ВУС. Этот показатель отражает способность прочно связывать воду отмытым до нейтральной ре-

акции конечным продуктом, не подвергавшимся сушке. Микрокристаллические формы Ц-П обоих способов приготовления характеризуются сопоставимыми значениями ВУС и существенно уступают в этом отношении аморфно-кристаллическим формам. Наиболее гидрофилен препарат традиционного приготовления с аморфно-кристаллической морфологией (ДПЦ-Пт), несмотря на то, что его индекс кристалличности больше, чем у аналогичного препарата, приготовленного по чисто кислотной схеме (ДПЦ-Пн). Строгая корреляция между показателями кристалличности и гидрофильности образцов отсутствует, тогда как влияние морфологического фактора на величину ВУС довольно велико.

Порошковые формы Ц-П чисто кислотного приготовления проявляют очевидное, более чем двухкратное, превосходство перед своими традиционными аналогами в способности сорбировать йод (табл. 2). Здесь также наибольшей сорбционной активностью обладают препараты с аморфно-кристаллической морфологией. Величина сорбции йода этими препаратами в 3–4 раза больше, чем препаратами с микрокристаллической морфологией. Аналогичные закономерности наблюдаются и при использовании в качестве сорбтива красителя «Конго-красного» (рис. 10). Изотермы сорбции «Конго-красного» образцами ДМКЦ-I и ДМКЦ-Пт совпадают в пределах ошибки измерения (кривая 1 на рис. 10). Отметим, что и величины сорбции йода этими препаратами довольно близки (табл. 2).

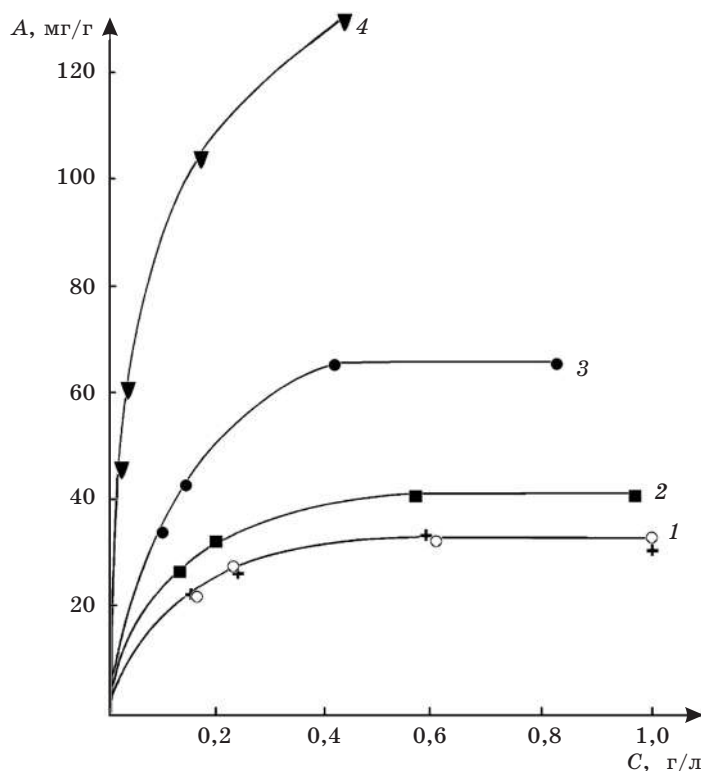


РИС. 10. Изотермы сорбции «Конго-красного» порошковыми формами Ц:

1 – ДМКЦ-I и ДМКЦ-Пт, 2 – ДМКЦ-Пн, 3 – ДПЦ-Пт, 4 – ДПЦ-Пн

Препарат ДМКЦ-Пн сорбирует краситель несколько активней, чем два вышеупомянутых, однако разница в величине предельной сорбции невелика (кривые 1 и 2). Таким образом, в отношении сорбтива с объемными молекулами микрокристаллические формы Ц-I, а также Ц-II разных способов приготовления характеризуются близкими величинами предельной сорбции. Значительно превосходя все остальные препараты, ДПЦ-Пн отличается высокими величинами сорбции «Конго-красного», равно как и йода (см. рис. 10, кривая 4). В рамках одной и той же морфологической формы порошкового материала наблюдается взаимосвязь его индекса кристалличности с сорбционной способностью, оцененной как по йоду, так и по «Конго-красному». Чем ниже кристалличность сорбента, тем он активнее (табл. 2, рис. 10). Однако наиболее высокие сорбционные качества ДПЦ-Пн в сравнении с остальными препаратами обусловлены, вероятно, не только его низкой кристалличностью, но и развитой поверхностью частиц за счет образования микротрещин. При получении препарата ДМКЦ-Пн эффект микрорастрескивания частично нивелируется в процессе гидролитической деградации волокна до агрегатов микрокристаллов на завершающей стадии процесса. В том случае, когда завершающей стадией является полиморфное преобразование азотной кислотой предварительно диспергированного волокна (препарат ДПЦ-Пн), этот эффект проявляется наиболее отчетливо. Его наличие наряду с низкой кристалличностью ДПЦ-Пн и обеспечивает, на наш взгляд, высокую сорбционную способность данного препарата.

Аддитивное СК способно выполнять роль реакционноспособной «матрицы» при окислении Ц азотной кислотой [28]. Очевидно, что структурное состояние Ц, соответствующее СК, должно превосходить исходное по активности и равномерности реагирования, поскольку реагент, непосредственно участвующий в окислении Ц, оказывается включенным в ее кристаллическую решетку.

Наиболее рациональный способ получения порошковой карбоксилированной Ц (ПКЦ), основанный на использовании одного и того же реагента и для окисления, и для диспергирования целлюлозного волокна, предложен в работе [29]. Он заключается в обработке Ц 60 %  $\text{HNO}_3$  в присутствии нитрита натрия, добавка которого обеспечивает генерацию в системе оксида азота(IV), катализирующего окислительный процесс. Таким путем за 30 ч при нормальной температуре удается достичь значительной степени окисления Ц (12–14 масс. %  $\text{COOH}$ -групп)<sup>1</sup>. Окисленное волокно после отжима от избытка реакционной среды и введения соответствующего количества воды переводят в порошкообразное состояние посредством частичного гидролиза образующейся разбавленной  $\text{HNO}_3$  при температуре кипения.

Ход окисления в указанном режиме СК, полученного на основе льняной Ц (97 %  $\alpha$ -Ц, СП = 1800), отражает кривая 1 на рис. 11. Преактивация исходной Ц заключалась в ее 1-часовой обработке 68,5 %  $\text{HNO}_3$ . Далее в систему добавляли воду в количестве, необходимом для образования 60 %  $\text{HNO}_3$  и  $\text{NaNO}_2$  (1,4 г соли на 1 г Ц). За исключением операции преактивации условия реагирования были теми же, что и в работе [29].

Как видно, во всем изученном временном интервале накопление карбоксильных групп протекает с практически постоянной скоростью, что позволяет говорить о равномерности окисления в объеме волокна. Вероятно, относительно

<sup>1</sup> При окислении шестого С-атома всех ангидрогликозных звеньев содержание  $\text{COOH}$ -групп составляет 25,57 масс. %.

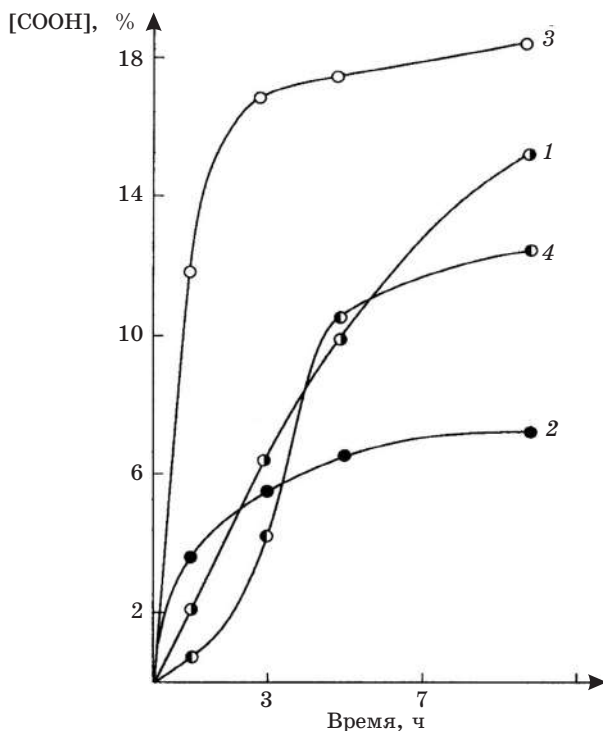


РИС. 11. Накопление карбоксильных групп  
во времени при окислении:

1 – СК раствором  $\text{HNO}_3$  (60 %) при 18 °C в присутствии  $\text{NaNO}_2$ ,  
2 – Ц-I раствором  $\text{HNO}_3$  (55 %) при 70 °C, 3 – СК раствором  
 $\text{HNO}_3$  (55 %) при 70 °C, 4 – СК раствором  $\text{HNO}_3$  (55 %) при 50 °C

но высокая устойчивость СК в 60 %  $\text{HNO}_3$  при 18 °C создает условия для равномерного реагирования. За 10 ч образуется 15,1 % групп  $\text{COOH}$ . По данным [29], для достижения такой глубины окисления Ц требуется более 30 ч. Окисленный при 18 °C материал сохраняет исходную волокнистую форму при некотором увеличении массы в результате протекания реакции. Для перевода волокна в порошковое состояние необходима, как и указано в работе [29], дополнительная обработка.

Инициирование окислительного превращения за счет повышения температуры позволяет отказаться от использования  $\text{NaNO}_2$ , совместить процессы окисления и деградации волокна, ликвидировав тем самым отдельную стадию частичного гидролиза, включающую непростую в технологическом отношении операцию отжима окисленной волокнистой массы для удаления избытка токсичной и агрессивной окисляющей среды. В одностадийном варианте температура реакции и концентрация кислоты должны быть сбалансированы так, чтобы при достаточно высокой скорости окисления Ц исключалось чрезмерное стимулирование реакций гидролиза и нитрования, также весьма чувствительных к температурному и концентрационному факторам.

В серии экспериментов по изысканию приемлемого одностадийного режима получения ПКЦ из льняной Ц в обычном структурном состоянии наилучшие результаты соответствовали осуществлению процесса в 55 % растворе  $\text{HNO}_3$  при 70 °С и гидромодуле 15 мл/г (рис. 11, кривая 2). Как видно, характер окисления типичен для гетерогенных превращений Ц, глубина протекания которых ограничивается низкой доступностью кристаллической «компоненты» волокна. В данном материале за 10 ч взаимодействия накапливается всего лишь 7,4 % групп  $\text{COOH}$ . Выход окисленной порошковой массы (80 %) такой же, как и выход химически неизменной микрокристаллической Ц (МКЦ) при обычном гидролизе волокна разбавленной кипящей минеральной кислотой до «предельной» СП.

Скорость и глубина окисления в этих же условиях аддитивного соединения Ц с  $\text{HNO}_3$  резко возрастают (рис. 11, кривая 3). Уже через 1 ч содержание  $\text{COOH}$ -групп составляет 11,9 %, а после 10 ч – 18,3 %. Однако высока и скорость гидролиза, которая существенно снижает выход ПКЦ. Он равен 48 % после 1 ч и 20 % после 10 ч взаимодействия. Высокие скорость и степень гидролитического расщепления макромолекул стимулируют протекание окислительного превращения, так как продукты гидролиза выполняют восстановительную функцию, дополнительно (помимо температуры) способствуя образованию в системе оксида азота(IV). Большая часть окисляемого материала претерпевает глубокий гидролиз и переходит в раствор в начальной стадии процесса, активно усиливая окислительные превращения. В результате основная масса  $\text{COOH}$ -групп (~ 17 %) накапливается за первые 3 ч с почти постоянной высокой скоростью, которая затем резко снижается, о чем свидетельствует отсутствие заметного прироста функциональных групп. В уменьшении скорости окисления и гидролитического расщепления просматривается синхронность. Медленная стадия соответствует доокислению относительно небольшого количества материала со структурной организацией, обеспечивающей гидролитическую устойчивость. В целом же повышение доступности структуры исходного волокна за счет предактивации столь велико, что при 70 °С основная масса макромолекул оказывается подверженной глубокому гидролитическому расщеплению. Высокая скорость и степень окисления активированной Ц достигаются при 70 °С в ущерб выходу конечного продукта.

Энергия активации реакции гетерогенного кислотного гидролиза Ц довольно велика (~ 150 кДж [30]), поэтому скорость данной стадии сильно зависит от температуры. Например, при понижении температуры на 20 °С выход окисленной порошковой массы после 10 ч обработки СК равен 80 %. Соответственно понижаются скорость и глубина окисления, поскольку стимулирующие его факторы ослаблены (рис. 11, кривая 4). Заторможенность окислительного превращения наблюдается не только на конечной стадии взаимодействия, как в предыдущих случаях, но и в самом его начале, что, вероятно, связано с медленным накоплением в системе при 50 °С необходимого количества оксида азота(IV). Тем не менее глубина окисления СК при 50 °С значительно больше, чем обычной Ц при 70 °С. Содержание  $\text{COOH}$ -групп после 5 ч реакции равно 10,5 %, а после 10 ч – 12,3 % (сравнить кривые 2 и 4 на рис. 11). Данные условия взаимодействия вряд ли являются оптимальными, но очевидно, что температурно-концентрационное регулирование позволяет подобрать режим, обеспечивающий достаточно высокую степень окисления СК при хорошем выходе ПКЦ. По данным химических анализов, суммарное содержание карбониль-

ных групп в образцах ПКЦ, полученных на основе СК, не превышает 2 %, что является обычным для Ц, окисленной по шестому С-атому. Невелико ( $< 0,4$  %) и содержание связанного азота.

К числу важных причин, обуславливающих наблюдаемые отличия процесса окисления СК в проведенных экспериментах, следует отнести и характер изменения доступности субстрата в процессе реагирования. Окисление СК протекало в среде  $\text{HNO}_3$  меньшей концентрации, чем та, которая необходима для его формирования. Уже в силу только концентрационного градиента должен иметь место постепенный распад СК. Повышение температуры, изменение химического состава макромолекул, их деструкция и другие факторы также должны влиять на этот процесс. Эти обстоятельства сказываются и на структуре конечных продуктов.

Известно, что при разложении СК водой всегда имеет место эффект, подобный мерсеризации, т. е. образуется Ц-II. В данном случае систему, где формировалось СК (68,5 %  $\text{HNO}_3$ ), разбавляли относительно небольшим количеством воды для понижения концентрации кислоты до требуемого (55–60 %) уровня, после чего создавали условия, стимулирующие окисление. На рентгенодифрактограммах образцов ПКЦ, полученных на основе СК (рис. 12, кри-

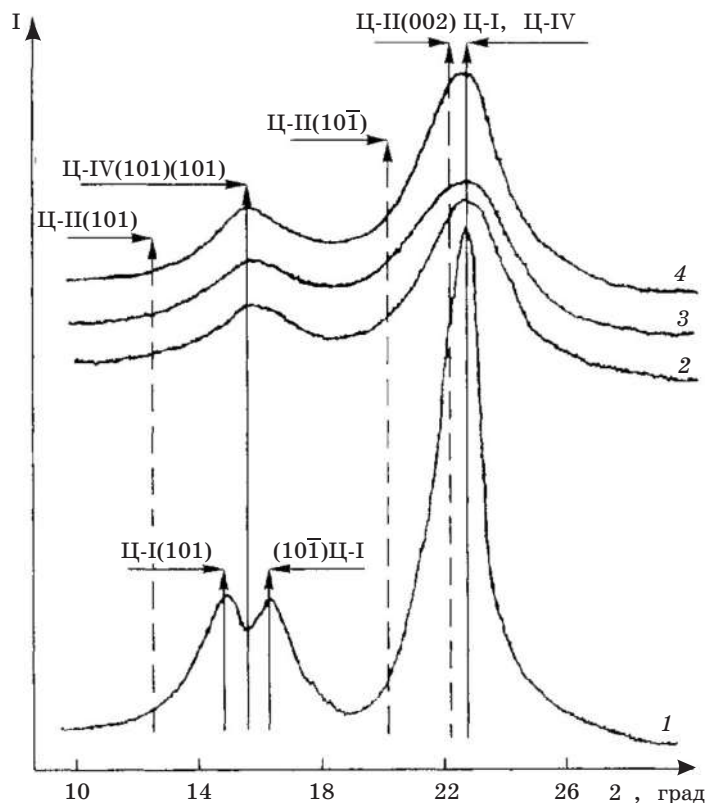


РИС. 12. Рентгенодифрактограммы образцов ПКЦ с различным содержанием карбоксильных групп:  
1 — 7,4 %; 2 — 15,1 %; 3 — 18,3 %; 4 — 12,3 %



вые 2–4), отсутствуют признаки отражений, характерные для Ц-II. По угловому положению рефлексов эти дифрактограммы можно отнести к частично декристаллизованной Ц-I или Ц-IV.

Примеры образования последней в данных системах известны [31]. Однако размытость рентгенодифрактограмм образцов ПКЦ, полученных на основе СК, не позволяет отнести их к конкретной модификации Ц.

Частицы полученных образцов ПКЦ характеризуются низкой устойчивостью к механическим воздействиям в сухом и влажном состояниях. Последнее обстоятельство позволяет легко достигать высокой степени дисперсности непосредственно в процессе отмывки порошка от  $\text{HNO}_3$  и при необходимости завершать этот процесс образованием однородной коллоидной дисперсии консистенции пасты или мази с водно-органической (этанол, глицерин, ацетон и т. д.) дисперсионной средой.

### 3. СОЧЕТАНИЕ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ И КИСЛОТНО-ГИДРОЛИЗУЮЩЕЙ ФУНКЦИЙ ОКСИДА АЗОТА(IV) КАК СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ КАРБОКСИЛИРОВАННОЙ МИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Актуальным и перспективным для Беларуси направлением является получение на основе карбоксилированной Ц катионообменных энтеросорбентов, способных, в частности, связывать и выводить из организма радионуклиды и тяжелые металлы.

В этом отношении из целлюлозных сорбентов особого внимания заслуживает МКЦ – продукт гидролитического расщепления Ц до так называемой «предельной» СП (150–220 мономерных звеньев в зависимости от происхождения исходной Ц). В результате гидролиза целлюлозный материал освобождается от структурно-неупорядоченной составляющей и содержащихся в ней примесей. Происходит разрушение волокнистой формы материала с образованием тонкодисперсного порошка, частицы которого являются агрегатами микрокристаллов. Отличительные особенности МКЦ – высокая степень химической чистоты, высокоорганизованная надмолекулярная структура и уникальная способность образовывать устойчивые тиксотропные гели, которые получают действием высоких сдвиговых динамических нагрузок на 5–20 % водные дисперсии МКЦ [32]. МКЦ широко применяется как наполнитель и загуститель в производстве готовых лекарственных форм многих препаратов, используется в качестве диетологической добавки, понижающей калорийность рациона питания, и средства для очистки желудочно-кишечного тракта от «шлаков», что объясняется ее высокой сорбционной способностью в сочетании с «абразивным» эффектом. Однако возможности МКЦ как энтеросорбента ограничены из-за отсутствия в ее составе ионообменных групп, содержащихся в пектине, полисахаридах морских водорослей (ламинарина, каррагинана).

Особенности предлагаемого способа получения карбоксилированной МКЦ (КМКЦ) заключаются в следующем [33]: воздушно-сухую Ц в виде папки насыщали в специально изготовленном реакторе парами оксида азота(IV), процесс проводили при комнатной температуре в течение времени, необходимого для достижения требуемой степени окисления Ц, затем в реактор заливали рассчитан-

ное количество воды, подключали обратный холодильник и нагревали содержимое до температуры кипения с целью перевода карбоксилированного целлюлозного волокна в КМКЦ. Взаимодействие воды с избытком сорбированных Ц оксидов азота приводит к образованию смеси азотной и азотистой кислот, являющихся катализаторами гидролитической деструкции Ц. Таким образом, оксиды азота(IV) фактически служат как для окисления, так и для кислотного гидролиза. В условиях проводимых нами экспериментов в системе образуется ~ 4 %  $\text{HNO}_3$ . Гидролиз продолжали до превращения волокна в однородную тонкодисперсную массу, которую многократно отжимали и промывали водой до полного удаления нитрат- и нитрит-ионов (контроль по реакции с дифениламином). Часть полученной КМКЦ высушивали при 60 °С, измельчали в ступке и отбирали фракции, проходящие через сито с размером ячейки 100 мкм. Для приготовления гидрогелей использовали КМКЦ во влажном состоянии.

Получение материала, сочетающего в себе ионообменные функции со свойствами МКЦ, предъявляет определенные требования к первой стадии процесса – карбоксилированию целлюлозного волокна. От степени карбоксилирования зависит кристалличность целлюлозного волокна и соответственно выход КМКЦ. При небольшой степени окисления до ~ 5 масс. %  $\text{COOH}$ -групп ( $\gamma \sim 18,3^1$ ) кристалличность Ц несколько возрастает, в частности, за счет эффекта ее облагораживания. Этот эффект обусловлен, возможно, удалением в процессе отмывки наряду с гемицеллюлозами и сильно деструктурированных фрагментов макромолекул Ц в аморфных областях. Более глубокое окисление Ц уменьшает ее кристалличность из-за нарушения регулярности макромолекул: чем выше степень окисления, тем сильнее декристаллизация, поскольку реагирование приобретает внутрикристаллитный характер. В реакции гидролиза Ц до «предельной» СП выход МКЦ напрямую связан с кристалличностью исходного материала. По этой причине у ХЦ он всегда выше, чем у ДЦ, независимо от происхождения и способа выработки последней. Выход КМКЦ из окисленной Ц, содержащей до 5 %  $\text{COOH}$ -групп, составляет около 80 %, т. е. практически не отличается от выхода неокисленной МКЦ из ДЦ. Из окисленной Ц, содержащей 13,5 %  $\text{COOH}$ -групп ( $\gamma = 49,3$ ), получается порошковый материал с низкой кристалличностью и выходом около 60 %. Таким образом, для повышения выхода КМКЦ исходное волокно целесообразно окислять до относительно невысокого (~ 5 %) содержания карбоксильных групп, что равноценно их содержанию в пектинах в Н-форме. В этом случае ионообменные свойства оказываются хорошо сбалансированными с преимуществами, обусловленными микрорекристаллической морфологией, и выходом конечного продукта. Следует отметить, что содержание  $\text{COOH}$ -групп в окисленном целлюлозном волокне и полученной из него КМКЦ совпадает (в пределах ошибки барий-ацетатного метода анализа), несмотря на удаление из волокна в процессе гидролиза значительного количества структурно-неупорядоченного материала. Приведем возможное объяснение этому наблюдению.

Как уже отмечалось, гидролитическое расщепление окисленной Ц осуществляется в окислительной среде. На начальной стадии гидролиза наблюдается выделение из реакционной смеси бурых паров оксидов азота. В таких условиях возможно доокисление Ц, в частности присутствующих в ней карбонильных групп. Это, вероятно, обуславливает равное содержание карбоксильных

<sup>1</sup>  $\gamma$  – число  $\text{COOH}$ -групп, приходящихся на 100 ангидроглюкозных единиц.

групп в окисленной Ц и полученной из нее КМКЦ наряду с повышенной стабильностью последней. Например, температура начала термического разложения КМКЦ, содержащей 3,5 %  $\text{COOH}$ -групп ( $\gamma = 12,7$ ), на  $32^\circ\text{C}$  выше температуры начала разложения ( $175^\circ\text{C}$ ) ее предшественницы – волокнистой Ц с той же степенью карбоксилирования. Отмеченная разница в термостабильности сохраняется и после совместного 4-часового УФ-облучения данных образцов ( $196^\circ\text{C}$  против  $163^\circ\text{C}$ ), которое приводит к понижению температуры начала разложения на  $\sim 12^\circ\text{C}$  в обоих случаях. К факторам, обуславливающим повышенную стабильность КМКЦ, следует отнести и меньшее содержание в ней нитроэфирных групп по сравнению с предшественницей – карбоксилированной волокнистой Ц. Окисление Ц оксидом азота(IV) всегда сопровождается накоплением в ней малого количества нитроэфирных групп, понижающих химическую стойкость материала [34]. В отличие от реакции окисления нитрование Ц в значительной степени зависит от диффузионного фактора. Поэтому преимущественное накопление нитроэфирных групп наиболее вероятно в легкодоступных областях волокна, которые при гидролизе удаляются. Следует отметить, что оксидные соединения азота способны отбеливать Ц [35]. В рассмотренных условиях взаимодействия эффект повышения белизны исходной Ц при превращении ее в КМКЦ проявляется довольно отчетливо.

Перевод кислой формы КМКЦ (Н-КМКЦ) в натриевую соль (Na-КМКЦ) облегчает приготовление однородных, стабильных, тиксотропных гидрогелей. Для получения аналогичных гелей из МКЦ необходимы специальные высокоскоростные смесители режущего типа с числом оборотов  $\sim 20$  тыс./мин. Только в условиях приложения к водным дисперсиям МКЦ высоких сдвиговых усилий происходит дезагрегация микрокристаллов, необходимая для образования устойчивой связнодисперсной системы. Для облегчения гелеобразования после гидролиза Ц и промывки полученной МКЦ предложено добавлять к ней водорастворимую Na-карбоксиметилцеллюлозу в количестве 8–10 масс. % [32]. Эта добавка обволакивает микрокристаллы, выступая в роли своеобразного «барьерного» вещества.

Для приготовления гелей Na-КМКЦ необходимость применения высокоскоростных смесителей отпадает. Примечательно, что легкость гелеобразования Na-солей КМКЦ достигается уже при содержании  $\text{COOH}$ -групп  $\sim 2,0\%$  ( $\gamma = 7,2$ ). В условиях наших экспериментов были получены сметаноподобные по консистенции гидрогели, содержащие  $(10 \pm 0,5)$  масс. % Na-КМКЦ с  $\text{pH} = 6,5\text{--}7,0$ . О полноте солеобразования судили, сравнивая ИК-спектры сухих препаратов Н- и Na-КМКЦ. Интенсивная полоса поглощения при  $1730\text{ см}^{-1}$  в спектре Н-КМКЦ, обусловленная валентными колебаниями  $\text{C=O}$ -связей карбоксильных групп, в процессе нейтрализации практически полностью исчезает. Вместо нее в спектре Na-КМКЦ появляется интенсивная полоса при  $1610\text{ см}^{-1}$ , относящаяся к валентным колебаниям карбоксилатных групп [34].

Гидрогели Na-КМКЦ обладают четко выраженной тиксотропией. С течением времени они структурируются и теряют текучесть, а при встряхивании приобретают ее вновь. На протяжении многих месяцев их хранения признаков расслаивания не наблюдалось. При высушивании тонких слоев гидрогелей образуются хрупкие матовые пленки, легко поддающиеся измельчению в порошок, который и использовался в экспериментах наряду с самими гидрогелями.

На рис. 13 (кривая 1) приведены рентгенодифрактограммы КМКЦ в Н-форме с содержанием карбоксильных групп 2,5 % и 4,8 % ( $\gamma = 9,1$  и 17,5) и соответствующих натриевых солей (кривые 2 и 3). Рентгенодифрактограммы Н-формы этих препаратов практически не отличаются и соответствуют нативной модификации Ц (Ц-I) с высокоорганизованной надмолекулярной структурой. Индекс кристалличности образцов Н-КМКЦ составляет 0,66, что несколько превышает таковой у исходной Ц (0,64). Эти данные служат убедительным доказательством локализации карбоксильных групп в межкристаллитных областях на поверхности микрокристаллов.

Превращение Н-формы КМКЦ в Na-форму вызывает значительное разупорядочивание микрокристаллов, тем большее, чем выше степень окисления КМКЦ. Это следует из уширения интерференций Ц-I на рентгенодифрактограммах Na-КМКЦ, сопровождающегося закономерным снижением их интенсивности (рис. 13, кривые 2 и 3). Индекс кристалличности Na-КМКЦ ( $\gamma = 9,1$ ) понижается до 0,62, а Na-КМКЦ ( $\gamma = 17,5$ ) – до 0,60. Тем не менее ядро частиц дисперсной фазы гидрогеля Na-КМКЦ остается кристаллическим.

Уменьшение размеров кристаллитов и снижение кристалличности объясняются сильной гидрофилизацией поверхности микрокристаллов в результате солеобразования и формированием водорастворимой фракции Na-КМКЦ из некоторой части окисленных макромолекул поверхностного слоя. Речь, вероятнее всего, может идти о коллоидно-растворимой золеподобной фракции, выполняющей функцию «барьера» между микрокристал-

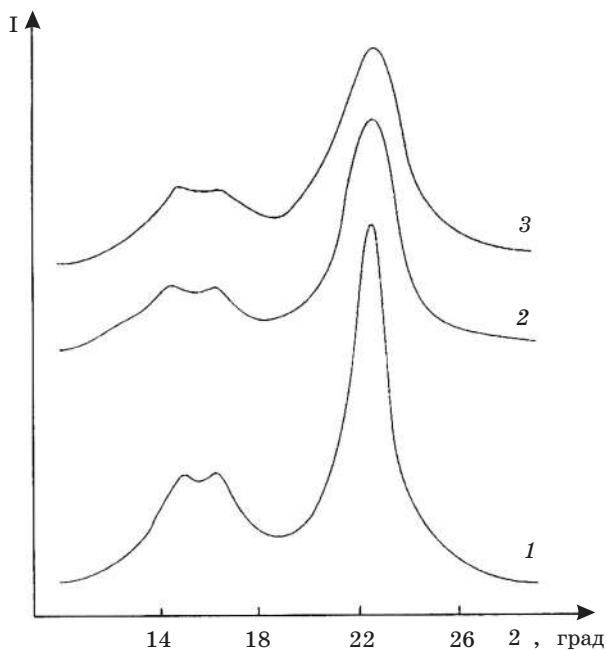


РИС. 13. Рентгенодифрактограммы препаратов КМКЦ:  
1 – Н-КМКЦ с содержанием  $\text{COOH}$ -групп 2,5 % ( $\gamma = 9,1$ ) и 4,8 % ( $\gamma = 17,5$ ); 2 – Na-КМКЦ ( $\gamma = 9,1$ );  
3 – Na-КМКЦ ( $\gamma = 17,5$ )

лами, что обеспечивает легкость их дезагрегации при диспергировании водной суспензии до состояния гидрогеля. Следует отметить, что О. А. Баттиста в [32] указывал на перспективность и практическую значимость топохимически модифицированной МКЦ.

Для сравнительной оценки сорбционной активности полученных препаратов КМКЦ различной степени модификации и других известных энтеросорбентов в качестве сорбтива использовали метиленовый голубой (МГ), молекулы которого в ионизированной форме представляют собой объемный органический катион.

Из промышленных энтеросорбентов полисахаридной природы тестировали хлопковую МКЦ марки «Анкир» и препарат «Медетопект» на основе яблочного пектина. Результаты исследования сорбции приведены в табл. 3. В соответствии с условиями эксперимента максимальная величина сорбции красителя из его 0,02 % раствора должна составлять 33,3 мг/г. Ориентируясь на время пребывания пищи в желудке, мы полагали, что наиболее показательными должны быть результаты, полученные в условиях 3-часовой сорбции. Как видно из таблицы, МКЦ независимо от длительности сорбционного процесса крайне слабо связывает данный сорбтив, несмотря на отрицательный заряд ее поверхности [32]. Сорбционная способность кислой формы КМКЦ, содержащей 3 %  $\text{COOH}$ -групп ( $\gamma = 10,9$ ), заметно выше, чем у пектинового препарата. За 3 ч она связывает 95 % МГ, тогда как «Медетопект» – 72 %. После 72 ч сорбции МГ «Медетопектом» в растворе остается 20 % несвязанного красителя. Это в 10 раз больше, чем после 72 ч сорбции красителя образцом КМКЦ.

Таблица 3

Величина сорбции МГ из нейтрального 0,02 % раствора различными сорбентами

Сорбент	Величина сорбции, мг/г	
	после 3 ч сорбции	после 7 ч сорбции
МКЦ марки «Анкир»	~ 1,0	4,2
Препарат марки «Медетопект»	24,0	26,5
Н-КМКЦ (3 % $\text{COOH}$ -групп)	31,6	32,6

На рис. 14 представлены изотермы сорбции МГ препаратами Н- и Na-КМКЦ, отличающимися физической формой (порошок, гидрогель) и степенью карбоксилирования. Все изотермы описываются уравнением Ленгмюра. Как видно, наибольшей сорбционной способностью в расчете на сухое вещество обладают гидрогели Na-КМКЦ. Это закономерно объясняется максимальной доступностью в них активных сорбционных центров. Подавляющая часть сорбтива поглощается по катионообменному механизму. Почти двукратная разница в степени окисления ( $\gamma = 9,1$  и  $\gamma = 17,5$ ) обуславливает соответственно двукратное различие в максимальной величине сорбции МГ гелями Na-КМКЦ (195 и 390 мг/г). Максимальная сорбция МГ гелем Na-КМКЦ с  $\gamma = 9,1$  составляет 109 % от полной обменной емкости (ПОЕ), а гелем Na-КМКЦ с  $\gamma = 17,5$  – 115 %. Превышение ПОЕ значения 100 % может быть обусловлено вкладом физической сорбции в связывание МГ.

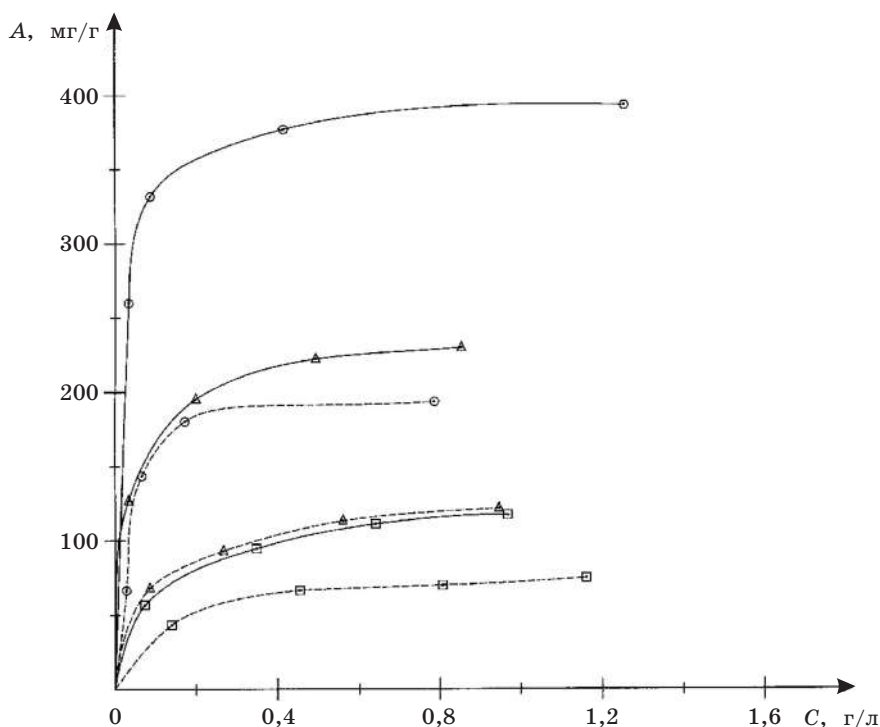


РИС. 14. Изотермы сорбции МГ препаратами КМКЦ с  $\gamma = 17,5$  (сплошные кривые) и  $\gamma = 9,1$  (пунктирные кривые):  
□ – Н-КМКЦ в виде порошка,  $\triangle$  – Na-КМКЦ в виде порошка,  
○ – Na-КМКЦ в виде гидрогеля

Порошкообразные препараты Na-КМКЦ обладают значительно меньшей по сравнению с гелями сорбционной способностью, поскольку активная поверхность зерен сорбента не является максимально раскрытой. Логично допустить и затрудненность доступа сорбтива ко многим активным центрам сорбента из-за их экранирования ранее сорбированными объемными молекулами МГ. Разница в степени карбоксилирования порошковых препаратов Na-КМКЦ ( $\gamma = 9,1$  и  $17,5$ ) обуславливает приблизительно двукратное различие в величине максимальной сорбции, подобно тому, как это имеет место в гелях. Заполнение ПОЕ этих препаратов составляет соответственно 69 и 72 %.

Солевые формы КМКЦ имеют очевидные преимущества перед соответствующими кислотными формами по сорбционной способности. Это является следствием существенно большей степени их ионизации. Необходимо также учитывать, что при взаимодействии макроионов Na-КМКЦ с МГ в форме гидрохлорида образуется нейтральная соль – NaCl. Тогда как продуктом взаимодействия Н-КМКЦ с сорбтивом является HCl – сильная кислота, сдвигающая равновесие обменного процесса в сторону исходных веществ. Зависимость максимальной величины сорбции от степени карбоксилирования Н-КМКЦ не столь значительна, как в случае Na-КМКЦ. Максимальная величина сорбции МГ кислыми формами КМКЦ, содержащими 2,5 % и 4,8 % COOH-групп, равна 80 и 118 мг/г соответственно. Заполнение ПОЕ выше у препарата с меньшей сте-



пенью карбоксилирования (48 % против 34 %), что объясняется большей степенью его диссоциации.

Таким образом, предлагаемый способ структурно-химической модификации Ц с использованием изначально реагента только из «одной емкости» позволяет получать практически ценные материалы с микрокристаллической морфологией, повышенными стабильностью, белизной, гелеобразующей способностью и выраженной ионообменно-сорбционной активностью.

Следствием углубленных исследований комплексного окислительно-гидролитического воздействия на Ц ряда азот- и йодсодержащих окислительных реагентов (азотная и йодная кислоты, оксиды азота) и свойств получаемых производных явилась разработка способов получения новых целлюлозных сорбентов, перспективных для применения в медицине [33, 36]. Спектр получаемых сорбентов охватывает как препараты для экстренного применения в качестве антидотов при отравлении тяжелыми металлами и радионуклидами (главным образом высококарбоксилированные продукты) [36], так и средства для профилактики хронических отравлений, в том числе «лекарственных болезней», пригодные для выведения из организма на протяжении длительного времени эндогенных токсинов и токсикантов окружающей среды (в основном низко- и среднекарбоксилированные целлюлозные субстраты) [37]. Прошедшие в настоящее время клиническую проверку в гастроэнтерологии и детоксикационной терапии новые целлюлозные энтеросорбенты в виде гидрогелей обладают обволакивающим антиульцерогенным действием, превосходящим аналогичное действие алюминийсодержащих антацидных средств, выгодно отличаясь от них отсутствием в их составе алюминия, побочный эффект действия которого, особенно при длительном применении, заключается в возможности развития «алюминиевой деменции», болезни Альцгеймера и т. п. Исследования гелей-энтеросорбентов, созданных при участии УП «Диалек», выявили их практическую безвредность и, что особенно важно, так называемый «парашютный эффект» – свойство, весьма ценное для детоксикационной терапии. Этот эффект проявляется в возрастании сорбционной способности препарата в дистальных отделах пищеварительного тракта. К достоинствам новых гелей-энтеросорбентов относится уместность их комбинирования с аналогами по действию, например с различными штаммами полезной микрофлоры, активированным углем и др. За счет стабилизирующего воздействия целлюлозной составляющей сроки хранения готовых композитов могут быть продлены, а побочные эффекты существенно уменьшены [37].

Перспективной представляется возможность применения данных препаратов не только самостоятельно, но и в качестве основы для создания лекарственных форм других медикаментов пролонгированного действия. Речь идет о лекарствах наружного и внутреннего применения. Например, цитарабин и его аналоги в офтальмологической практике оказались гораздо эффективнее в виде глазных мазей на основе КМКЦ, разработанных нами в последнее время [38]. Показано также, что подобные энтеросорбенты на основе модифицированной Ц синергически усиливают действие катионов лития в препаратах, применяемых в психиатрии, наркологии, иммунологии и кардиологии, с одновременным снижением побочных эффектов. Исследования релиза антибиотиков из гранул окисленной Ц указывают на возможность создания соответствующих пролонгированных «*per os*» форм [39].

#### 4. АЗОТНОКИСЛАЯ ДЕЛИГНИФИКАЦИЯ КАК СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ РАДИОАКТИВНО ЧИСТЫХ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ И НИТРОЛИГНИНА ИЗ ЗАГРЯЗНЕННОГО РАДИОНУКЛИДАМИ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ

В последнее время в лаборатории успешно проводятся исследования по использованию оксидных соединений азота для повышения эффективности делигнификации соломы различных сельскохозяйственных культур. Содержание Ц в соломе злаковых, рапса, сои находится на том же уровне, что и в древесине листовых пород (около 50 %), а в лубяной части соломы льна достигает 80 %. К дешевому и ежегодно возобновляемому недревесному сырью как к источнику волокнистых материалов проявляется огромный интерес во всем мире [40–43]. Исследования в этой области находятся на подъеме. Соломенная Ц вырабатывается в промышленных масштабах [41]. Мировое потребление недревесных материалов для производства Ц с 1983 по 1994 г. возросло более чем на 50 %, а к 2010 г. прогнозируется его увеличение более чем на 120 % [43]. Сегодня на долю однолетних растений приходится около 12 % производимой в мире Ц [42]. Стебли однолетних растений в силу особенностей своего морфологического строения являются наилучшим материалом для делигнификации с участием  $\text{HNO}_3$  [44]. Высокая реакционная способность  $\text{HNO}_3$  по отношению к лигнину определяет основные достоинства этого процесса: быстрота, умеренные температуры и атмосферное давление. Двухстадийный азотнокислый способ делигнификации растительного сырья фактически является модифицированным вариантом широко распространенного одностадийного натронного способа, который заключается в обработке растительного материала раствором щелочи в сравнительно жестких условиях с удалением лигнина в виде растворимых производных фенолятного типа. Предварительная обработка сырья раствором  $\text{HNO}_3$  вызывает избирательное нитрование и окисление лигнина, что значительно повышает его растворимость при последующей щелочной экстракции на второй стадии процесса.

Азотнокислая делигнификация, в частности, позволила осуществить химическую котонизацию льносырья, обеспечив его использование в качестве заменителя хлопка в традиционных областях (например, текстильной промышленности). Данные опытно-промышленных испытаний свидетельствуют о высоком качестве получаемого волокнистого продукта, пригодного для выработки штапельной пряжи. Для Беларуси указанное направление представляется весьма актуальным в силу отсутствия хлопкового сырья.

В работах [45–47] были определены условия азотнокислой делигнификации, позволяющие выделять из соломы озимой ржи Ц с низким содержанием остаточного лигнина (до 1,7 % от 23,5 % в исходном сырье), хорошими выходом (до 50 %), содержанием  $\alpha$ -Ц (до 90 %) и пентозанов (до 16,5 % от 22,2 % в исходном сырье). Физико-механические испытания экспериментальных образцов показали эффективность использования азотнокислой соломенной Ц в композициях с ДЦ для выработки различных видов бумаги и картона.

Наиболее значимые и перспективные результаты получены в экспериментах по азотнокислой делигнификации растительного сырья из зон радиоактивного загрязнения [48, 49]. Выяснилось, что при проведении делигнификации в определенных условиях достигается наиболее полное отделение радиоактивных ми-

неральных компонентов от растительной ткани. Была проведена сравнительная оценка дезактивирующей способности азотнокислого способа с наиболее распространенным натронным. Исходным материалом служила солома озимой ржи с экспериментальной базы Хойникского района. Ее загрязненность по  $^{137}\text{Cs}$  составляла 470 Бк/кг, а по  $^{90}\text{Sr}$  – 25 Бк/кг. Конечный целлюлозный полуфабрикат, выделенный из этого сырья азотнокислым способом, характеризовался удельным уровнем радиоактивности по  $^{137}\text{Cs}$  – 30 Бк/кг, а по  $^{90}\text{Sr}$  – 2,5 Бк/кг. Аналогичные показатели после натронной делигнификации были соответственно 282 и 15 Бк/кг. Из сравнения этих данных видно, что по дезактивирующей способности азотнокислый вариант почти на порядок превосходит натронный. Высокую дезактивирующую способность азотнокислого способа подтверждают и эксперименты с модельным сильно загрязненным сырьем – луговыми травами (65 500 Бк/кг по  $^{137}\text{Cs}$  и 3790 Бк/кг по  $^{90}\text{Sr}$ ). Их обработка в условиях, отвечающих азотнокислой делигнификации, позволяет снизить уровень активности в конечном твердом остатке более чем в 200 раз по  $^{137}\text{Cs}$  и более чем в 250 раз по  $^{90}\text{Sr}$  по сравнению с исходным. При этом важно отметить, что основное количество радионуклидов извлекается практически селективно на первой стадии кислотной обработки, а получаемые на второй стадии щелочные экстракты НЛ относительно слабоактивны. Высокая селективность извлечения радионуклидов связана, вероятно, с хорошей растворимостью образующихся азотнокислых солей. Жидкие загрязненные отходы, локализованные на начальной стадии процесса, могут быть сконцентрированы, отверждены и захоронены по одной из известных технологий. Приемлемой представляется, например, технология перевода радионуклидов из жидких отходов в твердое состояние путем включения в распространенные промышленные сорбенты – цеолиты. Осуществление азотнокислой делигнификации растительного сырья возможно с использованием не только коммерческой, но и так называемой «оружейной»  $\text{HNO}_3$ . Последняя содержит добавки  $\text{N}_2\text{O}_4$ ,  $\text{I}_2$ ,  $\text{HF}$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  и является компонентом ракетного топлива. После ракетно-ядерного разоружения республик бывшего СССР на их территориях остались большие запасы невостребованной «оружейной»  $\text{HNO}_3$ , хранение которой требует специальных условий, а утилизация весьма проблематична и высокочемическая. В прессе неоднократно сообщалось о выбросах этого окислителя из хранилищ на Дальнем Востоке. Даже относительно небольшие выбросы концентрированного окислителя приводили к человеческим жертвам и загрязнению воздушного и водного бассейнов на значительных территориях. Использование разбавленных растворов этой кислоты не создаст серьезных технологических и экологических проблем.

Полученные результаты имеют непосредственное отношение к разработке рациональных технологий реабилитации и дезактивации территорий, загрязненных радионуклидами или тяжелыми металлами в результате техногенных аварий, террористических актов, военных испытаний или действий. Постчернобыльский опыт показал, что для осуществления сельскохозяйственной деятельности на загрязненных территориях в основном приемлемы два вида технологий. Первый вид технологий, называемый агротехническими и агрохимическими контрмерами, основан на регулярном внесении в почву повышенных доз различных удобрений. Это способствует конкурентному поглощению катионов-аналогов радионуклидов, фиксации радионуклидов в почве и снижению их поступления в кормовые и пищевые продукты растениеводства [50, 51]. Та-

кие технологии высокозатратны и не обеспечивают дезактивации почвы. По данным авторов [52], в настоящее время, т. е. в отдаленный период после чернобыльской аварии, контрмеры в зоне загрязнения цезием-137 до  $370 \text{ кБк} \cdot \text{м}^{-2}$  являются экономически неоправданными.

Второй вид технологий мало изучен, но весьма перспективен. Он основан на выращивании технических агрокультур, семена которых являются сырьем для получения радиоактивно чистой продукции. В Беларуси на землях с плотностью загрязнения  $370\text{--}555 \text{ кБк} \cdot \text{м}^{-2}$  по  $^{137}\text{Cs}$  и  $37\text{--}55 \text{ кБк} \cdot \text{м}^{-2}$  по  $^{90}\text{Sr}$  уже внедрено выращивание рапса, из семян которого получают радиоактивно чистое масло [51, 53]. В среднем семена рапса накапливают  $^{137}\text{Cs}$  в 1,5 раза, а  $^{90}\text{Sr}$  – в 2,6 раза меньше, чем солома [53]. После извлечения масла содержание радионуклидов в жмыхе возрастает почти вдвое, а в рапсовом масле они практически отсутствуют [53]. В Беларуси для возвращения в хозяйственное пользование 500 тыс. га земель, загрязненных цезием и стронцием, планируется максимально засеять эти территории рапсом. Проводятся также исследования по совершенствованию технологий возделывания на этих землях сои и льна для получения из их семян конкурентоспособной продукции. Наряду с производством радиоактивно чистой технической продукции при применении этих технологий осуществляется фитодезактивация почвы, т. е. постепенная ее очистка за счет перехода радионуклидов в растительность [54]. В развитых странах технологиям фитодезактивации уделяется большое внимание.

Агротехническая продукция не предназначена для употребления в пищу. Следовательно, эффективность технологий второго вида необходимо оценивать прежде всего с точки зрения экономической и экологической целесообразности, а не непосредственно через коэффициент дезактивации, как это принято для технологий первого вида [51]. Можно допускать сколь угодно большую величину коэффициента дезактивации при условии, что радионуклиды не смогут попадать в организм человека каким-нибудь иным путем, например при вдыхании загрязненного дыма. Тем не менее отходы производства в виде соломы, в которой накапливается основная масса радионуклидов, утилизируют в основном путем сжигания. При этом часть радионуклидов распыляется во внешнюю среду с частичками дымовых газов даже при использовании специальных газогенераторных установок [55]. Таким образом, актуальна проблема утилизации загрязненной соломы технических агрокультур. Например, после сбора урожая семян рапса на 1 га земли остается до 5 т соломы.

Получение из соломы технических агрокультур радиоактивно чистых Ц и НЛ экономически и экологически выгодно. Такой подход позволит снизить затраты на реабилитацию и дезактивацию загрязненных территорий за счет увеличения ассортимента коммерческой продукции, пользующейся устойчивым спросом. Стоимость Ц в 4–5 раз выше стоимости энергии, получаемой при сжигании того же количества соломы. Внесение НЛ в загрязненную почву обогатит ее гуминоподобными веществами, предотвратит ветровую эрозию и перенос радиоактивной пыли. Сводится к минимуму вторичное загрязнение территории, исключается перемещение радионуклидов по пищевой цепочке, обеспечивается постепенная малозатратная дезактивация почвы.

Разработка данного направления проводится в рамках проекта, одобренного Международным научно-техническим центром и финансируемого Европейским союзом.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Герт Е. В. // Успехи химии. 1997. Т. 66, № 1. С. 78.
2. Сокаррас Моралес А., Бобровский А. П., Герт Е. В., Капуцкий Ф. Н. // Ж. прикл. химии. 1982. Т. 55, № 10. С. 2364.
3. А. с. СССР № 1035030 (1983).
4. Philipp B., Lukonoff B., Schleicher H., Wagenknecht W. // Z. Chem. 1986. Bd. 26Jg. S. 50.
5. Комарова З. Б., Аверьянова В. М., Ефремова О. Г., Кайбушева Р. Х. // Хим. волокна. 1979. № 4. С. 31.
6. Батура Л. И., Вихорева Г. А., Нореика Р. М. // Cellul. Chem. and Technol. 1981. Vol. 15. P. 487.
7. А. с. СССР № 1244151 (1986).
8. А. с. СССР № 1381118 (1987).
9. Torgaschov W. I., Gert E. W., Bildjukewitsch A. W., Kaputskii F. N. // Angew. makromol. Chem. 1996. Bd. 234. S. 31.
10. Торгашов В. И., Бильдюкевич А. В., Герт Е. В., Капуцкий Ф. Н. // Тез. докл. II Всесоюз. конф. по микробным полисахаридам. Л., 1984. С. 59.
11. Торгашов В. И., Герт Е. В., Тюрин В. И. // Проблемы использования целлюлозы и ее производных в медицинской и микробиологической промышленности: Тез. докл. Всесоюз. конф. М., 1989. С. 54.
12. Апрощенко В. Е., Каргин С. И. Технология азотной кислоты. 3 изд. М., 1970. 496 с.
13. Knecht E. // Berichte. 1904. Bd. 37. S. 549.
14. Andress R. K. // Z. phys. Chem. 1928. Bd. 136. S. 279.
15. Гойхман А. Ш., Соломко В. П. Высокомолекулярные соединения включения. Киев, 1982. 192 с.
16. Гесс К. Химия целлюлозы и ее спутников. Л., 1934. 620 с.
17. Gert E. V., Socarras Morales A., Zubets O. V., Kaputskii F. N. // Cellulose. 2000. Vol. 7. P. 57.
18. Герт Е. В., Зубец О. В., Шишонов М. В. и др. // Ж. прикл. химии. 2003. Т. 76. Вып. 4. С. 616.
19. Шишонов М. В., Герт Е. В., Филанчук Т. И., Капуцкий Ф. Н. // Ж. прикл. химии. 1987. Т. 60, № 5. С. 1153.
20. Никитин Н. И. Химия древесины и целлюлозы. М.; Л., 1962. 706 с.
21. Иоелович М. Я. Веверис Г. П. Химия делигнификации и целлюлозы. Рига, 1991. 176 с.
22. Папков С. П., Файнберг Э. З. Взаимодействие целлюлозы и целлюлозных материалов с водой. М., 1976. 232 с.
23. Gert E. V., Shishonok M. V., Torgashov V. I., Kaputskii F. N. // J. Polym. Sci.: C: Polym. Lett. 1990. Vol. 28. P. 163.
24. Nelson M. L., O'Connor R. T. // J. Appl. Polym. Sci. 1964. Vol. 8. P. 1311.
25. Gert E. V. // Cellulose. 1996. Vol. 3, № 4. P. 217.
26. Герт Е. В., Сокаррас Моралес А., Зубец О. В. и др. // Химия и физика полимеров в начале XXI века: Тез. докл. второго Всероссийского Каргинского симпозиума. Черноголовка, 2000. Ч. 1. С. 1.
27. Герт Е. В., Сокаррас Моралес А., Матюлько А. В. и др. // Вестн. Белорус. ун-та. Сер. 2. 2000. № 2. С. 7.
28. Герт Е. В., Шишонов М. В., Зубец О. В. и др. // Высокомолекул. соед.: А. 1995. Т. 37, № 7. С. 1130.
29. А. о. СССР 221227 (1986).
30. Корольков И. И. Перколяционный гидролиз растительного сырья. 2 изд. М., 1978. С. 41.
31. Gert E. V., Torgashov V. I., Shishonok M. V. et al. // J. Polym. Sci.: B: Polym. Phys. 1993. Vol. 31. P. 567.
32. Battista O. A. Microcrystal Polymer Science. New York, 1975. 208 p.



33. Герт Е. В., Зубец О. В., Шишонок М. В. и др. // Вестник Белорус. ун-та. Сер. 2. 2003. № 1. С. 3.
34. Ермоленко И. Н. Спектроскопия в химии окисленных целлюлоз. Мн., 1959. 291 с.
35. Rutkowski J., Perlinska-Sipa // Cellul. Chem. and Technol. 1994. Vol. 28. P. 35.
36. Торгашов В.И., Зубец О.В., Сокаррас Моралес А. и др. // Химия и физика полимеров в начале XXI века: Тез. докл. второго Всероссийского Каргинского симпозиума. Черноголовка, 2000. Ч. 2. С. 4.
37. Торгашов В. И., Герт Е. В., Зубец О. В. и др. // Новые лекарственные средства: синтез, технология, фармакология, клиника: Тез. докл. Междунар. науч. конф. Мн., 2001. С. 148.
38. Зубец О. В., Торгашов В. И., Ларченко Л. В. и др. // Там же. С. 53.
39. Торгашов В. И., Зубец О. В., Капуцкий Ф. Н., Герт Е. В. // Там же. С. 147.
40. Atchison J. // Tappi. 1996. Vol. 79, № 10. P. 87.
41. Van Roekel G. J. // J. of the Intern. Hemp Assoc. 1994. Vol. 1, № 1. P. 12.
42. Bowyer J. L., Stockmann V. E. // Forest Prod. J. 2001. Vol. 51, № 1. P.10.
43. Pande H. // Unasylva. 1998. Vol. 49, № 193. P. 44.
44. Нупенин Н. Н., Нупенин Ю. Н. Технология целлюлозы: Т. III. Очистка, сушка и отбелка целлюлозы. Прочие способы производства целлюлозы. М., 1994. 590 с.
45. Шишонок М. В., Торгашов В. И., Зубец О. В. и др. // Вестн. Белорус. ун-та. Сер. 2. 1996. № 2. С. 3.
46. Шишонок М. В., Торгашов В. И., Герт Е. В. и др. // Материалы, технологии, инструмент. 1996. № 3. С. 67.
47. Shishonok M. V., Torgashov V. I., Gert E. V. at al. // Cellul. Chem. and Technol. 1997. Vol. 31. P. 425.
48. Торгашов В. И., Зубец О. В., Шишонок М. В. и др. // Материалы, технологии, инструмент. 1996. № 2. С. 103.
49. Torgashov V. I., Gert E. V., Zubets O. V. at al. // International Ecological Congress. Voronezh. 1996. Proceedings and Abstracts. Section: Technology and the Environment. Korenman M.Y. ed. Kansas State University. Manhattan. Kansas. U.S.A. 1996. P.37.
50. Alexakhin R. M., Fesenko S. V., Sanzharova N. I. // Proceedings of International Radiological Post-Emergency Response Issues Conference. Washington. 1998. P. 113.
51. Strategies of Decontamination. Final report by the project ECP-4: EUR 16530 EN. Brussels-Luxembourg. 1996. 174 p.
52. Фесенко С. В., Санжарова Н. И., Алексахин Р. М. // Радиационная биология. Радиоэкология. 1998. Т. 38, № 3. С. 354.
53. Putyatin Yu. // XXIX ESNA Annual Meeting and International Union of Radioecology (IUR) Working Group Soil-to-Plant Transfer Annual Meeting. 1999. WYE College. University of London. UK. P. 17.
54. Raskin I. // Environm. Sci. and Technol. 1995. Vol. 29. P. 1239.
55. Наука и медицина «Чернобылю»: Тез. докл. Междунар. конф. Мн., 1993. 184 с.





В. П. Мардыкин, С. В. Костюк, В. П. Лесняк,  
Л. В. Гапоник, Ф. Н. Капуцкий

---

## КОМПЛЕКСЫ КИСЛОТ ЛЬЮИСА С ЭФИРАМИ – ЭФФЕКТИВНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ КОНТРОЛИРУЕМОЙ КАТИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Исследования в области катионной полимеризации в лаборатории физической химии и модификации целлюлозы НИИ ФХП БГУ начались с изучения полимеризации пентадиена-1,3 в начале 1980-х гг. [1–6]. Было найдено, что использование в процессе полимеризации пентадиена-1,3 эфиратов изобутилалюминийдихлорида вместо безэфирных кислот Льюиса приводит, с одной стороны, к некоторому снижению скорости реакции, а с другой – к устранению гелеобразования и регулированию свойств синтезируемых олигомеров [4, 5]. Изучение методом гель-проникающей хроматографии молекулярно-массового распределения (ММР) синтезируемых олигомеров показало, что все исследованные олигодиены имеют унимодальные кривые ММР, а среднечисловая молекулярная масса ( $M_n$ ) олигомера возрастает с увеличением конверсии мономера. При этом с увеличением прочности донорно-акцепторной связи в используемых эфирных комплексах наблюдается сужение кривых ММР. Однако анализ концевых групп методом ПМР указывает на протекание в системе передачи цепи на растворитель, а заниженная ненасыщенность олигомеров свидетельствует о протекании межмолекулярного алкилирования [5]. Тем не менее полученные результаты указывают на возможность осуществления контролируемой полимеризации в системах на основе эфирных комплексов кислот Льюиса. Работы по полимеризации пентадиена-1,3 [1–6] легли в основу исследований «живой» катионной полимеризации стирола и контролируемой полимеризации фракции  $C_9$  жидких продуктов пиролиза углеводородов.

В последние 15–20 лет внимание многих исследователей, занимающихся синтезом полимеров, сосредоточено на «живой» полимеризации, которая характеризуется протеканием только реакций иницирования и роста, а также отсутствием процессов ограничения цепи. «Живая» полимеризация – один из простых и достаточно эффективных методов получения полимеров с контролируемой  $M_n$ , ММР и определенной функциональностью [7–9]. На сегодняшний день предложен ряд иницирующих систем, вызывающих «живую» полимеризацию стирола [8]. Однако они, как правило, имеют ряд су-

щественных недостатков, сильно тормозящих их практическое применение: низкие температуры процесса, трудности при очистке и применении кислот Льюиса, низкая стабильность инициаторов при нормальных условиях, высокая чувствительность систем к примесям протонно-донорных соединений. Поэтому поиск новых или модификация известных иницирующих систем, пригодных для использования в промышленности, в настоящее время ведется достаточно интенсивно.

Кроме того, стирол входит в состав некоторых многокомпонентных систем, используемых в промышленности для получения смол различного назначения. Проблема совершенствования производства нефтеполимерных смол (НПС) достаточно актуальна для нашей республики, поскольку выпускаемые в настоящее время смолы имеют ряд существенных недостатков, снижающих качество материалов на их основе. Можно полагать, что реализация контролируемой полимеризации фракции  $C_9$  позволила бы повысить качество синтезируемых НПС. С другой стороны, модификация уже полученных нефтеполимерных смол способствовала бы существенному расширению областей их применения.

Обширные экспериментальные исследования по синтезу и применению эфиратов алюминийорганических соединений (АОС), проведенные в нашей лаборатории, показали, что такие соединения менее чувствительны к окружающей среде, более доступны и удобны в обращении по сравнению с безэфирными алюминийалкилами [10]. Причем удалось не только разработать доступные препаративные методы синтеза эфиратов АОС, но и спрогнозировать их поведение и реакционную способность [11]. Это привело к созданию новых иницирующих систем «живой» катионной полимеризации стирола, пригодных для промышленного использования. Систематические исследования механизма катионной полимеризации стирола и фракции  $C_9$  позволили осуществить синтез НПС с низкой цветностью, заданной  $M_n$ , и количественным выходом. В результате были разработаны безотходные технологии получения нефтеполимерных смол и нефтяного полимеризата (НП) для использования их в качестве пленкообразователя при производстве лакокрасочных материалов.

## 1. «ЖИВАЯ» КАТИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ СТИРОЛА

### 1.1. Полимеризация в системе 1-хлор-1-фенилэтан/ $TiCl_4/Bu_2O$

В работе представлены результаты исследований полимеризации стирола в системе 1-хлор-1-фенилэтан/ $TiCl_4$  при  $-15\text{ }^{\circ}C$ . Известно, что третичные алкил- и арилгалогениды в сочетании с  $TiCl_4$  и в присутствии сильных электронодоноров (ЭД) при  $[TiCl_4] \ll [ЭД]$  часто применяют для иницирования «живой» катионной полимеризации стирола при низких температурах ( $-80\text{ }^{\circ}C$ ). Выбранный нами инициатор также относится к этому классу соединений, но отличается большей стабильностью при обычных условиях. Показано, что введение в исследуемую систему слабых ЭД в избытке по отношению к кислоте

Льюиса (LA) способствует протеканию контролируемой полимеризации [12]. Для реализации «живой» катионной полимеризации стирола наиболее подходящим ЭД оказался дибутиловый эфир ( $\text{Bu}_2\text{O}$ ), поэтому система 1-хлор-1-фенилэтан/ $\text{TiCl}_4$ / $\text{Bu}_2\text{O}$  была исследована более обстоятельно.

Установлено, что контролируемая полимеризация в указанной системе протекает только в малополярных средах (смеси 1,2-дихлорэтана (ДХ) с гексаном). Причем снижение полярности растворителя приводит к существенному сужению ММР полученного полимера от  $M_w/M_n = 2,14$  до  $\sim 1,75$  при соотношении ДХ : гексан = 2 : 1 и ДХ : гексан = 1 : 1 соответственно [13]. Изучение полимеризации стирола при различных концентрациях  $\text{Bu}_2\text{O}$  показало, что оптимальным является соотношение  $[\text{TiCl}_4] : [\text{Bu}_2\text{O}] = 1 : 2$ . Дальнейшее увеличение содержания эфира приводит к обычной катионной (неконтролируемой) полимеризации, о чем свидетельствует уменьшение  $M_n$  с ростом конверсии мономера, хотя ММР остается достаточно узким ( $M_w/M_n = 1,88$ ) [14].

Полученные результаты позволили найти оптимальные условия и соотношения реагентов и провести «живую» полимеризацию стирола в системе 1-хлор-1-фенилэтан/ $\text{TiCl}_4$ / $\text{Bu}_2\text{O}$ . Так,  $M_n$  полимера увеличивается с ростом конверсии мономера, прямая зависимости  $M_n$  – конверсия проходит через начало координат, а экспериментальные данные хорошо коррелируют с расчетными (рис. 1, сплошная линия). Это свидетельствует об отсутствии реакции передачи цепи. Необходимо заметить, что ММР синтезируемых полимеров ( $M_w/M_n = 1,46$ – $1,56$ ) уже по сравнению с ММР полистиролов, полученных в других системах на основе  $\text{TiCl}_4$ .

Вторая зависимость на рис. 1 (пунктирная линия) указывает на то, что рост цепи является реакцией первого порядка по мономеру, т. е. concentra-

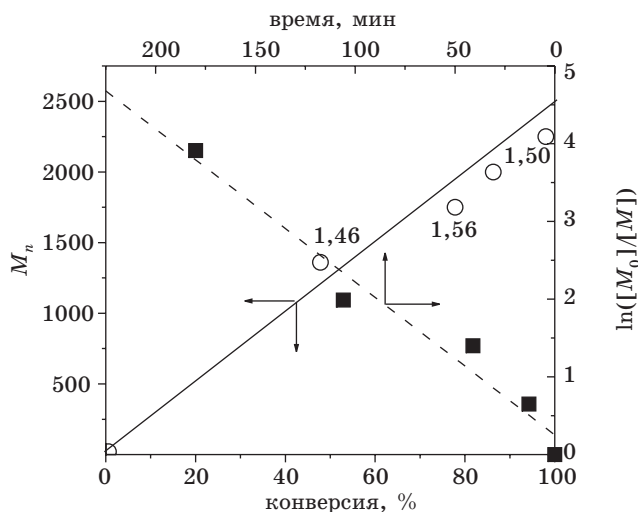


РИС. 1. Зависимости  $M_n$  от конверсии и  $\ln([M_0]/[M])$  от времени при полимеризации стирола. Условия полимеризации: ДХ : гексан = 1,3 : 1; концентрация 1-хлор-1-фенилэтана – 0,035 М,  $\text{Bu}_2\text{O}$  – 0,28 М, стирола – 0,82 М,  $\text{TiCl}_4$  – 0,14 М; температура  $-15^\circ\text{C}$ . Числа – это значения ММР

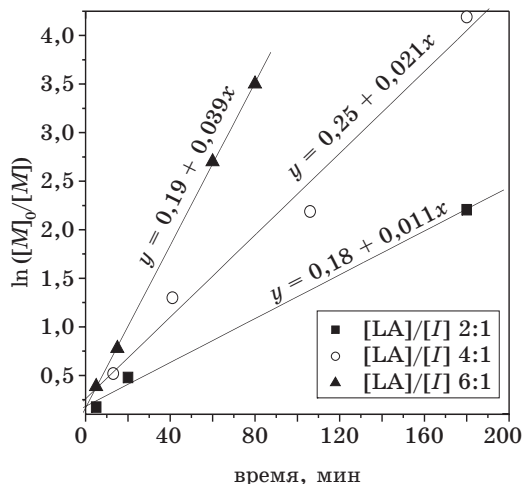


РИС. 2. Зависимость первого порядка реакции полимеризации стирола в системе 1-хлор-1-фенилэтан/ $\text{TiCl}_4/\text{Bu}_2\text{O}$  при  $-15^\circ\text{C}$  при различных концентрациях  $\text{TiCl}_4$ ;  $[M]_0 = 0,82\text{ M}$ ;  $[I] = 3,5 \cdot 10^{-2}\text{ M}$ ;  $[\text{TiCl}_4] = 2[\text{Bu}_2\text{O}]$

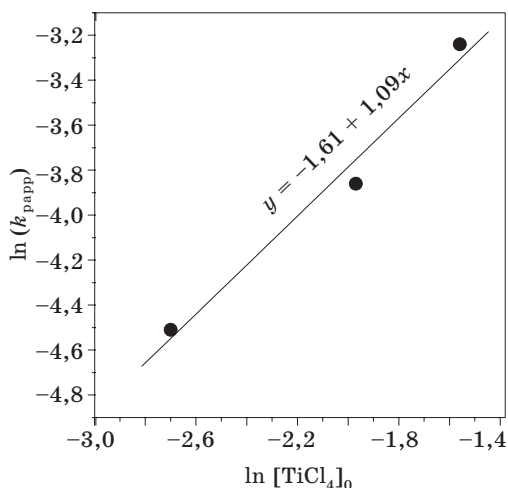


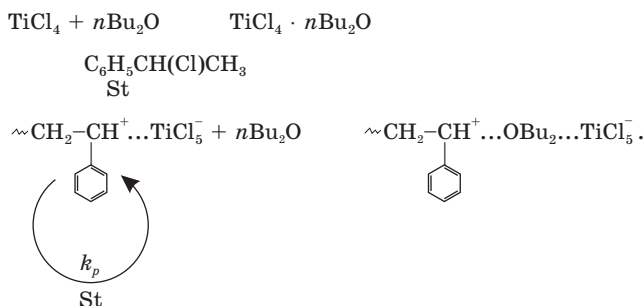
РИС. 3. Определение порядка реакции по концентрации  $\text{TiCl}_4$  для системы 1-хлор-1-фенилэтан/ $\text{TiCl}_4/\text{Bu}_2\text{O}$  при  $-15^\circ\text{C}$  (условия полимеризации см. рис. 2)

ция активных центров в ходе реакции остается постоянной. Это свидетельствует об отсутствии необратимого обрыва цепи. Данные ПМР-спектроскопии указывают на наличие в макромолекуле только хлоридных концевых групп. Значение молекулярной массы полистирола ( $M_n = 1760$ ), рассчитанное из ПМР-спектра, практически совпадает со значениями  $M_n$ , полученными методом гель-проникающей хроматографии ( $M_n = 1720$ ) и определенными из соотношения  $M_n = [M_0]/[I] \times 104$ , где  $[M]_0$  и  $[I]$  – концентрации соответственно мономера и инициатора ( $M_n = 1600$ ) [14].

На рис. 2 представлена зависимость первого порядка по мономеру для полимеризации стирола в системе 1-хлор-1-фенилэтан/ $\text{TiCl}_4/\text{Bu}_2\text{O}$  при различных концентрациях  $\text{TiCl}_4$ . Кажущаяся константа скорости роста цепи ( $k_{\text{app}}$ ), определенная по наклону прямых в координатах  $\ln([M]_0/[M])$  – время полимеризации, составила  $1,1 \cdot 10^{-2}$ ,  $2,1 \cdot 10^{-2}$  и  $3,9 \cdot 10^{-2}\text{ мин}^{-1}$  для концентраций  $\text{TiCl}_4$  соответственно 0,07 М, 0,14 М и 0,21 М.

Из рис. 3 видно, что порядок реакции полимеризации стирола по  $\text{TiCl}_4$  в системе 1-хлор-1-фенилэтан/ $\text{TiCl}_4/\text{Bu}_2\text{O}$  равен 1,09, что очень близко к 1. Учитывая, что при полимеризации изобутилена первый порядок по  $\text{TiCl}_4$  наблюдается в случае, когда  $[\text{инициатор}] \geq [\text{TiCl}_4]$  [15], мы предположили, что в системе 1-хлор-1-фенилэтан/ $\text{TiCl}_4/\text{Bu}_2\text{O}$  инициирование полимеризации осуществляется небольшим количеством  $\text{TiCl}_4$ , образовавшегося при диссоциации его комплекса с  $\text{Bu}_2\text{O}$ . В этом случае мгновенная  $[\text{TiCl}_4] < [\text{инициатора}]$  и, согласно [15], порядок реакции по  $\text{TiCl}_4$  должен быть равен 1. С другой стороны, свободный эфир, образовавшийся в результате диссоциации комплекса, может взаимодействовать с растущими центрами путем их сольватации. Это приводит как к уменьшению общей скорости полимеризации, так и к подавлению по-

бочных реакций. Предполагаемый механизм полимеризации стирола (St) представлен на схеме [16]:



Таким образом, проведенные исследования позволили избежать низких температур, используемых для реализации «живой» полимеризации стирола в системах на основе  $\text{TiCl}_4$ , и разработать иницирующие системы, перспективные для использования в промышленности.

## 1.2. Полимеризация в системах на основе эфиров $\text{AlCl}_3$

Известно, что трихлорид алюминия достаточно широко используется в промышленной практике в качестве соинициатора катионной полимеризации стирола и других мономеров. Однако он характеризуется достаточно низкой селективностью по отношению к реакции роста цепи и вызывает ряд побочных реакций. На данный момент в литературе отсутствуют сведения о реализации «живой» полимеризации стирола в присутствии трихлорида алюминия.

В то же время предварительные исследования [17] показали, что при полимеризации стирола в системах  $\text{H}_2\text{O}/\text{AlCl}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$  и  $\text{H}_2\text{O}/\text{AlCl}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$  [18] необратимый обрыв цепи отсутствует, а  $M_n$  полимера увеличивается с ростом его выхода. Однако заниженное значение  $M_n$  по сравнению с расчетным свидетельствует о том, что в указанных системах имеет место реакция передачи цепи. Более детальное изучение системы на основе  $\text{AlCl}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$  показало, что в зависимости от условий полимеризации экспериментальные значения  $M_n$  полимера либо превышают расчетные значения (что свидетельствует о медленном и неполном иницировании), либо ниже их, что указывает на протекание в системе передачи цепи (рис. 4, а) [19].

Важно отметить, что при полимеризации стирола в системе  $\text{H}_2\text{O}/\text{AlCl}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$  образуется полимер с более узким ММР, чем в системе 1-хлор-1-фенилэтан/ $\text{AlCl}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$  (рис. 4, б). Причем кривая ММР унимодальна в случае полимеризации стирола в системе  $\text{H}_2\text{O}/\text{AlCl}_3 \cdot \text{OBu}_2$ , т. е. процесс протекает с участием только одного типа активных центров – ионных пар. В то же время при полимеризации в системе 1-хлор-1-фенилэтан/ $\text{AlCl}_3 \cdot \text{OBu}_2$  небольшой пик в области высоких молекулярных масс (при низких значениях  $\bar{V}_R$ ) указывает на участие в процессе роста цепи наряду с ионными парами свободных ионов.

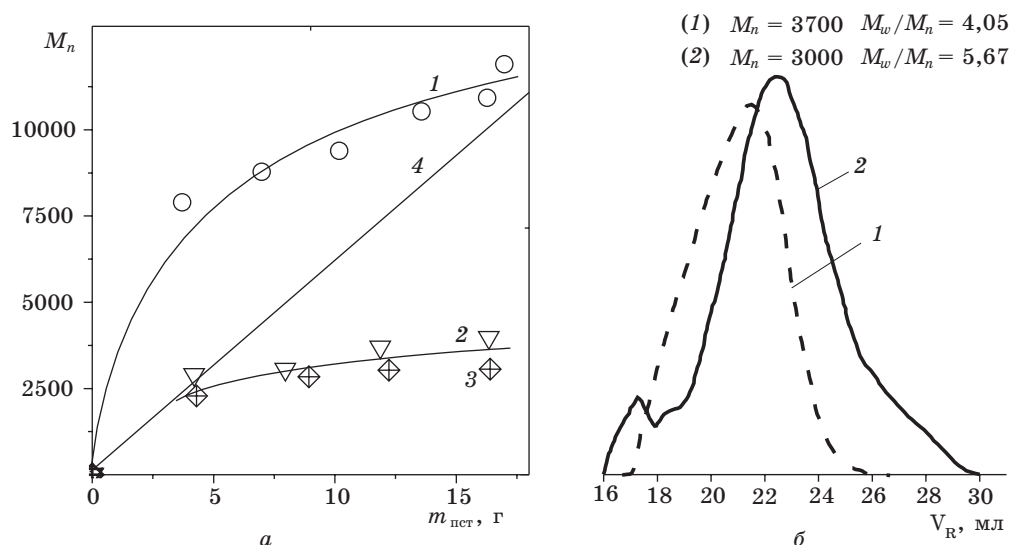


РИС. 4. Зависимость  $M_n$  от выхода полистирола (а). ДХ : гексан = 2 : 1;  $[\text{AlCl}_3 \cdot \text{OBu}_2] = 0,03 \text{ М}$ ;  $[\text{H}_2\text{O}] = 0,023 \text{ М}$  (1, 2);  $[\text{1-хлор-1-фенилэтан}] = 0,023 \text{ М}$  (3). Прямая 4 соответствует значению  $M_n$ , рассчитанному из соотношения  $M_n = [\text{M}]/[\text{I}] \times 104$ . Гель-хроматограммы полистиролов (б), синтезируемых в системах  $\text{H}_2\text{O}/\text{AlCl}_3 \cdot \text{OBu}_2$  (1) и 1-хлор-1-фенилэтан/ $\text{AlCl}_3 \cdot \text{OBu}_2$  (2)

В рамках выполняемых исследований изучено влияние структуры инициатора на молекулярно-массовые характеристики полимеров, полученных в присутствии  $\text{AlCl}_3 \cdot \text{OBu}_2$ . Обнаружено, что инициаторы, содержащие донорные группы ( $-\text{OH}$ ), способствуют реализации контролируемой полимеризации стирола и приводят к полимерам с более узким ММР (рис. 5). В системе 2-гидроксид-2-фенилпропан/ $\text{AlCl}_3 \cdot \text{OBu}_2$  протекает «живая» полимеризация стирола: молекулярная масса полимера линейно растет с концентрацией мономера, а экспериментальные данные хорошо коррелируют с расчетными. ММР полимера уменьшается с ростом конверсии мономера (рис. 5) [20].

На наш взгляд, контролируемая полимеризация стирола в системе 2-гидроксид-2-фенилпропан/ $\text{AlCl}_3 \cdot \text{OBu}_2$  обусловлена образованием *in situ* более слабой кислоты Льюиса ( $\text{AlCl}_2\text{OH}$ ). Это приводит к смещению равновесия между активными и «спящими» растущими центрами в сторону образования последних, а также к ускорению обмена между ними, что способствует достижению контроля за  $M_n$  полимера и сужению его ММР. В то же время дибутиловый эфир, образуя достаточно прочный комплекс с кислотой Льюиса ( $\Delta H \approx -36,5$  ккал/моль), способствует снижению мгновенной концентрации кислоты, что приводит к подавлению побочных процессов с ее участием. С другой стороны, он может участвовать в стабилизации растущих центров полимеризации, сольватируя их или образуя донорно-акцепторные соединения.

Таким образом, проведенные исследования позволили впервые реализовать «живую» катионную полимеризацию стирола в присутствии кислоты Льюиса, наиболее часто используемой в промышленности.



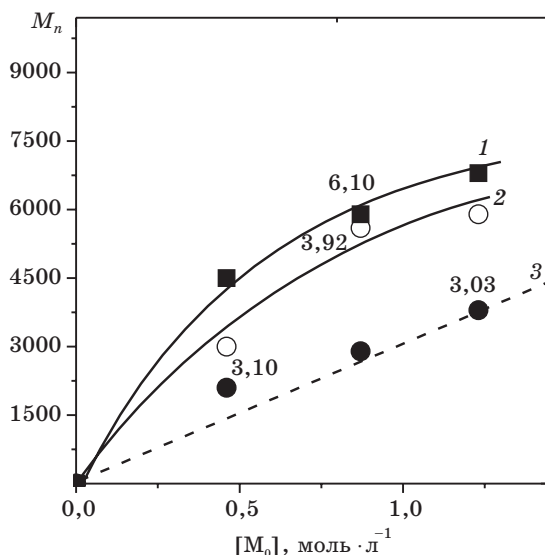


РИС. 5. Зависимость  $M_n$  от концентрации мономера при полимеризации стирола в присутствии  $\text{AlCl}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$ , ДХ : гексан = 1,3 : 1 (объемн.),  $[\text{AlCl}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_4\text{H}_9)_2] = 0,05 \text{ М}$ ;  $[I] = 0,0375 \text{ М}$ ; инициатор – 1-хлор-1-фенилэтан (1), 1-гидрокси-1-фенилэтан (2), 2-гидрокси-2-фенилпропан (3);  $t_{\text{пм}} = 4 \text{ мин}$ ; температура  $-15^\circ \text{C}$ . Числа – это значения ММР. Пунктирная прямая соответствует значению  $M_n$ , рассчитанному из соотношения  $M_n = [M]/[I] \times 104$

## 2. СИНТЕЗ И МОДИФИКАЦИЯ НЕФТЕПОЛИМЕРНЫХ СМОЛ

Интенсивное развитие нефтехимических производств способствовало созданию новой группы синтетических пленкообразователей для получения лакокрасочных материалов – нефтеполимерных смол. Кроме того, НПС широко используются в качестве связующих, пластифицирующих, диспергирующих добавок в различных композиционных материалах, заменяя продукты природного и синтетического происхождения и сохраняя при этом или даже улучшая в ряде случаев их физико-химические и технические показатели. Перспективность применения НПС обусловлена широкой и относительно дешевой сырьевой базой (отходы и побочные продукты нефтехимических производств, главным образом фракция  $\text{C}_9$ , выделяемая из жидких продуктов пиролиза углеводородов при производстве этилена и пропилена). И наконец, производство НПС и сопутствующих веществ является одним из направлений глубокой, комплексной переработки нефтяного сырья.

Фундаментальные исследования механизма катионной полимеризации, прежде всего стирола, являющегося одним из основных мономеров фракции  $\text{C}_9$ , показали, что наиболее перспективным методом получения НПС является

катионная полимеризация этой фракции (см. п. 1.1. и 1.2.). Это главным образом связано с тем, что основные мономеры, содержащиеся в фракции  $C_9$  (стирол, винилтолуолы, дициклопентадиен, инден,  $\alpha$ -метилстирол), количественно полимеризуются только по катионному механизму. Более того, при определенных условиях полимеризации выход полимера может превышать теоретически рассчитанный по содержанию мономеров, что объясняется вхождением в цепь полимера молекул ароматического растворителя вследствие реакции передачи цепи на растворитель [17]. Полная конверсия мономера, а иногда и превышение количественного выхода НПС, является несомненным преимуществом катионной полимеризации фракции  $C_9$  по сравнению с термическим и инициированным процессами, для которых стадия выделения смолы и последующее ее растворение в сольвенте необходимы.

Найдено, что эфиры  $AlCl_3$  являются наиболее эффективными катализаторами полимеризации пентадиена-1,3 по сравнению с другими кислотами Льюиса [21]. В процессе катионной полимеризации фракции  $C_9$  были исследованы донорно-акцепторные комплексы  $AlCl_3$  с дибутиловым и дифениловым эфирами, этилацетатом и карбамидом [22]. Показано, что для использования в качестве катализатора в производственных условиях наиболее пригоден дифенилэфират трихлорида алюминия, который характеризуется относительной простотой синтеза, высокой стабильностью, а процесс катионной полимеризации в его присутствии идет с большой скоростью (1–2 ч) и количественным выходом [22, 23]. Кроме того, установлено, что в присутствии комплекса  $AlCl_3 \cdot O(C_6H_5)_2$  катионная полимеризация имеет некоторые признаки «живой» полимеризации [22].

Известно, что свойства НПС напрямую зависят от композиционного состава используемых для их синтеза фракций. В то же время содержание углеродородных компонентов в составе промышленных фракций различно. Оно определяется составом исходного сырья и условиями пиролиза. Так, в зависимости от мономерного состава фракций полученные НПС могут различаться по  $T_{пл}$  (60–140 °C),  $M_n$  (350–850) и цветности по ИМШ (5–100) [22, 23]. Необходимо отметить, что даже фракции от одного производителя, полученные в разное время, значительно отличаются по своему составу [24].

Количество и соотношение мономеров в фракции определяет не только выход НПС, но и в значительной степени обуславливает их свойства. При олигомеризации фракции, содержащей большое количество дициклопентадиена (30 %), образуются смолы с низкой температурой размягчения. Увеличение содержания в фракции стирола приводит к повышению  $T_{разм.}$ . Высокое содержание звеньев дициклопентадиена в цепях олигомеров придает полученным на их основе ЛКМ (пленкам) высокую эластичность и хорошую адгезию. Рост содержания стирола, напротив, увеличивает твердость и уменьшает эластичность пленок. Таким образом, изменяя относительное содержание этих мономеров в фракции, можно в определенных пределах варьировать свойства получаемых покрытий в соответствии с областями их использования [22].

Кроме состава фракции существенное влияние на свойства получаемых смол оказывают также такие параметры процесса олигомеризации, как температура, количество катализатора, природа модификатора и дезактиватора. Установлено, что оптимальная концентрация каталитического комплекса составляет 1–1,5 масс. % на фракцию. Введение небольшого количества малеинового ангидрида (до 2 % на фракцию) повышает адгезию и  $T_{пл}$  смол, что способствует улучшению качества пленок на основе НПС [23].

Существенным недостатком НПС, полученных катионной полимеризацией, является их более темный цвет по сравнению со смолами, синтезированными по радикальному механизму. Установлено, что значительное влияние на цвет получаемых смол оказывает стадия дезактивации катализатора. При использовании в качестве дезактиваторов окиси этилена или пропилена, а также смесей ацетона и этилового спирта с водой получены наиболее светлые смолы (цвет по ИМШ 5–50) [22].

Таким образом, исследования катионной полимеризации стирола и фракции  $C_9$  позволили осуществить синтез нефтеполимерной смолы и нефтяного полимеризата с заданными физико-химическими и техническими показателями, пригодными для использования в качестве пленкообразователей в лакокрасочных материалах. Установленные закономерности реакции олигомеризации позволили разработать безотходные технологии синтеза НПС и НП – аналога нефтеполимерной олифы [25–29].

Широкое применение НПС обусловлено прежде всего их относительной доступностью и способностью заменять многие дорогостоящие природные соединения. С другой стороны, модификация нефтеполимерных смол за счет придания им гидрофильных свойств позволила бы значительно расширить области их применения. Сульфирование и малеинизация – наиболее эффективные способы модификации углеводородных полимеров. Сульфирование полистирола и его сополимеров, применяемых в качестве ионообменных материалов или пластификаторов цементных растворов, исследовано достаточно хорошо, но сведения по сульфированию НПС в литературе отсутствуют.

Нами предварительно было исследовано сульфирование полистирола, синтезированного катионной полимеризацией, с молекулярной массой до 3000, сопоставимой с массой НПС. Полученные результаты позволили подобрать условия проведения реакции, растворитель и сульфлирующие агенты для синтеза водорастворимого полистирола. Учитывая, что НПС – многокомпонентная система, состоящая из различных мономерных звеньев, для исследования была выбрана фракция  $C_9$  с наибольшим количеством стиролсодержащих мономеров. Установлено, что природа сульфлирующего агента и соотношение исходных реагентов существенно сказываются на выходе водорастворимой смолы и на содержании введенных сульфогрупп. Кроме того, природа сульфлирующего агента влияет на растворимость, пленкообразование и пластифицирующую способность конечного продукта [30]. Для сульфирования НПС наиболее подходящими оказались хлорсульфоновая кислота, олеум, а также комплексы триоксида серы с диоксаном. Следует заметить, что процесс сульфирования НП протекает аналогично сульфированию НПС.

Проведенные исследования позволили разработать оптимальные параметры сульфирования НПС и НП для получения модифицированных полимеров с различной степенью сульфирования.

Некоторые из полученных образцов сульфированных нефтеполимерных смол (сульфо-НПС) были испытаны в качестве пластификаторов бетонов. Предварительные результаты показали, что при использовании наших образцов могут быть получены бетоны, имеющие большую плотность и однородность по сравнению с непластифицированными образцами. Кроме того, применение сульфо-НПС в качестве пластификаторов бетона позволяет уменьшить величину деформации аутогенной усадки [31, 32].

Таким образом, показана возможность применения сульфированных нефтеполимерных смол в качестве пластификаторов бетонов. Сульфо-НПС также перспективны для получения водоразбавляемых красок на их основе.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате систематических исследований катионной полимеризации в присутствии эфирных комплексов  $AlCl_3$  и  $TiCl_4$  найдены новые каталитические системы, инициирующие «живую» полимеризацию стирола, перспективные для использования в промышленности. Полученные при этом результаты позволили целенаправленно осуществлять синтез НПС и НП с заданными физико-химическими и техническими показателями, пригодных для использования их в качестве пленкообразователей в лакокрасочных материалах и пластификаторов бетонов, а также при получении водоразбавляемых красок.

Разработанная в НИИ ФХП БГУ технология получения нефтеполимерной смолы и нефтяного полимеризата каталитическим способом позволила создать безотходное производство светлых термостабильных смол.

## ЛИТЕРАТУРА

1. А. с. СССР № 1579032 (1990).
2. Мардыкин В. П., Ирхин Б. Л., Павлович А. В. и др. // Ж. прикл. химии. 1984. Т. 57, № 5. С. 1157.
3. Мардыкин В. П., Павлович А. В., Гапоник П. Н., Ирхин Б. Л. // Вестн. Белорус. ун-та. Сер. 2. 1986. № 1. С. 69.
4. Мардыкин В. П., Павлович А. В., Ирхин Б. Л. и др. // Ж. общ. химии. 1986. Вып. 10. С. 2311.
5. Павлович А. В., Мардыкин В. П., Антипин Л. М., Кузаев А. И. / Весці АН Беларусі. Сер. хім. н. 1992. № 3–4. С. 103.
6. Капуцкий Ф. Н., Мардыкин В. П. Катионный олигомер пиперилена: синтез, свойства и применение. Мн., 1997. 144 с.
7. Sawamoto M. // Progr. Polym. Sci. 1991. Vol. 16. P.111.
8. Puskas J., Kaszas G. // Progr. Polym. Sci. 2000. Vol. 25. P. 403.
9. Капуцкий Ф. Н., Мардыкин В. П., Костюк С. В., Гапоник Л. В. // Избранные научные труды Белорусского государственного университета: В 7 т. Т. 5. Мн., 2001. С. 471.
10. Мардыкин В. П., Гапоник П. Н., Попов А. Ф. // Успехи химии. 1979. Т. 48. С. 905.
11. Капуцкий Ф. Н., Мардыкин В. П., Гапоник Л. В. // Химические проблемы создания новых материалов и технологий / Под ред. В. В. Свиридова. Мн., 1998. С. 169.
12. Костюк С. В., Капуцкий Ф. Н., Мардыкин В. П., Гапоник Л. В. // Химия и физика полимеров в начале XXI века: Тез. докл. второго Всерос. Каргинского симп. Черноголовка, 2000. Ч. 1. С. 2.
13. Костюк С. В., Капуцкий Ф. Н., Мардыкин В. П. и др. // Докл. НАН Беларуси. 2002. Т. 46, № 1. С. 60.
14. Kostjuk S. V., Kaputsky F. N., Mardykin V. P. et al. // Polym. Bull. 2002. Vol. 49. P. 251.
15. Puskas J. E., Lanzendorfer M. G. // Macromolecules. 1998. Vol. 31, № 25. P. 8684.
16. Kostjuk S. V. // Polym. Bull. 2003 (в печати).
17. Капуцкий Ф. Н., Мардыкин В. П., Костюк С. В., Гапоник Л. В. // Весці НАН Беларусі. Сер. хім. н. 1999. № 2. С. 96.
18. Костюк С. В., Мардыкин В. П., Гапоник Л. В., Капуцкий Ф. Н. // Весці НАН Беларусі. Сер. хім. н. 2000. № 2. С. 47.

19. Костюк С. В., Капуцкий Ф. Н., Мардыкин В. П., Гапоник Л. В. // Физико-химия полимеров: синтез, свойства и применение / Сб. науч. тр. Тверского гос. ун-та. Тверь, 2002. Вып. 8. С. 210.
20. Костюк С.В. «Живая» катионная полимеризация стирола в присутствии электроно-донорных соединений: Дис. ... канд. хим. наук. Мн., 2002. 142 с.
21. Мардыкин В. П., Морозова С. Г., Гапоник Л. В., Чупракова Л. Д. // Ж. прикл. химии. 1998. Вып. 71. С. 1041.
22. Капуцкий Ф. Н., Мардыкин В. П., Гапоник Л. В. и др. // Весці НАН Беларусі. Сер. хім. н. 2000. № 3. С. 48.
23. Капуцкий Ф. Н., Мардыкин В. П., Гапоник Л. В. и др. // Ж. прикл. химии. 2002. Т. 75. Вып. 6. С. 1024.
24. Капуцкий Ф. Н., Мардыкин В. П., Гапоник Л. В. и др. // Вестн. Белорус. ун-та. Сер. 2. 2000. № 1. С. 3.
25. Костюк С. В., Лесняк В. П., Гапоник Л. В. и др. // Новые технологии рециклинга вторичных ресурсов: Материалы докл. Междунар. науч.-техн. конф. Мн., 2001. С. 44.
26. Пат. РБ № 2311 (1998).
27. Пат. РФ № 2057764 (1996).
28. Капуцкий Ф. Н., Мардыкин В. П., Гапоник Л. В. и др. // Разработка импортозамещающих технологий и материалов в химической промышленности: Материалы докл. Междунар. науч.-техн. конф. Мн., 1999. С. 142.
29. Калишук Д. Г., Саевич Н. П., Капуцкий Ф. Н. и др. // Там же. С.144.
30. Лесняк В. П., Капуцкий Ф. Н., Мардыкин В. П. и др. // Новые технологии в химической промышленности: Материалы докл. Междунар. науч.-техн. конф. Мн., 2002. С. 64.
31. Тур В. В., Капуцкий Ф. Н., Игнашева О. Е. // Бетон и железобетон в третьем тысячелетии: Материалы второй Междунар. научн.-практ. конф. Ростов н/Д., 2002. С. 342.
32. Тур В. В., Капуцкий Ф. Н., Игнашева О. Е., Рахманов С. К. // Вузовская наука, промышленность, международное сотрудничество: Материалы 4-й Междунар. научн.-практ. конф. Мн., 2002. Ч. 2. С. 15.



Д. Д. Гриншпан, Т. А. Савицкая, С. М. Третьякова,  
Н. Г. Цыганкова, С. Е. Макаревич, В. В. Тепляков,  
В. С. Хотимский, Д. А. Сырцова, Д. Рузард

---

## МЕМБРАНЫ ДЛЯ ГАЗОРАЗДЕЛЕНИЯ НА ПОЛИМЕРНЫХ ПОДЛОЖКАХ

**М**ембранная технология очистки и разделения газовых смесей в настоящее время находит применение в различных областях химической, нефтехимической, фармацевтической и пищевой промышленности, биотехнологии. Мембраны на основе стеклообразных полимеров наиболее широко используются для разделения компонентов воздуха, удаления из природного газа диоксида углерода и водяных паров, а также для регенерации водорода из промышленных выбросов. Для создания чистой и экологически безопасной технологии и возобновления энергоносителей из природных и промышленных источников необходимы мембранные методы, пригодные для получения низших углеводов и летучих органических веществ из газовых выбросов. Как правило, органические соединения присутствуют в газовой смеси в виде примесей. Поэтому мембраны должны обладать преимущественной проницаемостью для органических соединений в сравнении с неорганическими газами. При этом они должны иметь высокую химическую устойчивость к органическим компонентам разделяемой смеси. Эластичные полимеры подходят для данной цели, однако выбор таких полимеров весьма ограничен. Мембраны из эластичных полимеров, таких как полидиметилсилоксан, при разделении органических паров имеют ограниченную селективность, обладают плохими пленкообразующими и механическими свойствами и ограниченной устойчивостью к воздействию концентрированных паров смеси. В данной работе представлены новые виды композитных мембран на основе поли-1-триметилсилил-1-пропина, нанесенные на различные полимерные подложки, и результаты изучения параметров их проницаемости по отношению к  $\text{CO}_2$  и  $\text{CH}_4$ .

Новый кремнийсодержащий представитель 1,2-дизамещенных полиацетиленов – поли-1-триметилсилил-1-пропин (ПТМСП), синтезированный В. С. Хотимским с сотр. [1], характеризуется рекордно высоким уровнем проницаемости, а также коэффициентов диффузии и растворимости газов [2], что связано с большим свободным объемом ПТМСП (около 20 %) и, следовательно, высокой пористостью пленок на его основе. На рис. 1 представлен рельеф селективной проницаемости некоторых газов через пленку ПТМСП толщиной 10 мкм.



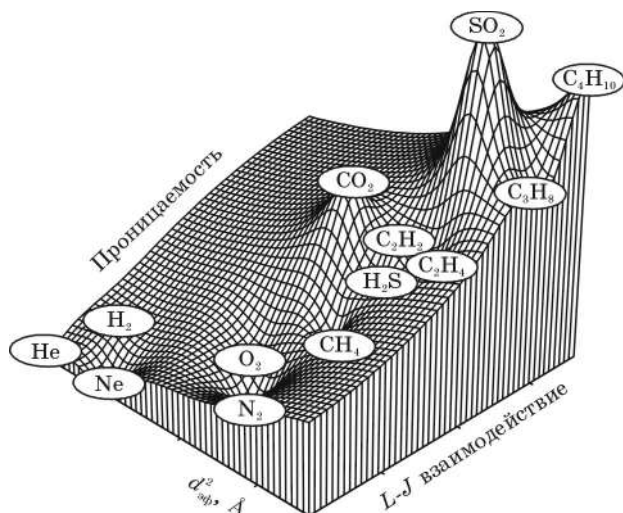
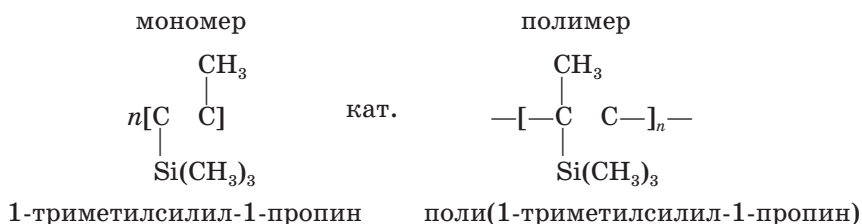


РИС. 1. Рельеф селективной проницаемости некоторых газов через ПТМСР-мембрану

Полимеризация 1-триметилсилил-1-пропина была осуществлена в присутствии каталитических систем на основе пентахлоридов ниобия и тантала [2] по схеме:



В табл. 1 представлены условия полимеризации и некоторые характеристики образцов ПТМСР, синтезированных в Институте нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН (Москва).

Таблица 1

Условия полимеризации и молекулярные свойства образцов ПТМСР

Образец	Условия полимеризации		[η], дл/г в толуоле, 25 °С	M <sub>w</sub> · 10 <sup>-5</sup>	M <sub>n</sub> · 10 <sup>-5</sup>	$\frac{M_w}{M_n}$	Содержание цис-звеньев, %
	катализатор	растворитель					
1AS	NbCl <sub>5</sub>	толуол	0,5	2,34	1,56	1,50	65
2AS	TaCl <sub>5</sub> /TIBA	толуол	6,6	24,86	13,66	1,82	50
3AS	NbCl <sub>5</sub>	толуол	0,9	5,41	3,74	1,45	65

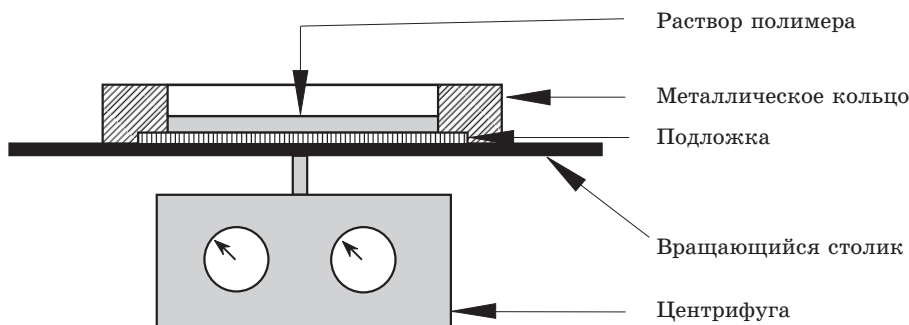


РИС. 2. Прибор для нанесения тонкого мембранного слоя на подложку

Газопроницаемые мембраны были получены двумя способами:

1) путем полива тщательно отфильтрованного раствора ПТМСР в толуоле (т) или хлороформе (х) на вращающуюся подложку (в/с), на которой мембранная пленка образовывалась в результате растекания раствора по поверхности подложки за счет центробежных сил (см. рис. 2);

2) путем нанесения пленки с помощью скребка с заданным зазором на материал мембраны-подложки (с.).

Растворитель удаляли высушиванием полученных композитных мембран на воздухе в течение 10–12 ч.

Морфология пленок была изучена с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с использованием микроскопа JSVU3 (JEOL, Япония).

Газовая проницаемость композитных мембран изучена методом дифференциальной проницаемости с газохроматографическим анализом выходящих газов при парциальном давлении 0,1 МПа при комнатной температуре [3].

Наиболее приемлемыми для приготовления растворов ПТМСР и их последующей переработки в пленочные покрытия для композитных мембран оказались толуол и хлороформ по следующим причинам: 1) они пригодны для получения концентрированных растворов полимеров; 2) летучи, что позволяет формировать плоские изотропные по структуре мембраны по сухому способу (без осадительной ванны); 3) большинство использованных нами полимерных подложек оказались химически устойчивыми к действию этих растворителей, что позволило получить прочные безупрочные газопроницаемые мембраны.

В зависимости от вида растворителя, молекулярной массы и способа нанесения растворов ПТМСР на подложку для получения тонких (до 10 мкм) мембран нами был установлен следующий концентрационный интервал для образцов: 1АС –  $5,0 \pm 10,0$  %, 2АС –  $0,5 \pm 1,0$  %, 3АС –  $3,0 \pm 3,9$  %.

Для получения прочных бездефектных безупрочных мембран вязкие растворы ПТМСР наносили на различные полимерные подложки, отличающиеся химическим составом, физической структурой и исходной пористостью. В качестве полимеров использовали целлюлозу (Ц), этилцеллюлозу (ЭЦ), ацетилцеллюлозу (АЦ), полиакрилонитрил (ПАН), полисульфон (ПС) и полиамид (ПА). Подложки отличались между собой не только видом полимера, но и структурой материала (бумага, ткань, пленка) и пористостью (предфильтр, микрофильтр, ультрафильтр). В качестве предфильтров использовали целлюлозную бумагу, полотно полиэфирное фильтровальное и вязкое фильтровальное, в качестве микрофи-

льтров – пленки из АЦ и ПА и в качестве ультрафильтров – тканевые ультрафильтры из АЦ, ЭЦ и ПАН, которые являются композитными мембранами. Использование предфильтров не позволило получить бездефектное покрытие. Наиболее удачными оказались образцы мембран, полученных при нанесении растворов ПТМСР на ткани, предварительно покрытые ультрафильтрационным слоем из ПАН и ЭЦ, микрофильтры АЦ и ПА. Визуально было оценено сродство ПТМСР к различным материалам подложки: фторопласту (ПТФЭ), ПАН, ПА, ЭЦ, АЦ, Ц и стеклу. Полученный нами ряд антибатно коррелирует со степенью водопоглощения материала подложки:

Вид подложки: ПТФЭ > ПАН > ПА > ЭЦ > АЦ > стекло > Ц

Водопоглощение, %:  $0 < 1 \div 2 < 7 \div 8 < 10 \div 11 < 10 \div 14 < \dots < 27 \div 30$

Данные сканирующей электронной микроскопии свидетельствуют о том, что макроструктура готовых мембран представляет собой сложную композицию наподобие сэндвича, в которой сочетаются области рыхлой и плотной структуры. При этом толщина верхнего скинового слоя ПТМСР изменяется от 0,5 до 10 мкм в зависимости от способа получения (рис. 3 и 4). На рис. 3 и 4 представлены СЭМ-фотоснимки ПТМСР-мембраны на ПАН- и ЭЦ-подложках

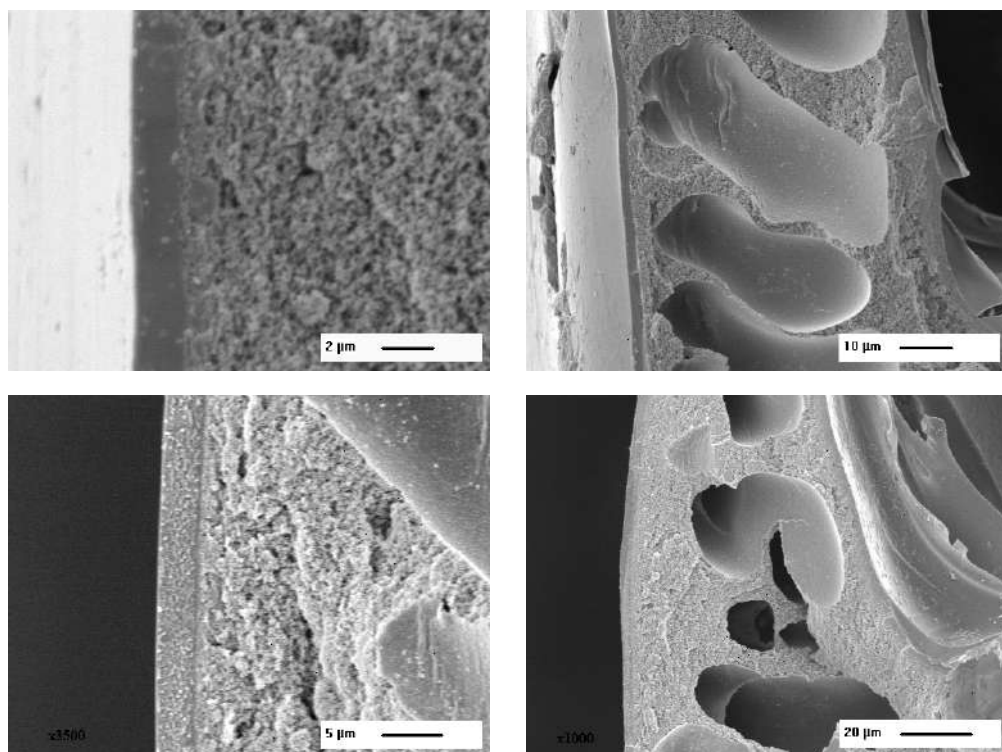


РИС. 3. СЭМ-фотографии ПТМСР-мембраны на ПАН-подложке при различных увеличениях

при различных увеличениях. Как видно из рисунков, толщина мембранного слоя составляет 2 и 5 мкм соответственно.

В табл. 2 представлены параметры производительности  $P$  и селективности пленок образцов ПТМСП по паре  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$ .

Таблица 2

Характеристики газопроницаемости образцов мембран ПТМСП

Образец	Производительность $P$ , $\text{см}^3/\text{см}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{см рт. ст.}$		Селективность $\text{CO}_2/\text{CH}_4$	Полимер	Растворитель	$C_{\text{полимера}}, \%$	Способ нанесения	Вид подложки
	$\text{CO}_2$	$\text{CH}_4$						
холостой	$6,9 \cdot 10^{-4}$	$2,7 \cdot 10^{-4}$	2,5	1AS				без подложки
G1	$3,8 \cdot 10^{-5}$	$9,5 \cdot 10^{-6}$	4,0	2AS	т	1,0	в/с	ПАН на ткани <i>ультрафильтр</i>
G1'	$5,2 \cdot 10^{-6}$	$1,6 \cdot 10^{-6}$	3,3	2AS	т	0,6	в/с	ПАН на ткани <i>ультрафильтр</i>
G5	$8,4 \cdot 10^{-4}$	$4,3 \cdot 10^{-4}$	2,0	2AS	т	0,6	в/с	АЦ-микро- фильтр
G10	$9,4 \cdot 10^{-5}$	$6,8 \cdot 10^{-5}$	1,4	2AS	т	0,5	в/с	ПАН на ткани <i>ультрафильтр</i>
G26	$8,6 \cdot 10^{-4}$	$10,6 \cdot 10^{-4}$	1,2	2AS	х	0,5	с.	ЭЦ на ткани <i>ультрафильтр</i>
G28	$3,1 \cdot 10^{-4}$	$2,1 \cdot 10^{-4}$	1,5	2AS	х	0,5	с.	ПА-микро- фильтр
G29	$19,7 \cdot 10^{-5}$	$4,9 \cdot 10^{-5}$	4,0	2AS	х	0,5	с.	ПАН на ткани <i>ультрафильтр</i>
G30	$23,8 \cdot 10^{-5}$	$4,2 \cdot 10^{-5}$	5,7	2AS	х	0,5	в/с	ПА-микро- фильтр
G31	$24,9 \cdot 10^{-5}$	$8,9 \cdot 10^{-5}$	2,8	2AS	х	0,5	в/с	ПАН на ткани <i>ультрафильтр</i>
G32	$8,6 \cdot 10^{-5}$	$1,2 \cdot 10^{-5}$	6,9	2AS	х	0,5	в/с	ПАН на ткани <i>ультрафильтр</i>
G36	$1,1 \cdot 10^{-3}$	$3,5 \cdot 10^{-4}$	3,1	1AS	т	10,0	в/с	ЭЦ на ткани <i>ультрафильтр</i>
G37	$1,9 \cdot 10^{-2}$	$5,7 \cdot 10^{-3}$	3,3	1AS	т	10,0	с.	АЦ-микро- фильтр
G38	$7,3 \cdot 10^{-5}$	$6,1 \cdot 10^{-6}$	12,0	3AS	т	3,9	с.	ПАН на ткани <i>ультрафильтр</i>
G39	$2,4 \cdot 10^{-3}$	$2,5 \cdot 10^{-4}$	9,6	3AS	т	3,9	с.	ЭЦ на ткани <i>ультрафильтр</i>
G41	$2,7 \cdot 10^{-2}$	$3,2 \cdot 10^{-3}$	8,4	3AS	т	3,9	с.	АЦ-микро- фильтр
G44	$7,1 \cdot 10^{-4}$	$8,8 \cdot 10^{-5}$	8,1	3AS	т	3,5	с.	ПАН на ткани <i>ультрафильтр</i>
G45	$1,4 \cdot 10^{-4}$	$1,4 \cdot 10^{-5}$	10	3AS	т	3,5	в/с	ЭЦ на ткани <i>ультрафильтр</i>
G59	$9,4 \cdot 10^{-5}$	$1,7 \cdot 10^{-5}$	5,6	1AS	т	5,0	в/с	ПАН на ткани <i>ультрафильтр</i>

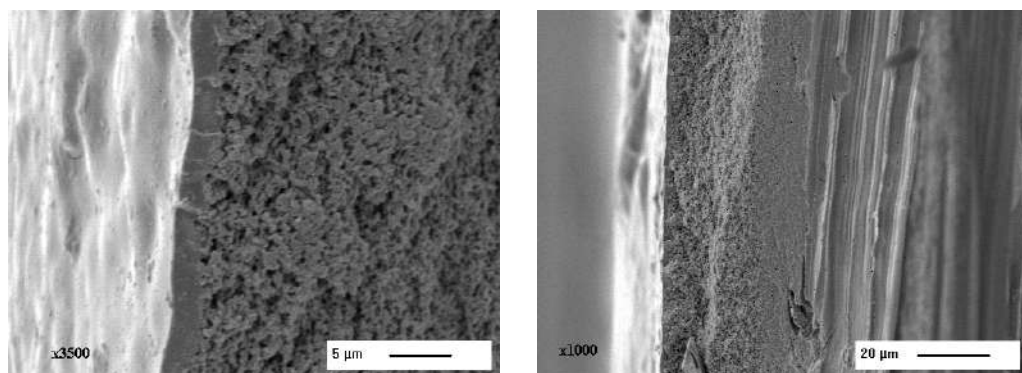


РИС. 4. СЭМ-фотографии ПТМСР-мембраны на ЭЦ-подложке при различных увеличениях

Как следует из данных табл. 1, образцы ПТМСР, использованные для создания селективного слоя мембран, различались содержанием *цис*-звеньев в основной цепи и молекулярной массой. Результаты, представленные в табл. 2, указывают на то, что при близких значениях молекулярной массы (образцы 2AS и 3AS) более селективные мембраны получаются на основе образца 3AS, содержащего большее количество *цис*-звеньев. Это можно связать с образованием более плотной структуры селективного слоя в случае преобладающей *цис*-конфигурации основной цепи, которая обеспечивает возможность более плотной упаковки макромолекул при формировании надмолекулярной структуры. Сопоставление разделительных характеристик мембран, полученных на основе образца 3AS нанесением его раствора на различные подложки, свидетельствует, о том что наиболее селективные газоразделительные мембраны получаются при использовании в качестве подложек композитных мембран с активным слоем из ПАН и ЭЦ. Например, для образцов G38 и G45 селективность разделения  $\text{CO}_2$  от  $\text{CH}_4$  составляет 12 и 10 соответственно. С другой стороны, использование в качестве подложки микрофильтра на основе АЦ (G41) позволяет увеличить производительность мембран на порядок. Кроме того, для полученных композитных мембран в отличие от безподложечных образцов (холостой опыт) отсутствует усадка, что значительно увеличивает срок их службы.

При низкой концентрации исходного раствора способ нанесения практически не влияет на проницаемость мембран по отношению к компонентам газовой смеси. Так, мембраны, полученные из 0,5 % раствора полимера 2AS посредством его нанесения на ПАН тканевый ультрафильтр (G10 и G29), имеют проницаемость, характеризующуюся величиной одного порядка. Способ нанесения влияет на величину проницаемости только при высокой концентрации исходного раствора. При этом образцы газоселективных мембран, полученные нанесением раствора на поверхность подложки с помощью скребка, имеют бóльшую проницаемость, чем полученные на вращающемся столике (см. табл. 2; образцы G36 и G37, G39 и G45), независимо от материала подложки. Если рассматривать влияние растворителя (образцы

G10 и G32), то можно отметить тенденцию к увеличению селективности при использовании в качестве растворителя хлороформа.

Таким образом, применение композитных мембран-подложек позволило создать новые газоразделительные мембраны на основе поли-1-триметилсил-лил-1-пропина с тонким поверхностным слоем, которые обладают вследствие этого хорошими транспортными и разделительными характеристиками и отличаются от безподложечных мембран на основе этого полимера высокой механической прочностью и отсутствием усадки в процессе эксплуатации. Наилучшие характеристики по разделению газовой смеси  $\text{CO}_2\text{--CH}_4$  имеют композитные мембраны на подложках ПАН и ЭЦ, а по производительности – на подложке АЦ.

Работа выполнена при финансовой поддержке международного фонда ИНТАС.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Хотимский В. С., Чиркова М. В., Литвинова Е. Г. и др. // Высокомолекул. соедин.: А. 2001. Т. 43, № 6. С. 949.
2. Pate N. A., Bokarev A. K., Kaliuzhnyi N. E. et al. // J. Membr. Sci. 1991. Vol. 60, № 1. P. 13.
3. Khotimsky V. S., Roizard D., Kim T.-J., Teplyakov V. V. // Book of abstract ICOM-2002. Toulouse, 2002. P. 62.





Л. П. Круль, Т. А. Иванова,  
Л. Б. Якимцова, А. П. Поликарпов

---

## РАДИАЦИОННОЕ СШИВАНИЕ ВОДОРАСТВОРИМЫХ ПОЛИМЕРОВ АКРИЛАМИДА

**К** водорастворимым полимерам акриламида (АА) наряду с неионогенным полиакриламидом (ПАА) относят и некоторые его производные [1–3]. Среди них наиболее важное значение имеют анионные и катионные производные ПАА, главным образом частично гидролизированный ПАА (ГПАА) и поливиниламин, а также сополимеры АА с различными ионогенными и неионогенными мономерами. С 40-х гг. XX в. эти полимеры применяли исключительно в качестве флокулянтов для осаждения и фильтрации шлама фосфоритов при переработке урановых руд, и только в 70-е гг. они стали широко использоваться в других отраслях промышленности, в сельском хозяйстве и медицине [3]. В настоящее время наиболее перспективным направлением практического использования водорастворимых полимеров АА является получение полиэлектролитных гидрогелей (ПЭГГ) – полимерных материалов, 1 г которых способен абсорбировать до нескольких килограммов воды [4].

Высокое водопоглощение ПЭГГ реализуется при наличии в макромолекулах электрически заряженных функциональных групп и редких поперечных связей между макромолекулами. Наибольший интерес в качестве полимерной матрицы для получения ПЭГГ представляет ГПАА, в котором простым изменением условий проведения щелочного гидролиза (температуры, времени, концентрации щелочи в водном растворе) можно в широких пределах варьировать содержание отрицательно заряженных карбоксилатных функциональных групп. Используя ионизирующее излучение для формирования поперечных связей между макромолекулами, можно легко изменять степень сшивания макромолекул за счет изменения величины поглощенной дозы.

Несмотря на то, что изучению влияния химического состава ГПАА, природы и концентрации примесных ионов на процессы радиационно-химического сшивания макромолекул в водных растворах, а также на свойства образующихся при этом ПЭГГ уделяется достаточно много внимания [5–7], до настоящего времени остается открытым вопрос о зависимости параметров трехмерной структуры и величины водопоглощения ПЭГГ от молекулярной массы (ММ) исходного полимера.

Цель настоящей работы заключалась в синтезе полимеров АА, отличающихся ММ, получении из них ГПАА с различным содержанием карбоксилатных функциональных групп и изучении влияния ММ, химического состава макромолекул и концентрации полимера в водных растворах ПАА и ГПАА на их реологические свойства и поведение при радиационном воздействии, а также на водопоглощающие свойства ПЭГТ, получаемых из ГПАА.

## 1. ПОЛУЧЕНИЕ ВОДОРАСТВОРИМЫХ ПОЛИМЕРОВ АКРИЛАМИДА

Для синтеза ПАА использовали АА производства фирмы «REANAL» (Венгрия) с содержанием основного вещества 98,7 %. Синтез проводили в 7 % водных растворах мономера на окислительно-восстановительной иницирующей системе персульфат аммония (ПСА) – сульфит натрия (СН). Для регулирования ММ ПАА изменяли общую концентрацию компонентов окислительно-восстановительной системы и соотношение компонентов в ней. Щелочной гидролиз ПАА вели в 7 % водных растворах полимера при температуре их кипения в течение 3 ч при различном соотношении полимера и гидроксида натрия. Методики синтеза ПАА и проведения щелочного гидролиза синтезированного полимера описаны ранее [7, 8].

Молекулярно-массовые характеристики полимера определяли вискозиметрически и методом гель-проникающей хроматографии [9]. Результаты измерений представлены в табл. 1, 2 и на рис. 1.

Таблица 1

Влияние концентраций ПСА и СН на средневязкостную  
молекулярную массу ( $M_v$ ) ПАА

Концентрация, % от массы АА		$M_v$
ПСА	СН	
0,5	0,14	$0,76 \cdot 10^6$
11,9	4,68	$0,96 \cdot 10^4$

Из табл. 1 и рис. 1 видно, что изменение общей концентрации компонентов окислительно-восстановительной системы и их соотношения позволило получить ПАА с ММ, различающейся на два порядка. Изменение отношения количеств полимера и гидроксида натрия при гидролизе (ПАА/NaOH) от 1 : 0,1 до 1 : 0,5 приводит к образованию ГПАА с содержанием карбоксилатных групп от 14–15 до 47–54 %, при этом ММ исходного ПАА не оказывает существенного влияния на химический состав ГПАА (табл. 2), а изменение химического состава макромолекул при гидролизе не изменяет молекулярно-массовое распределение полимера.

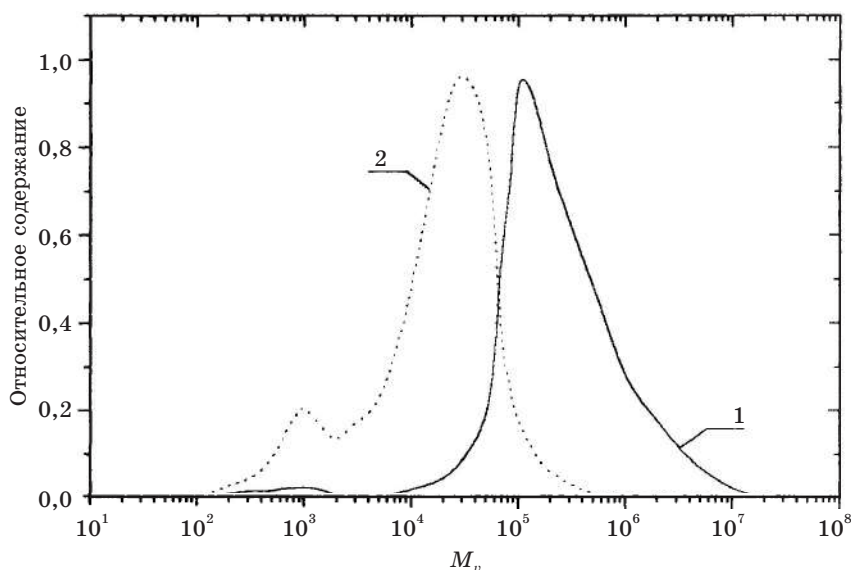


РИС. 1. Молекулярно-массовое распределение ПАА:  
1 –  $M_v = 0,76 \cdot 10^6$ ; 2 –  $M_v = 0,96 \cdot 10^4$

Таблица 2

Влияние соотношения ПАА/NaOH на содержание  
функциональных групп в сополимере АА с акрилатом натрия

ПАА/NaOH	–CONH <sub>2</sub> /–COONa*	
	$M_v = 0,76 \cdot 10^6$	$M_v = 0,96 \cdot 10^4$
1 : 0,1	0,85 : 0,15	0,86 : 0,14
1 : 0,3	0,59 : 0,41	0,65 : 0,35
1 : 0,5	0,46 : 0,54	0,53 : 0,47

\* Определено методом ИК-спектроскопии [10].

## 2. РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ПАА И ГПАА

Литературные данные по реологическим свойствам водных растворов полимеров АА немногочисленны, причем большая часть имеющихся сведений относится к разбавленным (с концентрацией менее 1 %) растворам полимеров [11–15]. В этой связи нами были изучены реологические свойства концентрированных (1 – 7 %) водных растворов ПАА высоко- ( $M_v = 0,76 \cdot 10^6$ ) и низкомолекулярного ( $M_v = 0,96 \cdot 10^4$ ) (обозначены соответственно ПАА ВМ и ПАА НМ), а также их гидролизатов с разным содержанием карбоксилатных групп в макро-

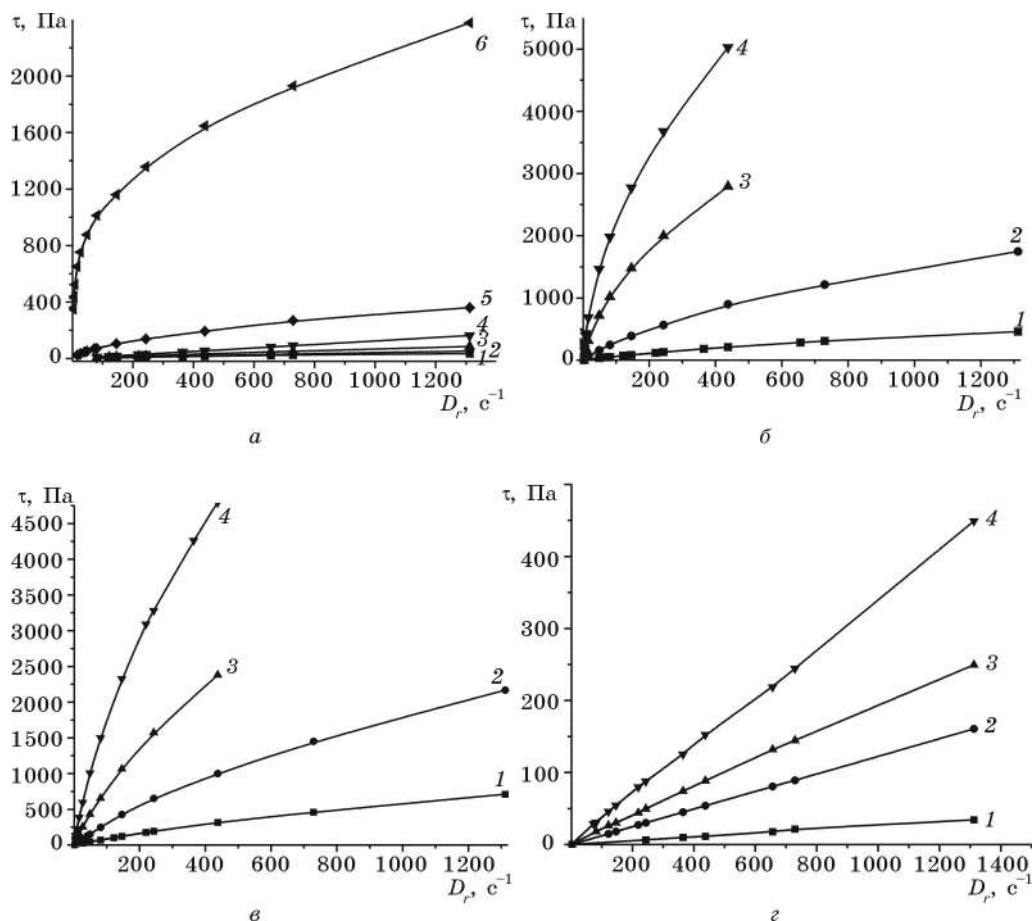


РИС. 2. Кривые течения водных растворов полимеров АА:

а – ПАА НМ (1–4) и ПАА ВМ (5, 6) при концентрации раствора: 1 – 5 %, 2 – 3 %, 3 – 5 %, 4 – 7 %; б, в – ГПАА ВМ при соотношении  $-\text{CONH}_2/-\text{COONa}$  соответственно 0,85 : 0,15 и 0,46 : 0,54 и концентрации раствора: 1 – 1 %, 2 – 3 %, 3 – 5 %, 4 – 7 %; г – ГПАА ВМ при соотношении  $-\text{CONH}_2/-\text{COONa} = 0,46 : 0,54$  и концентрации раствора: 1 – 1 %, 2 – 3 %, 3 – 5 %, 4 – 7 %; з – ГПАА НМ при соотношении  $-\text{CONH}_2/-\text{COONa} = 0,86 : 0,14$  и концентрации раствора: 1 – 1 %, 2 – 3 %, 3 – 5 %, 4 – 7 %

молекулах. Исследования проводили на ротационном вискозиметре «RHEOTEST 2» с коаксиальным цилиндрическим измерительным устройством. Динамическую вязкость  $\mu$  определяли при температурах от 5 до 80 °С при скоростях сдвига  $D_r$  от 0,33 до 1312 с<sup>-1</sup>. Значения  $\mu$  рассчитывали как отношение напряжения сдвига  $\tau$  к  $D_r$ .

Общее представление о характере течения водных растворов ПАА и ГПАА дают полученные при 20 °С кривые течения в координатах  $\tau$ – $D_r$  (рис. 2). Видно, что водные растворы ПАА ВМ и ГПАА ВМ при любой концентрации полимера в растворе являются псевдопластическими жидкостями, тогда как растворы ПАА НМ и ГПАА НМ представляют собой ньютоновские жидкости.

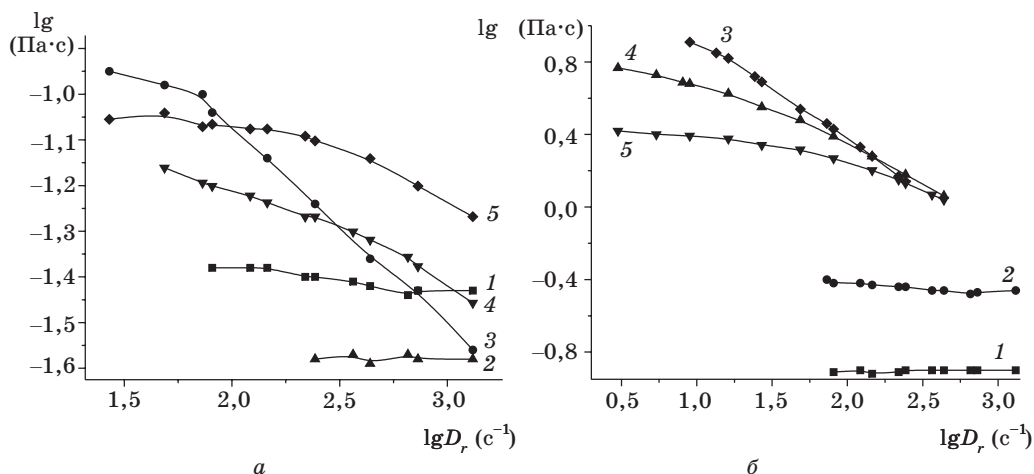


РИС. 3. Зависимости вязкости при 20 °С от скорости сдвига для водных растворов полимеров АА с концентрацией 1 % (а) и 7 % (б):

1 – ПАА НМ; 2 – ГПАА НМ с отношением  $-\text{CONH}_2/-\text{COONa} = 0,86 : 0,14$ ; 3 – ПАА ВМ; 4 – ГПАА ВМ с отношением  $-\text{CONH}_2/-\text{COONa} = 0,85 : 0,15$ ; 5 – ГПАА ВМ с отношением  $-\text{CONH}_2/-\text{COONa} = 0,46 : 0,54$

Влияние количества карбоксилатных групп, введенных в макромолекулы ПАА НМ и ПАА ВМ при щелочном гидролизе, на изменение динамической вязкости растворов полимеров с концентрацией 1 и 7 % иллюстрирует рис. 3.

Видно, что характер влияния карбоксилатных групп, введенных в макромолекулы ПАА НМ и ПАА ВМ при щелочном гидролизе, на динамическую вязкость растворов полимеров определяется не только их содержанием, но и ММ и концентрацией полимера в растворе. Например, при любой из изученных скоростей сдвига динамическая вязкость 1 % растворов ПАА НМ при гидролизе снижается, тогда как динамическая вязкость гидролизатов 7 % растворов ПАА НМ увеличивается. Для 7 % растворов ГПАА ВМ динамическая вязкость при любой скорости сдвига ниже, чем для образцов с более высоким содержанием карбоксилатных групп. Для 1 % растворов ПАА ВМ динамическая вязкость негидролизованного полимера оказывается более высокой по сравнению с ГПАА ВМ только при низких скоростях сдвига, а при высоких скоростях сдвига она возрастает при увеличении содержания карбоксилатных групп.

### 3. РАДИАЦИОННО-ХИМИЧЕСКОЕ СПИВАНИЕ ПАА И ГПАА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

ПЭГГ на основе ПАА часто получают путем радиационно-химического сшивания [4–8, 16]. При этом влияние ММ ПАА на процесс формирования ПЭГГ из его гидролизатов в литературе не описано.

Радиационное сшивание проводили путем облучения полимера при комнатной температуре без доступа воздуха  $\gamma$ -лучами  $^{60}\text{Co}$  на установке РХМ- $\gamma$ -20 при мощности дозы 1,35 Гр/с. Количество гель-фракции (g) определяли весовым методом.

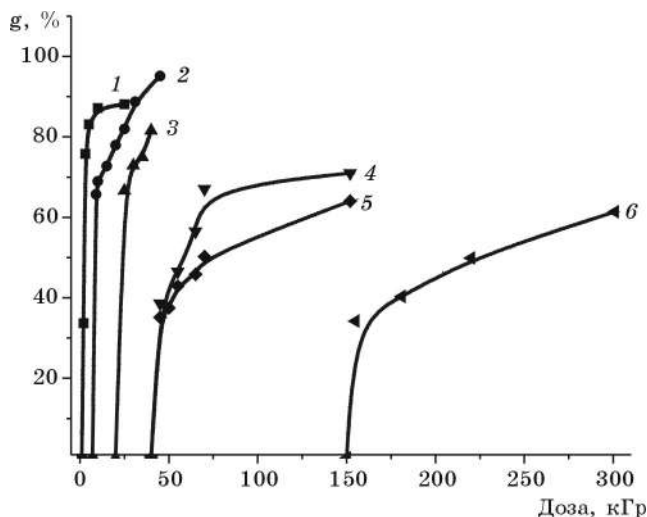


РИС. 4. Зависимость величины гель-фракции радиационно-носимых ПАА (1, 4) и его гидролизатов (2, 3, 5, 6) от дозы облучения.  $M_v = 0,76 \cdot 10^6$  (1–3) и  $0,96 \cdot 10^4$  (4–6)

Зависимости  $g$  от дозы облучения в образцах радиационноспитого ПАА с разной ММ и различным соотношением амидных и карбоксилатных групп приведены на рис. 4. Из рисунка видно, что гель-фракция для ПАА ВМ появляется при дозе 2 кГр (кривая 1). С повышением дозы облучения до 10 кГр количество гель-фракции достигает ~ 88 % и почти не меняется при дальнейшем увеличении дозы до 25 кГр. Сшивание гидролизатов ПАА ВМ начинается при более высоких дозах облучения, причем с увеличением отношения  $\text{NaOH}/\text{ПАА}$  начальная доза гелеобразования увеличивается. Так, при отношении  $-\text{CONH}_2/-\text{COONa} = 0,59 : 0,41$  и  $0,46 : 0,54$  доза, при которой образцы начинают сшиваться, составляет соответственно 7 и 20 кГр (кривые 2, 3). При переходе от ПАА ВМ к ПАА НМ эффективность сшивания исходного полимера, а также гидролизатов заметно снижается. В исходном ПАА НМ гель-фракция появляется при дозе 45 кГр, а при дальнейшем увеличении поглощенной дозы от 45 до 152 кГр возрастает от 38,6 до 71,0 % (рис. 4, кривая 4). Таким образом, при уменьшении ММ ПАА на два порядка начальная доза гелеобразования увеличивается более чем на порядок. Сшивание в гидролизатах ПАА НМ протекает менее эффективно, чем в исходном полимере (рис. 4, кривые 5, 6). При этом гидролизаты с относительно невысоким содержанием  $-\text{COONa}$ -групп сшиваются менее эффективно, чем гидролизаты с приблизительно таким же содержанием этих групп, полученные на основе ПАА ВМ.

Известно, что трехмерная структура макромолекул, плотность которой характеризуется содержанием гель-фракции, появляется при облучении растворов полимеров в результате рекомбинации макрорадикалов, образующихся на соседних макромолекулах [17, 18]. Эффективность такой рекомбинации определяется вероятностью сближения макрорадикалов, которая тем больше, чем выше их концентрация в единице объема и чем ближе они находятся друг к другу. Поскольку концентрация исследуемых растворов была одинаковой, а



превращение части амидных групп при гидролизе в карбоксилатные группы не сопровождалось увеличением радиационно-химического выхода радикалов [19], то основным фактором, который влияет на эффективность сшивания, является расстояние между макрорадикалами, принадлежащими соседним макромолекулам. В свою очередь, это расстояние зависит от объема молекулярного клубка. Чем этот объем больше, тем выше вероятность рекомбинации.

При гидролизе в макромолекулах ПАА появляются заряженные карбоксилатные группы, в результате чего расстояние между сегментами макромолекулы из-за электростатического отталкивания увеличивается, а объем клубка возрастает. Но поскольку клубки имеют одноименный заряд, возможность рекомбинации макрорадикалов снижается, что и находит отражение в зависимости начальной дозы гелеобразования от соотношения  $-\text{CONH}_2/-\text{COONa}$  (рис. 4). Увеличение начальной дозы гелеобразования при уменьшении ММ связано с относительно малым объемом клубка и соответственно меньшей вероятностью рекомбинации макрорадикалов, образующихся на соседних клубках.

Представлялось интересным сопоставить реологические свойства водных растворов полимеров АА с их отношением к воздействию ионизирующего излучения. В качестве объектов исследования были выбраны 7 % растворы ПАА ВМ и ГПАА ВМ с различным содержанием карбоксилатных групп. Данные по накоплению гель-фракции при облучении полимеров в растворах и по зависимости динамической вязкости исследуемых растворов от скорости сдвига приведены на рис. 5 и 6.

Из рис. 6 путем экстраполяции к нулевой скорости сдвига можно получить значения динамической вязкости растворов полимеров АА, характеризующие концентрацию узлов флуктуационной сетки зацеплений в растворе в отсутствие сдвигающих напряжений. Наблюдается ярко выраженное снижение этой концентрации по мере увеличения содержания карбоксилатных групп в полимере. Пропорционально снижению концентрации узлов флуктуационной сетки зацеплений увеличивается начальная доза гелеобразования (рис. 5).

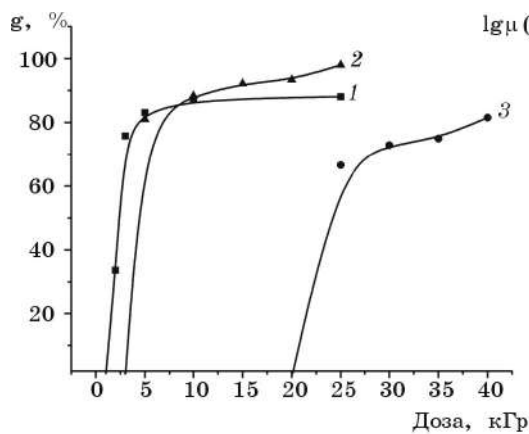


РИС. 5. Зависимость количества гель-фракции радиационноспшитых ПАА ВМ (1) и ГПАА ВМ (2, 3) от дозы облучения;  $-\text{CONH}_2/-\text{COONa} = 0,85 : 0,15$  (2) и  $0,46 : 0,54$  (3)

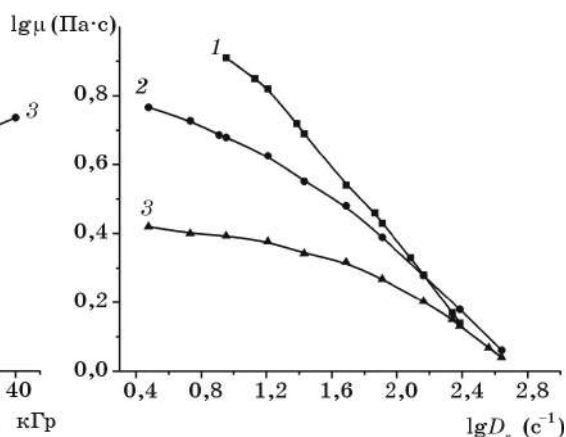


РИС. 6. Зависимость вязкости 7 % водных растворов ПАА ВМ (1) и ГПАА ВМ (2, 3) от скорости сдвига при 20 °С;  $-\text{CONH}_2/-\text{COONa} = 0,85 : 0,15$  (2) и  $0,46 : 0,54$  (3)

#### 4. ВОДОПОГЛОЩЕНИЕ ПЭГТ НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕРОВ АА

Результаты определения зависимости водопоглощения ( $\alpha$ ) от дозы облучения для сшитых образцов ПАА с различной ММ представлены на рис. 7 и 8. Для сшитых образцов негидролизованного ПАА максимальное водопоглощение не превышает 50–60 г/г независимо от ММ, причем более высокие значения  $\alpha$  имели образцы ПАА ВМ и достигались они при дозах, более чем на порядок меньших, чем для ПАА НМ (рис. 7, 8, кривые 1).

Гидролизаты ПАА имеют значительно более высокое водопоглощение, чем соответствующие негидролизованные полимеры. Для сшитых гидролизатов ПАА ВМ водопоглощение достигает 1500–1600 г/г (рис. 7, кривые 2, 3), тогда как для сшитых гидролизатов ПАА НМ не превышают 200 г/г (рис. 8, кривые 2, 3). Следует также отметить, что ПЭГТ на основе гидролизатов ПАА НМ, полученных при отношениях ПАА/NaOH = 1 : 0,3 и 1 : 0,5, образуются при дозах, почти на порядок больших, чем соответствующие гидролизаты ПАА ВМ.

При анализе данных по влиянию ММ ПАА и его гидролизатов на степень водопоглощения сшитого полимера более корректным является отнесение массы поглощенной образцом воды к массе нерастворимого в воде продукта. Это особенно важно потому, что ММ полимера оказывает решающее влияние не только на диапазон доз, при которых происходит сшивание полимера, но и на величину гель-фракции сшитого ПАА. Зависимости величины водопоглощения, отнесенной к массе нерастворимого в воде продукта ( $\alpha_{гг}$ ), от дозы облучения в ПЭГТ, полученном из ПАА с различной ММ и его гидролизатов, приведены на рис. 9, 10.

При таком способе расчета величина водопоглощения возрастает для всех образцов. Однако степень возрастания  $\alpha$  для ПАА НМ и ГПАА НМ значительно выше, чем для ПАА ВМ и ГПАА ВМ, что обусловлено высоким содержанием в

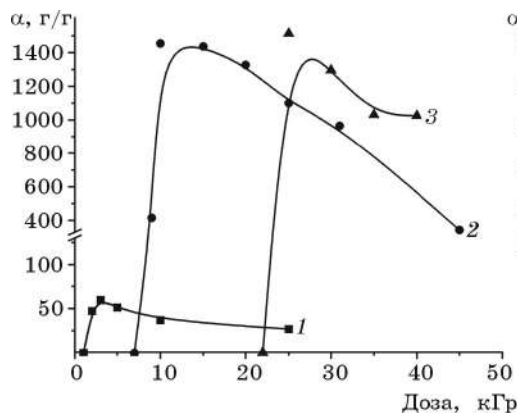


РИС. 7. Зависимость водопоглощения ( $\alpha$ ) от дозы облучения в геле, полученном из ПАА с  $M_v = 0,76 \cdot 10^6$  (1), и гидролизатов ПАА с соотношениями  $-\text{CONH}_2/-\text{COONa}$ : 2 – 0,59 : 0,41; 3 – 0,46 : 0,54

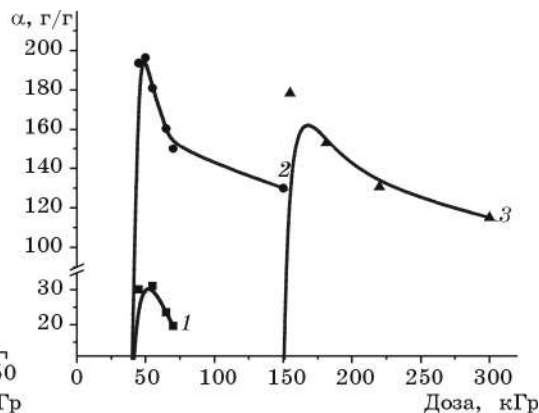


РИС. 8. Зависимость водопоглощения ( $\alpha$ ) от дозы облучения в геле, полученном из ПАА с  $M_v = 0,96 \cdot 10^4$  (1), и гидролизатов ПАА с соотношениями  $-\text{CONH}_2/-\text{COONa}$ : 2 – 0,65 : 0,35; 3 – 0,53 : 0,47

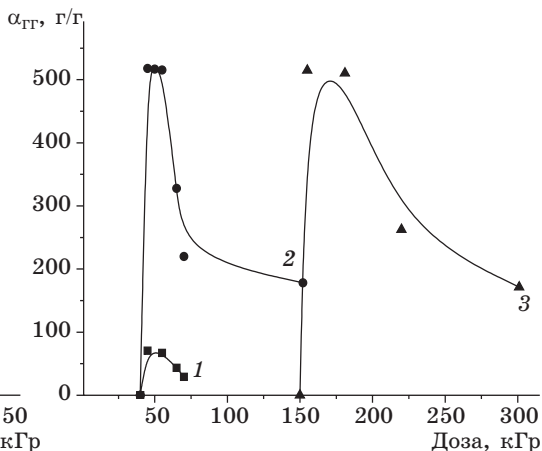
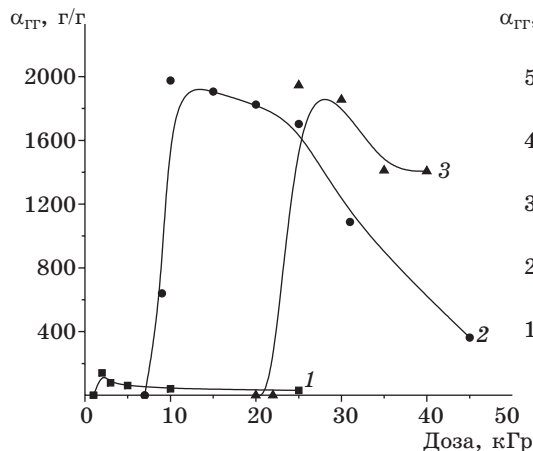


РИС. 9. Зависимость водопоглощения ( $\alpha_{ГГ}$ ) от дозы облучения в геле, полученном из ПАА с  $M_v = 0,76 \cdot 10^6$  (1), и гидролизатов ПАА с соотношениями  $-\text{CONH}_2/-\text{COONa}$ : 2 - 0,59 : 0,41; 3 - 0,46 : 0,54

РИС. 10. Зависимость водопоглощения ( $\alpha_{ГГ}$ ) от дозы облучения в геле, полученном из ПАА с  $M_v = 0,96 \cdot 10^4$  (1), и гидролизатов ПАА с соотношениями  $-\text{CONH}_2/-\text{COONa}$ : 2 - 0,65 : 0,35; 3 - 0,53 : 0,47

образцах растворимой в воде несшитой фракции полимера. Тем не менее, хотя различие максимальных величин водопоглощения ПЭГГ на основе ПАА с различной ММ при учете содержания гель-фракции в образцах и уменьшилось, характер влияния ММ на величину водопоглощения не изменился. ПЭГГ, полученные на основе ПАА ВМ и его гидролизатов, обладают большим максимальным водопоглощением по сравнению с ПЭГГ, полученными на основе ПАА НМ и его гидролизатов.

Одной из причин того, что сшитые гидролизаты на основе ПАА НМ имеют по сравнению с гидролизатами на основе ПАА ВМ более низкие величины водопоглощения, может быть более высокое содержание в них примесных неорганических ионов [7]. Действительно, при получении ПАА НМ суммарная концентрация инициаторов была в 25 раз выше, чем при получении ПАА ВМ. Другой причиной, обуславливающей различие в водопоглощении сшитых гидролизатов ПАА с разной ММ, может быть различная густота пространственной сетки, определяемая величиной поглощенной дозы. Действительно, ПЭГГ на основе ПАА НМ получают при дозах, на порядок превышающих дозы получения ПЭГГ на основе ПАА ВМ. Это, в принципе, может привести к снижению водопоглощения.

Для определения влияния каждого из указанных факторов на водопоглощение ПЭГГ на основе ПАА с разной ММ был проведен специальный опыт, в котором исследовали ПЭГГ, полученный из ГПАА ВМ с отношением  $-\text{CONH}_2/-\text{COONa} = 0,59 : 0,41$ . Доза облучения при получении ПЭГГ составляла 45 кГр, количество гель-фракции в образце было 95 %, а величина  $\alpha_{ГГ} - 360$  г/г. К этому ПЭГГ добавили смесь использовавшихся в работе инициаторов полимеризации АА (см. п. 1) в таком количестве, что суммарная концентрация примесных неорганических ионов в образце оказалась такой же, как в ПЭГГ, полученном при этой же дозе облучения, но из ГПАА НМ приблизительно с таким же соотношением  $-\text{CONH}_2/-\text{COONa}$ . При этом величина  $\alpha_{ГГ}$  снизилась до

260 г/г. Следовательно, более высокая концентрация примесных неорганических ионов в ПЭГГ, получаемых из ГПАА НМ, действительно является одной из возможных причин более низких значений водопоглощения этих ПЭГГ.

Было также проведено сравнение водопоглощения  $\alpha_{\text{ГГ}}$  образцов ПЭГГ на основе ГПАА ВМ с дополнительно введенными примесными неорганическими ионами из остатков инициатора и на основе ГПАА НМ, полученного при той же дозе облучения (45 кГр). В последнем случае  $\alpha_{\text{ГГ}} = 530$  г/г, т. е. более чем в 2 раза выше, чем у образца ПЭГГ на основе ГПАА ВМ с такой же концентрацией примесных ионов. Таким образом, если отвлечься от различия в концентрациях примесных неорганических ионов, можно утверждать, что при одной и той же дозе облучения ПЭГГ, полученные на основе ГПАА НМ, характеризуются более высоким водопоглощением по сравнению с ПЭГГ, полученными на основе ПАА ВМ. Поскольку для ПЭГГ на основе гидролизатов ПАА независимо от ММ последнего с увеличением дозы облучения, приводящим к повышению степени сшивания, величина водопоглощения обычно снижается, можно считать, что более низкие величины водопоглощения у ПЭГГ на основе гидролизатов ПАА НМ обусловлены меньшей густотой сетки (количество гель-фракции всего 26 %).

Водопоглощение ПЭГГ на основе ПАА и его гидролизатов определяется наличием в макромолекулах электрически заряженных карбоксилатных групп, а также примесных неорганических ионов. В негидролизованном ПАА радиационное сшивание протекает эффективно, однако сшитые образцы имеют низкое водопоглощение (не более 50 г/г). В гидролизованном ПАА водопоглощение достигает 1800 г/г. Изменение степени превращения амидных групп в акрилатные (от 14–15 до 47–54 %) мало влияет на максимальную величину водопоглощения. Одним из факторов, оказывающих влияние на водопоглощение получаемых ПЭГГ, является концентрация компонентов окислительно-восстановительной системы при синтезе ПАА. Увеличение этой концентрации сопровождается не только снижением ММ и повышением концентрации примесных неорганических ионов, но и уменьшением максимального водопоглощения. Другим фактором снижения водопоглощения является увеличение густоты сетки, образующейся при радиационном сшивании гидролизатов ПАА.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Научная значимость полученных результатов состоит в том, что впервые выявлены основные факторы, влияющие на эффективность радиационно-химического сшивания гидролизатов ПАА и на величину водопоглощения получаемых при этом ПЭГГ, – концентрация компонентов иницирующей системы (ПСА и СН) при синтезе полимера и соотношение ПАА/NaOH при гидролизе.

Показано, что увеличение концентрации компонентов иницирующей окислительно-восстановительной системы (от 0,5 до 11,9 % для ПСА и от 0,15 до 4,67 % для СН) приводит к снижению ММ полимера от величины порядка  $10^6$  до величины порядка  $10^4$ , а также к возрастанию содержания примесных неорганических ионов, образующихся при распаде инициатора, от 0,64 до 16,6 % от массы мономера. Гидролизаты, полученные при одном и том же отношении ПАА/NaOH, незначительно отличаются по химическому составу макромолекул независимо от условий синтеза ПАА, но существенно (на два порядка) разнятся по ММ и содержанию примесных солей (на порядок). Эффективность радиаци-

онного сшивания определяется вероятностью рекомбинации макрорадикалов, образующихся на макромолекулах при радиационном воздействии. Основным фактором, влияющим на эффективность сшивания, является объем молекулярного клубка, который тем больше, чем выше ММ и длина полимерной цепи. Гидролиз, сопровождающийся появлением в макромолекулах  $\text{COO}^-$ -групп, приводит к увеличению степени отталкивания молекулярных клубков и, как следствие, к снижению эффективности радиационного сшивания.

Величина водопоглощения ПЭГТ на основе ПАА и его гидролизатов определяется наличием в макромолекулах электрически заряженных карбоксилатных групп, а также примесных неорганических ионов.

Экспериментально определены условия проведения синтеза ПАА, его щелочного гидролиза и последующего радиационного сшивания, обеспечивающие получение сильнонабухающих ПЭГТ с заданными ММ, величиной заряда на макромолекулах и концентрацией примесных ионов, а также с регулируемым водопоглощением, которые могут найти практическое применение в медицине и сельском хозяйстве.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Полиакриламид / Под ред В. Ф. Куренкова. М., 1992. 192 с.
2. *Kurenkov V. F., Myagchenkov V. A.* // *Polymeric Materials Encyclopedia*. Boca Raton (Fla), 1996. Vol.1. P. 243.
3. *Куренков В. Ф.* // Соросовский образоват. журн. 1997. № 5. С.48.
4. *Kazanskii K. S., Dubrovski S. A.* // *Adv. Polym. Sci.* 1992. Vol. 104, № 1. P. 97.
5. *Круль Л. П., Нарейко Е. И., Никифоров А. М., Матусевич Ю. И.* // Вестн. Радтех-Евразия. 1992. № 2(4). С.83.
6. *Krul L. P., Nareiko E. I., Matusevich Yu. I. et al.* // *Polym. Bull.* 2000. Vol. 45, № 2. P. 159.
7. *Якимцова Л. Б., Матусевич Ю. И., Круль Л. П.* // Полимерные композиты-2000: Сб. тр. Междунар. науч.-технич. конф. Гомель, 2000. С. 32.
8. *Иванова Т. А., Якимцова Л. Б., Поликарпов А. П., Матусевич Ю. И.* // Новые технологии в химической промышленности: Материалы Междунар. научно-техн. конф. Мн., 2002. Ч. 1. С. 97.
9. *Матусевич В. Ю., Зеебер В., Якимцова Л. Б. и др.* // Вестн. Белорус. ун-та. Сер. 2. 2001. № 1. С. 13.
10. *Круль Л. П., Якимцова Л. Б., Нарейко Е. И. и др.* // Вестн. НАН Беларусі. Сер. хім. н. 1999. № 4. С. 95.
11. *Кленина О. В., Лебедева Л. Г.* // Высокомолекул. соед.: А. 1983. Т. 25, № 10. С. 2053.
12. *Кабо В. Я., Ицкович Л. А., Будтов В. П.* // Высокомолекул. соед.: А. 1989. Т. 31, № 10. С. 1986.
13. *Бресткин Ю.В., Френкель С. Я., Зоолшоев З. Ф. и др.* // Высокомолекул. соед.: А. 1994. Т. 36, № 8. С. 1281.
14. *Круль Л. П., Якимцова Л. Б., Бражников М. М. и др.* // Вестн. Белорус. ун-та. Сер.2. 1999. № 3. С. 14.
15. *Якимцова Л. Б., Иванова Т. А., Бражников М. М., Круль Л. П.* // Полимерные композиты-2000: Сб. тр. Междунар. науч.-технич. конф. Гомель, 2000. С. 197.
16. *Zicheng Zhang, Qian Li, Donghui Li, Xin Zhao* // *Radiat. Phys. and Chem.* 1987. Vol. 30, № 4. P. 307.
17. *Чарлзби А.* Ядерные излучения и полимеры. М., 1962. 522 с.
18. *Пикаев А. К.* Современная радиационная химия. Твердое тело и полимеры. Прикладные аспекты. М., 1987. 448 с.
19. *Милинчук В. К., Клишпонт Э. Р., Пшежецкий С. Я.* Макрорадикалы. М., 1980. 264 с.



**В. П. Прокопович, Н. Р. Прокопчук,  
И. Н. Свибович, И. А. Климовцова**

---

## **СТАБИЛИЗАЦИЯ ЭЛАСТОМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ ПРОСТРАНСТВЕННО- ЗАТРУДНЕННЫМИ АМИНАМИ**

**О**бщеизвестно, что при хранении и эксплуатации резинотехнических изделий, в том числе мало- и крупногабаритных шин, неизбежно происходит процесс старения, приводящий к ухудшению основных технических свойств. Введение в эластомерные композиции стабилизаторов, ингибирующих процессы деструкции макромолекул каучуков при различных видах воздействия, является обязательной технологической операцией, проводимой для замедления старения резин и повышения сроков эксплуатации изделий.

Традиционно сложившийся в странах СНГ ассортимент стабилизаторов для шинных резин состоит из двух компонентов: высокоэффективного, но быстро расходующегося из резины диафена ФП (N-фенил-N'-изопропил-*n*-фенилендиамин) и ацетонанила Р (олигомер 2,2,4-триметил-1,2-дигидрохинолина). Некоторые шинные заводы СНГ взамен диафена ФП эпизодически применяют N-фенил-N'-(1,3-диметилбутил)-*n*-фенилендиамин, который не находит у нас такого распространения, как в Европе и США, из-за отсутствия собственного производства.

Применение классического вида рецептур с использованием известных в течение нескольких десятилетий стабилизаторов, обладающих высокой токсичностью и недостаточной эффективностью при различных видах воздействия, не может удовлетворять современные требования к резиновым изделиям, в связи с чем актуальной является разработка новых стабилизирующих систем. В настоящее время большое внимание уделяется использованию в резиновой промышленности малотоксичных и высокоэффективных стабилизаторов, позволяющих снизить вредность производства резиновых изделий, а также уменьшить миграцию токсичных веществ в окружающую среду.

В лаборатории стабилизации полимеров НИИ ФХП БГУ разработана технология получения нетоксичных стабилизаторов полимерных материалов класса пространственно-затрудненных аминов (ПЗА) комплексного и универсального действия. Полученные соединения были исследованы в качестве стабилизаторов различных полимеров, в том числе каучуков. Основные результаты исследований по стабилизации эластомерных композиций опубликованы в работах [1–10].



Целью этой публикации является обобщение данных, полученных при разработке нетоксичных стабилизирующих систем на основе пространственно-затрудненных аминов, обеспечивающих увеличение сроков эксплуатации резинотехнических изделий.

## 1. СИНТЕЗ ПРОСТРАНСТВЕННО-ЗАТРУДНЕННЫХ АМИНОВ

Для защиты полимеров от фото- и термодеструкции широко используются стабилизаторы различных классов. Особенно значимым для стабилизации полимеров явилось развитие направления в области синтеза ПЗА – стабилизаторов нового поколения, впервые представленных швейцарской фирмой Сибя в середине 1970-х гг. Пространственно-затрудненные амины обеспечивают высокую эффективность стабилизации, значительно улучшая эксплуатационные характеристики полимеров по сравнению с достигавшимися ранее при использовании стабилизаторов других классов [11]. Среди особенностей ПЗА также следует отметить отсутствие окраски полимерных композиций, сочетание фото- и термостабилизирующих свойств, совместимость с полимерами, относительно малую токсичность.

Работы по синтезу и применению ПЗА в качестве перспективных светотермостабилизаторов полимеров различных классов проводятся в лаборатории с 1995 г. Технология получения ПЗА включает три стадии:

1) синтез 2,2,6,6-тетраметил-4-пиперидинона (триацетонамина), выход триацетонамина достигает 60–70 % в отличие от существующих технологий [12];

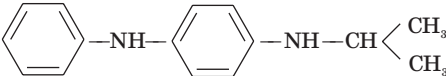
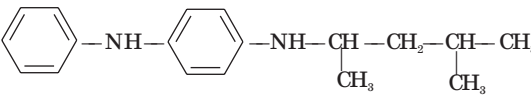
2) восстановление триацетонамина безавтоклавным методом до 2,2,6,6-тетраметил-4-пиперидинола;

3) получение производных 2,2,6,6-тетраметил-4-пиперидинола реакцией переэтерификации органических кислот различного строения или их сложных эфиров, приводящей к образованию ПЗА или амидов.

Характеристика большинства синтезированных в лаборатории соединений класса ПЗА и их промышленных аналогов приведена в табл. 1.

Таблица 1

Характеристика стабилизаторов

№	Структурная формула	Название, шифр	Температура плавления $T_{пл.}$ , температура разложения $T_{разл.}$ , °С
1		Диафен ФП, N-фенил-N'-изо- пропил-N-фенил- пиперидин-4-он	$T_{пл.} = 80,5$ $T_{разл.} = 175$
2		Сантофлекс-13, N-(1,3-диметил- бутил)-N'-фенил- N-фенилпиперидин-4-он	$T_{пл.} = 50-80$ $T_{разл.} = 240$

Продолжение табл. 1

№	Структурная формула	Название, шифр	Температура плавления $T_{пл.}$ , температура разложения $T_{разл.}$ , °С
3	$n = 2 - 4$	Ацетонанил Р, олигомер 2,2,4-триметил-1,2-дигидрохинолина	$T_{пл.} = 60-110$ $T_{разл.} = 200$
4	$R = NH - \begin{array}{c} CH_3 \\   \\ C - CH_2 - C - CH_3 \\   \quad \quad   \\ CH_3 \quad \quad CH_3 \end{array}$	Chimassorb 944, поли-(6-[(1,1,3,3-тетраметил)-имино]-гексаметилен-[4-(2,2,6,6-тетраметилпиперидил)-имино])	$T_{пл.} = 100-135$ $T_{разл.} = 340$
5		2,2,6,6-тетраметил-4-пиперидинол, МШ-11	$T_{пл.} = 130$ $T_{разл.} = 150$
6		Бис-(2,2,6,6-тетраметил-4-пиперидинил)-терефталат, МШ-8	$T_{пл.} = 208-210$ $T_{разл.} = 280$
7		2,2,6,6-тетраметил-4-пиперидинилстеарат, МШ-47	$T_{пл.} = 55-57$ $T_{разл.} = 240$
8	$R_1 = \text{2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidinyl}$	Бис-(2,2,6,6-тетраметил-4-пиперидинил) ортофталат, МШ-66	$T_{пл.} = 97-100$ $T_{разл.} = 260$

Окончание табл. 1

№	Структурная формула	Название, шифр	Температура плавления $T_{пл.}$ , температура разложения $T_{разл.}$ , °С
9		2,2,6,6-тетраметил-4-пиперидил-амид стеариновой кислоты, МШ-27	$T_{пл.} = 85-90$ $T_{разл.} = 190$
10		Бис-(2,2,6,6-тетраметил-4-пиперидинил) амид терефталевой кислоты, МШ-25	$T_{пл.} = 90$ $T_{разл.} = 23$
11		Бис-(2,2,6,6-тетраметил-4-пиперидинил) амид адипиновой кислоты, МШ-26	$T_{пл.} = 83-85$ $T_{разл.} = 180$
12		(4-гидрокси-2,2,6,6-тетраметилпиперидил) акрил амид, МШ-28	$T_{пл.} = 98$ $T_{разл.} = 170$
13		Бис-(2,2,6,6-тетраметил-4-пиперидинил) адипинат, МШ-6	$T_{пл.} = 78-80$ $T_{разл.} = 240$
14		(4-гидрокси-2,2,6,6-тетраметилпиперидил) амид салициловой кислоты, МШ-55	$T_{пл.} = 95$ $T_{разл.} = 210$
15		2,2,6,6-тетраметил-4-пиперидинилбензоат, МШ-57	$T_{пл.} = 95-97$ $T_{разл.} = 200-230$

## 2. СТАБИЛИЗАЦИЯ РЕЗИН ПРОСТРАНСТВЕННО-ЗАТРУДНЕННЫМИ АМИНАМИ

### 2.1. Кинетика ингибированного окисления каучука

Для оценки стабильности каучуков и эффективности стабилизаторов широко применяются методы, основанные на изучении процессов окисления и термоокисления. Наиболее распространены методы ингибированного окисления каучуков. Индукционный период, практически заканчивающийся при полном расходе стабилизатора, может служить характеристикой как эффективности антиоксиданта, так и стабильности каучука в присутствии антиоксиданта. На рис. 1 приведены кинетические кривые окисления натурального каучука (НК) в присутствии соединений класса ПЗА. Видно, что в отличие от диафена ФП (кривая 2) окисление НК в присутствии ПЗА происходит без индукционного периода (кривые 3–7). Это можно объяснить тем, что кислород расходуется на превращение амина в нитроксильный радикал, поэтому сравнение эффективности антиоксидантов (ПЗА) следует проводить не по величине периода индукции, а по интенсивности поглощения кислорода.

Из рис. 1 следует, что, несмотря на отсутствие индукционного периода, большинство исследуемых ПЗА снижают интенсивность поглощения кислорода каучуком. По этому критерию эффективность ПЗА, выполняющих роль антиоксидантов, убывает в ряду:

$$\text{МШ-8} < \text{диафен ФП} < \text{МШ-11} < \text{МШ-57} < \text{МШ-66} < \text{МШ-27}.$$

С учетом значимости наличия периода индукции при окислении каучука была предпринята попытка получения смесей антиоксидантов, характеризую-

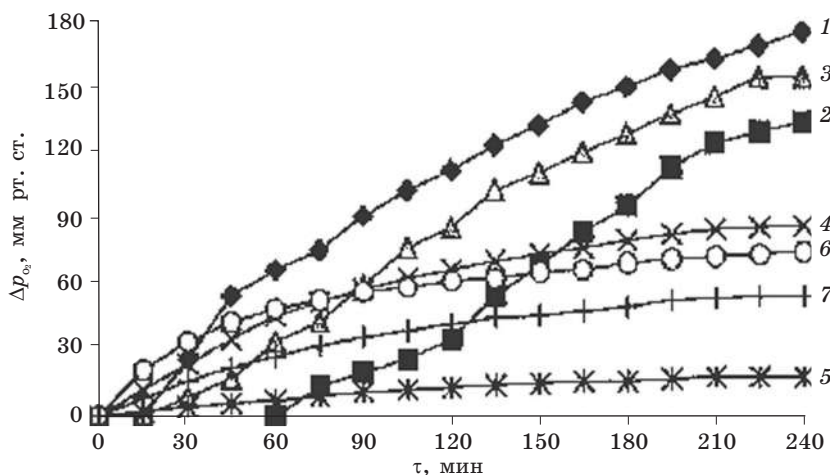


РИС. 1. Кинетические кривые окисления НК в присутствии индивидуальных антиоксидантов:

1 – без антиоксиданта, 2 – диафен ФП, 3 – МШ-8, 4 – МШ-11, 5 – МШ-27, 6 – МШ-57, 7 – МШ-66

щихся как наличием периода индукции, так и низким уровнем поглощения кислорода.

Из рис. 2 видно, что за счет введения в НК смесей диафена ФП и МШ-8 наблюдаются периоды индукции, приближающиеся к периодам индукции системы, содержащей смесь промышленных стабилизаторов (диафен ФП + сантофлекс-13, кривая 1). По эффективности стабилизации исследуемые системы располагаются в следующем порядке:

диафен ФП + МШ-8 (2 : 3) < диафен ФП + МШ-8 (4 : 1) < диафен ФП + сантофлекс-13 (1 : 1) < диафен ФП + МШ-8 (1 : 4) < диафен ФП + МШ-8 (3 : 2).

Из представленного ряда изменения эффективности стабилизации следует, что можно выбирать наиболее приемлемое соотношение компонентов в смеси антиоксидантов, обеспечивающее одновременно как продолжительный период индукции, так и низкий уровень поглощения кислорода при окислении каучука.

Из результатов исследования кинетики ингибированного окисления каучука следует, что соединения класса ПЗА при окислении НК ввиду особенностей механизма их действия не обеспечивают явный индукционный период, однако способствуют снижению интенсивности поглощения кислорода. В то же время при использовании смесей ПЗА с диафеном ФП в процессе окисления каучука наблюдается индукционный период и снижается интенсивность окисления по сравнению с индивидуальным диафеном ФП. Соотношения компонентов диафен ФП : МШ-8, равные 1 : 4 и 3 : 2, позволяют по величине индукционного периода приблизиться к применяемой в производстве резин комбинации диафен ФП : сантофлекс = 1 : 1, а по снижению интенсивности поглощения кислорода превзойти эту смесь на 20–30 %.

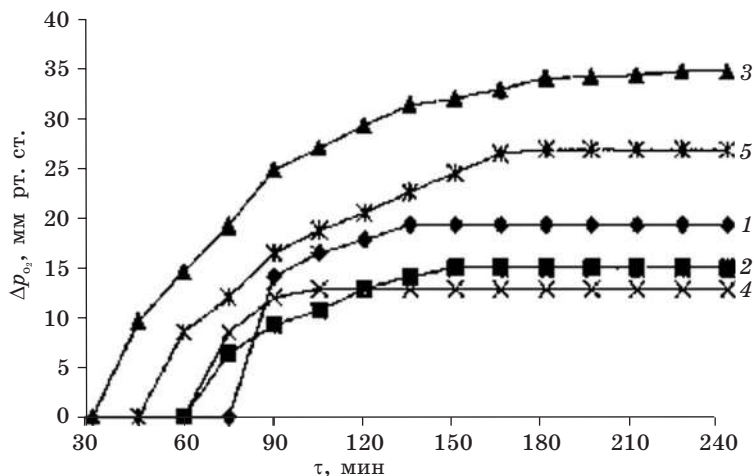


РИС. 2. Кинетические кривые окисления НК в присутствии смесей антиоксидантов:

1 – диафен ФП + сантофлекс-13 (1 : 1), 2 – диафен ФП+МШ-8 (1 : 4), 3 – диафен ФП + МШ-8 (2 : 3), 4 – диафен ФП + МШ-8 (3 : 2), 5 – диафен ФП + МШ-8 (4 : 1)

## 2.2. Защитное действие ПЗА при термостарении резин

Условия эксплуатации резин в основном определяют участие кислорода в термическом разрушении материала, поэтому исследование термоокислительного старения резин в присутствии новых стабилизирующих добавок является первоочередным. Для исследования изменения механических показателей в процессе теплового старения в среде воздуха в качестве объектов были выбраны стандартные резины на основе каучуков общего назначения, НК и СКИ-3, широко применяющихся в резиновой промышленности. Промышленная рецептура резиновой смеси на основе СКИ-3 для изготовления каркаса грузовых шин «R» в качестве стабилизатора содержит диафен ФП.

В табл. 2 представлены исходные механические показатели вулканизатов, содержащих исследуемые стабилизаторы, коэффициенты сохранения прочности  $K_f$  и относительного удлинения  $K_e$  после термоокислительного старения (100 °С, 216 ч, воздух). Исследованные в резиновой смеси данной рецептуры стабилизаторы МШ-8, МШ-27 и МШ-57 обеспечивают защиту вулканизатов на уровне диафена ФП, тогда как МШ-66 превосходит по эффективности как новые стабилизаторы, так и диафен ФП.

Таблица 2

**Изменение механических показателей наполненных вулканизатов каркасного типа на основе СКИ-3 после старения**

Показатель	Без стабилизатора	Диафен ФП	МШ-8	МШ-27	МШ-57	МШ-66
Условное напряжение при удлинении 300 %, МПа	7,3	7,6	7,2	7,8	7,4	7,6
Условная прочность при растяжении, МПа	20,0	19,8	19,2	21,0	20,2	21,5
$K_f$	0,30	0,36	0,32	0,35	0,35	0,48
Относительное удлинение при разрыве, %	400,0	390,0	410,0	400,0	440,0	410,0
$K_e$	0,40	0,43	0,42	0,43	0,45	0,63

Промышленная рецептура резиновой смеси на основе НК в качестве стабилизаторов содержит диафен ФП (1,0 масс. ч.) и сантофлекс-13 (1,0 масс. ч.). Нами была проведена их полная или частичная замена исследуемыми стабилизаторами класса ПЗА.

В табл. 3 приведены механические показатели вулканизатов, а также коэффициенты  $K_f$  и  $K_e$  после старения (100 °С, 216 ч, воздух) в зависимости от природы и содержания стабилизаторов. Из этих данных следует, что введение ПЗА в эластомерную композицию не влияет на жесткость вулканизатов; значения напряжения при удлинении 300 % практически не отличаются. В то же время значения условной прочности при растяжении несколько возрастают, например при введении МШ-66 (2,0 масс. ч.) – на 24 %. После проведенного термоокислительного старения выявлено, что прямая замена комбинации диафен ФП + сантофлекс-13 соединениями класса ПЗА не обеспечивает защиту резин на требуемом уровне. На рис. 3–5 представлены зависимости коэффици-



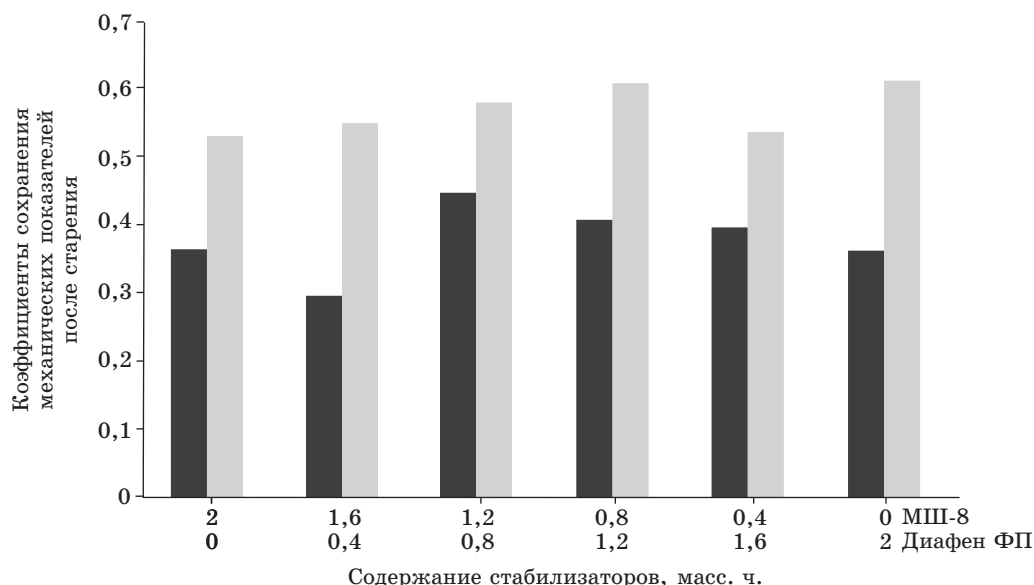


РИС. 3. Зависимость коэффициентов сохранения механических показателей наполненных вулканизатов на основе НК от соотношения компонентов в комбинации диафен ФП + МШ-8: ■ – по условной прочности при растяжении, ■ – по относительному удлинению при разрыве

ентов сохранения механических показателей вулканизатов от соотношения компонентов в комбинации диафена ФП и исследуемых стабилизаторов – МШ-8, МШ-27 и МШ-66.

Таблица 3

Изменение механических показателей наполненных вулканизатов протекторного типа на основе НК после старения

Показатель	Без стабилизатора	Диафен ФП (1,0) + сантофлекс-13 (1,0)	Тип и содержание стабилизатора, масс. ч. на 100 масс. ч. каучука					
			МШ-8		МШ-57		МШ-66	
			1,0	2,0	1,0	2,0	1,0	2,0
Условное напряжение при удлинении 300 %, МПа	8,0	8,7	8,3	8,5	8,4	8,2	8,4	8,5
Условная прочность при растяжении, МПа	18,2	22,0	21,7	20,8	19,5	21,9	20,4	22,5
$K_f$	0,18	0,47	0,30	0,37	0,30	0,21	0,32	0,38
Относительное удлинение при разрыве, %	510,0	500,0	480,0	470,0	490,0	500,0	470,0	490,0
$K_e$	0,45	0,62	0,58	0,53	0,66	0,45	0,49	0,55

Представленные диаграммы свидетельствуют о том, что наибольшую эффективность проявляют комбинации диафен ФП + МШ-8 и диафен ФП + МШ-66, обеспечивая более высокие значения  $K_f$  и  $K_e$ . Для комбинаций диафен ФП + МШ-8 и диафен ФП + МШ-66 оптимальными являются соотношения 2 : 3 и 3 : 2, которые позволяют обеспечить вулканизатам более эффективную защиту по сравнению с индивидуальным диафеном ФП.

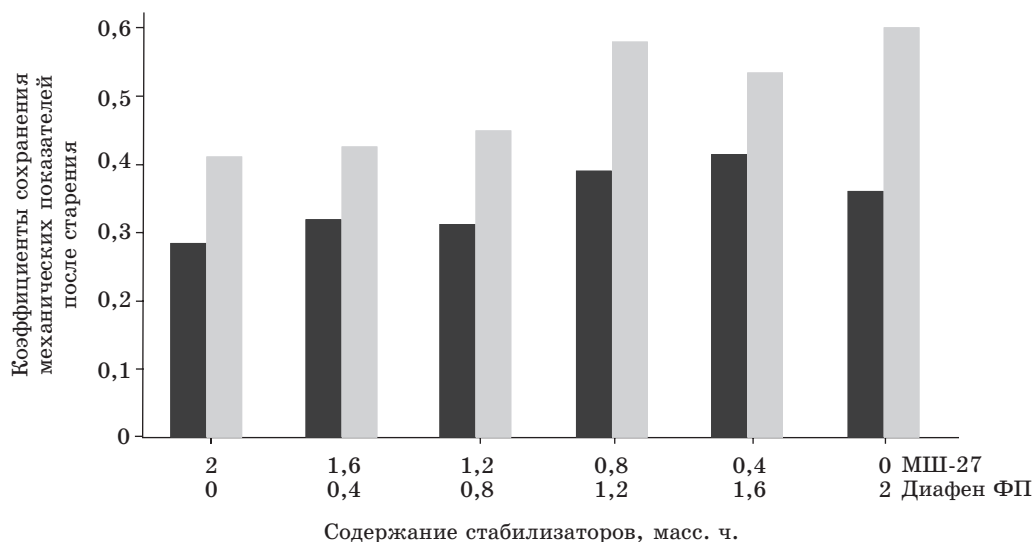


РИС. 4. Зависимость коэффициентов сохранения механических показателей наполненных вулканизатов на основе НК от соотношения компонентов в комбинации диафен ФП + МШ-27: ■ – по условной прочности при растяжении, ■ – по относительному удлинению при разрыве

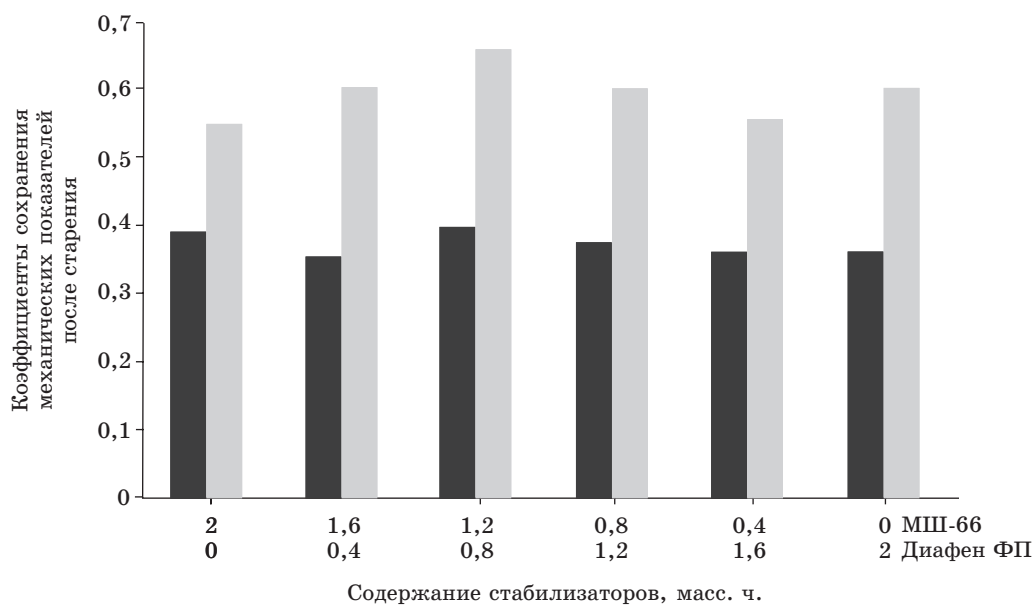


РИС. 5. Зависимость коэффициентов сохранения механических показателей наполненных вулканизатов на основе НК от соотношения компонентов в комбинации диафен ФП + МШ-66: ■ – по условной прочности при растяжении; ■ – по относительному удлинению при разрыве

### 2.3. Влияние стабилизаторов на энергию активации термоокислительной деструкции и величину теплового эффекта при высокотемпературном окислении наполненных резин

Сравнительная оценка эффективности исследуемых ПЗА в комбинации с промышленным диафеном ФП в процессе термоокислительного старения осуществлялась с помощью термогравиметрического анализа.

Расчет энергии активации термоокислительной деструкции ( $E_d$ ) проводили по данным динамической термогравиметрии по методу Бройдо [13, 14].

На рис. 6 кривые 1–3 отражают влияние соотношения компонентов в комбинациях диафена ФП и ПЗА, прямая 4 показывает максимальное значение энергии активации термоокислительной деструкции  $E_d$ , которое обеспечивает комбинация промышленных стабилизаторов диафен ФП + сантофлекс-13 (общее содержание стабилизаторов в каждой комбинации – 2,0 масс. ч.).

Увеличение содержания диафена ФП в комбинациях с ПЗА способствует повышению  $E_d$ . Комбинация диафен ФП + МШ-27 в большей степени уступает комбинации промышленных стабилизаторов по сравнению с другими исследуемыми комбинациями, что согласуется с данными изменения механических показателей после старения резин. Комбинация диафен ФП + МШ-66 по значениям  $E_d$  наиболее близко находится от полученного максимального значения для резины с промышленными стабилизаторами, в частности при соотношении компонентов 3 : 2.

Кроме того, были получены данные после термоокислительного старения при  $T = 100^\circ\text{C}$  в течение 120 ч на воздухе. В табл. 4 представлены значения  $\Delta E_d$ , т. е. разность между исходной  $E_d$  и  $E'_d$  после проведенного старения образцов.

Учитывая, что погрешность определения  $E_d$  составляет  $\pm 1$  кДж/моль, можно сделать вывод, что  $\Delta E_d$  для всех исследованных резин находится фак-

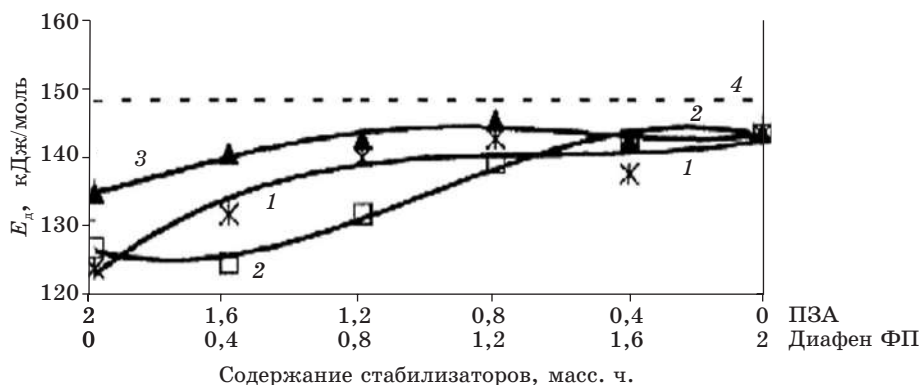


РИС. 6. Зависимость энергии активации термоокислительной деструкции наполненных вулканизатов на основе НК от состава стабилизирующей системы: 1 – диафен ФП + МШ-8, 2 – диафен ФП + МШ-27, 3 – диафен ФП + МШ-66, 4 – диафен ФП (1,0 масс. ч.) + сантофлекс-13 (1,0 масс. ч.)

тически на одном уровне. Исключение составляют индивидуально введенные МШ-8 и МШ-66. Эти выводы несколько отличаются от сделанных ранее при сравнении  $K_f$  и  $K_e$  после термоокислительного старения (100 °С, 216 ч, воздух). Это объясняется тем, что при применении дериватографии после старения высокотемпературное окисление накладывается на уже частично разрушенный эластомер, поэтому поведение стабилизаторов может резко измениться за счет участия в цепном процессе окисления продуктов разложения стабилизаторов и других ингредиентов, входящих в эластомерную композицию.

Таблица 4

**Изменение энергии активации  $\Delta E_d$  в результате термоокислительного старения резин**

Тип стабилизирующей системы	$\Delta E_d$ , кДж/моль
диафен ФП + сантофлекс-1 3 (1 : 1)*	11
диафен ФП	12
МШ-8	15
диафен ФП + МШ-8 (1 : 4)	14
– // – (1 : 1)	13
– // – (3 : 2)	12
– // – (4 : 1)	13
МШ-66	14
диафен ФП + МШ-66 (1 : 4)	12
– // – (1 : 1)	12
– // – (3 : 2)	11
– // – (4 : 1)	13

\* В скобках даны соотношения компонентов.

Методом ДСК были получены данные, позволяющие оценить влияние стабилизаторов на величину теплового эффекта при термическом окислении наполненных резин.

В табл. 5 приведены значения температуры начала окисления ( $T_{н.ок}$ ), а также тепловой эффект термического окисления ( $Q_d$ ) для резин на основе СКИ-3, позволяющие судить о том, способствуют ли исследуемые стабилизаторы смещению начала интенсивного окисления вулканизата в область более высоких температур и насколько глубоко проходит экзотермический процесс деструкции.

Таблица 5

Тепловые характеристики процесса окисления наполненных вулканизатов  
на основе СКИ-3 и НК

Тип стабилизатора	Содержание стабилизатора, масс. ч.	$T_{н.ок}$ , °C	$Q_d$ , Дж/г
СКИ-3			
Без стабилизатора	–	314	154
диафен ФП	1,0	321	144
МШ-8	1,0	325	151
МШ-57	1,0	323	119
МШ-66	1,0	320	126
НК			
без стабилизатора	–	322	164
диафен ФП + сантофлекс-13	2,0	326	131
диафен ФП	2,0	323	140
МШ-8	1,0	324	144
	2,0	319	138
МШ-57	1,0	331	118
	2,0	321	142
МШ-66	1,0	326	141
	2,0	351	129

Приведенные выше данные показывают, что введение стабилизаторов независимо от их структуры способствует сдвигу начала процесса интенсивного окисления и разложения в область более высоких температур, а также снижению экзотермического эффекта при деструкции макромолекул каучука, что свидетельствует о меньшей степени деструкции эластомера.

Влияние соотношения компонентов в комбинации диафен ФП + МШ-8 на величину экзотермического эффекта при высокотемпературном окислении наполненного вулканизата на основе НК отражает рис. 7. Пунктирная линия 2 соответствует  $Q_d$ , выделяющейся при деструкции резины, содержащей комбинацию промышленных стабилизаторов диафен ФП + сантофлекс-13.

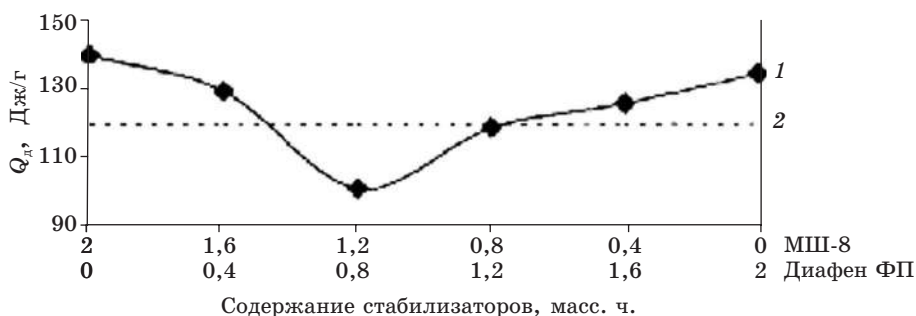


РИС. 7. Зависимость величины экзотермического эффекта при термоокислении наполненных вулканизатов на основе НК от состава стабилизирующей системы:

1 – диафен ФП + МШ-8, 2 – диафен ФП

## 2.4. Влияние стабилизаторов на разрушение резин в температурно-силовом поле

Существует ряд методов оценки эффективности стабилизаторов полимерных материалов: по начальной скорости снижения молекулярной массы полимера; увеличению периода индукции окисления; степени сохранения прочности и относительного удлинения при разрыве; накоплению карбоксильных и карбонильных групп при тепловом старении полимера и др. Определенный интерес представляет собой вопрос о влиянии стабилизации на долговечность резиновых изделий. Для решения этого вопроса был использован экспресс-метод оценки долговечности эластомерных композиций [15].

Особенностью метода является проведение термоокислительной деструкции эластомерных композиций в низкотемпературном интервале: от комнатной температуры до температур релаксационного  $\lambda$ -перехода в эластомерах, и при дополнительном наложении поля одноосного растягивающего механического напряжения, ускоряющего деструктивные процессы.  $\lambda$ -Процессы релаксации (обычно их три –  $\lambda_1$ ,  $\lambda_2$ ,  $\lambda_3$ ) наблюдаются выше температуры стеклования для сшитых и несшитых эластомеров. Энергия активации всех  $\lambda$ -процессов для данного эластомера одинакова (30–60 кДж/моль) и совпадает с энергией активации вязкого течения линейного эластомера. Эти процессы связаны с подвижностью упорядоченных структур элементов, характерных для надсегментальных и надмолекулярных структур. После  $\lambda$ -перехода (перестройки структурных элементов) повышается температуростойкость резин, скорость снижения разрушающего напряжения с повышением температуры замедляется, процесс термоокислительной деструкции протекает с большей энергией активации  $U_0$ . В связи с этим было проведено разрушение резин в низкотемпературном интервале.

Экспресс-метод включает эмпирическую формулу, связывающую долговечность резин  $\tau$  с энергией активации их деструкции  $U_0$ , определяемую из температурной зависимости разрушающего напряжения:

$$\tau = 10^{(U_0)} e^{U_0/RT}.$$

Для термопластичных материалов было показано, что  $U_0$  может быть критерием эффективности стабилизаторов [16]. На рис. 8 представлена полученная температурная зависимость разрушающего напряжения ( $\sigma_p$ ) для наполненных вулканизатов на основе НК.

Из рисунка видно, что с повышением температуры для всех образцов  $\sigma_p$  снижается, т. к. при более высоких температурах процессы термоокислительной деструкции ускоряются.

Из зависимости  $\sigma_p(T)$  линейной экстраполяцией к оси температур были найдены значения  $T_0$  и рассчитаны энергии активации термоокислительной деструкции резин  $U_0$  и их долговечность при температуре 40 °С и 50 °С ( $\tau_{40^\circ}$ ,  $\tau_{50^\circ}$ ), значения которых приведены в табл. 6. Следует отметить, что при введении стабилизаторов скорость снижения  $\sigma_p$  замедляется, а значения  $T_0$  повышаются.



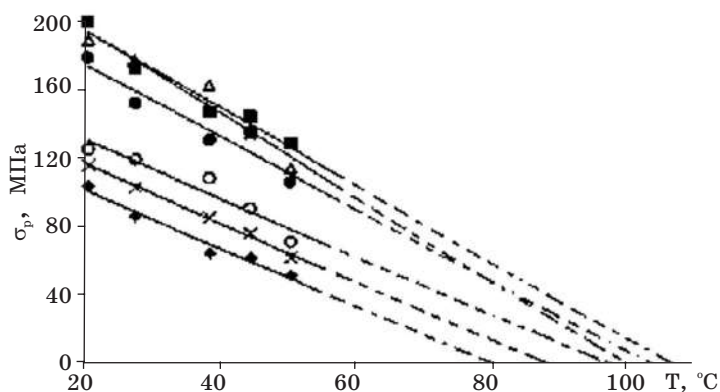


РИС. 8. Температурная зависимость разрушающего напряжения резин на основе НК, содержащих различные типы стабилизирующих систем:

◆ — без стабилизатора, ■ — диафен ФП + сантофлекс-13 (1 : 1),  
△ — диафен ФП, × — МШ-8, ○ — диафен ФП + МШ-8 (2 : 3),  
● — диафен ФП + МШ-8 (3 : 2)

Таблица 6

Долговечность эластомерных композиций на основе НК

Тип стабилизирующей системы	$\sigma_p$ при 18 °С, МПа	$U_0$ , кДж/моль	$\tau_{40^\circ}$ , годы	$\tau_{50^\circ}$ , годы
Без стабилизатора	112,0	92,8	29	10
Диафен ФП + сантофлекс-13 (1 : 1)	199,0	99,1	65	20
Диафен ФП	198,6	97,7	54	17
МШ-8	117,8	94,3	35	12
Диафен ФП + МШ-8 (2 : 3)	126,9	96,6	47	15
Диафен ФП + МШ-8 (3 : 2)	180,1	98,4	59	18

Видно, что с введением стабилизатора  $U_0$  значительно возрастает, причем это зависит от эффективности стабилизирующей системы, которая была определена ранее с помощью других методов. Показано, что наиболее высокие показатели долговечности имеет серийная резина, содержащая комбинацию высокоэффективных промышленных стабилизаторов диафена ФП и сантофлекса-13. Комбинация диафен ФП и МШ-8 при соотношении 2 : 3 занимает промежуточное место между образцами сравнения, а при соотношении 3 : 2 показатели долговечности приближаются к показателям комбинации промышленных стабилизаторов.

## 2.5. Усталостная выносливость резин в присутствии ПЗА

Основная масса выпускаемых промышленностью резин идет на изделия, работающие в динамических условиях, поэтому при исследовании новых стабилизаторов необходимо определять их влияние на противоусталостные

свойства резин. Для выяснения влияния ПЗА на усталостную выносливость резин были исследованы ненаполненные и наполненные вулканизаты на основе НК. В ходе исследований было показано, что при введении ПЗА в индивидуальном виде в ненаполненный каучук усталостная выносливость  $N_p$  (тыс. циклов) резин при  $\varepsilon_{\text{дин.}} = 200\%$  находится на уровне нестабилизированного НК. По-видимому, это можно объяснить относительно высокими значениями молекулярных масс исследуемых добавок, а следовательно, низкой по сравнению с диафеном ФП диффузионной способностью. Для повышения усталостной выносливости резин, содержащих ПЗА, был введен в различных дозировках диафен ФП, известный как высокоэффективный противоутомитель.

Из рис. 9 видно, что смесь диафен ФП + МШ-27 повышает усталостную выносливость резин по сравнению с индивидуальным диафеном ФП. В данном случае стабилизатор МШ-27 играет роль синергиста в отличие от МШ-55.

Эффективность соединений класса ПЗА была оценена также при многократных деформациях наполненных резин. Результаты исследования смесей диафена ФП и ПЗА в наполненных резинах на основе НК представлены на рис. 10.

Следует отметить, что в отличие от ненаполненных резин на основе НК комбинация диафен ФП + МШ-27 проявляет наименьшую эффективность. Этот факт можно объяснить возможной адсорбцией МШ-27 техническим углеродом, входящим в резиновую смесь. Наибольшую эффективность проявила комбинация диафен ФП + МШ-66 при всех соотношениях компонентов ( $N_p$  резин в этом случае значительно выше, чем у резин, содержащих комбинацию промышленных стабилизаторов).

Известно, что  $N_p$  зависит от режима нагружения и с уменьшением амплитуды деформации растет. Так как при эксплуатации шин режимы нагружения  $\varepsilon_{\text{дин.}} \ll 200\%$ , была оценена эффективность ПЗА при многократных деформациях наполненных резин в режиме нагружения  $\varepsilon_{\text{дин.}} = 100\%$ .

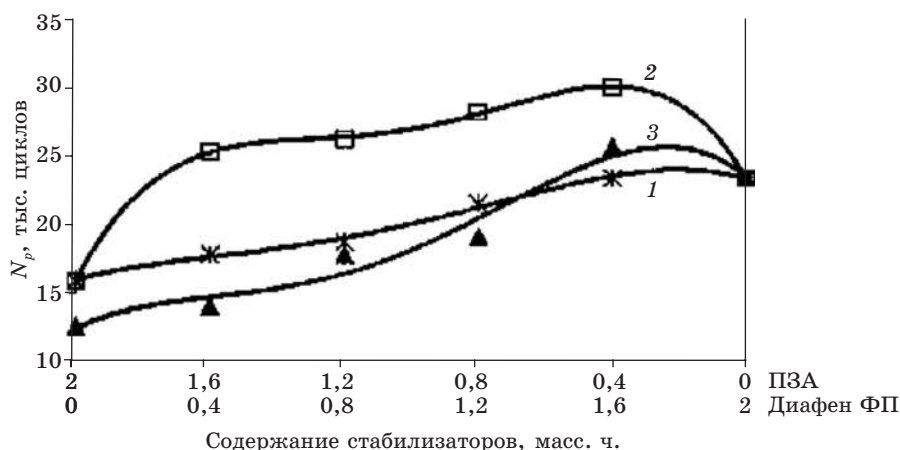


РИС. 9. Влияние соотношения компонентов в комбинации диафен ФП + ПЗА на усталостную выносливость стандартных резин на основе НК:

1 — диафен ФП + МШ-8, 2 — диафен ФП + МШ-27, 3 — диафен ФП + МШ-55

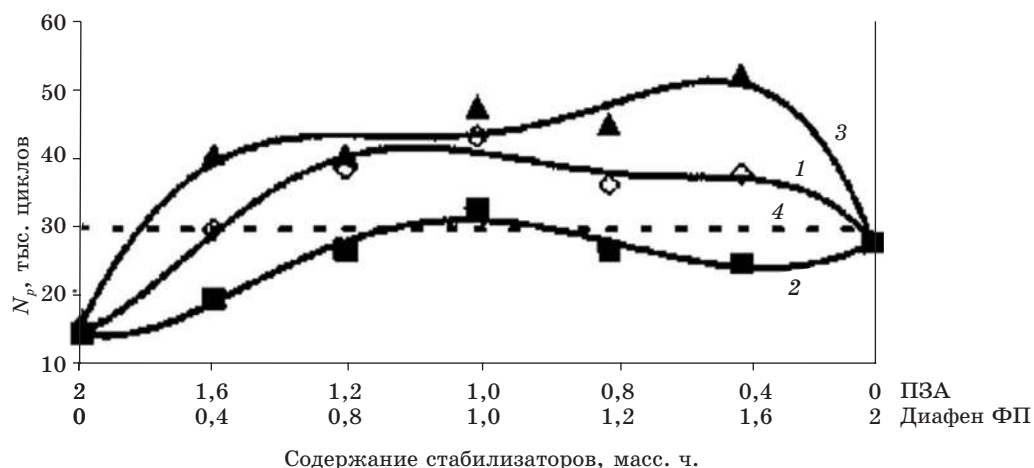


РИС. 10. Влияние соотношения компонентов в комбинации диафен ФП + ПЗА на усталостную выносливость наполненных резин на основе НК:  
1 — диафен ФП + МШ-8, 2 — диафен ФП + МШ-27, 3 — диафен ФП + МШ-66,  
4 — диафен ФП + сантифлекс-13 (1 : 1)

В данном режиме нагружения подтверждается целесообразность использования смеси диафен ФП + МШ-66, которая обеспечивает вулканизатам на основе НК больший показатель  $N_p$ , чем комбинация промышленных стабилизаторов ( $N_p$  повышается на 45–60 %).

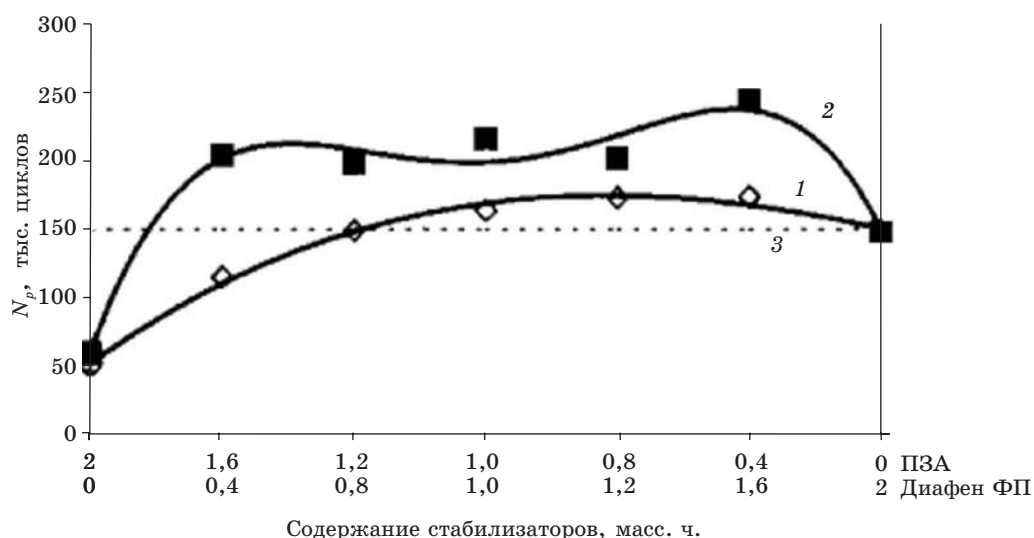


РИС. 11. Влияние соотношения компонентов в комбинации диафен ФП + ПЗА на усталостную выносливость наполненных резин на основе НК при  $\epsilon_{\text{дин.}} = 100\%$ :  
1 — диафен ФП + МШ-8, 2 — диафен ФП + МШ-66, 3 — диафен ФП + сантифлекс-13

## 2.6. Влияние ПЗА на фото- и озоностойкость

Наиболее характерными признаками светового старения являются изменение окраски, блеска, появление трещин и других дефектов на поверхности резин, причем действие света становится особенно быстро заметным на тонкостенных изделиях. Массивные изделия также подвержены деструкции вследствие так называемого последействия света, когда процесс окисления после прекращения УФ-облучения распространяется в глубь образца даже с большей скоростью, чем при термическом окислении [17].

Так как в условиях эксплуатации резинотехнических изделий световое воздействие является негативным фактором в процессах деструкции полимеров, было исследовано влияние ПЗА на фотостойкость ненаполненных НК и наполненных СКИ-вулканизатов. Эффективность ПЗА на фотостойкость ненаполненных и наполненных резин приведена в табл. 7, 8.

Таблица 7

**Влияние типа стабилизатора на изменение механических характеристик ненаполненных НК-вулканизатов в процессе фотоокисления**

Стабилизатор	$K_f$	$K_e$
Без стабилизатора	0,42	0,56
Диафен ФП	0,70	0,80
МШ-8	0,75	0,80
МШ-27	0,70	0,75
МШ-47	0,74	0,84
МШ-57	0,88	0,86
МШ-66	0,73	0,86

Таблица 8

**Влияние типа стабилизатора на изменение механических характеристик наполненных СКИ-3-вулканизатов в процессе фотоокисления**

Стабилизатор	$K_f$	$K_e$
Без стабилизатора	0,64	0,81
Диафен ФП	0,87	0,97
МШ-8	0,87	0,98
МШ-27	0,89	0,98
МШ-47	0,86	0,94
МШ-57	0,94	0,94
МШ-66	0,89	0,98
Диафен ФП + МШ-66 (1 : 4)*	0,86	0,94
Диафен ФП + МШ-66 (2 : 3)	0,85	0,95
Диафен ФП + МШ-66 (3 : 2)	0,84	0,96
Диафен ФП + МШ-66 (4 : 1)	0,85	0,93

\* В скобках даны соотношения компонентов в композиции.

Из данных таблиц видно, что введение стабилизаторов позволяет существенно повысить стойкость как модельных, так и наполненных вулканизатов к световому старению.

При наполнении резин техническим углеродом главная роль при защите от фотоокисления отводится последнему, так как он является сильнейшим свето-фильтром. Однако стабилизаторы повышают общую эффективность наполненных резин, причем наиболее эффективным из исследуемой серии является МШ-57 с наименьшей молекулярной массой, т. е. при выборе соединений класса ПЗА для фотостабилизации резин необходимо учитывать молекулярную массу стабилизатора.

Из результатов испытаний следует, что в процессе фотоокисления ненаполненных резин ПЗА обеспечивают более эффективную защиту по сравнению с диафеном ФП. В наполненных резинах при введении комбинаций диафен ФП + ПЗА явного антагонизма выявлено не было, что позволяет применять эти стабилизаторы совместно с промышленными для защиты резин, эксплуатирующихся на свету.

Озонное старение представляет собой важнейший фактор общего процесса старения резин в атмосферных условиях, в особенности для резин в напряженном состоянии. Для определения озонозащитных свойств синтезированных стабилизаторов были исследованы вулканизаты на основе СКИ-3.

На рис. 12, 13 приведена зависимость озоностойкости резин от содержания стабилизатора при различных концентрациях озона.

Можно видеть, что с увеличением концентрации озона стойкость к растрескиванию снижается, а повышение дозировки диафена ФП положительно влияет на озоностойкость резин, тогда как изменение дозировки ПЗА практически не отражается на эффективности их действия при рассматриваемом виде старения. Очевидно, что в защите резин от озонного старения исследуемые соединения класса ПЗА существенно уступают диафену ФП. Поэтому представляло интерес исследовать комбинации диафена ФП и ПЗА в наполненных ре-



РИС. 12. Зависимость озоностойкости ненаполненных вулканизатов на основе СКИ-3 от содержания стабилизатора при концентрации озона  $5 \cdot 10^{-4}$  об. %:

◆ – диафен ФП, ■ – МШ-8, △ – МШ-11, × – МШ-25, ○ – МШ-26, ● – МШ-27

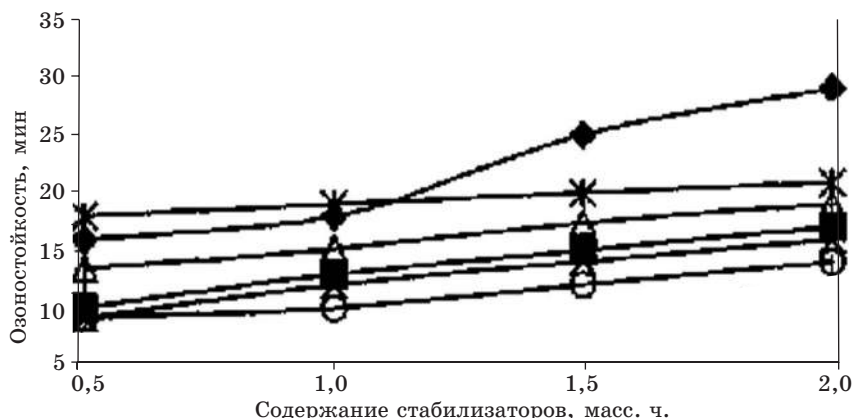


РИС. 13. Зависимость озоностойкости ненаполненных вулканизатов на основе СКИ-3 от содержания стабилизатора при концентрации озона  $1 \cdot 10^{-3}$  об. %:  
 ◆ – диафен ФП, ■ – МШ-8, △ – МШ-11, × – МШ-25, \* – МШ-26, ○ – МШ-27

зинах, используя промышленную рецептуру резин на основе НК + СКД, при этом была произведена замена промышленных ингредиентов ацетонанила Р и частично диафена ФП стабилизатором МШ-66. Результаты исследований озоностойкости наполненных резин приведены в табл. 9.

Таблица 9

Озоностойкость наполненных резин на основе НК + СКД при температуре 40 °С и концентрации озона  $5 \cdot 10^{-7}$  об. %

Тип стабилизирующей системы	$\tau_{\text{и}}$ , ч
Без стабилизатора	8
Диафен ФП + ацетонанил Р (1 : 1)**	160
Диафен ФП + МШ-66 (1 : 4)	160*
– // – (2 : 3)	160*
– // – (3 : 2)	160*
– // – (4 : 1)	160*

Примечания:  $\tau_{\text{и}}$  – время до появления первых трещин на поверхности образца; \* время, по истечении которого трещины не появились; \*\* в скобках даны соотношения компонентов.

Как видно из табл. 9, на нестабилизированном образце резины после озонного старения трещины появляются уже через 8 ч; на образце, содержащем промышленную комбинацию диафен ФП + ацетонанил Р (1 : 1) – через 160 ч; на образцах, содержащих комбинацию диафен ФП + МШ-66 при всех соотношениях через 160 ч трещин обнаружено не было.

Таким образом, показано, что на ненаполненных образцах ПЗА в индивидуальном виде при защите резин от озонного старения уступают диафену ФП, при-

чем увеличение дозировки стабилизатора класса ПЗА практически не оказывает влияния на время до появления первых трещин на поверхности образца. Высокую по сравнению с ПЗА эффективность диафена ФП при защите резин от данного вида старения можно объяснить более высокой константой скорости реакции образования нитроксильного радикала. При испытании наполненных резин на основе промышленных рецептур комбинации диафен ФП + ПЗА позволяют повысить озоностойкость эластомерных композиций по сравнению с комбинацией промышленных стабилизаторов диафен ФП + ацетонанил Р.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработаны методы синтеза пространственно-затрудненных аминов и с помощью различных методов определен ряд перспективных ПЗА для стабилизации эластомерных композиций.

Показана высокая эффективность комбинаций стабилизаторов МШ-8 и МШ-66 с диафеном ФП в наполненных резинах каркасного, протекторного и боковинного типов. В условиях термоокислительного старения стабильность материала в присутствии разработанных комбинаций стабилизаторов достигается за счет дополнительной рекомбинации алкильных макрорадикалов с нитроксильными радикалами ПЗА и возможности последних многократно регенерироваться, обрывая большое количество цепей окисления.

Установлено, что введение ПЗА в индивидуальном виде не приводит к значительному повышению усталостной выносливости стандартных резин, причем увеличение содержания стабилизаторов практически не влияет на данный показатель. Однако при введении комбинаций диафен ФП + ПЗА наблюдается значительное повышение усталостной выносливости по сравнению с резинами, содержащими промышленные стабилизаторы.

Показано, что в процессе фотоокисления ненаполненных резин ПЗА обеспечивают более эффективную защиту по сравнению с диафеном ФП. В наполненных резинах при введении комбинаций диафен ФП + ПЗА не выявлен их антагонизм, что позволяет применять эти стабилизаторы совместно для защиты резин, эксплуатирующихся на свету.

Установлено, что при защите ненаполненных резин от озонного старения ПЗА в индивидуальном виде уступают диафену ФП. При испытании наполненных резин комбинации диафен ФП + ПЗА позволили повысить озоностойкость эластомерных композиций по сравнению с промышленными стабилизаторами.

Таким образом, в результате исследований был определен ряд эффективных стабилизаторов полимеров класса пространственно-затрудненных аминов и даны рекомендации по внедрению технологии их получения в промышленное производство.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Прокопчук Н. Р., Смоляк Л. Ю., Прокопович В. П. и др. // Полимерные композиты-98: Сб. тр. Междунар. науч.-техн. конф. Гомель, 1998. С. 85.
2. Свибович И. Н., Прокопчук Н. Р., Прокопович В. П. и др. // Химия и химическая технология: Тр. Белорус. гос. технол. ун-та. Мн., 1998. Вып. VI. С. 29.



3. Свибович И. Н., Прокопчук Н. Р., Монаева Л. Ф. и др. // Ресурсо- и энергосберегающие технологии в химической и нефтехимической промышленности: Материалы конф. Белорус. гос. технол. ун-та. Мн., 1998. С. 169.
4. Прокопчук Н. Р., Смоляк Л. Ю., Прокопович В. П. и др. // Менделеевский съезд по общей и прикладной химии: Реф. докл. Мн., 1998. Т. 2, № 2. С. 449.
5. Свибович И. Н., Прокопчук Н. Р., Прокопович В. П. и др. // Проблемы шин и резинокордных композитов: Материалы симпоз. НИИШП. М., 1999. С. 221.
6. Свибович И. Н., Прокопчук Н. Р., Кудинова Г. Д., Шашок Ж. С. // Каучук и резина. 1999. № 6. С.12.
7. Прокопчук Н. Р., Смоляк Л. Ю., Прокопович В. П. и др. // Материалы, технологии, инструменты. 2000. Т. 5. № 3. С.47.
8. Свибович И. Н., Прокопчук Н. Р., Прокопович В. П., Климовцова И. А. // Весці НАН Беларусі. Сер. фіз.-техн. н. 2000. № 4. С. 47.
9. Прокопчук Н. Р., Свибович И. Н., Прокопович В. П. и др. // Химия и химическая технология: Тр. Белорус. гос. технол. ун-та. Мн., 2000. Вып. VIII. С. 17.
10. Свибович И. Н., Прокопчук Н. Р., Прокопович В. П. и др. // Материалы, технологии, инструменты. 2001. Т. 6, № 2. С. 20.
11. Новые направления в области синтеза и применения пространственно-затрудненных аминов: Обзорн. инф. / Сер. химикаты для полимерных материалов. М., 1983.
12. Синтез и области применения триацетонамина: Обзорн. инф. / Сер. вспомогательные вещества для полимерных материалов. М., 1977.
13. Broido A. A. // J. Polym. Sci. 1969. Pt. A. 2. Vol. 7, № 10. P. 1761.
14. Прокопчук Н. Р. // Пласт. массы. 1983. № 10. С. 24.
15. Пат. 2468 РБ, МКИ G 01 N 33/44.
16. Молотков А. П. Прогнозирование эксплуатационных свойств полимерных материалов. Мн., 1982. С. 192.
17. Попов А. А., Парфенов В. М., Крашенникова Г. А., Заиков Г. Е. // Высокомолекул. соедин. 1988. Т. 30, № 3. С. 656.



В. В. Богданова,

---

## ОГНЕГАСЯЩИЙ ЭФФЕКТ ЗАМЕДЛИТЕЛЕЙ ГОРЕНИЯ В СИНТЕТИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРАХ И ПРИРОДНЫХ ГОРЮЧИХ МАТЕРИАЛАХ

**Г**орение синтетических полимерных и природных горючих материалов (древесина, торф) – это многостадийный процесс, включающий разложение, испарение и сгорание материала. Его можно представить как два отдельных процесса, протекающих в конденсированной и газовой фазах: первый – превращение конденсированного материала в горючие газообразные продукты, второй – сгорание этих продуктов в окружающей среде. Выделяющееся в процессе горения тепло частично расходуется на превращение новой партии горючего материала в газообразные продукты. Специфической особенностью процесса горения полимеров и природных горючих материалов в присутствии замедлителей горения является протекание параллельно-последовательных превращений полимеров, антипиренов и продуктов их взаимодействия, наличие огромного числа разнообразных продуктов деструкции и взаимодействия как в конденсированной, так и в газовой предпламенной области, что чрезвычайно затрудняет экспериментальные исследования и создание количественных теорий процессов горения синтетических, природных полимеров и твердых топлив, которые бы учитывали химические и другие особенности конкретных систем.

Теоретические и экспериментальные исследования горения конденсированных веществ по имеющейся информации можно разделить на три группы, обмен внутри и между которыми явно недостаточен [1]:

- 1) физика и химия горения взрывчатых веществ и ракетных топлив;
- 2) физика и химия горения твердых и горючих ископаемых;
- 3) физика и химия горения природных и синтетических полимерных материалов.

По уровню развития экспериментальных и теоретических исследований лидирует первая группа горючих веществ. Характерно, что в группе природных и синтетических полимерных материалов наблюдается различный уровень работ в области регулирования их горения. Это объясняется сравнительно небольшим сроком (30–35 лет) проведения интенсивных исследований по снижению горючести полимерных материалов, что, в свою очередь, обусловлено недостатком информации, спорным характером некоторых предполагаемых моделей и положений, а также отсутствием рекомендаций по целенаправленному созданию эффективных и экономичных замедлителей горения для каждого конкретного полимера. В этой связи особую актуальность приобрета-

ют исследования качественного и количественного состава продуктов термических превращений полимерных матриц в присутствии замедлителей горения в сопоставлении с огнегасящей эффективностью последних.

Особенности ингибирования горения горючих материалов различной химической природы (ракетные топлива, синтетические полимеры, целлюлозные материалы) рассматриваются в каждом случае отдельно [1–6], что свидетельствует об отсутствии единых подходов к разработке замедлителей горения и прекращению горения даже таких наиболее изученных материалов, как синтетические и природные полимеры. Здесь необходимо подчеркнуть, что до настоящего времени нет ясности относительно общности или различия в характере процессов, обуславливающих эффект потухания при применении сурьма-галоген- или азот-фосфорсодержащих замедлителей горения не только в полимерах различных классов, но и внутри одного класса. Такая ситуация объясняется отсутствием экспериментальных данных, позволяющих выделить доминирующие процессы, определяющие теплообмен между пламенной зоной и подвергающимися пиролизу в конденсированной фазе горючими материалами в присутствии различных синергических смесей.

К распространенным природным горючим материалам относится торф – многокомпонентная система, в состав которой входят органическая (более 50 %) и минеральная (2–18 %) части, а также вода. Значительное содержание органического вещества в сочетании с высокой пористостью определяют весьма высокую склонность торфа к горению и тлению. Тление – беспламенное горение, протекающее с выделением тепла в поверхностном слое конденсированной фазы [7], является причиной скрытого горения торфа, которое вновь может переходить в пламенное горение. Необходимо отметить, что материалы по исследованию процессов ингибирования горения торфа с помощью химических агентов в литературе не обнаружены. На практике, как правило, для тушения торфяных пожаров применяется вода, смачивающую способность которой увеличивают добавлением поверхностно-активных веществ. Для тушения торфа требуются большие запасы воды, что, однако, не прекращает тления и не исключает возможности повторного воспламенения торфа.

Прекратить горение можно в результате применения физических и химических способов тушения: 1) использования охлаждающих жидких и газообразных агентов; 2) создания на поверхности исходного или горящего материала покрытия, препятствующего доступу воздуха и изменяющего условия тепло- и массопереноса; 3) использования химических способов тушения с применением веществ, которые при нагревании плавятся, испаряются и разлагаются с образованием продуктов, способных разбавлять зону горения инертными газами и связывать активные частицы, ответственные за развитие процесса горения. Установить, какой из этих процессов вносит доминирующий вклад в ингибирование горения, возможно только при наличии сопоставительных данных эффективности огнезамедлительных систем с качественным и количественным анализом продуктов, распределяющихся между газовой и конденсированной фазами при термическом разложении и горении огнезащищенных материалов.

Следует отметить, что химические реакции веществ в такой специфичной среде, как расплавленный полимер, все еще остаются крайне мало изученными. Из-за высокой вязкости расплава, его способности к растворению ингредиентов синергических смесей и термической неустойчивости полимера в расплаве создаются особые физико-химические условия для реакций компонен-

тов антипиренирующих составов. По этой причине исследование химических реакций в расплавах полимеров различных классов представляет интерес не только в связи с конкретными проблемами снижения пожароопасности синтетических материалов, но и в связи с вопросами более общего характера, касающимися реакционной способности веществ.

Общепринято, что механизм огнетушащего действия химических веществ в целлюлозных материалах – это дегидратационный катализ, обусловленный разложением целлюлозы преимущественно до карбонизованного остатка и воды, в результате чего снижается выход летучих горючих продуктов, а образование коксовой шапки на поверхности полимера между пламенем и пиролизующимся материалом экранирует последний от теплового потока и изменяет тепловой баланс в сторону увеличения теплотерь. При этом необходимо отметить, что, во-первых, в литературе отсутствуют однозначные данные относительно корреляции между эффективностью антипиренов и количественным выходом кокса, а, во-вторых, за исключением единичных, нет работ по исследованию вклада ингибирования цепных процессов в газовой фазе в погасание целлюлозных материалов.

## 1. ОГНЕГАСЯЩЕЕ ДЕЙСТВИЕ СУРЬМА-ГАЛОГЕНСОДЕРЖАЩИХ СИНЕРГИЧЕСКИХ СМЕСЕЙ В СИНТЕТИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРАХ

В начале 1980-х гг. одними из наиболее широко применяемых на практике антипиренов для придания огнестойкости синтетическим полимерным материалам являлись сурьма-галогенсодержащие (Sb-Hal) синергические смеси, оказывающие высокое огнезадерживающее действие. Несмотря на токсичность исходных Sb-Hal синергических смесей и продуктов их термического разложения, что и послужило в дальнейшем сдерживающим фактором применения этих антипиренов, на первом этапе исследования для понимания причин их огнегасящего эффекта в синтетических полимерах проведено детальное исследование механизма огнегасящего действия этих смесей в полимерах различных классов [8, 9]. Укажем основные результаты, позволившие установить и экспериментально осуществить пути целенаправленного повышения эффективности и снижения содержания Sb-Hal синергических смесей при сохранении уровня огнестойкости.

В соответствии с данными о качественном составе твердых продуктов, образующихся в конденсированной фазе на различном удалении от поверхности горения [10–14], предложена уточненная схема [15, 16] взаимодействия оксида сурьмы с хлорированным парафином (ХП)  $C_{27}H_{31}Cl_{15}$  в полиэтилене низкой плотности, которая в отличие от предложенной ранее схемы [17] учитывает влияние полимера на образование активных ингибиторов горения, поэтому может быть использована для объяснения зависимости эффективности антипиренов от их природы и вида использованного полимера.

В зависимости от типа антипирена и полимера в твердых продуктах термического разложения и горения (каплях) полиолефиновых композиций могут содержаться в различном сочетании следующие компоненты:  $Sb_2O_3$ ,  $Sb_4O_5Br_2$ ,  $SbOCl$ ,  $SbCl_3$ ,  $SbBr_3$ ,  $Sb$  [18, 19], причем образование каждого из этих продуктов вносит определенный вклад в ингибирование горения, оценить который

можно при сопоставлении концентрации каждого из перечисленных соединений с эффективностью синергической смеси в данном полимере. Так, галогенид сурьмы может принимать участие в ингибировании радикальных процессов как в газовой, так и в конденсированной фазах. Без количественных данных о содержании металлической сурьмы в твердых продуктах термоллиза или горения невозможно дать однозначный ответ, в какой фазе должно происходить преимущественное расходование  $\text{SbHal}_3$  для достижения максимального огнегасящего эффекта. В литературе отсутствуют какие-либо данные о количественном исследовании твердофазных продуктов превращения полимерных композиций. Это связано с большими экспериментальными трудностями, обусловленными, во-первых, близостью свойств соединений сурьмы, что затрудняет их разделение, во-вторых, наличием полимерной матрицы, затрудняющей выделение продуктов и проведение анализа.

Методика определения количественного состава твердых продуктов термоллиза и горения полимерных материалов впервые предложена в работах [18–20]. Результаты количественного химического анализа сопоставлены с рядами эффективности  $\text{Sb-Hal}$  синергических смесей в полиэтилене высокой (ПЭВП) и низкой плотности (ПЭНП), полипропилене (ПП). Показано, что как бром-, так и хлорсодержащие антипирены в различных полиолефинах проявляют большую эффективность в тех случаях, когда в каплях обнаруживается высокое содержание оксигалогенида сурьмы, и эффективность их ниже, если в твердых продуктах горения высокое содержание металлической сурьмы. Следовательно, ингибирование галогенидами сурьмы радикальных процессов в газовой фазе вносит более существенный вклад в огнестойкость полимерных композиций по сравнению с ингибированием аналогичных процессов в конденсированной фазе. Образование и накопление оксигалогенидов сурьмы способствует постепенному выходу галогенидов сурьмы в газовую фазу без расходования их на взаимодействие с радикальными продуктами термоллиза полимерной матрицы в конденсированной фазе с образованием металлической сурьмы.

Аналогичные исследования качественного и количественного состава твердых продуктов термического разложения и горения, проведенные с полимерными композициями на основе пенополиуретана [21] и хлорсульфурованного полиэтилена [22], содержащими  $\text{Sb-Hal}$  синергические смеси, показали, что в продуктах их термического разложения и горения присутствуют те же продукты, что и в полиолефинах. Это свидетельствует о характеристичности взаимодействия компонентов исследуемых смесей и позволяет предположить, что возможны единые подходы к увеличению эффективности сурьма-галогенсодержащих антипиренов как в карбо-, так и в гетероцепных полимерах [23].

Для экспериментального подтверждения предположений о возможности повышения эффективности и снижения содержания антипиренов мы целенаправленно изменяли направление и скорость первичных реакций между компонентами синергической смеси. Важнейшей из этих реакций является взаимодействие галогеноводородов с  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  с образованием галогенида или оксигалогенида сурьмы, а также металлической сурьмы [24, 25].

Эффективного образования оксигалогенида сурьмы достигали изменением соотношения  $\text{Sb} : \text{Hal}$  от 1 : 3, используемого в реальных полимерных композициях, до 1 : 2 и 1 : 1. Рентгенографически установлено, что с уменьшением в смеси концентрации галогенсодержащего компонента содержание

оксигалогенида сурьмы в продуктах термообработки возрастает. Огнегасящая эффективность смесей  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  с хлорированным парафином при соотношении  $\text{Sb} : \text{Cl} = 1 : 2$  проходит через максимум, несмотря на то, что наибольшее содержание оксигалогенида сурьмы обнаружено в смеси с равным содержанием сурьмы и галогена. Этот факт объясняется недостатком галогеноводорода в смеси с соотношением  $\text{Sb} : \text{Cl} = 1 : 1$  на стадии образования галогенида сурьмы.

Более эффективное образование оксигалогенидов в синергической смеси без одновременного уменьшения образования галогеноводорода может быть достигнуто введением в состав композиции оксидов или гидроксидов металлов. Действительно, использование оксида кальция, гидроксидов алюминия, титана, кремния или магния позволяет уменьшить содержание оксида сурьмы в базовых полимерных композициях на 30–40 % без ухудшения уровня огнестойкости [26, 27]. При этом необходимо подчеркнуть, что как индивидуальные оксиды и гидроксиды, так и их смеси с галогенсодержащими органическими соединениями в количествах, используемых в качестве добавок к синергическим смесям, огнегасящим эффектом не обладают.

Для выяснения причин различной эффективности гидроксидов и оксидов разной химической природы при частичной замене оксида сурьмы в составе пламегасящей синергической смеси и разработки принципов выбора замедлителей горения для полимерных материалов исследовали фазовый и количественный состав твердых продуктов термического разложения и горения полиэтиленовых композиций с замедлителями горения на основе оксида сурьмы и гексабромциклододекана (ГБЦД) и этих же композиций, где часть оксида сурьмы была заменена на гидроксид металла ( $\text{Ti}$ ,  $\text{Cu}$ ,  $\text{Al}$ ,  $\text{Mg}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Zr}$ ) [28]. При этом предполагалось, что гидроксид будет связывать часть галогеноводорода, способствуя образованию преимущественно оксигалогенидов сурьмы. Для получения сравнительных данных исследовали продукты взаимодействия гидроксидов с ГБЦД и  $\text{HBr}$  и, кроме того, контролировали изменение фазового и дисперсного состава индивидуальных гидроксидов в интервале температур 100–500 °С.

Найдено, что по огнегасящей эффективности исследованные гидроксиды и оксиды располагаются в ряд  $\text{Ti} > \text{Al} > \text{Fe} > \text{Mg} > \text{Zr} > \text{Cu}$ , причем с повышением температуры термообработки соответствующих оксидов их огнегасящая эффективность уменьшалась.

Исследование дисперсного и фазового состава продуктов термообработки гидроксидов, изучение особенностей их взаимодействия с ГБЦД и  $\text{HBr}$ , а также сопоставление их огнегасящей эффективности с данными химического количественного анализа о поступлении компонентов огнегасящей смеси в газовую фазу в [29, 30] показали, что максимальная огнегасящая эффективность гидратированного оксида титана по сравнению с другими соединениями обусловлена его способностью образовывать оксигалогенид в узком температурном интервале (200–300 °С). На этой стадии идет связывание избыточного галогеноводорода и первичное взаимодействие  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  с  $\text{HNaI}$  преимущественно с образованием  $\text{SbONaI}$ . При дальнейшем повышении температуры происходит разложение оксигалогенида титана и при наличии в зоне, примыкающей к поверхности горения, оксида сурьмы и  $\text{HBr}$  возможно протекание реакции  $\text{TiOBr}_2 + \text{Sb}_2\text{O}_3 + \text{HBr} \rightarrow 2\text{SbBr}_3\uparrow + \text{TiO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Проведение сопоставительных экспериментов с гидроксидом магния, когда при взаимодействии с галогеноводоро-



дом образуется преимущественно галогенид магния, показало, что образование галогенидов других металлов менее предпочтительно, это обусловлено более низким ингибирующим эффектом галогенида магния [31, 32].

В работах [24, 25, 33, 34] уменьшение выхода металлической сурьмы в конденсированную фазу достигали введением в композицию соединений двух- и трехвалентного марганца в виде орто- и пирофосфатов, которые, являясь эффективными ингибиторами радикальных процессов, способны уменьшить концентрацию активных радикалов, образующихся при термоллизе полимера. Кроме того, оксид сурьмы обрабатывали растворами  $K_2Cr_2O_7$  и  $CrO_3$ . При этом предполагалось, что эти окислители в первую очередь будут взаимодействовать с радикальными продуктами термоллиза, препятствуя тем самым участию галогенида сурьмы в окислительно-восстановительных реакциях в к-фазе. Предварительно было установлено, что индивидуальные соединения, используемые в качестве модификаторов, огнегасящим действием не обладали и вводились в композицию в количествах, не превышающих 1 %. В результате химического анализа твердофазных продуктов термического разложения и горения полимерных композиций, содержащих модифицирующие добавки, установлено, что поступление летучих соединений сурьмы в газовую фазу возрастало и, как следствие этого, уменьшалось время самостоятельного горения модифицированных композиций по сравнению с контрольной композицией.

С учетом данных по взаимодействию оксида сурьмы с галогеноводородом без и в присутствии оксидов и гидроксидов металлов II–IV групп при температурах, реализующихся в зоне прогрева, непосредственно примыкающей к поверхности горения, разработана рецептура огнестойкой композиции на основе полипропилена [35] с частичной заменой (40 %) оксида сурьмы в синергической смеси на продукт гидролиза побочного продукта переработки аппаратных концентратов, состоящего преимущественно из гидратированного оксида титана, и рецептура огнестойкого теплоизоляционного материала на основе жесткого пенополиуретана [36].

Таким образом, данные о количественном и качественном составе твердых продуктов термического разложения и горения в сопоставлении с огнегасящей эффективностью антипиренов свидетельствуют о необходимости возможно более полного вывода галогенида сурьмы в газовую фазу, где его вклад в ингибирование горения полимера более существен по сравнению с аналогичными процессами в конденсированной фазе. Вместе с тем необходимо учитывать, что реакции компонентов синергических смесей происходят на фоне превращения полимерной матрицы, претерпевающей ряд последовательно-параллельных превращений. В соответствии с этим процессы, протекающие в полимере, могут изменять условия взаимодействия компонентов синергических смесей и влиять тем самым на характер и скорость образования промежуточных и конечных продуктов.

Для того чтобы установить, какое влияние оказывают термостимулируемые превращения полимера на огнегасящую эффективность замедлителей горения, исследовали превращения индивидуальных ПЭ, ПП и их смесей с антипиренами при тех же условиях, при которых был исследован количественный и фазовый состав продуктов их термического разложения и горения [37, 38]. Данные о термическом поведении индивидуальных полимеров и огнестойких композиций на их основе получены с использованием методов тройного теплового моста [39], волюмометрии и определения количества сшитой фракции в процессе термообработки исследуемых образцов.



Для установления факторов, оказывающих влияние на скорость взаимодействия компонентов одной и той же синергической смеси в ПЭ и ПП, были получены данные о характере структурирования индивидуальных полимеров и их смесей с антипиренами при 200–250 °С в зоне, примыкающей к поверхности горения [25, 37, 38]. Установлено, что количество гель-фракции в продуктах термообработки индивидуального ПЭ и его смеси с антипирином в 2–4 раза больше по сравнению с продуктами термообработки ПП и композиции на его основе. Это, возможно, и обуславливает различную подвижность компонентов реакционной смеси в исследуемых полимерных средах. Приведенным фактом можно объяснить и образование в ПЭ-матрице промежуточного продукта взаимодействия антипиренов –  $\text{Sb}_4\text{O}_5\text{Br}_2$  – при температуре, на 100 °С превышающей температуру его образования в ПП [18].

Полученные данные о характере превращения полимерной матрицы в зоне, непосредственно примыкающей к поверхности горения, в сопоставлении с информацией о превращении компонентов  $\text{Sb-Hal}$  синергических смесей позволяют объяснить причину различной эффективности одних и тех же антипиренов в полиолефинах. Существенно, что структурирование, с одной стороны, препятствует распаду полимера и распространению пламени, а с другой стороны, этот процесс затрудняет своевременное образование и вывод в газовую фазу летучих ингибиторов горения. Именно образованием сшитых полимерных структур можно объяснить различную скорость взаимодействия компонентов одних и тех же сурьма-галогенсодержащих синергических смесей в полиолефинах и, как следствие этого, их различную огнегасящую эффективность в ПЭ и ПП.

Установлено [38], что полиэтиленовая матрица сохраняется в расплавленном состоянии при температуре, на 30–40 °С более высокой по сравнению с полипропиленом, и начальный и конечный этапы термического разложения ПЭ наблюдаются при температурах, на 30–40 °С превышающих соответствующие температуры для ПП. При сопоставлении данных о термических превращениях полимеров с температурными интервалами взаимодействия  $\text{Sb-Hal}$  синергических смесей в ПЭ и ПП сделано предположение, что низкая огнегасящая эффективность смеси  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ –ГБЦД в ПЭ может быть объяснена несовпадением температурных интервалов превращения полимера и образования ингибиторов горения.

Для экспериментальной проверки высказанного предположения в ПЭ-композицию вводили ускоритель термоокислительной деструкции полиолефинов –  $\text{NaNO}_3$  [49]. Предварительно было установлено, что в присутствии небольшого количества (0,5 %) этого реагента наблюдается понижение на 30 °С температуры начала пиролиза индивидуального ПЭ, а композиции на его основе – более чем на 40 °С, что позволило существенно сближить температурные интервалы превращения ПЭ и синергической смеси. Установлено, что время самостоятельного горения (ГОСТ 21207-81) композиции полиэтилена с антипиренами  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ –ГБЦД в 2,5–3 раза больше по сравнению с этой же композицией, содержащей 0,5 %  $\text{NaNO}_3$ , что подтверждает предположение о возможности увеличения эффективности антипиренов путем совмещения температурных интервалов превращения компонентов синергической смеси и полимерной матрицы.

Исследования взаимодействия компонентов  $\text{Sb-Hal}$  синергических смесей в полиолефинах и пенополиуретане [40] также показали, что увеличение огнегасящего эффекта антипиренов достигается совмещением температурных интер-

валов превращения компонентов синергических смесей и разложения полимера. Совмещение температур может быть достигнуто либо подбором состава соответствующих синергических смесей, претерпевающих превращения в определенном интервале температур, либо сдвигом температурного интервала превращения самого полимера.

Чтобы сделать окончательный вывод об определяющей роли первичных процессов взаимодействия антипиренов, протекающих в конденсированной фазе, для регулирования эффективности известных и подбора новых антипиренов необходимо получить информацию о составе газообразных продуктов, образующихся при термоллизе полимеров и огнестойких композиций на их основе. Имеющиеся литературные данные по исследованию газообразных продуктов термического разложения полиолефинов не позволяют провести их сопоставительный анализ вследствие различных условий эксперимента в каждом конкретном случае, что судя по данным работы [41], может приводить к изменению механизма деструкции полимеров. Кроме того, в литературе отсутствуют (за исключением единичных работ) сведения о составе газообразных продуктов термического разложения полимерных композиционных материалов, содержащих огнегасящие добавки.

В работе [42] с помощью масс-спектрометрического и хроматографического методов исследован количественный состав летучих продуктов термического разложения при 300–500 °С индивидуальных ПЭНП, ПП и огнестойких композиций на их основе. Как следует из полученных данных, образование и выход в газовую фазу летучих продуктов при термоллизе ПЭ-матрицы происходит с существенным (~100 °С) запаздыванием по температуре по сравнению с ПП-матрицей. Вместе с тем количественный и фракционный состав летучих продуктов, поступающих в газовую фазу с поверхности горения, близок для обоих полимеров. Эти факты позволяют предположить, что независимо от природы полимера в газовой фазе создаются практически одинаковые условия для горения летучих продуктов деструкции полиолефинов.

## **2. ИНГИБИРОВАНИЕ ГОРЕНИЯ СИНТЕТИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ АЗОТ-ФОСФОРСОДЕРЖАЩИМИ ЗАМЕДЛИТЕЛЯМИ ГОРЕНИЯ**

### **2.1. Фосфорсодержащие замедлители горения**

В группу фосфорсодержащих замедлителей горения входят весьма разнообразные типы соединений: красный фосфор [43, 44], фосфорсодержащие полиэфиры [45, 46], фосфониевые соединения, соли фосфорных кислот [47] и полифосфазены [48]. Широк и круг полимеров, для снижения горючести которых применяются фосфорсодержащие антипирены: полиолефины, полистирол, эпоксидные смолы, целлюлоза, полиуретаны и ряд других. По-видимому, именно этим обстоятельством объясняется разнообразие предложенных в литературе механизмов огнегасящего действия фосфорсодержащих антипиренов: от характерного для конденсированной фазы до газофазного и от физического до химического механизмов. Однако рассматриваемые механизмы действия фосфорсодержащих антипиренов в целом не подтверждены экспериментально, а имеющиеся экспериментальные данные довольно противоречивы.

Наиболее подробно механизм действия фосфорсодержащих антипиренов изучен в системах, в которых полимерной матрицей является целлюлоза. В [49] – одной из наиболее часто цитируемых работ – действие фосфора в качестве антипирена связывают со следующими факторами: 1) влиянием фосфорных соединений на количество нелетучего коксового остатка при термическом превращении полимеров и уменьшении выхода горючих продуктов пиролиза; 2) образованием на границе горения стеклообразного расплавленного слоя полиметафосфорной кислоты, который служит барьером для переноса тепла и диффузии горючих газообразных продуктов; 3) ингибированием газофазных пламенных реакций; 4) влиянием на гетерогенное окисление карбонизованного продукта пиролиза полимеров.

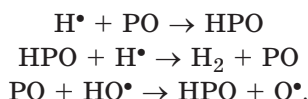
Несмотря на длительный срок применения фосфорсодержащих антипиренов, их химические превращения, а также доминирующие стадии, ингибирующие горение, не установлены. Имеется ряд работ [44, 45, 48, 50, 51], в которых рассматривается как газофазный, так и твердофазный механизм действия фосфорсодержащих соединений, причем определяющая роль в снижении горючести синтетических полимерных материалов отводится изменению процессов терморазложения полимерных субстратов. Одновременно в ряде публикаций [52–55] утверждается, что определяющей зоной влияния фосфорсодержащих, а также ряда неорганических ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{PbO}_2$ ,  $\text{MnO}_2$ , полифосфат аммония) и органических (ацетилацетон, фенолят олова, меллитаты железа, цинка и никеля) антипиренов [56, 57] является конденсированная фаза, где в результате процессов карбонизации происходит снижение скорости горения полимеров. По данным работ [58, 59] ингибирование горения с участием фосфорсодержащих частиц, принимающих участие в рекомбинации активных радикалов в пламени, осуществляется в газовой фазе. Кроме того, имеются обзоры [60, 61], в которых приводятся сведения о структуре и свойствах фосфорсодержащих соединений, но механизм их огнегасящего действия не рассматривается.

Необходимо отметить, что механизм огнегасящего действия фосфорсодержащих замедлителей горения существенно зависит от природы полимера. Так, в работах [62, 63] отмечается, что конкретный механизм действия фосфорсодержащих антипиренов зависит от природы полимеров и наибольшая их эффективность проявляется в полимерах, имеющих явно выраженную тенденцию к коксообразованию.

По классификации, приведенной авторами [64], полимерные материалы по отношению к тепловому воздействию разделены на две основные группы. Полимеры первой группы претерпевают термическую деструкцию с разрывом полимерной цепи и образованием газообразных продуктов с высоким содержанием мономера. Полимеры этой группы практически не образуют коксового остатка, и продукты их разложения представляют собой летучие газообразные и жидкие вещества. Именно по такому пути происходит термическое разложение полиолефинов, что, по-видимому, объясняет отсутствие публикаций о влиянии коксообразующих агентов на ингибирование горения полиэтилена и полипропилена. Полимеры второй группы, например полиэфиры, эпоксиполимеры, поливиниловый спирт, полиамиды, целлюлоза, склонны к образованию олигомеров, реакциям циклизации, конденсации и структурирования, в результате которых получают нелетучие карбонизованные продукты.

В работе [65] проведено сравнение эффективности применения одних и тех же фосфорсодержащих антипиренов в коксообразующих (эпоксидные смолы) и не образующих кокса (ПЭ и ПММА – полиметилметакрилат) полимерах, из которых видно, что один и тот же фосфорсодержащий антипирен – трифенилфосфин – увеличивает КИ эпоксидной смолы на 60 %, а ПЭ всего на 11 %. Такая же тенденция сохраняется и для других фосфорсодержащих замедлителей горения.

Низкая эффективность фосфорсодержащих замедлителей горения в полиолефинах и других полимерах, не образующих при горении кокса, по-видимому, объясняется другим механизмом огнегасящего действия, чем в случае коксообразующих полимеров. По мнению авторов [66], в случае термопластичных полимеров значительная часть введенного фосфора теряется в результате его улетучивания еще до разложения полимера, что практически исключает механизм, связанный с конденсированной фазой. Известно, что фосфорсодержащие соединения являются ингибиторами пламени в газовой фазе [50, 51], и это позволяет предположить газофазный механизм ингибирования пламени летучими продуктами фосфорсодержащих замедлителей горения. В работах [45, 50] с помощью спектроскопического и масс-спектрометрического исследований пламени обнаружены фосфорсодержащие продукты:  $\text{PO}$ ,  $\text{HPO}$ ,  $\text{PO}_2$  и  $\text{P}_2$ . В соответствии с этими данными газофазный механизм ингибирования пламени заключается во взаимодействии летучих фосфорсодержащих продуктов с активными радикалами  $\text{HO}^\bullet$  и  $\text{H}^\bullet$ :



Способность фосфорсодержащих частиц подавлять пламя в газовой фазе проверена экспериментально [67]: в кислородно-водородном пламени тушащая способность  $\text{PCl}_3$  примерно в 12 раз выше, чем у хлора, и более чем в 2 раза, чем у брома, причем значительная огнетушащая эффективность наблюдалась только в случае, когда концентрация фосфора была сравнима с концентрацией атомов водорода в пламени.

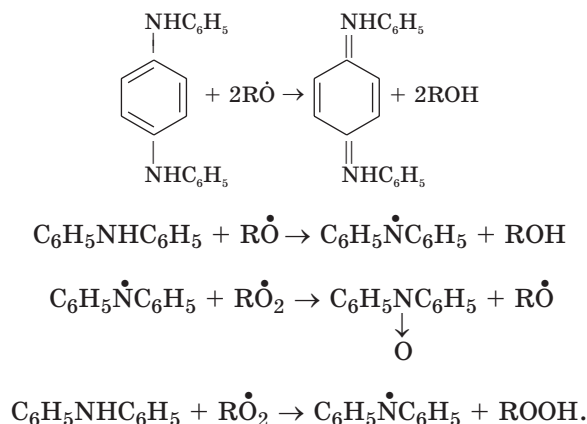
Еще одна гипотеза о механизме ингибирования горения ПММА фосфорсодержащими соединениями предложена в работах [68, 69], в которых установлено, что увеличение концентрации фосфора приводит к незначительному увеличению константы скорости выгорания ПММА и заметному возрастанию КИ. Высказано предположение, что возрастание константы скорости выгорания может быть связано с влиянием фосфорных кислот, образующихся при термическом разложении фосфорсодержащих антипиренов, на деструкцию полимера. Одновременно разложение фосфорных кислот в газовой фазе приводит к образованию  $\text{P}_2\text{O}_5$ , на частицах которого гибнут (эффект стенки) активные радикалы, поддерживающие процесс горения.

Авторы [65, 66] обращают внимание на еще один способ ингибирования горения полимеров, содержащих замедлители горения на основе фосфора. Механизм действия в этом случае может включать образование тяжелых паров испаряющихся без разложения термостабильных соединений, которые изолируют горящий полимер от кислорода.

Таким образом, из имеющихся в литературе данных следует, что фосфорсодержащие замедлители горения способны принимать участие в процессах прекращения горения как в газовой, так и в конденсированной фазах. Вместе с тем ввиду отсутствия информации о количественном вкладе к- и г-фазных реакций в ингибирование горения невозможно выделить стадии, доминирующие в процессе погасания, что затрудняет целенаправленное увеличение эффективности известных и создание новых замедлителей горения для синтетических полимеров. К сказанному необходимо добавить, что вопрос о том, где – в конденсированной или газовой фазе – соединения фосфора проявляют ингибирующие свойства в большей степени, остается открытым.

## 2.2. Азотсодержащие замедлители горения

По масштабам применения в качестве замедлителей горения азотсодержащие соединения уступают галоген-, сурьма- и фосфорсодержащим. По мнению авторов [5, 66], соединения азота проявляют огнегасящий эффект за счет выделения при термоллизе и горении полимерного композиционного материала азота и аммиака, разбавляющих газообразные продукты горения. Однако количество выделяемого негорючего газа, необходимое для подавления горения полимерного материала «разбавлением» газовой фазы, не установлено. В работе [71] высказано суждение, что азотсодержащие соединения ингибируют термоокисление полимеров в к-фазе и радикалы  $RO^\bullet$  и  $RO_2^\bullet$ , образовавшиеся при термоокислении или горении полимеров, взаимодействуют с аминами по схеме:



В работе [72] огнегасящий эффект азотсодержащих антипириенов объясняется разбавлением горючих газообразных продуктов аммиаком и образованием на поверхности полимерного материала слоя из термостабильных структур, включающих конденсированные гетероциклические ядра с сопряженными C=N-связями.

Из различных классов азотсодержащих соединений, обладающих способностью снижать горючесть полимерных материалов, наибольшее применение

нашли амиды, в частности производные мочевины, и гетероциклы, в первую очередь меламина и его производные [65]. Однако обычно азотсодержащие соединения используют в сочетании с другими антипиренами и в ряде монографий и обзоров [5, 59, 68], посвященных ингибированию горения синтетических полимеров, отсутствуют данные о применении индивидуальных азотсодержащих замедлителей горения. Характерно, что информация об азотсодержащих соединениях ограничивается в основном патентами, где механизм их действия не рассматривается.

Предварительно было установлено, что индивидуальные азотсодержащие соединения (карбамид, меламина) неэффективны при снижении горючести полиолефинов, полиуретанов, полиамидов, полиэфиров. Эти соединения целесообразно использовать совместно с фосфорсодержащим синергистом – полифосфатом аммония (ПФА). Далее было показано, что повысить огнегасящую эффективность и снизить содержание азот-фосфорсодержащей синергической смеси в полимерных композициях удастся за счет использования в смеси на основе ПФА вместо карбамида и меламина продуктов их взаимодействия с алифатическими и ароматическими диизоцианатами.

Для исследования природы ингибирования горения полимеров различных классов азот-фосфорсодержащими замедлителями горения использовался продукт взаимодействия меламина с диэтиленгликоль-бис-(4-метил-3-изоцианатофенил) карбаматом – дудег-2 (А-1), полученный при эквимолекулярном соотношении компонентов. В качестве синергиста к продукту А-1 добавляли ПФА. Определено, что устойчивый огнегасящий эффект достигается при следующем соотношении компонентов: полиолефин : ПФА : А-1 = 60 : 25 : 15, тогда как предварительно установлено [73, 74], что индивидуальные продукты А-1 и ПФА огнегасящим эффектом в полиолефинах не обладают.

### 2.3. Коксообразование как фактор ингибирования горения синтетических полимеров

С целью получения экспериментальных данных, позволяющих сделать заключение о влиянии процессов карбонизации на ингибирование горения полиолефинов, и для определения доминирующей стадии процесса ингибирования горения синтетических полимеров были проведены сопоставительные экспериментальные исследования огнетушащей эффективности антипиренов, имеющих различную карбонизирующую способность, и количества образующихся при термическом разложении и горении кокса летучих продуктов, ингибирующих горение в газовой фазе [75–80].

Известно [81, 82], что чем выше содержание ароматических углеводородных фрагментов в антипирене, тем больше угля образуется при их термическом разложении и горении. В соответствии с этим термическое поведение, а также количественный и фазовый состав твердых продуктов термического разложения и горения ПЭ-композиций проводили с использованием трех синергических смесей на основе ПФА  $(\text{NH}_4\text{PO}_3)_n$  и азотсодержащих органических соединений, имеющих в своем составе алифатические или ароматические группы и в различной степени склонных к карбонизации.



В качестве азотсодержащих добавок, имеющих различную карбонизирующую способность, использовали продукты взаимодействия взятых в эквимольном соотношении карбамида и алифатического гексаметилендиизоцианата (ГМДИ;  $\text{OCN}-(\text{CH}_2)_6-\text{NCO}$ ) – продукт А, а также толуилендиизоцианата (ТДИ;  $\text{OCN}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)-\text{NCO}$ ) – продукт Б и дудега-2 ( $\text{OCN}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)-\text{NH}-\text{CO}-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-\text{CO}-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)-\text{NCO}$ ) – продукт В, полученных по методике [83, 84]. Формулы элементарных звеньев синтезированных соединений, имеющих различную склонность к коксообразованию, приведены в табл. 1.

Таблица 1

Соединения карбамида с диизоцианатами различной природы

Продукт	Формула элементарного звена
А	$-\text{[CO-NH-(CH}_2)_6\text{-NH-CO-NH-CO-NH-]}_n-$
Б	$-\text{[CO-NH-C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)\text{-NH-CO-NH-CO-NH-]}_n-$
В	$-\text{[CO-NH-C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)\text{-NH-CO-(CH}_2)_2\text{-O-(CH}_2)_2\text{-O-CO-NH-C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)\text{-NH-CO-]}_n-$

При исследовании огнетушащей эффективности синтезированных продуктов соотношение компонентов в полиэтиленовой смеси во всех случаях было одинаковым и составляло ПЭ : ПФА : продукт синтеза = 60 : 25 : 15.

При сопоставлении данных по количеству карбонизованного остатка при термическом разложении и горении ПЭ-композиций с эффективностью исследуемых синергических смесей установлено, что корреляция между огнегасящей эффективностью и количеством карбонизованных продуктов отсутствует.

Поступление фосфора в газовую фазу не превышает 50 % от его содержания в исходных композициях, причем существенных различий между количественным образованием летучих соединений фосфора во всех трех случаях не наблюдается. Напротив, практически весь азот при высоких температурах термообработки (450–500 °С) поступает в газовую фазу. Важно, что при термообработке ПЭ-композиции с наиболее эффективной синергической смесью (ПФА и продукт А) обнаружено более высокое по сравнению с двумя другими синергическими смесями поступление летучих соединений азота в газовую фазу при всех исследованных температурах.

Таким образом, полученные результаты позволяют однозначно установить причину более высокой огнегасящей эффективности синергической смеси ПФА с продуктом А, а наиболее важное значение для ингибирования горения имеет достаточное поступление летучих ингибиторов горения (особенно азота) в газовую фазу по сравнению с процессами карбонизации, протекающими в конденсированной фазе. Существенно, что количественные сопоставительные результаты по эффективности различных синергических смесей и поступлению летучих ингибиторов горения в газовую фазу получены впервые, так как в литературе не удалось обнаружить данные количественных исследований твердых и летучих продуктов термического разложения и горения полимерных композиций с замедлителями горения, имеющими различную склонность к коксообразованию.



#### 2.4. Ингибирование горения полимеров азот-фосфорсодержащими замедлителями горения

Для получения дополнительных экспериментальных доказательств механизма ингибирования горения синтетических полимеров азот-фосфорсодержащими антипиренами [85–90] было проведено исследование количественного и качественного состава твердых продуктов пиролиза, имеющих различную огнестойкость полиэтиленовых и полипропиленовых композиций с синергической смесью ПФА и продукта А-1 [84]. Найдено, что устойчивый огнегасящий эффект для ПП достигается при следующем соотношении компонентов: ПП : ПФА : А-1 = 60 : 25 : 15. При замене полипропилена на полиэтилен композиция не является огнестойкой. Одновременно установлено, что индивидуальные А-1 и ПФА не обладают огнегасящим действием.

Рассмотрим, как осуществляется взаимодействие азот-фосфорсодержащих замедлителей горения в зоне конденсированной фазы, непосредственно примыкающей к поверхности горения. Для определения факторов, обуславливающих различную эффективность азот-фосфорсодержащих синергических смесей в полиолефинах, исследовали фазовый и количественный состав твердых продуктов термического разложения и горения (капель) индивидуальных антипиренов, их смесей, а также композиций ПЭ и ПП с этими же антипиренами.

Установлено, что на рентгенограммах исходных полимерных композиций с азот-фосфорсодержащими антипиренами присутствуют дифракционные максимумы исходных компонентов синергической смеси – ПФА и продукта А-1, причем такая картина наблюдается до 250 °С. Начиная с 300 °С, на рентгенограммах полимерных композиций отмечено уменьшение интенсивности линий ПФА и азотсодержащего антипирена, а после термообработки при 400 °С регистрируются дифракционные максимумы неидентифицированной фазы, что свидетельствует о взаимодействии продуктов термического разложения компонентов синергической смеси с образованием кристаллических продуктов. При повышении температуры до 500 °С происходит разложение этих кристаллических продуктов с образованием рентгеноаморфных соединений.

В табл. 2 представлены данные по количественному содержанию азота и фосфора в твердых продуктах термического разложения и горения индивидуальных антипиренов и их смесей с полиэтиленом и полипропиленом.

Как видно из приведенных данных, природа полимерной матрицы весьма существенно влияет на степень разложения и количественный состав твердых продуктов термического разложения индивидуальных антипиренов и их смесей. В случае ПФА присутствие полимеров заметно ускоряет его термическое разложение с поступлением в газовую фазу летучих соединений азота и фосфора. Напротив, разложение азотсодержащей добавки, происходящее без полимера практически нацело, в полимерах замедляется, что свидетельствует о ее взаимодействии с полимерами с образованием карбонизованных остатков.

При термообработке полиолефиновых композиций с азот-фосфорсодержащей синергической смесью антипиренов для ПП по сравнению с ПЭ наблюдается более значительное поступление летучих соединений азота в газовую фазу (в 1,5–2 раза) при примерно одинаковом содержании фосфора в твердых продуктах термического разложения и горения обеих композиций. Существенно, что огнегася-

Таблица 2

**Количественный состав твердых продуктов термического разложения  
и горения полиолефиновых композиций (время термообработки 10 мин)\***

Температура термо- обработки, °С	Содержание азота и фосфора (%) в продуктах термообработки исходных компонентов и композиций***												
	А-1			ПФА : А-1 (25 : 15)		ПП : ПФА (75 : 25)		ПЭ : ПФА (75 : 25)		ПП : А-1 (85 : 15)		ПЭ : А-1 (85 : 15)	
	N	N	P	N	P	N	P	N	N	N	P	N	P
200	99,0	99,0	90,0	97,4	99,1	94,2	99	96,6	98,8	98,7	97,9	93,9	86,7
250	80,0	95,1	89,0	91,0	95,0	82,6	93,6	82,6	95,2	92,0	89,9	91,4	84,6
300	49,0	79,0	88,0	85,0	79,9	77,0	81,4	80,9	81,6	78,5	83,8	90,15	79,4
350	27,0	78,2	85,3	77,0	79,8	75,0	78,6	79,8	80,1	67,5	41,1	81,2	46,9
400	10,0	37,0	80,1	73,0	71,2	72,0	72,3	76,5	75,2	59,3	40,1	76,5	45,8
450	8,0	14,3	75,2	69,0	65,3	66,9	66,2	73,1	73,2	35,5	40,0	74,3	45,0
500	3,0	8,0	65,4	64,0	59,1	63,8	60,9	69,8	70,3	24,1	39,7	72,7	44,2
Кап- ли**	—	—	—	62,7	56,3	61,7	57,1	66,7	68,2	23,0	39,0	70,5	42,5

\* Максимальная потеря массы при термообработке ПФА при 500 °С составляет 15 %, в связи с чем количественный состав твердых продуктов термообработки ПФА не определяли.

\*\* Твердые продукты горения.

\*\*\* Содержание фосфора и азота по отношению к содержанию в исходном продукте.

щая синергическая смесь ПФА с продуктом А-1 эффективна в ПП, тогда как ПЭ-композиция в присутствии этой же смеси антипиренов не является огнестойкой. Из сравнения эффективности азот-фосфорсодержащей синергической смеси в ПЭ- и ПП-композициях с данными по количественному составу продуктов термического разложения и горения этих же композиций видно, что огнегасящий эффект проявляется, если в газовую фазу поступает достаточное количество летучих соединений азота. Судя по тому, что как в ПЭ-, так и в ПП-композиции поступление летучих соединений фосфора в газовую фазу примерно одинаково и не превышает 60 %, можно предположить, что ингибирование радикальных процессов летучими соединениями азота в газовой фазе вносит более существенный вклад в огнестойкость полимерных композиций по сравнению с аналогичными процессами с участием летучих соединений фосфора.

Для выявления зависимости между особенностями термического разложения замедлителей горения или их смесей с полимерами и огнегасящей эффективностью исследовано термическое разложение индивидуальной добавки А-1, ПЭ, ПП, полиамида (ПА), полиэтилентерефталата (ПЭТФ), а также смесей А-1 с перечисленными полимерами [91–93].

Продукт А-1 устойчив до 220–225 °С. При 230 °С регистрируется начало разложения образца, сопровождающееся потерей массы. При 250–370 °С разложение сопровождается незначительным поглощением тепла, на конечной стадии термолiza наблюдается интенсивный экзотермический эффект с максимумом при 550 °С.

Согласно термогравиметрическим данным, разложение ПЭ и ПП начинается при 250–260 °С. Начало разложения ПА и ПЭТФ регистрируется в этом же температурном интервале. Затем при повышении температуры выше 300 °С происходит интенсивное экзотермическое разложение полимеров.

При исследовании смесей полимеров с антипиреном А-1 (в ПП и ПЭ вводили 15 %, а в ПА и ПЭТФ – 5 % азотсодержащей добавки, что соответствует концентрации этого соединения в композициях, не поддерживающих самостоятельное горение) установлено, что замедлитель горения не влияет на разложение ПА и ПЭТФ, тогда как наблюдается существенное изменение термического поведения полиолефинов. В ПЭ в присутствии огнегасящей добавки интенсивная потеря массы регистрируется при температуре на 40 °С выше по сравнению с индивидуальным полимером. При дальнейшем повышении температуры процесс разложения ПЭ-матрицы в присутствии антипирена аналогичен этому же процессу в полимере без добавки. Введение антипирена А-1 в ПП полностью изменяет характер термического разложения полимера: наблюдается исчезновение экзоэффектов в области 500–550 °С, характерных для исходных ПП и антипирена, на кривой ДТА появляется эндоэффект средней интенсивности с максимумом при 420 °С. Эти факты свидетельствуют о наличии взаимодействия полимерной матрицы с огнегасящей добавкой в предпламенной зоне конденсированной фазы. Вместе с тем данные дериватографического исследования доказывают избирательность действия азотсодержащих замедлителей горения в каждом из полимеров.

Ранее для сурьма-галогенсодержащих композиций было показано, что в зоне конденсированной фазы, примыкающей к поверхности горения, происходит превращение полимерной матрицы, существенно влияющее на скорость взаимодействия компонентов синергических смесей, и что структурирование полимера является одной из причин, обуславливающих различную эффективность одних и тех же антипиренов в разных полимерах. Исходя из данных ДТА и химического анализа твердых продуктов термического разложения азотсодержащей добавки и ее смесей с полиолефинами, можно предположить наличие термостимулируемого взаимодействия полимеров с антипиреном А-1. Действительно, установлено, что в продуктах термообработки композиций ПЭ с азот-фосфорсодержащей смесью антипиренов содержание сшитой фракции в 1,5–2 раза выше, чем для композиций ПП.

Таким образом, из сравнения на количественном уровне превращения сурьма-галоген- и азот-фосфорсодержащих замедлителей горения в полимерах различных классов показано [91–94], что для обеих синергических смесей наиболее важным моментом при ингибировании горения является своевременный, совпадающий с температурой разложения полимерной матрицы, выход достаточного количества летучих ингибиторов горения в газовую фазу. Эффективность азот-фосфор- и сурьма-галогенсодержащих замедлителей горения определяется скоростью образования и количеством ингибиторов горения, по-

ступающих в газовую фазу, что свидетельствует о возможности применения единых подходов по подбору и регулированию эффективности Sb-Hal и N-P-содержащих замедлителей горения в полимерах, а также регулированию взаимодействия компонентов синергических смесей в конденсированной фазе для максимального увеличения образования летучих ингибиторов горения. При этом важно, что эффективность как сурьма-галоген-, так и азот-фосфорсодержащих замедлителей горения определяется первичными процессами взаимодействия компонентов синергических смесей, протекающими в конденсированной фазе на фоне превращения полимерной матрицы.

Полученные данные позволяют высказать суждение о природе синергического эффекта азот-фосфорсодержащих замедлителей горения в синтетических некоксуемых полимерах. Исходя из сопоставления эффективности синергических азот-фосфорсодержащих смесей, имеющих различную склонность к коксообразованию, с данными по поступлению летучих ингибиторов горения в газовую фазу, а также данных по количественному составу твердых продуктов термического разложения ПЭ- и ПП-композиций, имеющих различную огнегасящую эффективность, можно предположить, что синергизм азот-фосфорсодержащих замедлителей горения обусловлен реализацией механизма подачи летучих ингибиторов горения в газовую фазу. Одновременно установлено, что поступление азотсодержащих ингибиторов в газовую фазу имеет приоритетное значение по сравнению с фосфорсодержащими.

### 3. ОГНЕЗАЩИТА И ТУШЕНИЕ ЛЕСНЫХ ГОРЮЧИХ МАТЕРИАЛОВ

#### 3.1. Древесина как объект горения

Лесные пожары – это природный фактор, появившийся вместе с древесной растительностью и сопутствующими лесными горючими материалами (ЛГМ): древостой, подрост, валежник, пни, подстилка и торф, а также частично корни деревьев и кустарников, основным компонентом которых является клетчатка или целлюлоза  $(C_6H_{10}O_5)_n$  [95]. Особенности этих горючих материалов сводятся преимущественно к различиям в строении, плотности, смолистости, степени разложения и влажности, которые и приводят к различиям в их горении. Механизм ингибирования горения ЛГМ изучен слабо. Наиболее полные данные имеются о процессе ингибирования горения древесины.

Существенно, что целлюлоза является также основным компонентом (80–90 %) мелких растительных остатков, мхов и лишайников, которые служат основными проводниками горения при низовых пожарах [96]. Стволовая древесина растущих деревьев обычно не горит. При верховых и сильных низовых пожарах у них может частично обгореть кора. Крупный валежник лишь обугливается сверху, а мелкий – сгорает. При любых лесных пожарах обязательно горит слой из мелких растительных остатков, мхов и лишайников – основной проводник горения [97].

Механизм прекращения горения зависит от режима горения и агрегатного состояния горючих веществ [7]. Так, при диффузионном режиме горения возможны следующие способы прекращения горения [7, 98]: изоляция компо-

нентов горючей смеси друг от друга; введение огнетушащих средств в один из компонентов смеси; снижение интенсивности поступления одного из компонентов смеси в зону горения; охлаждение зоны горения. Для твердых горючих материалов (ТГМ) после прекращения горения в газовой фазе характерно продолжение процесса диффузионного горения (тления) в поверхностных слоях [7, 99], которое может перейти в пламенное горение. Этот процесс может повторяться неоднократно, пока не будут достигнуты условия по снижению температуры поверхности ТГМ ниже температуры самовоспламенения продуктов их термического разложения.

Горению предшествует целый ряд подготовительных стадий, начиная с подогрева горючего и заканчивая переходом горючего в газообразное состояние. Подготовительные стадии в сравнении с процессом горения идут очень медленно. Так, сгорание древесины на воздухе происходит с предварительной ее подсушкой, разложением и возгонкой летучих веществ, которые образуют с воздухом горючую смесь. Небольшие частички твердого углерода увлекаются потоком газов. Некоторые из них сгорают в пламени, а другие образуют дым. Твердый угольный остаток подвержен беспламенному гетерогенному горению.

В работах [100, 101] выделено пять стадий горения древесины. В начале первой стадии подогрев древесины сопровождается постепенным усилением испарения влаги и смол. При 110–115 °С происходит интенсивное испарение капиллярной и адсорбированной воды и частичное разложение древесины с изменением ее окраски. Дальнейшее повышение температуры, относящееся ко второй стадии, сопровождается ускоряющимся процессом разложения с выделением тепла и испарением продуктов распада. При 150–200 °С продуктами разложения являются вода и углекислый газ, а при температуре выше 200 °С начинают разлагаться целлюлоза и лигнин, являющиеся основными составляющими древесины. Этот процесс достигает максимума при 275–300 °С. Скорость выделения газообразных продуктов при такой температуре становится равной скорости их возможного диффузионного горения, и они воспламеняются. При температуре 400–430 °С процесс разложения древесины и выделения горючих газов завершается, древесина обугливается и при 500 °С горение угля на ее поверхности протекает с уже заметной скоростью. По мере удаления из древесины летучих веществ светящееся пламя постепенно начинает спадать и исчезает совсем. Остается углеродный остаток, окруженный синеватым пламенем монооксида углерода, который быстро сгорает и превращается в золу.

Таким образом, горение древесины – сложный физико-химический процесс, которому присущи особенности как гомогенного, так и гетерогенного горения. Горение синтетических полимерных материалов также происходит с предварительным термоллизом полимера, в результате которого образуются газообразные продукты. Следовательно, ингибирование горения как синтетических полимеров, так и целлюлозных материалов необходимо рассматривать как целенаправленное воздействие на процессы, протекающие как в гетерогенной области, так и в газовой фазе, поэтому для синтетических и природных целлюлозосодержащих полимерных материалов поиск стадии, оказывающей определяющее влияние на ингибирование горения, связан с детальным исследованием термоллиза полимерной матрицы и влияния на него замедлителей горения.

Для определения взаимосвязи между исследуемыми синтетическими и природными полимерами и закономерностями их горения и погасания необходима информация о физико-химических превращениях исходных компонентов в конечные продукты сгорания на всех этапах процесса.

Горение древесины и целлюлозы является гетерогенным процессом и сопровождается физико-химическими превращениями конденсированных систем, в результате которых происходит образование газообразных продуктов, дающих пламенное горение. Одновременно для целлюлозных материалов имеет место беспламенное горение – тление. Важно, что как синтетические, так и природные (древесина, целлюлоза) полимерные материалы имеют теплодиффузионный механизм воспламенения, в связи с чем установление закономерностей механизма действия замедлителей горения и в том и в другом случаях позволит разработать эффективные меры для подавления процессов загорания и распространения пламени для каждого материала. В соответствии с этим детальное исследование процессов термического разложения и горения исходной и огнезащитной древесины в сравнении с огнезащитной и огнетушащей эффективностью замедлителей горения позволит выяснить, как изменение деструкции полимерной матрицы под влиянием антипиренов коррелирует с их эффективностью. Одновременно, исходя из того, что горение как синтетических, так и природных полимеров представляет собой совокупность последовательно-параллельных превращений полимерной основы и компонентов огнезамедляющих систем в конденсированной и газовой фазах, для выявления процессов, оказывающих доминирующее влияние на потухание целлюлозных материалов, необходимо в присутствии тех же антипиренов, при которых исследованы особенности термического разложения древесины, определить количественное распределение ингибиторов горения в твердо- и газофазных продуктах сгорания древесины и сопоставить эти данные с огнетушащей эффективностью замедлителей горения. Получение таких данных позволит не только высказать суждение о процессах, оказывающих определяющее влияние на погасание древесины в присутствии замедлителей горения, но и установить общность или различие причин, обуславливающих погасание природных и синтетических полимеров.

### **3.2. Исследование факторов, обуславливающих огнезащитный и огнетушащий эффект химических составов для лесных горючих материалов**

Огнегасящие химические вещества имеют различное физическое состояние и по химическим и огнетушащим свойствам существенно отличаются друг от друга. В работе [100] предложена следующая классификация огнетушащих химических веществ: 1 – растворы, 2 – эмульсии, 3 – пены, 4 – суспензии, 5 – твердые вещества. Каждый класс огнегасящих химических веществ имеет свои недостатки, основными из которых являются высокая стоимость, обусловленная большими рабочими концентрациями (15–20 %), низкая атмосферостойкость и отсутствие гарантии повторного воспламенения в результате неподавления беспламенного горения – тления. Одновременно до настоящего времени отсутствуют общие подходы по разработке и применению средств тушения на радиационно-за-



грязненных землях, так как в этом случае необходимо решать не только проблему тушения пожара, но и предотвращения атмосферного переноса радионуклидов твердыми продуктами сгорания на чистые территории.

При разработке огнетушащих и огнезащитных составов для ЛГМ ставилась задача совместить максимальное количество подходов к ингибированию горения целлюлозных материалов. Для реализации большинства из этих подходов в одном составе, а также создания атмосфероустойчивых огнезащитных химических составов (ОХС) наибольший интерес представлял такой класс огнегасящих химических веществ, как суспензии. Недостатком обычных суспензий является низкая дисперсность твердого компонента – механически измельченных природных глин или фосфогипса, а также использование в качестве дисперсионной среды воды, в результате чего погасание материала происходит только вследствие физических механизмов тушения – охлаждения поверхности горения и создания на поверхности горящего материала покрытия, изолирующего его от доступа воздуха. С целью создания эффективных огнетушащих и огнезащитных составов, сочетающих в себе физические и химические механизмы тушения, имеющих хорошую адгезию к горючему материалу и высокую атмосфероустойчивость, синтезированы и исследованы свойства неорганических клеев, представляющих собой водные дисперсии неорганических полимеров на основе металлофосфатов [102, 103].

При сопоставительных лабораторных испытаниях огнезащитного и огнетушащего действия известных и разработанного [104, 105] огнетушащего химического состава метафосил (ОХС-1) установлено, что ОХС-1 имеет более высокий огнетушащий эффект и меньшую стойкость по сравнению с широко применяемым в настоящее время составом ОС-5 (истинный раствор фосфата аммония и карбамида), причем после выпадения атмосферных осадков в количестве 30–40 мм огнезащитный эффект метафосила полностью сохраняется, тогда как ОС-5 теряет огнезащитную эффективность после первого дождя.

Для того, чтобы установить, какая стадия ингибирования горения – физическая или химическая – является доминирующей, были проведены сопоставительные дериватографические исследования термического разложения чистых сосновых опилок и опилок, обработанных 10 % раствором ОХС-1. Для обработки опилок использовали также твердую и жидкую составляющие ОХС-1 по отдельности таким образом, чтобы объемы ОХС и их компонентов для пропитки опилок были одинаковыми. Такая подготовка образцов имела целью определить вклад физического и химического факторов в ингибирование горения, так как жидкая составляющая ОХС в процессе термического разложения поставляет в газовую фазу продукты, взаимодействующие с активными частицами пламени, что представляет собой химическое ингибирование процессов в пламени, а твердая компонента образует на древесине сплошное изолирующее покрытие, что соответствует физическому механизму предотвращения горения. В табл. 3 приведены данные термического исследования исходной и огнезащищенной древесины.

На кривой ДТА необработанной древесины имеются два интенсивных экзоэффекта с максимумами при 320 и 420 °С, первый из которых обусловлен образованием на начальной стадии термоллиза древесины горючих газообразных продуктов (потеря массы при этом составляет ~ 70 %), второй экзоэффект соответствует дальнейшему горению обугленного остатка с потерей массы ~ 24 % [104].

Таблица 3

Данные термического исследования древесины и древесины, обработанной составом ОХС-1, его жидкой и твердой составляющими

Состав	ДТА кривая			ТГ кривая					
	температура, °С			температура, °С		Общая потеря массы, %	Потеря массы на различных стадиях термоллиза, %		
	эндоэф-фекта	экзоэф-фекта 1	экзоэф-фекта 2	начала интен-сивной потери массы	50 % поте-ри массы		1-я стадия	2-я стадия	3-я стадия
Исходная древеси-на (опилки)	–	320	420	240	310	96,7	10,2 (20–220 °С)	62,6 (220–320 °С)	23,6 (320–600 °С)
Опилки + ОХС-1	190	280	475	170	575	52,2	5,7 (20–180 °С)	21,5 (180–280 °С)	25 (280–600 °С)
Опилки + ОХС-1, ж. сост.	200	270	460	180	440	83,9	6,8 (20–180 °С)	25,7 (180–270 °С)	51,4 (270–600 °С)
Опилки + ОХС-1, тв. сост.	190	265	450	170	480	58,9	6,8 (20–170 °С)	21,5 (170–265 °С)	30,6 (265–600 °С)
Опилки + ОХС-2А	180	270	470	180	500	61,0	7,0 (20–180 °С)	21,1 (180–270 °С)	32,9 (270–600 °С)
Опилки + ОХС-2А, ж. сост.	190	250	450	180	430	88,8	9,0 (20–180 °С)	24,1 (170–255 °С)	55,7 (255–600 °С)
Опилки + ОХС-2А, тв. сост.	195	290	440	180	400	75,4	7,9 (20–180 °С)	26,7 (180–275 °С)	40,8 (275–600 °С)

Примечание: ж. сост. – жидкая составляющая, тв. сост. – твердая составляющая ОХС.

Характер термического разложения древесины в присутствии ОХС существенно изменяется, о чем свидетельствует резкое снижение интенсивности экзопиков и изменение температур их максимумов. Из сопоставления кривых ДТА необработанных опилок и опилок в присутствии ОХС-1, а также его твердого и жидкого компонентов видно, что первая стадия разложения огнезащитной древесины протекает в более низкотемпературной области: максимум первого экзoeffекта сдвинут в сторону более низких температур на 40–50 °С. При этом следует отметить, что выход летучих продуктов на этой стадии существенно сокращается по сравнению с выходом для необработанных опилок, о чем свидетельствуют данные по потере массы.

В соответствии с полученными экспериментальными и имеющимися в литературе данными можно утверждать, что наблюдаемый в присутствии исследуемых замедлителей горения сдвиг первой стадии разложения древесины в область более низких температур с одновременным уменьшением потери массы свидетельствует о дегидратационном разложении древесины, которое катализируется высвобождающейся в результате нагревания ОХС-1 и его компонентов фосфорной кислотой. В этом случае процесс разложения древесины сдвигается в сторону образования карбонизованных продуктов, которые имеют невысокую скорость горения и, кроме того, выполняют функцию изолирующего слоя, препятствующего переносу тепла и окислителя к пиролизующемуся материалу.

Напротив, вторая стадия разложения у огнезащитных образцов древесины протекает в более широком интервале температур со сдвигом в высокотемпературную область: максимум температуры второго экзoeffекта смещается в сторону более высоких температур, причем наиболее существенно (на 50–55 °С) для образцов, обработанных составом ОХС-1. Предположительно сдвиг второго экзoeffекта в более высокотемпературную область может быть обусловлен образованием экранирующего покрытия на поверхности горящего материала и(или) ингибированием продуктами термолита ОХС цепных процессов в пламени [105]. Из сопоставления результатов дериватографических исследований опилок, обработанных ОХС и его компонентами по отдельности, с огнезащитной эффективностью этих же огнезамедлительных систем следует, что, исходя только из термических исследований, нельзя однозначно установить причину огнезащитного эффекта.

Так, например, для менее эффективных по сравнению с исходными ОХС их жидких и твердых компонентов смещение первого экзoeffекта в более низкотемпературную область, свидетельствующее о преимущественно дегидратационном пути термолита древесины, что наиболее благоприятно в плане снижения ее горючести, составляет 55–70 °С, тогда как для исходных составов оно равно 40–50 °С. При этом необходимо отметить, что общая потеря массы образцов древесины, огнезащитной твердым и жидким компонентами ОХС по отдельности, также не коррелирует с их огнегасящей эффективностью. Следовательно, дегидратационный катализ нельзя считать фактором, вносящим определяющий вклад в ингибирование горения целлюлозных материалов.

Кроме того, вследствие отсутствия корреляции между стеклообразующими свойствами исследуемых огнезамедлительных систем и их огнезащитной эффективностью сдвиг второго экзoeffекта в более высокотемпературную область нельзя объяснить только образованием изолирующих покрытий на пиролизующейся поверхности. Дополнительным аргументом в пользу этих рас-

суждений является тот факт, что для твердых компонентов состава, работающих предположительно в основном по физическому механизму тушения, наблюдается незначительный сдвиг экзоэффекта (15–20 °С) по сравнению с исходными ОХС и их растворимыми компонентами (30–55 °С). Для понимания причин различной эффективности исследуемых ОХС и нахождения стадии, вносящей определяющий вклад в ингибирование горения, рассмотрим данные о количественном распределении между конденсированной и газовой фазами основных ингибирующих горение агентов – азота и фосфора, входящих в состав исследуемых ОХС и, как правило, проявляющих синергический эффект при их совместном использовании.

### **3. 3. Исследование содержания азота и фосфора в твердых продуктах термического разложения огнезащищенной древесины**

Исследование превращений ОХС и их компонентов на сосновых опилках в летучие продукты на различном удалении от поверхности горения проводили путем определения остаточного содержания азота и фосфора в продуктах термообработки огнезащищенных опилок, прогретых в интервале температур 200–500 °С в течение различного времени (от 1 до 10 мин).

В результате химического анализа продуктов термообработки ОХС-1, его жидкого и твердого компонентов, а также опилок, обработанных этими огнезамедлительными системами, установлено, что улетучивание азота начинается при температуре 200 °С, а при 500 °С практически весь азот, содержащийся в образцах, поступает в газовую фазу. Другая картина наблюдается при термообработке как исходных огнезамедлительных систем, так и огнезащищенных опилок с образованием летучих соединений фосфора. Так, несмотря на то, что содержание фосфора по сравнению с азотом во всех образцах в 2 раза выше, поступление его в газовую фазу незначительно.

Для того, чтобы высказать суждение о причинах различной огнегасящей эффективности исходного состава ОХС-1 и его твердого и жидкого компонентов, рассмотрим количественные данные по поступлению летучих ингибиторов горения (азота и фосфора) в газовую фазу из поверхностной зоны прогрева конденсированной фазы, примыкающей к поверхности горения. В табл. 4 приведены данные по суммарному количественному поступлению в газовую фазу летучих соединений азота и фосфора в температурном интервале 200–500 °С при 10-минутном прогреве огнезащищенных опилок, так как при этом времени прогрева кривые зависимости улетучивания азота и фосфора от времени и температуры для огнезащищенных опилок выходят на плато.

Полученные данные позволяют моделировать процессы выхода летучих ингибиторов горения в газовую фазу, имеющие место в предпламенной зоне конденсированной фазы на различном удалении от поверхности горения древесины, обработанной замедлителями горения. Такие результаты с использованием замедлителей горения различной эффективности были получены впервые, так как в литературе не обнаружены сведения о роли летучих ингибиторов горения в погасании целлюлозных материалов, подтвержденные количественными данными.

Таблица 4

Суммарное поступление в газовую фазу азота ( $\Sigma N$ ) и фосфора ( $\Sigma P$ ) при термообработке огнезащищенных опилок в температурном интервале 200–500 °С\*

Состав	$\Sigma N$ , г	$\Sigma P$ , г	Время самост. горения, с
Опилки	–	–	90,0
Опилки + ОХС-1	16,3	2,6	0,0
Опилки + ОХС-1 <sub>р-р</sub>	8,5	2,4	20,6
Опилки + ОХС-1 <sub>тв.</sub>	5,9	0,0	49,5

\* Время термообработки 10 мин.

Согласно данным по огнезащитной эффективности исследуемые составы располагаются в ряд ОХС-1 >> ОХС-1<sub>р-р</sub> > ОХС-1<sub>тв.</sub>. В такой же последовательности располагаются эти составы по суммарному поступлению азота в газовую фазу при термообработке огнезащищенных опилок в температурном интервале 200–500 °С. Однако для фосфора характерна другая картина: его поступление в газовую фазу как при термообработке индивидуального состава и его компонентов, так и в аналогичных экспериментах с огнезащитными опилками весьма незначительно. Так, для сравнения, при 10-минутном прогреве опилок с исходным ОХС-1 и его жидким компонентом в интервале температур 200–500 °С суммарное поступление фосфора в газовую фазу примерно одинаково – 2,6 и 2,4 г соответственно, тогда как в таких же экспериментах с твердым компонентом состава ОХС-1 поступления фосфора в газовую фазу не обнаружено. Поэтому можно утверждать, что огнезащитная и огнетушащая эффективности определяются поступлением именно азота в пламенную зону, так как для разных по эффективности составов (ОХС-1 и ОХС-1<sub>р-р</sub>) поступление фосфора в газовую фазу практически одинаково, а количество улетучившегося азота для более эффективного состава ОХС-1 в 2 раза больше по сравнению с менее эффективным ОХС-1<sub>р-р</sub>.

Таким образом, в результате количественного исследования твердых продуктов термолитиза опилок, обработанных огнезамедлительными системами различной эффективности и различного механизма действия, показано, что наблюдается корреляция между огнезащитной эффективностью и количеством летучих соединений азота, поступающих в газовую фазу. Характерно, что для опилок, содержащих ОХС-1 и его растворимый компонент и имеющих различный уровень огнезащиты, регистрируется примерно одинаковое поступление фосфора в газовую фазу. Этот факт является дополнительным аргументом в пользу признания доминирующей роли процессов ингибирования летучими соединениями азота радикальных реакций в газовой фазе при создании огнезащитных целлюлозосодержащих материалов.

Действительно, на кривой ДТА опилок, обработанных твердым компонентом состава ОХС-1 (ОХС-1<sub>тв.</sub>), наблюдается наиболее существенный по сравнению с двумя другими составами (ОХС-1 и ОХС-1<sub>р-р</sub>) сдвиг первого экзоэффекта в сторону более низких температур, свидетельствующий о преимущественно дегидратационном термолитизе древесины. Однако огнезащитная эффектив-

ность твердого компонента состава наиболее низкая и, кроме того, на основании массового анализа продуктов термообработки (500 °С, 10 мин) опилок, огнезащищенных ОХС-1 и его растворимой и твердой компонентами по отдельности, установлено, что потеря массы составляет соответственно 42,0, 56,9 и 64,4 %. Это позволяет заключить, что реакции, протекающие в конденсированной фазе между целлюлозной матрицей и огнезамедлительными системами, не являются доминирующими при погасании.

Вместе с тем в результатах сопоставительных исследований изменения эффективности огнезамедлительных систем в зависимости от количественного поступления в зону горения летучих соединений азота и фосфора прослеживается прямая корреляция между устойчивостью целлюлозных материалов к воздействию пламени и выходом азотсодержащих продуктов в газовую фазу. В соответствии с данными о термическом поведении исходной и огнезащищенной древесины, а также результатами качественных и количественных исследований продуктов превращения в предпламенной зоне конденсированной фазы огнезамедлительных систем с различной эффективностью можно предположить, что именно увеличение выхода летучих ингибиторов горения в газовую фазу приводит к сдвигу второго экзоэффекта на кривой ДТА огнезащищенной древесины в сторону более высоких температур. Происходит это за счет подавления окислительных процессов в пламени, вследствие чего, в свою очередь, снижается тепловой поток к разлагающемуся в конденсированной фазе целлюлозному горючему материалу. Отметим, что впервые при использовании огнезамедлительных систем различной эффективности получены прямые экспериментальные данные по количественному выходу летучих ингибиторов горения в газовую фазу с одновременным исследованием термолиза целлюлозной матрицы в присутствии этих же огнезамедлительных систем (ОГЗС), что позволило однозначно установить доминирующую стадию потухания ЛГМ – ингибирование радикальных процессов в пламенной зоне летучими соединениями азота. Полученные данные открывают путь к целенаправленному увеличению эффективности известных и получению новых эффективных замедлителей горения ЛГМ.

## **4. ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА ОГНЕТУШАЩЕГО ДЕЙСТВИЯ ХИМИЧЕСКИХ СОСТАВОВ ДЛЯ ТОРФА**

### **4.1. Характеристика химического состава и физико-химических свойств торфа**

В литературе по торфохимии [108] торф отнесен к классу сложных многокомпонентных полидисперсных полукolloидно-высокомолекулярных систем. Сложность состава торфа обусловлена наличием в его объеме органического, минерального и водного компонентов, при этом перечисленные составляющие, в свою очередь, также являются сложными. Основными группами органических соединений торфа являются битумы, водорастворимые и легкогидролизуемые соединения, гуминовые вещества (гуминовые и фульвовые кислоты), целлюлоза, негидролизуемый остаток, а неорганические соединения представлены в торфе нерастворимыми минералами разной природы, адсорбционными



образованиями минералов с гуминовыми веществами, неорганическими компонентами торфяной воды.

К важнейшим показателям физических и технологических свойств торфа относится его дисперсность, пористость, влажность и влагоемкость [109]. Для тушения торфяных пожаров последние два параметра наиболее важны, так как до настоящего времени единственным способом тушения торфяного пожара является создание влажности, при которой горение торфа прекращается.

Тушение торфяных пожаров огнетушащими химическими составами из-за неизученности механизма их действия не проводилось вообще. На примере ОХС для ЛГМ была показана плодотворность идеи сочетания в одном составе различных (физических и химических) способов тушения. В результате для ЛГМ создан синтетический состав комплексного действия, в котором жидкий компонент, выполняющий функцию пропитки, ингибирует горение по химическому механизму, а мелкодисперсная взвесь за счет образования сплошного покрытия и расплавов на поверхности горючего материала прекращает горение по физическому механизму.

Огнетушащий химический состав для торфа (ОХС-2АБ) [110], как и составы для огнезащиты и тушения ЛГМ, представляет собой суспензию, что предполагает возможность физического и химического тушения торфа. Для установления факторов, вносящих определяющий вклад в ингибирование горения торфа, наряду с превращениями индивидуального состава ОХС-2АБ исследовали аналогичные превращения его твердого и жидкого компонентов по отдельности. Полученные результаты сопоставляли с данными по огнетушащей эффективности состава ОХС-2АБ и его компонентов.

## 4.2. Исследование характера термического разложения торфа в присутствии ОХС

Термическая деструкция торфа – топлива, генетически наиболее молодого по сравнению с другими ископаемыми топливами, наименее изучена. Основной мотивацией исследования поведения торфа при термолизе являлось изучение процесса его полукоксования (нагревание топлива без доступа воздуха) [111], получение твердых и газообразных целевых продуктов при нагреве торфа без и в присутствии паров воды и некоторых неорганических веществ, например  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , КОН [112].

В связи с полным отсутствием сведений о термическом разложении торфа в присутствии огнегасящих агентов, а также для понимания причин различной огнетушащей эффективности состава ОХС-2АБ, его твердой и жидкой компонент было проведено [113] дериватографическое исследование необработанного торфа и торфа, обработанного вышеперечисленными огнетушащими составами. При этом необходимо отметить, что во всех случаях использовался торф низинного типа средней и высокой степени разложения как наиболее характерный тип торфов Беларуси, что позволило получить сопоставимые данные при проведении всего цикла работ.

Рассмотрим изменения параметров термолиза торфа в присутствии огнетушащего состава ОХС-2АБ, а также его твердого и жидкого компонентов по от-

дельности. Интенсивность экзопиков огнезащищенных образцов по сравнению с образцами необработанного торфа снижается, и на кривых ДТА наблюдается появление третьего пологого экзоэффекта в области 530 °С, что, по-видимому, обусловлено разделением в присутствии ОХС экзопиков термического разложения гуминовых кислот различной природы либо соответствующих пиков гуминовой и фульвовой кислот, так как последняя также является составной частью торфа и устойчива при температурах около 500 °С. Температура второго экзоэффекта, наблюдавшегося в присутствии ОХС-2АБ, а также его жидкой и твердой составляющих, существенно (на 80–90 °С) сдвигается в область более высоких температур по сравнению с необработанным торфом, причем разницы в температурах максимумов этого экзоэффекта для образцов торфа, обработанных исходным составом ОХС-2АБ и его компонентами, практически не наблюдается. Такая же картина характерна и для третьего экзоэффекта на кривых ДТА образцов огнезащищенного торфа.

### **4.3. Исследование содержания азота и фосфора в твердых продуктах термообработки огнезащищенных образцов торфа**

С целью установления общности или различия механизма ингибирования горения торфа огнезамедлительными системами по сравнению с древесиной и синтетическими полимерами, а также для выявления стадии, вносящей определяющий вклад в ингибирование горения торфа, рассмотрим количественные данные по содержанию азота и фосфора в твердых продуктах термообработки (200–500 °С) торфа в присутствии состава ОХС-2АБ, а также его твердого и жидкого компонентов. Для сравнения исследовали количественный состав этих огнезамедлительных систем, термообработанных при тех же условиях, что и огнезащищенные образцы торфа.

При термообработке индивидуальных огнезамедлительных систем и огнезащищенного торфа поступление азота в газовую фазу начинается при 200 °С, с повышением температуры прогрева улетучивание азота возрастает, и при 500 °С практически весь азот поступает в газовую фазу. Напротив, несмотря на двойной избыток фосфора по отношению к азоту в исследуемых образцах, поступление фосфора в газовую фазу в температурном интервале 200–500 °С весьма незначительно. Характерно, что в целом такая же картина получена при аналогичном количественном исследовании продуктов термической обработки огнезащищенных опилок.

Сопоставление количественных данных по составу твердых продуктов термического разложения образцов торфа в присутствии ОХС с их огнетушащей эффективностью показывает, что наблюдается корреляция между огнетушащей эффективностью исследованных огнезамедлительных систем и поступлением азота в пламенную зону, так как улетучивание фосфора весьма незначительно. Можно утверждать, что доминирующей стадией в погасании торфа является поступление в газовую фазу азота. Вместе с тем, несмотря на приоритетное значение ингибирования радикальных процессов в пламени, необходимо отметить, что согласно полученным данным физический фактор, обуслов-

ленный образованием на горячей поверхности защитного изолирующего покрытия из мелкодисперсных частиц твердой компоненты состава и расплавов в широком интервале температур, также способствует потуханию вследствие снижения теплопередачи к пиролизующемуся материалу из пламенной зоны.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Горение твердых материалов различной химической природы (синтетические и природные полимеры, горючие ископаемые), протекающее в диффузионном режиме, может быть прекращено путем воздействия на процессы, происходящие как в газовой, так и в конденсированной фазах. Однако до настоящего времени не выяснен вопрос о доминирующем процессе механизма прекращения горения не только для различных групп горючих материалов, но и для материалов одной группы. В результате сопоставительных исследований огнегасящей эффективности замедлителей горения, характера термостимулируемых превращений горючих матриц, качественного и количественного состава твердых продуктов термического разложения и горения огнезащищенных синтетических полимеров различных классов, целлюлозных материалов и торфа впервые установлена идентичность процессов, вносящих основной вклад в ингибирование горения этих разных по своей химической природе полимеров – достаточный и совпадающий с температурой превращения полимерной матрицы выход летучих ингибиторов горения в газовую фазу. На основании полученных данных можно утверждать, что химическое ингибирование является определяющим при погасании исследуемых материалов путем охлаждения пламени в результате взаимодействия летучих ингибиторов с активными радикальными продуктами горения и изменения вследствие этого условий тепло- и массообмена между пламенной зоной и пиролизующимися в предпламенной зоне конденсированной фазы горючими средами. Вместе с тем скорость и количественный выход летучих ингибиторов горения определяются совокупностью реакций, протекающих в конденсированной фазе между компонентами синергических смесей на фоне превращения полимерных матриц. Знание особенностей протекания таких реакций в каждом конкретном случае открывает возможности для целенаправленного снижения содержания известных и создания новых замедлителей горения для синтетических и природных полимеров. Существенно, что пути эти не тривиальны и их реализация стала возможной в результате детального исследования термостимулируемых превращений огнезамедлительных систем и полимеров в зоне конденсированной фазы, непосредственно прилегающей к поверхности горения. В частности, ускорение деструкции полимера с целью повышения эффективности синергической смеси вряд ли можно было бы рекомендовать на основании общих соображений. Неожиданными стали факты, свидетельствующие о том, что быстрое и раннее образование галогенидов сурьмы вовсе не обеспечивает наилучший огнегасящий эффект, и определенное торможение этого процесса повышает эффективность соответствующих синергических смесей. Принципиальными являются данные о том, что изолирующие стеклообразные расплавы и карбонизированные продукты, образующиеся на поверхности горящих синтетических

и природных полимеров, не гарантируют их погасания. Полученные результаты позволяют наметить подходы и осуществить целенаправленное повышение эффективности известных и разработку новых недефицитных огнезащитных систем для полимерных материалов различной природы.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Булгаков В. К., Кодолов В. И., Липанов А. М. Моделирование горения полимерных материалов. М., 1990. 238 с.
2. Манелис Г. Б., Струнин В. А. Механизм и элементарная теория горения смесевых твердых топлив. М., 1975. 44 с.
3. Лесникович А. И. // Вестн. Белорус. ун-та. Сер. 2. 1996. № 3. С. 21.
4. Бахман Н. Н., Беляев А. Ф. Горение гетерогенных конденсированных систем. М., 1967. 235 с.
5. Асеева Р. М., Заиков Г. Е. Горение полимерных материалов. М., 1984. 280 с.
6. Конев Э. В. Физические основы горения растительных материалов. Новосибирск, 1987. 237 с.
7. Абдурагимов И. М., Говоров В. Ю., Макаров В. Е. Физико-химические основы тушения пожаров. М., 1980. 255 с.
8. Лесникович А. И., Богданова В. В., Левчик С. В., Левчик Г. Ф. // Химические проблемы создания новых материалов и технологий. Мн., 1998. С. 145.
9. Богданова В. В. // Вестн. Белорус. ун-та. Сер. 2. 2000. № 2. С. 15.
10. Федеев С. С., Богданова В. В., Суртаев А. Ф., Лесникович А. И. // Докл. АН БССР. 1983. Т. 27, № 1. С. 26.
11. Федеев С. С., Богданова В. В., Лесникович А. И. и др. // Хим. физ. 1983. № 8. С. 1113.
12. Bogdanova V. V., Fedeev S. S., Lesnikovich A. I. et al. // Polym. Degrad. and Stab. 1985. № 11. Р. 205.
13. Федеев С. С., Богданова В. В., Суртаев А. Ф. и др. // Докл. АН БССР. 1984. Т. 28, № 11. С. 1020.
14. Богданова В. В., Климовцова И. А., Федеев С. С. и др. // Вестн. Белорус. ун-та. Сер. 2. 1989. № 3. С. 10.
15. Федеев С. С., Майорова Н. З., Суртаев А. Ф. и др. // Высокомолекул. соед.: А. 1985. Т. 27. № 3. С. 543.
16. Федеев С. С., Богданова В. В., Сафроненко Е. Д. // Ингибирование горения полимеров. Исследование механизма действия синергических смесей оксид сурьмы – галогеносодержащие соединения. Обзорн. инф. Сер. «Полимеризационные пластмассы». М., 1988. С. 41.
17. Pitts J. J. // Fire and Flammability. 1972. Vol. 3, № 1. Р. 51.
18. Богданова В. В., Климовцова И. А., Филонов Б. О. и др. // Высокомолекул. соед.: Б. 1987. Т. 28, № 1. С. 42.
19. Богданова В. В., Климовцова И. А., Суртаев А. Ф. и др. // Высокомолекул. соед.: А. 1987. Т. 29, № 1. С. 90.
20. Богданова В. В., Климовцова И. А., Федеев С. С. и др. // Вестн. Белорус. ун-та. Сер. 2. 1989. № 3. С. 10.
21. Богданова В. В., Цыбулько Н. Н., Лесникович А. И. // Высокомолекул. соед.: А. 1990. Т. 31, № 11. С. 865.
22. Богданова В. В., Климовцова И. А., Шашкина М. А. // Весці АН Беларусі. Сер. хім. н. 1992. № 2. С. 110.
23. Богданова В. В., Кобец Л. В. // Полимерные композиты-95: Тез. докл. Междунар. научн.-техн. конф. Гомель, 1995. С. 14.
24. Богданова В. В., Климовцова И. А., Федеев С. С. и др. // Хим. физ. 1990. Т. 9, № 12. С. 1678.

25. Богданова В. В., Климовцова И. А., Федеев С. С. и др. // Высокомолекул. соед.: А. 1992. Т. 34, № 7. С. 74.
26. Богданова В. В., Федеев С. С. // VI Всесоюзная конференция по горению полимеров и созданию ограниченно горючих материалов. Суздаль, 1988. С. 6.
27. Богданова В. В., Климовцова И. А., Зарецкий О. В. // Химическая физика процессов горения и взрыва: Тез. X симпоз. по горению и взрыву. Черноголовка, 1992. С. 116.
28. Богданова В. В., Климовцова И. А. // Высокомолекул. соед.: Б. 1994. Т. 36, № 9. С. 1570.
29. Богданова В. В., Климовцова И. А., Федеев С. С., Лесникович А. И. // Первая международная конференция по полимерным материалам пониженной горючести. Алма-Ата, 1990. Т. 1. С. 37.
30. Богданова В. В. // Вторая международная конференция по полимерным материалам пониженной горючести. Волгоград, 1992. С. 48.
31. Hastie J. // Combust. and Flame. 1973. Vol. 21, № 1. P. 49.
32. Simon J., Sztanyi M. // J. Therm. Anal. 1987. Vol. 32, № 6. P. 1915.
33. Богданова В. В. // Юбилейная конференция 70 лет БГУ. Мн., 1991. С. 173.
34. Богданова В. В., Климовцова И. А., Плюто В. С. // Пожарная безопасность: Материалы I Респ. науч.-практ. конф. Мн., 1994. С. 60.
35. А. с. СССР 1742286 (1992).
36. А. с. СССР 1481237 (1989).
37. Федеев С. С., Морозова Л. С., Дробинин А. Н. и др. // Высокомолекул. соед.: А. 1988. Т. 30, № 10. С. 2180.
38. Богданова В. В., Климовцова И. А., Гусев Е. А. // Высокомолекул. соед.: А. 1993. Т. 35, № 9. С. 1527.
39. Gusev E., Dalidovich S., Vecher A. // Thermochim. acta. 1985. Vol. 92. P. 379.
40. Богданова В. В. // Материалы. Технологии. Инструмент. Тез. II конф. «Номатех-96». Мн., 1996. С. 119.
41. Ishiwatori M. // J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed. 1984. Vol. 22, № 2. P. 83.
42. Богданова В. В., Климовцова И. А., Гуслев В. Г., Коваленко К. К. // Высокомолекул. соед.: А. 1996. Т. 38, № 7. С. 1122.
43. Ballistreri A., Montaudo J., Puglisi C. // J. Polym. Sci. 1983. Vol. 21, № 3. P. 679.
44. Коршак В. В., Бакасова Н. И., Комарова Л. Г. и др. // Высокомолекул. соед.: А. 1984. Т. 26, № 1. С. 59.
45. Annakutty K. S. // J. Indian Institute of Sci. 1990. Vol. 69, № 2. P. 152.
46. Жубанов Б. А., Дьячков Г. А., Джилкибаева Г. М. // Тр. ин-та хим. наук АН Каз ССР. 1986. Т. 66. С. 170.
47. Дьячков Г. А., Джилкибаева Г. М. // Тр. ин-та хим. наук АН Каз ССР. 1988. Т. 69. С. 184.
48. Федоров С. Г., Гольдин Г. С., Русаков В. А. и др. // Ж. прикл. химии. 1988. № 2. С. 365.
49. Lyons J. W. The Chemistry and Uses of Fire Retardants. New York, 1973. 426 p.
50. Green J. // Plast. Compound. 1987. Vol. 10, № 3. P. 57.
51. Camino G., Costa L. // Polym. Degrad. and Stab. 1988. Vol. 20, № 3-4. P. 271.
52. Camino G., Costa L., Martinasso G. // Polym. Degrad. and Stab. 1989. Vol. 23, № 2. P. 359.
53. Bertelli G., Camino G., Marchetti E. // Polym. Degrad. and Stab. 1989. Vol. 25. P. 277.
54. Шуклин С. Г., Кодолов В. И. // Физ. горения и взрыва. 1995. Т. 31, № 2. С. 73.
55. Жубанов Б. А., Гилов К. М., Сарсембинова Б. Т. // Изв. АН Каз ССР. Сер. хим. 1990. № 2. С. 32.
56. Brauman S. K. // J. Fire Retard. Chem. 1980. Vol. 7, № 3. P. 154.
57. Ларионов К. И., Кодолов В. И., Бахман Н. Н., Лобанов И. Н. // Физ. горения и взрыва. 1990. Т. 26, № 6. С. 20.
58. Ragers J. K. // Rev. plást. mod. 1993. Vol. 44, № 442. P. 397.
59. Sundeep G., Cruz C. // Ind. and Eng. Chem. Res. 1994. Vol. 33, № 3. P. 740.

60. Блинников В. И., Смирнова Т. П. Огнезащитные полимерные материалы (обзор). М., 1990. С. 47.
61. Александров Л. В., Смирнова Т. П., Халтуринский Н. А., Шепелев Н. П. Огнезащитные материалы. М., 1991. С. 82.
62. Берлин А. А. // Соросовский образовательный журн. 1996. № 9. С. 57.
63. Сарсембинова Б. Т., Никитина И. И., Гибов К. М. // Тр. ин-та хим. наук АН Каз ССР. 1986. Т. 66. С. 158.
64. Халтуринский Н. А., Лалаян В. М., Берлин А. А. // Ж. Всес. хим. о-ва. 1989. Т. 34, № 5. С. 560.
65. Копылов В. В., Новиков С. Н. Полимерные материалы с пониженной горючестью. М., 1986. 224 с.
66. Hirschler M. M. // Degrad. Polym. and Stab. 1982. Vol. 5. P. 107.
67. Gransow A. // Accounts Chem. Res. 1978. Vol. 11, № 5. P. 177.
68. Туманов В. В., Халтуринский Н. А., Берлин А. А. // Высокомолекул. соед.: Б. 1978. Т. 20, № 11. С. 873.
69. Туманов В. В., Халтуринский Н. А., Берлин А. А. // Высокомолекул. соед.: А. 1978. Т. 20, № 12. С. 2784.
70. Ван Вазер. Фосфор и его соединения. М., 1962. 380 с.
71. Кодолов В. И. Замедлители горения полимерных материалов. М., 1980. 269 с.
72. Сарсембинова Б. Т., Никитина И. И., Гибов К. М. // Тр. ин-та хим. наук АН Каз ССР. 1990. Т. 73. С. 175.
73. Богданова В. В., Прокопович В. П., Климовцова И. А. // Новые материалы и технологии: Тез. докл. науч.-техн. конф. Мн., 1994. С. 121.
74. Богданова В. В., Прокопович В. П., Климовцова И. А. // Пожарная безопасность: Материалы I Респ. науч.-практ. конф. Мн., 1994. С. 65.
75. Богданова В. В., Пинчук А. С. // Материалы, технологии, инструменты. 1996. № 2. С. 73.
76. Прокопович В. П., Богданова В. В. // Новые материалы и технологии: Тез. докл. Респ. науч.-техн. конф. Мн., 1994. С. 119.
77. Прокопович В. П., Богданова В. В. // Пожарная безопасность: Материалы I Респ. науч.-практ. конф. Мн., 1994. С. 63.
78. Богданова В. В., Кобец Л. В., Пинчук А. С. // Пожарная безопасность: Материалы II Междунар. науч.-практ. конф. Мн., 1997. С. 122.
79. Богданова В. В., Федеев С. С., Бурая О. Н., Гнетько А. И. // Там же. С. 120.
80. Богданова В. В., Кобец О. И. // Ресурсо- и энергосберегающие технологии в химической и нефтехимической промышленности: Материалы Междунар. науч.-практ. конф. Мн., 1998. С. 197.
81. Factar A. // J. Chem. Educ. 1974. Vol. 51, № 7. P. 453.
82. Brauman S. K. // J. Fire Retard. Chem. 1979. Vol. 6, № 4. P. 249.
83. А. с. СССР 1512989, МКИ<sup>3</sup> С 08 L 23/12.
84. Богданова В. В., Прокопович В. П., Климовцова И. А. // Высокомолекул. соед.: Б. 1994. Т. 36, № 8. С. 1385.
85. Богданова В. В., Галакова Н. Г., Жмыхов И. Н. // Пожарная безопасность: Материалы II Междунар. науч.-практ. конф. Мн., 1997. С. 123.
86. Богданова В. В. // Пожарная безопасность: Материалы I Респ. науч.-практ. конф. Мн., 1994. С. 64.
87. Богданова В. В., Кобец Л. В. // Полимерные композиты-95: Тез. докл. Междунар. науч.-техн. конф. Гомель., 1995. С. 14–15.
88. Богданова В. В., Александрович М. А. // Там же. С. 77.
89. Богданова В. В. // Новые материалы и технологии: Тез. докл. Респ. науч.-техн. конф. Мн., 1994. С. 107.
90. Богданова В. В., Кобец О. И. // Полимерные композиты-98: Тез. докл. Междунар. науч.-техн. конф. Гомель. 1998. С. 127.
91. Богданова В. В. // Там же. С. 230.
92. Богданова В. В., Кобец О. И. // Научное обеспечение пожарной безопасности. 2000. № 9. С. 11.



93. Богданова В. В. // Высокомолекул. соед.: Б. 2001. Т. 41, № 4. С. 746.
94. Богданова В. В., Кобец О. И. // Чрезвычайные ситуации: предупреждение и ликвидация: Сб. материалов Междунар. науч.-практ. конф. Мн., 2001. С. 82.
95. Курбатский Н. П. Техника и тактика тушения лесных пожаров. М., 1962. 154 с.
96. Успенский Е. И. // Лесная пирология. Йошкар-Ола, 1982. С. 88.
97. Софронов М. А., Швиденко А. З., Голдаммер И. Г., Волокитина А. В. // Лесоведение. 2000. № 4. С. 3.
98. Milosavljevic I., Oja V., Snuberg E. // Ind. Eng. Chem. Res. 1996. Vol. 35, № 3. P. 653.
99. Drysdale D. D. // Fire Prevent. Sci. and Techn. 1980. № 23. P. 18.
100. Арцыбашев Е. С. // Борьба с лесными пожарами. СПб., 1988. С. 5.
101. Львов П. Н., Барзут В. М. Основы лесной пирологии. Архангельск, 1990. 59 с.
102. Пат. С 1 Ву, МКИ А 62 Д 1/00.
103. Пат. С 1 Ву, МКИ А 62 Д 1/00, С 09 К 21/02.
104. Jain R. K., Lal K., Bhatnagar H. L. // J. Appl. Polym. Sci. 1985. Vol. 30. P. 897.
105. Богданова В. В., Кобец О. И. // Весці НАН Беларусі. Сер. хім. н. 2000. № 3. С. 105.
106. Богданова В. В., Кобец Л. В., Усеня В. В., Тищенко В. Г. // Лесная наука на рубеже XXI века : Тр./ ИЛ НАН Беларусі. Гомель, 1996. Вып. 46. С. 186.
107. Усеня В. В., Богданова В. В., Тищенко В. Г., Ласута Г. Ф. // Предупреждение, ликвидация и последствия пожаров на радиоактивно загрязненных землях: Тр. / ИЛ НАН Беларусі. Гомель, 2002. Вып. 51. С. 22.
108. Лиштван И. И., Базин Е. Т., Гамаюнов Н. И., Терентьев А. А. Химия торфа. М., 1989. 304 с.
109. Чулюков М. А., Чайков В. И. Торфяные пожары и меры борьбы с ними. М., 1969. 113 с.
110. Богданова В. В., Радкевич Л. В., Кобец О. И. // Предупреждение, ликвидация и последствия пожаров на радиоактивно загрязненных землях: Тр. / ИЛ НАН Беларусі. Гомель, 2002. Вып. 54. С. 79.
111. Богданов Н. Н. Полукоксование и газификация торфа. М., 1967. 268 с.
112. Мазина О. И., Дрожалкина Н. Д., Жуков В. К. и др. // Химия тверд. топлива. 1987. № 4. С. 53.
113. Богданова В. В. // Предупреждение, ликвидация и последствия пожаров на радиоактивно загрязненных землях: Тр. / ИЛ НАН Беларусі. Гомель, 2002. Вып. 54. С. 31.



В. В. Егоров, Е. М. Рахманько, Е. Б. Окаев, Т. Е. Павлова,  
Е. В. Помеленок, Е. И. Янковский, В. А. Назаров, М. Я. Таразевич,  
А. А. Ратько, В. В. Свиридов

---

## ВЛИЯНИЕ СТЕРИЧЕСКОЙ ДОСТУПНОСТИ ОБМЕННОГО ЦЕНТРА ВЫСШИХ ЧЕТВЕРТИЧНЫХ АММОНИЕВЫХ СОЛЕЙ НА ИОНООБМЕННУЮ И ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКУЮ СЕЛЕКТИВНОСТЬ

**В** последние годы достигнуты значительные успехи в области разработки жидкостных анионселективных электродов, связанные прежде всего с синтезом нейтральных переносчиков анионов, позволяющих обеспечить высокую селективность к определяемому аниону, не соответствующую экстракционному ряду Гофмейстера [1–10], и в настоящее время дизайн и синтез подобных соединений находятся в фокусе внимания исследователей. Хорошо известно, что условием функционирования анионселективных мембран на основе нейтральных переносчиков является присутствие в мембране жидкого анионообменника обычно высшей четвертичной аммониевой соли (ЧАС) в субэквивалентном по отношению к нейтральному переносчику количестве [11, 12]. При этом ответственность за антигофмейстерскую селективность возлагается прежде всего на нейтральный переносчик, тогда как роль ЧАС сводится преимущественно к обеспечению анионной функции мембран. Хотя обычно используемые пластифицированные поливинилхлоридные мембраны обладают, как правило, сравнительно невысокой (от 4 до 14) диэлектрической проницаемостью [13], предполагающей наличие в мембранах ионных ассоциатов, тем не менее какая бы то ни было специфика взаимодействия катиона ЧАС с определяемым и мешающим ионами обычно не принимается во внимание при рассмотрении факторов, ответственных за анионную селективность. Такое рассмотрение ЧАС как «неселективных анионообменников» отчасти обосновано отсутствием иных, кроме электростатических, взаимодействий между катионом ЧАС и анионами и подтверждается многочисленными экспериментальными данными, свидетельствующими об отсутствии существенного влияния структуры катиона ЧАС на ионообменную и потенциометрическую селективность [14–16]. Все вышесказанное верно, однако, лишь в случае, когда речь идет о катионах ЧАС, у которых все четыре углеводородных радикала являются длинноцепочечными (не короче пропила), и об обмене однозарядных анионов на однозарядные. В то же время хорошо известно, что экстракционные системы на основе ЧАС с четырьмя длинноцепочечными радикалами крайне

плохо экстрагируют двухзарядные анионы, «дискриминируя» их в присутствии однозарядных. Такое их поведение объясняется прежде всего стерическими препятствиями со стороны длинноцепочечных углеводородных радикалов, затрудняющих одновременное сближение двух катионов с двухзарядным анионом. Ранее нами было обнаружено, что замена только одного длинноцепочечного радикала в катионе ЧАС метильным приводит к возрастанию константы обмена хлорид- на сульфат-ион примерно в 20 раз [17]. Поэтому представляло интерес исследовать, как будут себя вести в плане селективности катионы ЧАС, содержащие два или три метильных радикала. Однако изучению анионообменной селективности подобных соединений, содержащих два или три метильных радикала и два или один длинноцепочечный (октадецил или гексадецил), препятствовала их исключительно высокая поверхностная активность, приводящая к образованию устойчивых нерасслаивающихся эмульсий. Поэтому был разработан метод синтеза ЧАС общей формулы  $R_1R_2R_3R_4N^+Cl^-$ , где  $R_1$  – сверхлипофильный разветвленный радикал 2,3,4-трис(додецилокси)бензил, а  $R_2, R_3, R_4$  – метил или октил в различных комбинациях. Такие соединения оказались менее поверхностно-активными по сравнению с соответствующими производными октадециламина и достаточно липофильными. Это позволило изучить их анионообменные свойства и использовать в мембранах ИСЭ в качестве жидких анионообменников. В результате были получены экспериментальные данные, иллюстрирующие влияние стерической доступности обменного центра катиона ЧАС на обменную и потенциометрическую селективность, которые обсуждаются в настоящей работе.

## 1. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### 1.1. Используемые вещества

Для приготовления исследуемых растворов использовали вещества различных фирм-производителей (Fluka, Sigma, Aldrich и др.) квалификации puriss. В качестве полимерной матрицы для изготовления мембран применяли поливинилхлорид (Fluka AG, Buchs, Switzerland), в качестве пластификаторов – 2-нитрофенилоктиловый эфир, дибутилфталат и 1-хлорнафталин (все от Fluka, Selectophore®). Для исследования экстракционных равновесий и постановки органических синтезов использовали органические растворители квалификации purum, которые перед использованием перегоняли. Использованные при выполнении работы ЧАС: хлорид 2,3,4-трис(додецилокси)бензилдиоктилметиламмония (I), хлорид 2,3,4-трис(додецилокси)бензилдиметилоктиламмония (II) и хлорид 2,3,4-трис(додецилокси)бензилтриметиламмония (III) получали алкилированием соответственно диоктилметиламина, диметилоктиламина и триметиламина 2,3,4-трис(додецилокси)бензил хлоридом (ТДБСл) [18]. ТДБСл синтезировали алкилированием пирогаллола додецилбромидом с последующим хлорметилированием хлорметиловым эфиром. Иодид тринонил-октадециламмония (ТНОДА) получали следующим образом: октадециламин алкилировали нонилиодидом, полученное соединение переводили в хлоридную форму путем многократной обработки его изопропанольного раствора насыщенным водным раствором хлорида натрия [19]. Все выше названные ЧАС

очищались многократной перекристаллизацией и содержали не менее 98 % основного вещества, что было подтверждено данными элементного анализа, ПМР-спектроскопии, потенциометрического титрования и экстракционной спектрофотометрии.

## 1.2. Определение констант обмена

Константы обмена различных одно- или двухзарядных анионов на 2,4-динитрофенолят определяли в экстракционной системе вода – толуол при температуре  $(293 \pm 1)$  К спектрофотометрическим методом [14]. Константы обмена различных ионов на хлорид-ион определяли методом потенциометрического титрования с нитратом серебра или методом промежуточного аниона [14], в качестве которого использовали 2,4-динитрофенолят-ион. Все измерения производились в интервале концентрации ионообменника  $(1-5) \cdot 10^{-3}$  М и при переменных концентрациях обменивающихся ионов в водной фазе, различающихся, по крайней мере, в 10 раз. Величины констант обмена, приведенные в данной работе, являются средними из 6–8 измерений.

## 1.3. Изготовление мембран и потенциометрические измерения

Мембраны синтезировали по традиционной методике путем растворения смеси ПВХ, электродноактивных веществ и пластификатора в циклогексаноне или тетрагидрофуране с последующим испарением растворителя [20]. Все мембраны содержали ПВХ и пластификатор в соотношении 1 : 2 и ионообменник (0,01 М в расчете на суммарную массу ПВХ и пластификатора). Мембраны на основе нейтрального переносчика содержали дополнительно 8 % гексилowego эфира *n*-трифторацетилбензойной кислоты (ГЭ ТФАБК) по отношению к массе остальных компонентов. Мембраны переводили в сульфатную форму вымачиванием в 0,1 М растворе сульфата натрия в течение 24 ч. Значения коэффициентов селективности определяли по методу отдельных растворов [21] для 0,1 М концентраций определяемого и мешающего ионов. Для подавления мешающего влияния карбонат-иона, содержащегося в дистиллированной воде, все исследуемые растворы готовили на фоне  $10^{-3}$  М фосфорной кислоты. Потенциометрические измерения проводили с использованием иономера И-130 и насыщенного хлорсеребряного электрода сравнения ЭВЛ-1МЗ.1.

## 2. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### 2.1. Влияние стерической доступности обменного центра катиона ЧАС на обменную селективность

В настоящее время хорошо известно, что экспериментально определяемые величины коэффициентов потенциометрической селективности являются в общем случае достаточно сложной функцией констант межфазовых и внутри-

мембранных равновесий [22]. Таким образом, при оценке влияния структуры катиона ЧАС на потенциометрическую селективность целесообразно начать с рассмотрения констант ионного обмена, так как эти параметры напрямую связаны со специфическими особенностями взаимодействия жидкого ионообменника с обменивающимися ионами. Экспериментальные данные, иллюстрирующие влияние стерической доступности обменного центра катиона ЧАС на величины констант обмена однозарядных анионов, представлены в таблице.

Таблица

Логарифмы констант обмена 2,4-динитрофенолят-иона на однозарядные анионы в экстракционной системе вода – толуол

Анион	$\lg K_{\text{ДНФ}}^A$			
	ТНОДА	I	II	III
$\text{HCO}_3$	7,7±0,2	6,8±0,1	5,99±0,03	4,7±0,1
$\text{CH}_3\text{COO}^-$	7,3±0,2	6,33±0,03	5,9±0,1	4,8±0,1
$\text{Cl}^-$	5,7±0,1	5,21±0,03	4,73±0,03	3,74±0,05
$\text{Br}^-$	4,3±0,1	3,9±0,1	3,8±0,1	3,19±0,02
$\text{NO}_3$	3,45±0,05	3,50±0,04	3,51±0,04	2,9±0,1
$\text{I}^-$	2,2±0,1	2,05±0,05	1,38±0,06	1,58±0,05
$\text{SCN}^-$	1,55±0,05	1,58±0,03	1,55±0,08	1,17±0,04
$\text{ClO}_4$	0,5±0,1	0,6±0,1	0,6±0,1	0,56±0,08

Видно, что увеличение числа метильных радикалов в структуре катиона ЧАС ведет к нивелированию констант обмена, например в случае ТНОДА, содержащего четыре длинноцепочечных радикала, константы обмена «стандартного» 2,4-динитрофенолят-иона на перхлорат- и гидрокарбонат-ионы различаются на 7,2 порядка, тогда как для моно-, ди- и триметильных ЧАС различие соответствующих констант обмена составляет 6,2, 5,4 и 4,2 порядка соответственно. Таким образом, максимальный нивелирующий эффект составляет 3 порядка.

Еще более значительное изменение величин констант обмена в зависимости от стерической доступности обменного центра имеет место при обмене однозарядных анионов на гидрофильные двухзарядные: сульфат-, тартрат- и оксалат-ионы (рис. 1). Значения констант обмена закономерно возрастают с увеличением числа метильных радикалов в структуре катиона ЧАС. Величина результирующего эффекта зависит от размеров обменивающихся однозарядных ионов (рис. 2): увеличение констант обмена двухзарядных ионов на однозарядные составляет около 6,5 порядков в случае, когда однозарядным ионом является 2,4-динитрофенолят, и 3,5 порядка в случае хлорид-иона.

Наблюдаемое изменение констант обмена может быть объяснено особенностями ионной ассоциации катионов ЧАС с обменивающимися анионами. Поскольку толуол является растворителем с достаточно низкой диэлектрической

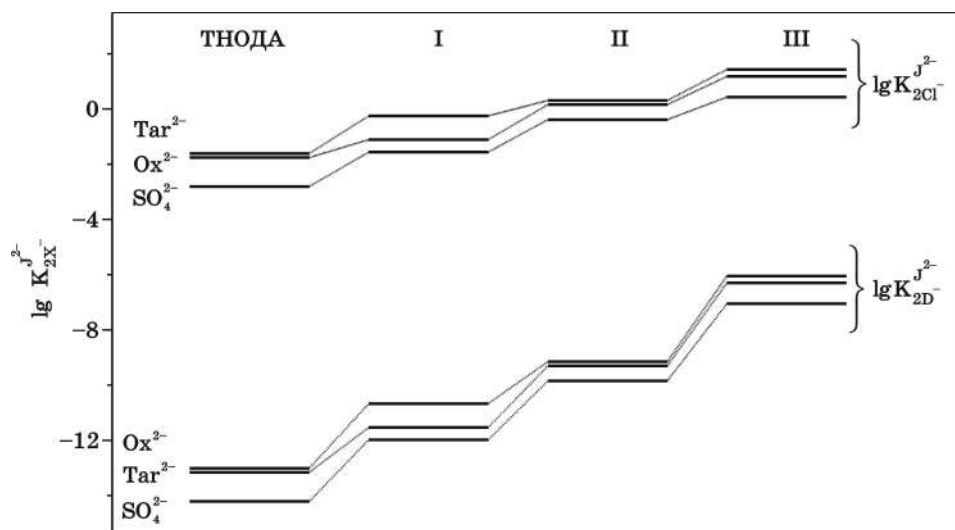


РИС. 1. Зависимость логарифма констант обмена однозарядных анионов на двухзарядные в системе вода – толуол от стерической доступности обменного центра жидкого ионообменника:  $\text{Ox}^{2-}$  – оксалат,  $\text{Tar}^{2-}$  – тартрат,  $\text{D}^-$  – 2,4-динитрофенолят. Обозначения ионообменников (ТНОДА, I, II, III) на данном и последующих рисунках соответствуют приведенным в п. 1.1

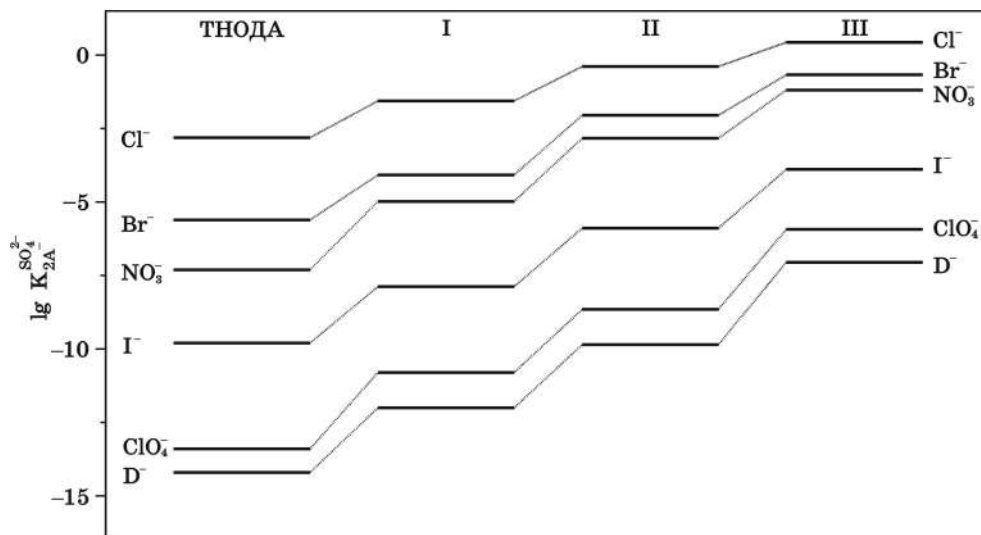


РИС. 2. Зависимость логарифма констант обмена однозарядных ионов на сульфат-ион в системе вода – толуол от стерической доступности обменного центра жидкого ионообменника

проницаемостью ( $D = 2,4$ ) [23], ЧАС в нем присутствуют в виде ионных ассоциатов, и в области идеально ассоциированного раствора экспериментально определяемая константа обмена зависит от соотношения так называемых «индивидуальных коэффициентов распределения» обменивающихся ионов (поня-



тие, введенное Эйзенманом [24]) и от соотношения констант ионной ассоциации соответствующих анионов с катионом ЧАС.

В случае обмена однозарядных ионов на однозарядные:

$$(R \dots i)_{org} (j)_{aq} \stackrel{K_j^i}{=} (R \dots j)_{org} (i)_{aq}; \quad (1)$$

$$K_j^i = \frac{k_j}{k_i} \cdot \frac{(k_{ass})_{jR}}{(k_{ass})_{iR}}. \quad (2)$$

В случае обмена однозарядных ионов на двухзарядные:

$$2(R \dots i)_{org} (j^2)_{aq} \stackrel{K_{2i}^j}{=} (R \dots j^2 \dots R)_{org} 2(i)_{aq}; \quad (3)$$

$$K_{2i}^j = \frac{k_j}{k_i^2} \cdot \frac{(k_{ass})_{jR} \cdot (k_{ass})_{jRR}}{(k_{ass})_{iR}^2}, \quad (4)$$

где  $R^+$  – катион ЧАС,  $(R^+ \dots i^-)$  и  $(R^+ \dots j^-)$  – ионные ассоциаты, образованные катионом ЧАС с однозарядными анионами  $i$  и  $j$ ,  $(R^+ \dots j^{2-} \dots R^+)$  – ионный ассоциат, образованный двумя катионами ЧАС с двухзарядным анионом  $j^{2-}$ ,  $k_i$  и  $k_j$  – индивидуальные коэффициенты распределения ионов,  $k_{ass}$  – соответствующие константы ионной ассоциации. В случае двухзарядных ионов  $j^{2-}$   $(k_{ass})_{jR}$  обозначает константу ионной ассоциации двухзарядного аниона с первым катионом ЧАС, а  $(k_{ass})_{jRR}$  – константу ассоциации заряженного ионного ассоциата  $(R^+ \dots j^{2-})^-$  со вторым катионом ЧАС.

Величина константы ионной ассоциации может быть описана уравнением Айгена – Денисона – Рамзи – Фуосса [25] как функция диэлектрической проницаемости растворителя ( $D$ ) и параметра ближайшего подхода ( $a$ ). При температуре 298 К это уравнение можно записать в следующем виде:

$$\lg k_{ass} = 2,6 - 3 \lg a(\text{\AA}) - 243 \frac{|z_i \cdot z_R|}{a(\text{\AA}) \cdot D}. \quad (5)$$

Понятно, что параметр  $a$  зависит как от стерической доступности катиона ЧАС, так и от размеров аниона. Принимая во внимание тот факт, что величины параметров ближайшего подхода для ионных ассоциатов, образованных ЧАС, обычно составляют 4–6 (Å) [25], можно заключить, что в средах с низкой или умеренной диэлектрической проницаемостью последнее слагаемое уравнения (5) будет вносить доминирующий вклад в величину константы ионной ассоциации. Поэтому уменьшение параметра ближайшего подхода, достигаемое при улучшении стерической доступности обменного центра, должно приводить к более значительному увеличению констант ионной ассоциации для анионов малого размера и к нивелированию констант обмена, что и наблюдается в действительности. В случае обмена однозарядных ионов на двухзарядные уменьшение параметра ближайшего подхода, как следует из уравнения (5), должно приводить к значительно более существенному увеличению первой константы ассоциации двухза-

рядного аниона с катионом ЧАС по сравнению с увеличением констант ассоциации однозарядных анионов с этим же катионом. Ранее нами (на основании данных по электропроводности) было установлено, что при замене одного длинноцепочечного радикала в катионе ЧАС метильным вторая константа ассоциации для сульфат-иона также возрастает сильнее, чем константа ассоциации для хлорид-иона [19]. Это объясняется уменьшением стерических препятствий со стороны углеводородных радикалов, затрудняющих сближение второго катиона  $R^+$  с заряженным ионным ассоциатом ( $SO_4^{2-} \dots R^+$ ). Таким образом, улучшение стерической доступности обменного центра катиона ЧАС должно приводить к значительному увеличению значений констант обмена однозарядных ионов на двухзарядные. Очевидно, что максимальный эффект должен наблюдаться, когда в обменном процессе принимают участие однозарядные ионы большого размера, константы ионной ассоциации которых меньше зависят от стерической доступности обменного центра, что и наблюдается в действительности.

Следует, однако, отметить, что рассмотренная выше ситуация реализуется только в том случае, когда размеры двухзарядных анионов сопоставимы с размерами обменивающихся однозарядных. Несколько другая картина имеет место в случае двухзарядных ионов большого размера, например в случае декаборгидрид-иона  $B_{10}H_{10}^{2-}$ . По мере улучшения стерической доступности обменного центра константы обмена этого двухзарядного иона на однозарядные монотонно возрастают в случае, когда обменивающиеся однозарядные ионы имеют большой размер, или проходят через максимум, если они не очень велики (рис. 3).

Рассмотренная ситуация с обменом двухзарядного  $B_{10}H_{10}^{2-}$ -иона интересна, кроме всего, и потому, что она моделирует обмен двухзарядных анионов малого размера в присутствии нейтральных переносчиков анионов. Действительно, ситуация, имеющая место в случае обмена сульфат-иона на однозарядные в присутствии ГЭ ТФАБК (рис. 4), очень похожа на ту, что наблюдается в случае обмена декаборгидрид-иона.

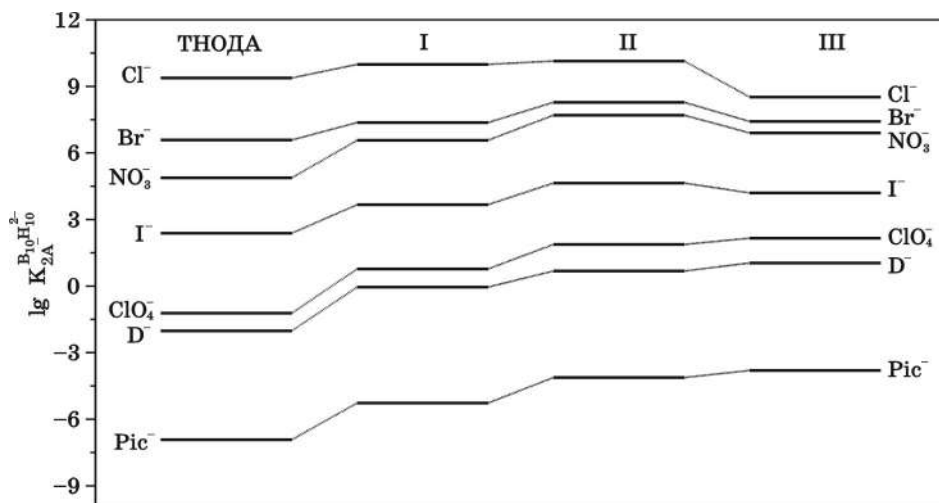


РИС. 3. Зависимость логарифма констант обмена однозарядных ионов на  $B_{10}H_{10}^{2-}$ -ион в системе вода – толуол от стерической доступности обменного центра жидкого ионообменника

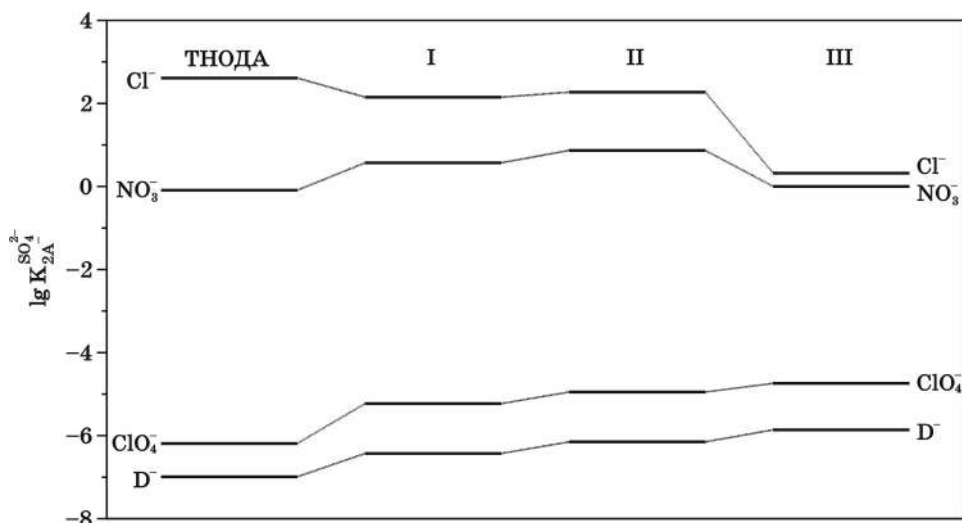


РИС. 4. Зависимость логарифма констант обмена однозарядных ионов на сульфат-ион в системе вода – толуол от стерической доступности обменного центра жидкого ионообменника. В органической фазе присутствует ГЭ ТФАБК (0,06 М)

Таким образом, полученные экспериментальные данные свидетельствуют о том, что изменение стерической доступности обменного центра может оказывать существенное влияние на величину константы ионного обмена. Основными факторами, определяющими характер этого влияния, являются величина заряда и размеры обменивающихся ионов.

## 2.2. Влияние стерической доступности обменного центра ЧАС на потенциометрическую селективность

Влияние природы жидкого ионообменника на вид сульфатной электродной функции иллюстрирует рис. 5. Очевидно, что мембрана с ионообменником, содержащим четыре длинноцепочечных радикала, не проявляет сульфатной функции, тогда как мембраны, содержащие катион триметиламмония (как «чисто ионообменные», так и на основе нейтрального переносчика) проявляют сульфатную функцию с наклоном, близким к теоретическому. Сульфатные электродные функции с наклонами  $26\text{--}28 \text{ мВ}/-\lg a_{\text{SO}_4^{2-}}$  были также получены

для мембран, содержащих моно- и диметилчетвертичные аммониевые катионы и пластифицированных другими пластификаторами: дибутилфталатом ДБФ и 1-хлорнафталином.

На рис. 6 показано влияние стерической доступности обменного центра катиона ЧАС на потенциометрическую селективность «чисто ионообменных мембран» к сульфат-иону в присутствии однозарядных анионов. Видно, что мешающее влияние посторонних ионов закономерно уменьшается с улучшением стерической доступности обменного центра. Наихудшую селективность к сульфат-иону демонстрирует мембрана, содержащая в качестве ионообменника монометильный ЧАС, а наилучшую – мембрана, содержащая триметильный ЧАС. Мембрана, содержащая диметильный ЧАС, занимает промежуточное положение.

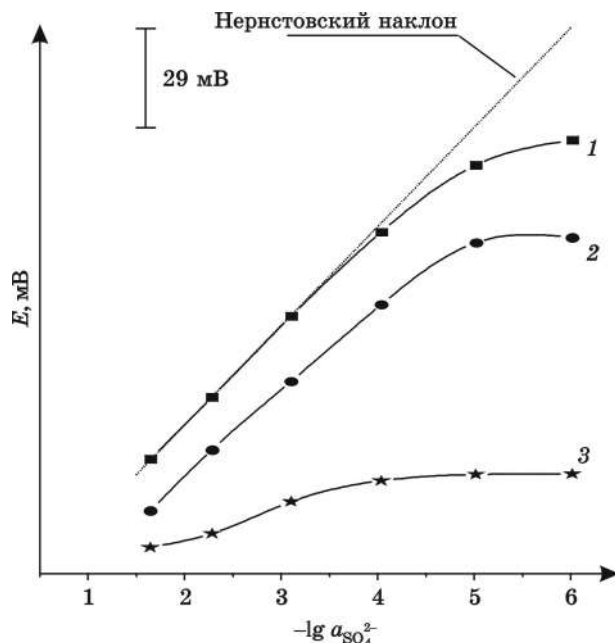


РИС. 5. Сульфатные функции мембран различного состава:

1 – ПВХ + 2-НФОЭ + III + ГЭ ТФАБК; 2 – ПВХ + 2-НФОЭ + III; 3 – ПВХ + ДБФ + ТНОДА (соотношения компонентов приведены в п. 1)

Аналогичная ситуация наблюдалась для мембран, пластифицированных другими пластификаторами – ДБФ и 1-хлорнафталином.

Полученные результаты могут быть объяснены следующим образом. Согласно [12], величины потенциометрических коэффициентов селективности для ионов разного заряда, определяемые по методу отдельных растворов, описываются уравнением:

$$K_{ij}^{Pot} = \frac{\bar{C}_i}{k_i} \frac{k_j}{\bar{C}_j}^{z_i/z_j}, \quad (6)$$

где  $k_i$  и  $k_j$  – индивидуальные коэффициенты распределения ионов,  $\bar{C}_i$  и  $\bar{C}_j$  – концентрации свободных ионов  $i$  и  $j$  в фазе мембраны при условии, что все обменные центры в мембране заняты ионами одного вида:  $i$  или  $j$  соответственно.

В приближении модели сильно ассоциированного раствора, когда все катионы и анионы в фазе мембраны преимущественно связаны в ионные ассоциаты и доля свободных ионов относительно невелика, концентрации однозарядного  $j$  и двухзарядного  $i$  ионов в фазе мембраны могут быть легко рассчитаны из равновесия ионной ассоциации:

$$\bar{C}_j = \bar{C}_R \frac{\bar{C}_R^{tot}}{(k_{ass})_{jR}}^{\frac{1}{2}}. \quad (7)$$

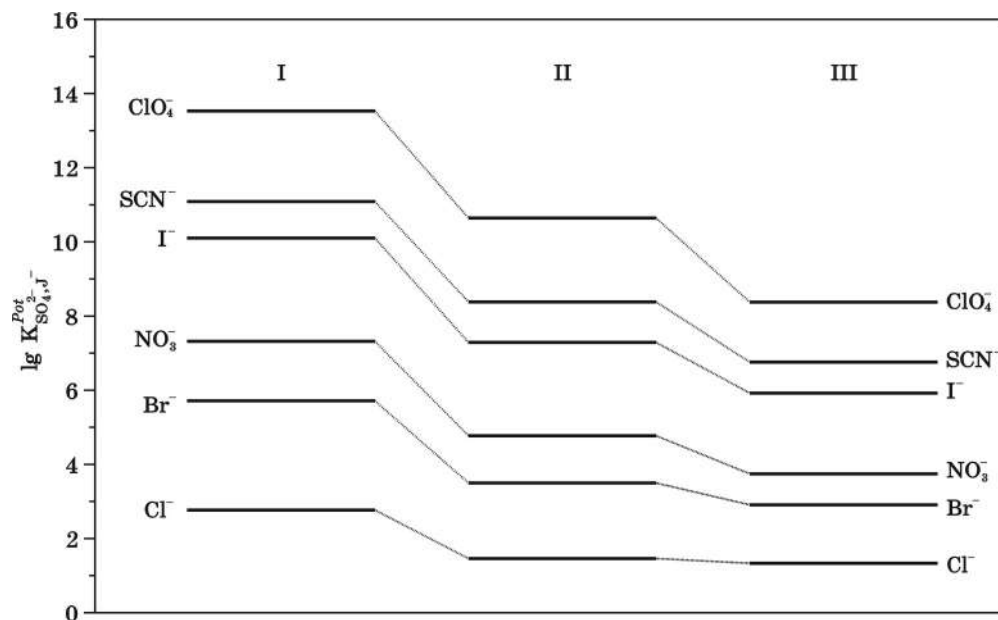


РИС. 6. Зависимость логарифма потенциометрических коэффициентов селективности электродов от стерической доступности обменного центра ионообменника (I, II, III). Все мембраны содержат ПВХ, 2-нитрофенилоктиловый эфир (1 : 2) и ионообменник

Учитывая, что  $(k_{ass})_{iR} \gg (k_{ass})_{iRR}$  и, как следствие,  $\bar{C}_i \ll \bar{C}_{iR} \approx \bar{C}_R$ , справедливо следующее уравнение:

$$\bar{C}_i \frac{\bar{C}_{iR}}{\bar{C}_R (k_{ass})_{iR}} \approx \frac{1}{(k_{ass})_{iR}}. \quad (8)$$

Тогда уравнение (6) может быть приведено к виду:

$$K_{ij}^{Pot} \frac{k_j^2}{k_i} \frac{(k_{ass})_{jR}}{(k_{ass})_{iR} \bar{C}_R^{tot}}. \quad (9)$$

Поскольку индивидуальный коэффициент распределения не зависит от природы ионообменника и в соответствии с уравнением Айгена – Денисона – Рамзи – Фуосса, первая константа ассоциации двухзарядного аниона зависит от параметра ближайшего подхода гораздо сильнее, чем константа ионной ассоциации однозарядного аниона с этим же катионом, очевидно, что улучшение стерической доступности обменного центра всегда должно приводить к уменьшению мешающего влияния однозарядных ионов. Очевидно также, что наибольшее улучшение селективности к двухзарядным анионам должно достигаться в присутствии однозарядных анионов большого размера, так как их константы ионной ассоциации сравнительно мало зависят от стерической доступности об-

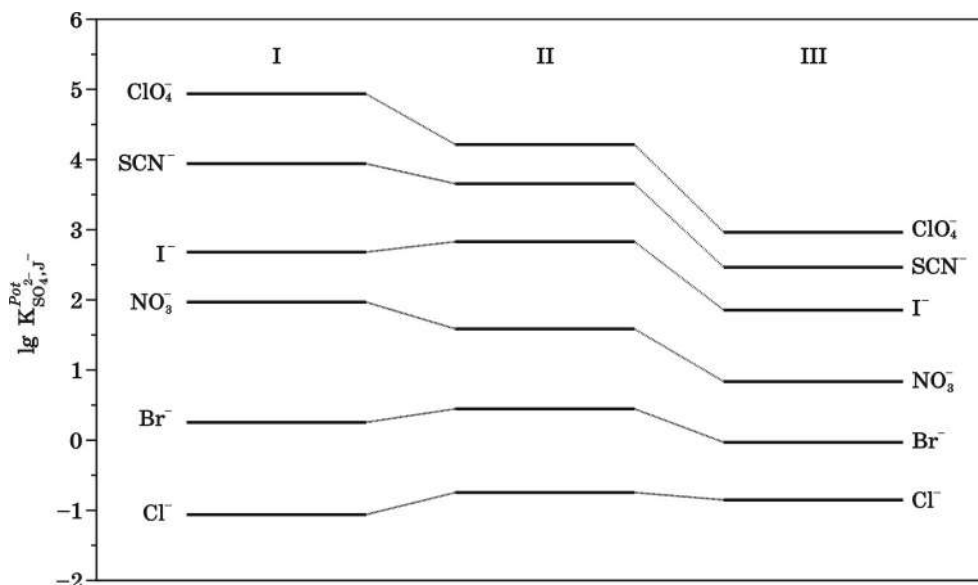


РИС. 7. Зависимость логарифма коэффициентов потенциометрической селективности электродов на основе нейтральных переносчиков от стерической доступности обменного центра ионообменника. Все мембраны содержат ПВХ, 1-хлорнафталин (1 : 2) и ионообменник

менного центра катиона ЧАС. Рассмотренная теоретическая модель хорошо согласуется с полученными экспериментальными результатами: максимальное улучшение селективности к сульфат-иону достигается по отношению к самому крупному однозарядному иону – перхлорату, а наименьшее – по отношению к хлорид-иону. Аналогичные закономерности наблюдались для мембран, пластифицированных ДБФ и 1-хлорнафталином.

Как следует из рис. 7, выявленная тенденция улучшения селективности к сульфат-иону в присутствии однозарядных ионов большого размера по мере улучшения стерической доступности обменного центра катиона ЧАС сохраняется в определенной степени и для мембран, содержащих нейтральный переносчик анионов – ГЭ ТФАБК.

По мере увеличения числа метильных радикалов в катионе ЧАС наблюдается значительное улучшение селективности к сульфат-иону в присутствии перхлорат-, роданид- и нитрат-ионов. Полученные результаты представляют интерес с практической точки зрения, поскольку убедительно показывают, что селективность мембран на основе нейтральных переносчиков анионов к двухзарядным анионам зависит от природы жидкого ионообменника, в частности от стерической доступности его обменного центра.

Это очень важно, поскольку наиболее яркие успехи в области разработки анионселективных электродов с нетрадиционной селективностью в последнее время связаны прежде всего с синтезом нейтральных переносчиков анионов. Таким образом, полученные результаты дают основание считать, что рациональный выбор анионообменника создаст дополнительные возможности для улучшения селективности анионселективных электродов.



## ВЫВОДЫ

В работе показано, что обеспечение улучшения стерической доступности обменного центра ЧАС путем замены длинноцепочечных алкильных радикалов метильными может приводить к существенному изменению констант анионного обмена и коэффициентов потенциометрической селективности, улучшая прежде всего селективность к двухзарядным ионам в присутствии однозарядных. Это позволяет говорить о ЧАС, содержащих три метильных радикала и один «суперлипофильный» радикал, как об анионообменниках, селективных к двухзарядным анионам.

Особенно важно то, что эффект влияния стерической доступности обменного центра проявляется не только для «чисто ионообменных» мембран, но и для мембран на основе нейтральных переносчиков. Это открывает возможности для существенного улучшения селективности ряда электродов на основе нейтральных переносчиков, обратимых к двухзарядным анионам.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Nishizawa S., Bühlmann P., Xiao K. P., Umezawa Y. // *Anal. chim. acta*. 1998. Vol. 358. P. 35.
2. Li Z.-Q., Liu G.-D., Yuan L.-M. et al. // *Anal. chim. acta*. 1999. Vol. 382. P. 165.
3. Fibbioli M., Berger M., Schmidtchen E. P., Pretsch E. // *Anal. Chem.* 2000. Vol. 72, № 1. P. 156.
4. Amemiya S., Bühlmann P., Tohda K., Umezawa Y. // *Anal. chim. acta*. 1997. Vol. 341. P. 129.
5. Berger M., Schmidtchen E. P. // *J. Amer. Chem. Soc.* 1996. Vol. 118. P. 8947.
6. Shamsipur M., Yousefi M., Ganjali M. R. et al. // *Sens. and Actuators. B: Chemical*. 2002. Vol. 82, № 1. P. 105.
7. Schmidtchen E. P., Berger M. // *Chem. Rev.* 1997. Vol. 97. P. 1609.
8. Tsagkatakis J., Chaniotakis N., Jurkschat K. et al. // *Helv. Chim. Acta*. 2001. Vol. 84, № 14. P. 1952.
9. Xiao K. P., Bühlmann P., Nishizawa S. et al. // *Anal. Chem.* 1997. Vol. 69, № 6. P. 1038.
10. Rothmaier M., Schaller U., Morf W. E., Pretsch E. // *Anal. chim. acta*. 1996. Vol. 327, № 1. P. 17.
11. Schaller U., Bakker E., Pretsch E. // *Anal. Chem.* 1995. Vol. 67, № 18. P. 3123.
12. Schaller U., Bakker E., Spichiger U. E., Pretsch E. // *Anal. Chem.* 1994. Vol. 66, № 3. P. 391.
13. Armstrong R. D., Horvai G. // *Electrochim. acta*. 1990. Vol. 35, № 1. P. 1.
14. Rakhman'ko E. M., Starobinets G. L., Egorov V. V., Gulevich A. L., Lestchev S. M., Borovski E. S., Tsyganov A. R. // *Fresenius Z. Anal. Chem.* 1989. Vol. 335, № 1. P. 104.
15. Rakhman'ko E. M., Egorov V. V., Gulevich A. L., Lushchik Ya. F. // *Sel. El. Rev.* 1991. Vol. 13, № 1. P. 5.
16. Рахманько Е. М. Физико-химические основы применения экстракции солями высших четвертичных аммониевых оснований в анализе: Дисс. ... д-ра хим. наук. Мн., 1994. 141 с.
17. Рахманько Е. М., Слобода Н. А., Лагунович С. А. // *Ж. неорганической химии*. 1990. Т. 34, № 9. С. 2409.
18. Вейганг-Хильгетаг. Методы эксперимента в органической химии. М., 1968. 944 с.
19. Егоров В. В., Борисенко Н. Д., Рахманько Е. М. и др. // *Ж. анал. химии*. 1997. Т. 52, № 11. С. 1192.
20. Никольский Б. П., Матерова Е. А. Ионоселективные электроды. Л., 1980. 240 с.
21. Buck R. P., Lindner E. // *Pure and Appl. Chem.* 1994. Vol. 66, № 12. P. 2527.
22. Bakker E., Bühlmann P., Pretsch E. // *Chem. Rev.* 1997. Vol. 97, № 8. P. 3083.
23. Добош Д. Электрохимические константы. М., 1980. 368 с.
24. Sandblom J., Eisenman G., Walker J. L. // *J. Phys. Chem.* 1967. Vol. 71, № 12. P. 3862.
25. Гордон Дж. Органическая химия растворов электролитов. М., 1979. 712 с.



В. О. Шабловский,  
А. Ф. Полуян

---

## ИССЛЕДОВАНИЕ ОЧИСТКИ МИКРОБИОЛОГИЧЕСКИХ ЖИДКОСТЕЙ С ПОМОЩЬЮ МЕТАЛЛОКЕРАМИЧЕСКИХ ФИЛЬТРОВ С ИЗМЕНЯЕМЫМИ ЗНАКОМ И ВЕЛИЧИНОЙ ЗАРЯДА ПОВЕРХНОСТИ

**В** настоящее время для фильтрационной очистки водных систем в основном используются полупроницаемые мембраны на основе синтетических органических полимеров [1, 2], которые наряду с положительными характеристиками имеют ограничения, препятствующие их использованию в ряде технологических процессов. Прежде всего это очистка жидкостей, в том числе воды, холодная стерилизация водных биологических коллоидно-дисперсных систем, концентрирование ценных компонентов в пищевой, микробиологической, фармацевтической промышленности.

Ограничения связаны преимущественно с низкой механической прочностью указанных материалов, низкой химической и термической устойчивостью и их склонностью к окислительной деструкции, что очень затрудняет фильтрацию вязких и загущенных сред.

Как правило, мелкодисперсные коллоидные образования органического и неорганического происхождения в водных и водно-органических средах имеют определенный заряд. Логичным является создание методов разделения или очистки таких систем с использованием фильтров, имеющих электрический потенциал, который можно изменять по величине и знаку и, тем самым, задавать оптимальный режим разделения. Полимерные мембраны, даже имеющие поверхностный заряд, не позволяют осуществить это в полной мере. Используя токопроводящие фильтры, в том числе с нанесенными на них сорбционно-активными неорганическими полимерами, можно, с одной стороны, просто и прогнозируемо менять электрический потенциал поверхности фильтра, а с другой – регулировать размер пор предлагаемых фильтров путем химического и электрохимического осаждения на их поверхности металлов или соединений. В этом случае можно увеличить производительность фильтрующих установок с сохранением параметров разделения. В данном случае разделение достигается не за счет геометрической разницы размеров отфильтровываемого целевого компонента и пор фильтра, а в результате управляемого электростатического воздействия, значительно увеличивающего разделительные свойства.

Важным преимуществом металлокерамических фильтров с изменяемыми знаком и величиной заряда поверхности является возможность их быстрой, эффективной, практически полной безреагентной регенерации путем смены знака заряда поляризации электродов на обратный.

В биологических суспензиях химическая природа и заряд частиц предопределимы. Теоретически их поверхностный заряд можно изменить путем смещения изоэлектрической точки, но в большинстве случаев это не приемлемо по техническим причинам.

Как известно, коллоидные частицы, в том числе биологического происхождения, при рН, близкой к нейтральной, имеют отрицательный заряд, также как и мембраны на основе органических полимеров [3]. По этой причине при прохождении фильтруемой среды через такие мембраны имеет место электростатическое отталкивание между коллоидными частицами и поверхностью мембраны. Попытки придать поверхности полимерных мембран положительный заряд резко увеличивают их стоимость, а известные методы изменения знака поверхности не являются универсальными.

Металлокерамические фильтры с размерами пор 0,5–100 мкм могут использоваться в процессах фильтрации и микрофильтрации. Если исходить из классификации мембранных фильтров по принципу задержания частиц определенного размера или массы, то возможности металлокерамических фильтров с регулируемым знаком и величиной заряда становятся шире, и в некоторых технологических областях они могут составить конкуренцию микро- и ультрафильтрационным полимерным мембранам.

Также имеется возможность регулировать с помощью токопроводящей подложки изоэлектрическую точку нанесенных на нее неорганических сорбентов и, тем самым, менять их сорбционную емкость и селективность в различных областях рН, а также генерировать в трехфазной системе «металлическая подложка – протонированный сорбент – раствор» ионы  $H^+$  и  $OH^-$ , которые могут изменять поверхностные характеристики дисперсионной среды и, тем самым, улучшать фильтрационные характеристики предлагаемых материалов. Это особенно важно для биологических жидкостей, когда с помощью химических реагентов невозможно изменять кислотность и ионную силу растворов.

Важным преимуществом предлагаемых фильтрующих материалов является не только их безреагентная регенерация при промывке с приложением обратного потенциала, но и возможность автоматизации данного процесса, не требующего вскрытия или разборки фильтрационного аппарата.

Кроме того, вследствие наложения электрического потенциала дальность действия электрического поля предлагаемых фильтров больше, чем при физической адсорбции. Вследствие этого возможно нивелировать отрицательный эффект разброса величин пор по размерам, что может привести к созданию абсолютных стерилизующих фильтров.

На основании изложенной концепции в НИИ ФХП БГУ был разработан ассортимент металлокерамических фильтров [4] с изменяющимися знаком и величиной заряда поверхности.

Эффективность использования пористых металлокерамических мембран на основе титана была апробирована при изучении осветления растворов концентратов фруктовых (яблочного) соков, а также для разделения водно-угольной коллоидно-дисперсной (размер частиц – 5–10 мкм) системы [5, 7].

При освещении раствора концентрата яблочного сока максимальная степень очистки, контролируемая по электропроводности фильтрата, наблюдалась при напряженности поля между фильтром с размером пор 100 мкм и противоэлектродом +2,0 В/см и –1,0 В/см и зависела от скорости протекания фильтруемого раствора. Оценочная производительность такого пористого фильтра составила 0,14 м<sup>3</sup>/м<sup>2</sup>/мин при напряженности поля +2,0 В/см и 0,16 м<sup>3</sup>/м<sup>2</sup>/мин при –1,0 В/см и давлении ~ 2–5 кПа.

Оптимизация режима разделения дисперсной фазы (угля) от дисперсионной среды (вода) наблюдалась также как при положительном, так и при отрицательном потенциале на фильтрующей титановой мембране с размером пор 40 мкм. Степень очистки системы вода – уголь с концентрацией 1 % составила ~ 99 % при оптимальных режимах электрофильтрации +1,2 В/см и –0,3 В/см и производительности 0,05 м<sup>3</sup>/м<sup>2</sup>/мин и 0,06 м<sup>3</sup>/м<sup>2</sup>/мин соответственно.

Для изучения влияния структурных и электрохимических параметров фильтров в качестве объектов были выбраны культуры бактерий *Escherichia coli* и *Bacillus subtilis*, а также дрожжевые клетки *Saccharomyces cerevisiae*.

Культивирование бактерий производили на полноценных питательных средах на основе аминокислотного бульона (АМПБ) и плотных питательных средах на основе АМПБ с добавлением агар-агара с концентрацией 1,5 %, а культивирование дрожжей – на полноценных питательных средах Сабуро и плотных питательных средах Сабуро с добавлением агар-агара с концентрацией 1,5 %.

Для серийных разведений микроорганизмов использовали стерильный физиологический раствор (0,9 % NaCl в дистиллированной воде). Все среды и растворы стерилизовали методом паровоздушного автоклавирования.

Определение числа живых клеток микроорганизмов проводилось путем подсчета числа колоний, образуемых жизнеспособными клетками в благоприятных для роста условиях.

Получение суспензии микроорганизмов для эксперимента осуществляли следующим путем: бактерии пересевали бактериальной петлей в 5 мл АМПБ и на сутки помещали в термостат при температуре 37 °C (*E. coli*) и 28 °C (*B. subtilis*). Затем суспензию бактерий разводили свежим стерильным АМПБ в отношении 1 : 10 в необходимом количестве и инкубировали при температуре 37 °C (*E. coli*) и 28 °C (*B. subtilis*) с аэрацией в течение 2 ч, после этого бактерии осаждали центрифугированием и ресуспензировали исходным объемом физиологического раствора.

Для проведения эксперимента сохраняемую культуру дрожжей ресуспензировали в 20 мл жидкой среды Сабуро и инкубировали в термостате при температуре 24 °C в течение 4–5 суток.

Концентрацию бактериальной и дрожжевой суспензий определяли фотокориметрически по предварительно построенной калибровочной кривой и представляли до необходимой величины  $(2-4) \cdot 10^3$  кл/мл.

Электрофильтрационные процессы исследовались в циркуляционном режиме при фронтальном прохождении фильтруемого раствора через систему «титановый фильтр – противоэлектрод».

Электрофильтрацию проводили на титановых мембранах с определенным диаметром пор. Характеристики мембран указаны в [4]. Установка представляла собой металлический корпус, внутри которого помещались изолирован-

ные мембрана и сетка из нержавеющей стали (противоэлектрод для фильтра). На них от источника стабилизированного питания Б5-44 подавалось напряжение. Величина тока определялась по комбинированному прибору Ф-4372, разность потенциалов на электродах – параллельно включенным в электрическую схему цифровым вольтметром Щ-4313. В системе создавалось разряжение за счет подключения перистальтического насоса, с помощью которого исследуемый объем подвергался циркуляции через систему металлокерамическая мембрана – противоэлектрод. Таким образом задавалась необходимая скорость прохождения исследуемой жидкости через мембрану. Отсчет начала электрофильтрации производился после установки необходимого потенциала стабилизатором напряжения и подачи в систему исходного раствора. Для исследования эффективности процесса отбирали пробы через определенные промежутки времени. Очистку мембраны осуществляли промывкой системы горячей дистиллированной водой при обратном потенциале. Стерильность мембраны контролировали путем ее помещения в соответствующую код-среду, реагирующую на присутствие даже одной живой клетки микроорганизма. Для исследования бактериальной и дрожжевой суспензии использовали титановую мембрану пористостью 37,0 % и средним диаметром пор 100 мкм.

Экспериментальные результаты зависимости концентрации различных видов бактерий от величины напряженности поля и времени циркуляции приведены на рис. 1 (рабочая площадь фильтра – 2,5 см<sup>2</sup>).

Характерной особенностью исследуемого процесса электрофильтрации является то, что он протекает при небольших (~1,5 В) значениях разности потенциалов на пористой металлокерамической мембране и противоэлектроде. Высокие значения напряженности поля достигаются за счет небольшого расстоя-

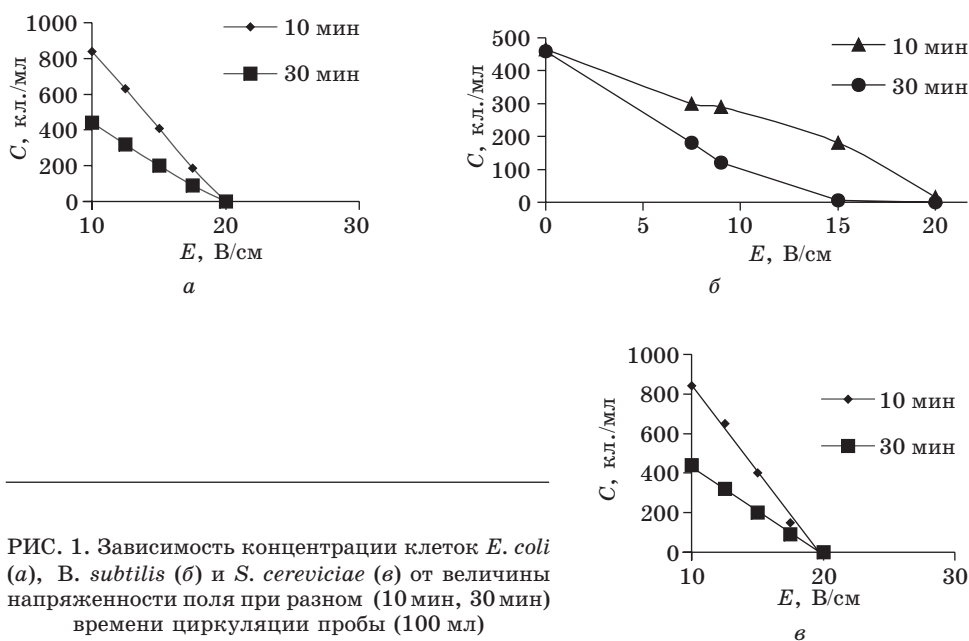


РИС. 1. Зависимость концентрации клеток *E. coli* (а), *B. subtilis* (б) и *S. cerevisiae* (в) от величины напряженности поля при разном (10 мин, 30 мин) времени циркуляции пробы (100 мл)

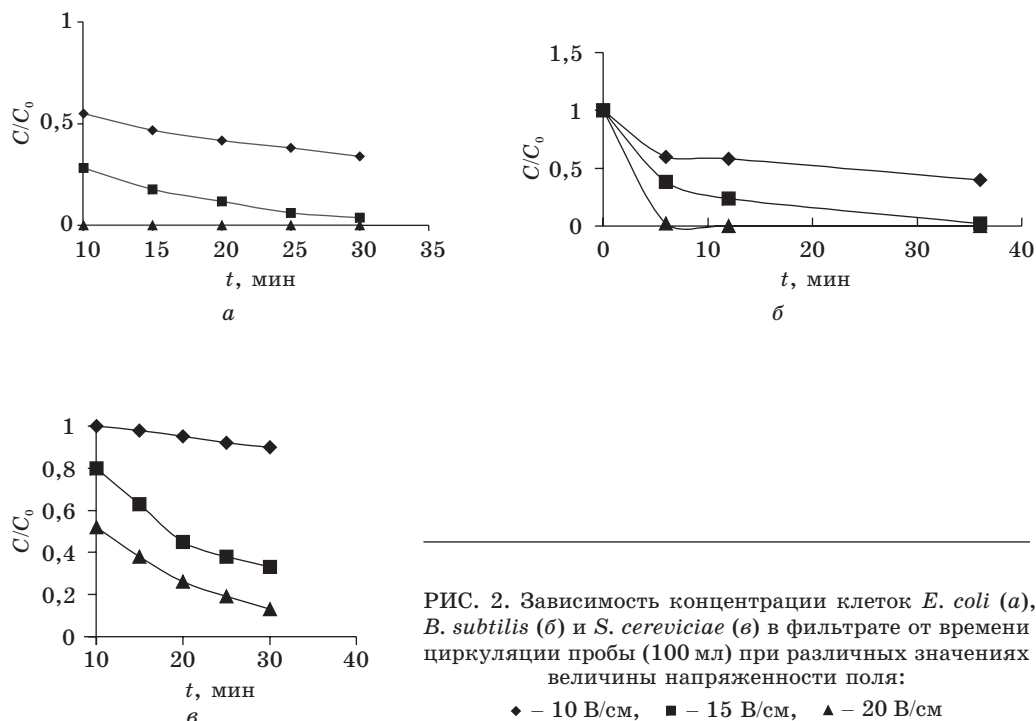


РИС. 2. Зависимость концентрации клеток *E. coli* (а), *B. subtilis* (б) и *S. cerevisiae* (в) в фильтрате от времени циркуляции пробы (100 мл) при различных значениях величины напряженности поля:

◆ – 10 В/см, ■ – 15 В/см, ▲ – 20 В/см

ния между электродами. При разности потенциалов на электродах выше 1,8 В начинается процесс электролиза воды, сопровождающийся выделением атомарного кислорода на аноде и стерилизацией водного коллоидно-дисперсного раствора микроорганизмов. Это наглядно видно из экспериментальных данных, представленных на рис. 2.

При отсутствии потенциала на фильтре наблюдается полный пропуск бактериальных клеток. Характерно, что на фильтрах с минимальным (40 мкм) размером пор удержание бактерий более эффективное, чем на фильтре с диаметром пор 100 мкм (рис. 3). Однако фильтр с диаметром пор 40 мкм забивается за очень короткий промежуток времени, что затрудняет его применение для изучения процесса электрофильтрации.

Полученные зависимости концентраций суспензий от величины напряженности поля, времени циркуляции пробы позволяют оптимизировать процесс освобождения жидкости от микроорганизмов.

Эффективность электроудерживания в случае чистой культуры микроорганизмов существенно зависит от величины напряженности поля на начальных стадиях фильтрации.

Можно выделить наличие двух зон: в первой протекает процесс электрофильтрации с интенсивным осаждением бактериальных клеток на фильтр, во второй процесс электрофильтрации сопровождается процессом обеззараживания. Примерной зоной раздела является величина напряжения электрического поля, равная 1,8 В, соответствующая началу электролиза водного коллоидно-дисперсного раствора микроорганизмов.



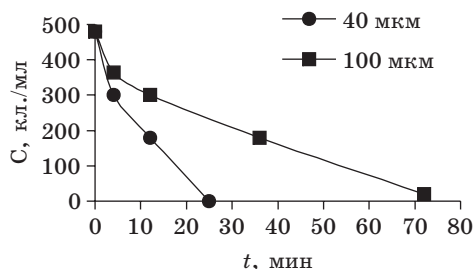


РИС. 3. Зависимость концентрации живых клеток *B. subtilis* в фильтрате от времени циркуляции пробы (100 мл) на фильтрах со средним диаметром пор 40 и 100 мкм,  $E = 9$  В/см

В процессе эксперимента были выявлены общие закономерности: грамположительные бактерии фильтруются лучше грамотрицательных, микроорганизмы хорошо отделяются от жидкости, однако живые клетки удерживаются лучше мертвых, убитых в автоклаве, подвижные – лучше неподвижных, палочковидные – лучше сферических.

Таким образом, на основании проведенных исследований можно сделать вывод, что предлагаемый метод фильтрации позволяет при достаточно высокой производительности эффективно очищать или стерилизовать микробиологические жидкости, содержащие бактерии или дрожжи.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Дытнерский Ю. И. Обратный осмос и ультрафильтрация. М., 1978. 251 с.
2. Хвант С. Т., Каммермейер И. Н. Мембранные процессы разделения / Под ред. Ю. И. Дытнерского. М., 1981. 464 с.
3. Брык М. Т., Цапюк Е. А. Ультрафильтрация. Киев, 1989. 288 с.
4. Шабловский В. О., Полуян А. Ф., Пилинович Л. П., Анащенко М. П. // Порошковая металлургия: Респ. межвуз. сб. научн. тр. 2002. Вып. 25. С. 113.
5. Полуян А. Ф., Шабловский В. О., Лысенко Ю. Ю. // Ресурсосберегающие экотехнологии: возобновление и экономия энергии, сырья и материалов: Материалы IV Междунар. научн.-техн. конф. Гродно, 2000. С. 26.
6. Полуян А. Ф., Шабловский В. О., Лысенко Ю. Ю. // Там же. 2000. С. 132.
7. Полуян А. Ф., Шабловский В. О., Анащенко М. П. и др. // Техника и технология защиты окружающей среды: Материалы междунар. научн.-техн. конф. Мн., 2002. С. 69.



Е. А. Чернявский, Ю. А. Лесникович, И. С. Стреха,  
И. Э. Адзериho, В. М. Шкуматов

---

## ИССЛЕДОВАНИЕ МОЛЕКУЛЯРНЫХ МЕХАНИЗМОВ ПРОКОАГУЛЯНТНОГО СОСТОЯНИЯ СИСТЕМЫ ГЕМОСТАЗА, ИНДУЦИРУЕМОГО ДЕЙСТВИЕМ НИЗКОЧАСТОТНОГО УЛЬТРАЗВУКА

**Ф**армакологический тромболизис с использованием различных активаторов плазминогена и механическое воздействие являются широко используемыми подходами для лечения артериальных и венозных тромботических заболеваний. Однако эти методы не всегда приводят к восстановлению кровотока, и успех терапии ограничен реокклюзиями, а также побочными эффектами в виде таких осложнений, как кровотечения, инсульт, эмболизация сгустка и разрушение стенки сосудов [1, 2]. В последнее время исследованиями *in vitro* [3–8], в экспериментах на животных [9–11] и начальными клиническими испытаниями [12, 13] было показано, что применение ультразвука (УЗ) в тромболитической терапии приводило к повышению эффективности тромболизиса и уменьшению вероятности возникновения различных осложнений. В настоящее время выделены два основных направления применения УЗ в тромболитической терапии: использование УЗ высокой интенсивности для механического разрушения тромбов и низкой интенсивности для усиления ферментативного фибринолиза [5]. УЗ высокой интенсивности разрушает сгусток без участия активаторов плазминогена [1, 13]. УЗ низкой интенсивности усиливает ферментативный тромболизис за счет возрастания скорости молекулярной диффузии к поверхности сгустка [8, 14], обратимых изменений структуры фибрина [1, 14] и увеличения связывания тканевого активатора плазминогена с фибрином [1]. Недавние исследования показывают, что низкочастотный УЗ в диапазоне 20–40 кГц обладает лучшей тканевой проницаемостью, меньшим температурным эффектом и является более эффективным для лизиса тромбов [1, 11, 15].

Известно, что тромболитическая терапия уже одной только стрептокиназой или тканевым активатором плазминогена вызывает предтромботическое состояние, связанное с увеличением активности тромбина [16, 17]. Этим объясняется возникновение реокклюзий у 3–6 % пациентов после успешного тромболизиса [2, 17]. Предложен ряд механизмов для объяснения предтромботического состояния, индуцируемого тромболитической терапией. Один из них предполагает образование свободного плазмина в результате системного лизиса, который может быть триггером коагуляции, активируя факторы контактного пути свертывания, фактор V, и, возможно, протромбин [17, 18]. Другой возможный механизм заключается в том, что тромбин, связанный с фиб-

рином, защищен от инактивации ингибиторами плазмы и способен проводить локальную активацию тромбоцитов и ускорять коагуляцию [16]. Кроме того, причиной прокоагулянтного состояния может быть высвобождающийся из лизированного тромба свободный тромбин. При этом тромбин может связываться с растворимыми продуктами деградации фибрина, что защищает его от действия ингибиторов [18]. Ранее было показано, что воздействие УЗ в сочетании со стрептокиназой, способствуя ускорению разрушения тромбов за счет активации плазминогена, одновременно сопровождалось активацией и тромбиновой системы [19]. Этот эффект в значительной степени обусловлен тем, что режимы УЗ-обработки подбирались на основании данных по общему состоянию гемостаза, не всегда четко отражающих возможные тонкие структурно-функциональные нарушения белков систем коагуляции и фибринолиза.

В настоящей работе был использован высокоочищенный нативный ингибитор сериновых протеаз (серпин) – антитромбин III (АТ III) и смесь четырех неактивированных факторов свертывания крови в виде препарата PPSB (про-тромбин – проконвертин – фактор IX – фактор X) для выявления белкового компонента(ов), наиболее чувствительного(ных) к действию УЗ. Рентгеноструктурные и биохимические исследования позволили обосновать значение полимерных агрегатов, нативной и латентной форм серпина в возможном развитии ряда патологий [20–24]. Интерес к различного рода конформерам АТ III в последнее время возрос в связи с обнаружением противоангиогенных и противоопухолевых свойств модифицированных форм этого ингибитора [25]. Препарат для заместительной терапии гемофилии В – PPSB-концентрат, на наш взгляд, является удобной моделью для изучения возможности активации факторов свертывания под действием УЗ, исходя из предпосылки, что даже локальная активация этих факторов может служить пусковым механизмом развития прокоагулянтного состояния. В целом установление специфических структурно-функциональных изменений АТ III и ферментов коагуляции необходимо для определения пороговых режимов УЗ-разрушения тромбов, а также проведения соответствующей фармакотерапии, что позволит минимизировать побочные эффекты акусто-ферментативного тромболизиса.

## МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

**Выделение АТ III.** АТ III выделяли из свежезамороженной плазмы доноров, используя фракционирование полиэтиленгликолем 6000 (20 %, масса/объем), после чего супернатант разводили равным объемом уравнивающего буфера (0,05 М натрий-фосфатный буфер, pH 7,4, содержащий 0,15 М NaCl, 10 мМ цитрата натрия, 5 мМ ЭДТА). Эту смесь наносили на колонку с гепарин-сефарозой, которую последовательно промывали уравнивающим буфером, а затем этим же буфером с 0,4 М NaCl. АТ III элюировали, используя градиент концентрации NaCl в уравнивающем буфере от 0,4 до 2 М. Фракцию, элюируемую при концентрации NaCl 0,8–1,0 М, диализовали против 0,05 М натрий-фосфатного буфера (pH 7,4), содержащего 0,15 М NaCl и хроматографировали на колонке с ДЭАЭ-целлюлозой DE 52 («Wathman») в режиме негативной адсорбции примесных белков. Белковый материал, элюируемый в свободном объеме колонки, концентрировали в центрифужных ультрафильтрационных картриджах с пределом

по молекулярной массе 30 кДа Centricon30 («Amicon»). Примесь полимерных агрегатов АТ III удаляли гель-хроматографией на колонке с сефадексом G-150 («Amersham Pharmacia Biotech»). С учетом возможного образования латентной формы, агрегатов и протеолитически модифицированного серпина процедуру выделения до стадии гель-хроматографии проводили в присутствии 0,1 мМ фенолметилсульфотрида при температуре 5–8 °С, исключая стадии лиофилизации. Чистота антитромбина подтверждалась ПААГ-электрофорезом в присутствии додецилсульфата натрия (DS-Na-ПААГ-электрофорез), а наличие агрегатов – гель-электрофорезом в неденатурирующих условиях с использованием прерывной буферной системы [26]. В качестве стандартов для электрофореза использовались фосфоорилаза b 94 кДа, альбумин из бычей сыворотки 67 кДа, овальбумин 43 кДа, карбоангидраза 30 кДа, соевый ингибитор трипсина 20 кДа,  $\alpha$ -лактальбумин 14,4 кДа («Pharmacia Biotech»). Концентрацию АТ III определяли спектрофотометрически, используя значение коэффициента молярного поглощения ( $\epsilon_{280 \text{ нм}}$ ) 37 700 М<sup>-1</sup>·см<sup>-1</sup> [24].

**Жидкостную хроматографию низкого давления** проводили с использованием автоматической системы «GradiFrac», включающей программируемый коллектор фракций, проточный УФ-монитор ( $\lambda = 280 \text{ нм}$ ), градиентный смеситель, перистальтический насос («Pharmacia Biotech»), в режимах градиентного или изократического элюирования. Аффинную хроматографию в аналитическом варианте для оценки нативной и латентной форм АТ III проводили на колонке (0,8×2,5 см) с гепарин-сефарозой при 5–8 °С.

**Источник ультразвука.** В качестве источника УЗ использовали аппарат для разрушения тромбов «Пульсар» АРТ-УН1, разработанный в Белорусской государственной политехнической академии (Минск, Беларусь). Аппарат включает УЗ-генератор с регулируемой мощностью и ультразвуковую колебательную систему, состоящую из пьезоэлектрического преобразователя ультразвуковых колебаний, гибкой волноводной системы переменного сечения длиной 560 мм для концентрирования УЗ-колебаний на рабочий инструмент. Диаметр конечной ступени волновода – 0,8 мм, диаметр излучающей поверхности рабочего инструмента – 1,8 мм, регулирование интенсивности УЗ-колебаний – от 1 до 30 Вт/см<sup>2</sup>. В тех случаях, когда это дополнительно не оговаривалось, озвучивание проводили при частоте 26 кГц и интенсивности УЗ 26 Вт/см<sup>2</sup>. Кювета, содержащая озвучиваемые растворы белков (0,5–1,0 мг в 1 мл) в 0,05 М натрий-фосфатном буфере (рН 7,4) с 0,15 М NaCl, термостатировалась при 37 °С (при УЗ-обработке температура повышалась не более чем на 0,5 °С). Непосредственно перед обработкой УЗ АТ III подвергали дополнительной хроматографии на колонке с гепарин-сефарозой для отделения спонтанно образующейся латентной формы и диализовали против буфера для озвучивания, а PPSB-концентрат диализовали против этого же буфера для удаления маннитола.

**Содержание функционально активного АТ III** после воздействия УЗ рассчитывали, используя очищенный АТ из плазмы человека в качестве стандарта. Калибровочную кривую получали в результате инкубации известного количества контрольного стандарта в диапазоне от 2 до 20 нмоль в присутствии 20-кратного молярного избытка полноразмерного нефракционированного гепарина ( $M_r$  17 500 Да) с постоянным количеством тромбина (8 нмоль) в объеме 200 мкл в течение 40 мин при 37 °С в 0,05 М натрий-фосфатном буфе-

ре (рН 7,4), содержащем 0,1 М NaCl. После инкубации остаточную тромбинную активность определяли добавлением смеси к 1,8 мл этого же буфера, содержащего 100 мкМ субстрата S-2238 (H-D-Phe-Pip-Arg-pNA, «Chromogenix»). Начальную скорость гидролиза субстрата S-2238 со свободным тромбином [27] измеряли в двойном эксперименте по поглощению высвобождаемого *n*-нитроанилидного фрагмента при 405 нм на спектрофотометре «Shimadzu 1202» с использованием программы кинетических измерений.

Высокоэффективную жидкостную хроматографию высокого давления (ЖХВД) проводили на хроматографе «Shimadzu LC-10AD» с использованием UV/VIS фотодиодного детектора SPD-M10A. Для гель-проникающей хроматографии применяли колонку «SPHEROGEL TSK» (7,5 x 300 мм) («Beckman»), а для анионообменной хроматографии – колонку «ET NUCLEOSIL 4000-7 PEI» (4x125 мм) («Macherey-Nagel»). Голубой декстран ( $2 \cdot 10^6$  Да) использовали для определения свободного объема колонки для гель-проникающей хроматографии, которую калибровали с использованием тироглобулина,  $\gamma$ -глобулина, овальбумина и цитохрома с с  $M_r$ , равными 670, 158, 45 и 12,5 кДа соответственно. Условия хроматографии и обработка хроматограмм (форма градиента, интегрирование площадей пиков, скорость подачи элюента) задавались программным обеспечением Shimadzu CLASS VP (Япония).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Влияние ультразвука на структурно-функциональные переходы: нативный – латентный – агрегатный АТ III. Использовали высокоаффинный к гепарину нативный серпин, полученный аффинной хроматографией непосредственно перед проведением экспериментов (время хранения при 5 °С не превышало 2 сут). Обработку УЗ проводили при 37 °С в 0,05 М натрий-фосфатном буфере (рН 7,4) при концентрации серпина 0,5–1 мг/мл и интенсивности УЗ 5–26 Вт/см<sup>2</sup> с частотой 26 кГц. В специальных опытах установлено, что при интенсивности УЗ в диапазоне 5–15 Вт/см<sup>2</sup> заметных отличий при оценке содержания АТ III по остаточной амидолитической активности тромбина по сравнению с инкубацией при 37 °С не наблюдалось. На рис. 1 приведены хроматограммы образцов АТ III, иллюстрирующие воздействие на белок УЗ более высокой мощности (26 Вт/см<sup>2</sup>) и температуры 37 °С. Инкубация при 37 °С в течение 1 ч сопровождалась некоторым увеличением содержания агрегатов (пик 1,  $M_r > 400\,000$ , 6,9 %) по сравнению с исходным образцом (1,2 %), а суммарное количество латентной и нативной форм в смеси составляло 93,2 % ( $M_r\,65\,000$ , пик 2), тогда как в озвученном образце при этой же температуре содержание агрегатных полимеров достигало 23,7 %, а смеси латентной и нативной форм уменьшалось до 76,3 %. На вставках на рис. 1 изображены электрофореграммы образцов АТ III после гель-электрофореза в неденатурирующих условиях, которые подтверждают образование полимерных форм АТ III (рис. 1, б и в) по сравнению с исходным образцом (рис. 1, а). Из полученных результатов следует, что высокоочищенный АТ III в отсутствие стабилизирующих добавок (маннитол, цитрат натрия, глицерин, альбумин) способен уже при температуре 37 °С к переходу в агрегатные формы. Действие УЗ значительно усиливает этот эффект. Интересно, что по данным ЖХВД образование полимерных агрегатов не происходило через димерную фор-

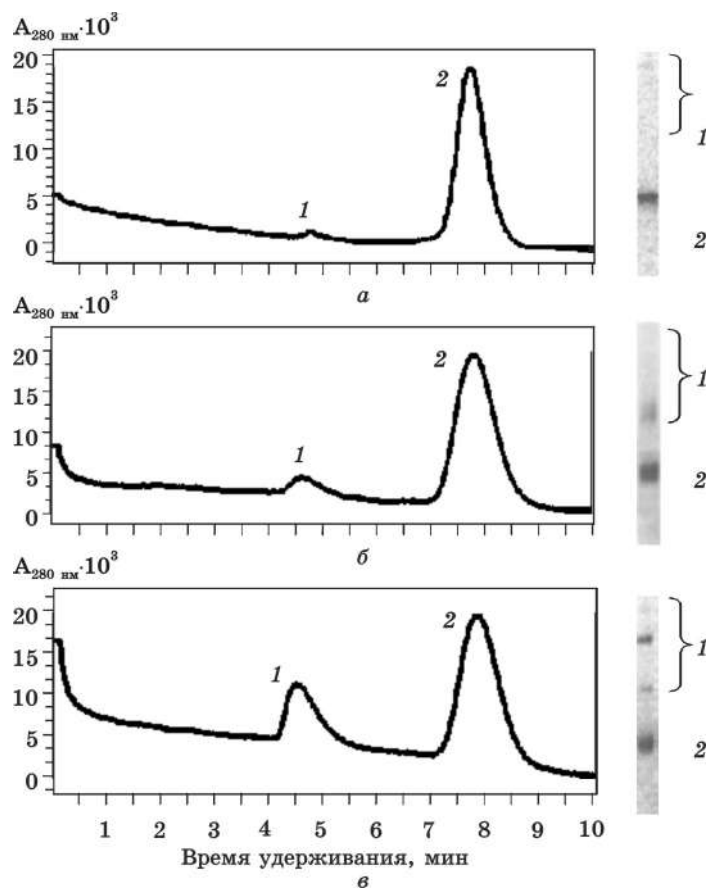


РИС. 1. Анализ методами гель-проникающей ЖХВД и гель-электрофореза образования агрегатов (1) и содержания мономерной формы (2) АТ III:

*a* – исходный АТ III, *б* – образец АТ III, инкубированный 1 ч при 37 °С, *в* – образец АТ III, подвергнутый воздействию УЗ (26 Вт/см<sup>2</sup>, 26 кГц) при 37 °С в течение 1 ч. На вставках справа приведены электрофореграммы соответствующих образцов АТ III, полученные после гель-электрофореза в неденатурирующих условиях

му, которая являлась определяющей при проведении кристаллизации для рентгеноструктурных исследований этого серпина [28, 29]. Как правило, белковые агрегаты образуются за счет слабых нековалентных взаимодействий, таких как водородные связи, гидрофобные взаимодействия. Поскольку АТ III – одноцепочечный гликопротеид, а 6 остатков цистеина образуют три дисульфидные связи [30], то не исключена возможность ковалентных межмолекулярных сшивок дисульфидными мостиками. Проведение гель-электрофореза в присутствии додецилсульфата натрия без предварительного восстановления белка 2-меркаптоэтанолом показало отсутствие межмолекулярных дисульфидных связей. Это подтверждает, что агрегация не является следствием реакций тиол-дисульфидного обмена в ходе процессов разворачивания – свертывания, индуцируемых воздействием УЗ.



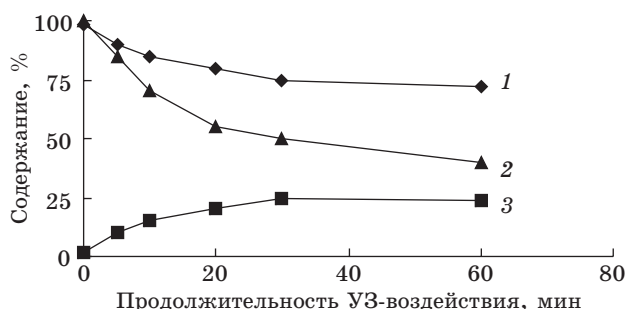


РИС 2. Зависимость содержания мономерной (1), агрегатной форм (2) и активного АТ III (3) от продолжительности непрерывного УЗ-воздействия

На рис. 2 приведено изменение содержания агрегатных форм ( $M_r > 400\,000$  Да) и мономерного белка ( $M_r\,65\,000$  Да), а также АТ III, оцениваемого по остаточной активности тромбина с хромогенным субстратом S-2238, в зависимости от продолжительности воздействия УЗ. Общей закономерностью при различных временных интервалах УЗ-экспонирования являлось увеличение содержания агрегатов при пропорциональном уменьшении содержания исходного белка, что свидетельствовало о том, что другие агрегатные формы различной кратности (димеры, тримеры, тетрамеры) являлись интермедиатами при образовании агрегатов ( $M_r > 400\,000$  Да). Из рис. 2 видно, что доля агрегатов от общего количества АТ III не превышает 25 %. Вместе с тем параллельно измеряемая остаточная амидолитическая активность тромбина (количество нативного АТ III) уменьшалась значительно существеннее, чем можно было объяснить, исходя из образования только функционально неактивных агрегатов. Такой формой могла являться латентная форма АТ III, обладающая пониженным сродством к гепарину, или протеолитически модифицированный конформер серпина [21, 22, 31]. Для проверки этого предположения была проведена аналитическая аффинная хроматография на колонке с гепарин-сефарозой озвученного образца АТ III (рис. 3). На профиле элюирования четко видны три пика: пик I (12 % от общего количества белка) содержал белковый материал, элюируемый в свободном объеме колонки, пик II (48 %) содержал белок, элюируемый при концентрации NaCl 0,35–0,4 М и, наконец, пик III (40 %) содержал высокоаффинный к иммобилизованному лиганду белок (элюирование достигалось при концентрации NaCl 0,9–1,0 М). DS-Na-ПААГ-электрофорез показал, что все три пика содержали одну мономерную форму белка с  $M_r\,65\,000$  Да, что говорило об отсутствии расщепления полипептидной цепи серпина или образования ковалентных межмолекулярных сшивок. Объединенные фракции были сконцентрированы примерно в 10 раз в центрифужных ультрафильтрационных картриджах, и с помощью гель-проникающей ЖХВД было установлено, что белок фракции I, не взаимодействующий с иммобилизованным гепарином, являлся исключительно нековалентным полимером (агрегатом), а низкоаффинная фракция II (латентная форма) состояла на 90 % из протомерной формы серпина и на 10 % из агрегатов. Фракция III представля-

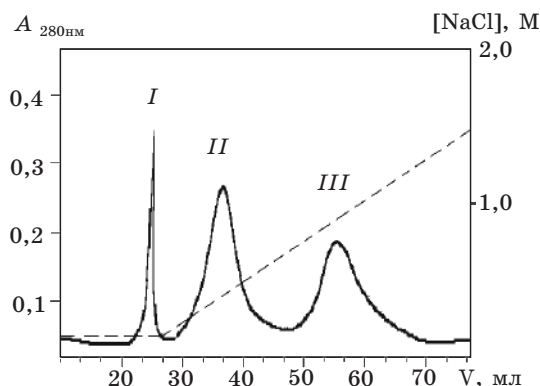


РИС. 3. Аффинная хроматография АТ III, подвергнутого действию УЗ ( $26 \text{ Вт/см}^2$ ,  $26 \text{ кГц}$ ,  $37^\circ\text{C}$ ,  $1 \text{ ч}$ ), на колонке с гепарин-сефарозой: I, II и III – объединенные фракции для последующего концентрирования и анализа геле-проникающей ЖХВД

ла собой высокоаффинный к гепарину нативный серпин. Состав различных форм АТ III по данным геле-проникающей ЖХВД и аффинной хроматографии представлен в табл. 1.

Таблица 1

Содержание агрегатной, латентной и нативной форм АТ III по данным геле-проникающей ЖХВД и аффинной хроматографии на гепарин-сефарозе

Образец	Агрегаты, %	Латентная форма, %	Нативная форма, %
Исходный АТ III	1,2	–	98,8
АТ III (1ч, $37^\circ\text{C}$ )	6,9	27,3	65,8
АТ III (УЗ, 1 ч, $37^\circ\text{C}$ )	23,7	40,6	35,7

Из полученных результатов следовало, что действие УЗ сопровождалось увеличением образования как ингибиторно неактивной латентной формы, обладающей по отношению к гепарину пониженным сродством, так и агрегатов, не образующих комплексов с гепарином.

Исследовано также влияние различных добавок на процессы индуцированного УЗ образования агрегатных и латентной форм АТ III. Использовали как природный физиологический комплексообразующий эффектор гепарин [32–34], так и его полусинтетический аналог пентозанполисульфат, представляющий собой высокосульфатированную поликсилозу, статистически содержащую на каждой десятой единице одну глюкуроновую группу [35]. Кроме того, в качестве протектора образования агрегатов применили цитрат натрия [21]. Полученные результаты приведены в табл. 2.

Содержание агрегатов и мономерных форм оценивали геле-проникающей ЖХВД нативной формы – по остаточной амидолитической активности тромби-

на, используя для построения калибровочного графика нативный препарат АТ III (агрегаты не более 2 %). Количество латентной формы определяли как разность между общим содержанием исходного АТ III и суммой мономерной и агрегатной форм, поскольку проведение аналитической аффинной хроматографии на колонке с гепарин-сефарозой для оценки латентной формы было затруднено вследствие элюирования различных форм АТ III в свободном объеме колонки из-за наличия растворимых лигандов – гепарина или пентозанполисульфата. Содержание агрегатов, латентной и нативной форм для образцов АТ III, подвергнутых воздействию УЗ без введения протектирующих добавок, находилось на близком уровне как по определению сочетанием аффинной хроматографии и ЖХВД (табл.1), так и сочетанием ЖХВД и остаточной активности тромбина (табл.2). В присутствии гепарина содержание нативной формы было наивысшим (85,2 %), тогда как цитрат натрия и пентозанполисульфат оказывали примерно одинаковый стабилизирующий эффект (нативная форма составляла соответственно 69,7 и 63,6 %). При всех протектирующих добавках количество агрегатов составляло 6–12 % при пропорциональном уменьшении мономерных форм. Вместе с тем гепарин оказывал наиболее существенное влияние на образование латентной формы (ее содержание составляло 9,2 %), в то время как цитрат натрия и пентозанполисульфат существенно менее эффективно стабилизировали нативную форму – содержание латентной формы составляло соответственно 22,3 и 24,4 % (табл. 2).

Таблица 2

Содержание агрегатной, латентной и нативной форм АТ III при обработке образцов белка УЗ в присутствии различных эффекторов

Образец	Агрегаты, %	Латентная форма, %	Нативная форма, %
АТ III, УЗ, 37 °С, 1 ч	22,2	37,8	40,0
АТ III + гепарин (0,2 мМ)	5,6	9,2	85,2
АТ III + пентозанполисульфат (0,2 мМ)	12,0	24,4	63,6
АТ III + цитрат натрия (0,25 М)	8,0	22,3	69,7

Полученные результаты свидетельствовали о том, что воздействие УЗ дестабилизировало молекулу нативного АТ III за счет разрушения внутримолекулярных нековалентных связей, в результате чего происходило образование агрегатов и латентной формы. Латентная форма АТ III является наиболее устойчивой конформацией серпина [21]. Механизм образования полимерных агрегатов не известен, но по аналогии с образованием димеров [23] можно предположить, что они имеют линейный характер: центральная реактивная петля одной молекулы АТ III входит в другую молекулу с образованием неактивной формы, та в свою очередь отдает свою центральную реактивную петлю в следующую молекулу и т. д. Межмолекулярные ковалентные сшивки в результате модификации кислородсодержащими радикалами остатков цистеина или ароматических аминокислот исключены, или в данных условиях озвучивания их обнаружение находится за пределами чувствительности ЖХВД и гель-электрофореза. В присутствии гепарина АТ III более устойчив к действию

УЗ (по критериям образования агрегатов и латентной формы), чем в присутствии цитрата натрия или пентозанполисульфата. Комплекс АТ III и гепарина стабилизирован большим числом водородных связей между сульфатными и карбоксильными группировками пентасахаридной последовательности молекулы гепарина и остатками Arg и Lys молекулы ингибитора. При комплексообразовании центральная реактивная петля серпина располагается в более экспонированной ориентации в результате закрытия А-слоя и удлинения спирали D, на которой происходит смещение зарядов [32]. Очевидно, сульфатированные полисахариды, как достаточно большие полианионы, в различной степени блокируют конформационные изменения молекул АТ III, способствующие их слиянию в полимерные агрегаты. На основании полученных результатов нельзя исключить, что в условиях обработки тромбов *in vivo* действие УЗ может оказаться фактором, ускоряющим процесс локального образования конформационно неактивных форм серпина и, следовательно, повышенной активности факторов свертывания крови.

**Влияние УЗ на комплексный препарат PPSB.** Молекулярными мишенями АТ III являются прежде всего активированные факторы свертывания крови – тромбин (FIIa) и фактор Ха. В настоящее время благодаря биохимическим и рентгеноструктурным исследованиям хорошо обоснован механизм конформационной активации АТ III гепарином с последующим молекулярным «захватом» молекулами серпина соответствующих активированных факторов. Вначале необходимо было выявить возможность прямого действия УЗ на неактивированные факторы свертывания. Для этого был использован PPSB-концентрат, содержащий смесь IX, II, VII и X факторов свертывания крови. Для оценки изменения содержания неактивированных факторов под действием УЗ применяли ЖХВД для разделения белковых факторов PPSB-комплекса в неденатурирующих условиях.

Сильный катионообменник с привитыми остатками сульфоновой кислоты (Nucleogel SCX 1000-8/46) или гидрофобный носитель с фенильными остатками (TSK Phenyl-5PW) при ЖХВД в различных режимах хроматографии не позволили добиться удовлетворительных результатов разделения. Как и предполагалось на основании значений изоэлектрических точек отдельных факторов, наилучшие результаты были получены при использовании анионообменной ЖХВД на полиэтилениминосодержащем носителе (Nucleosil 4000-7 PEI). В качестве иллюстрации на рис. 4 представлены профили элюирования при ЖХВД контрольного (37 °C, 1 ч) и озвученного (26 Вт/см<sup>2</sup>, 37 °C, 1 ч) образцов PPSB-концентрата. Интегрирование пиков позволило установить (с учетом поправок на коэффициенты молярного поглощения при 280 нм для индивидуальных факторов) относительное содержание факторов свертывания в озвученном образце: фактор VII – 15 %, фактор X – 22 %, фактор II – 28 % и фактор IX – 35 %. Эти значения соответствуют данным спецификации препарата по относительной активности и в пределах точности ЖХВД близки к контрольному образцу PPSB-комплекса. Необходимо отметить, что ЖХВД проводилась в неденатурирующих условиях, поэтому образование «легких» и «тяжелых» цепей как продуктов активации проферментов не фиксировалось из-за наличия межцепочечных дисульфидных связей. Близкий характер профилей элюирования позволил сделать заключение, что акустохимические реакции не вызывали значительных нару-

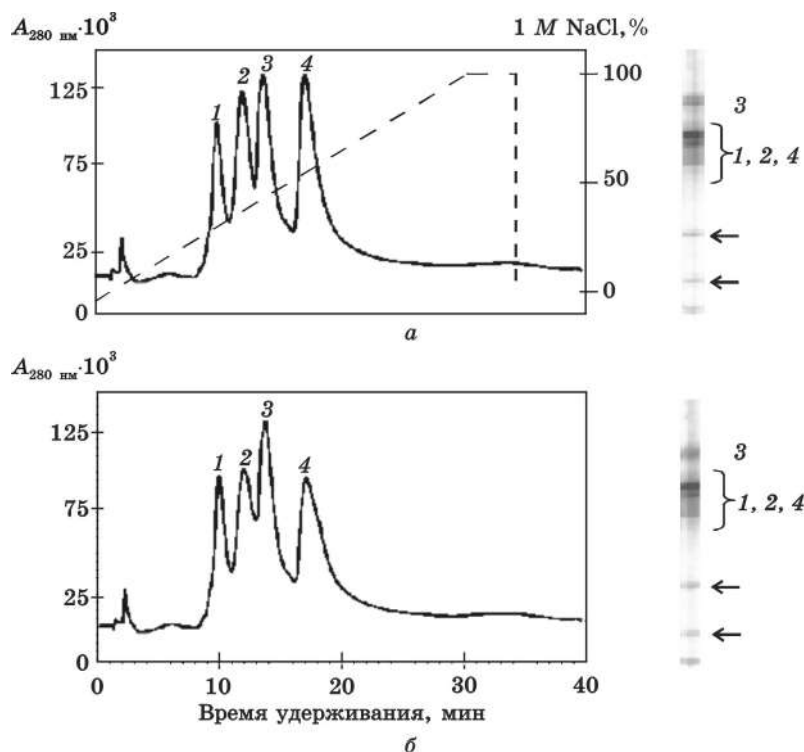


РИС. 4. Анализ методом анионообменной ЖХВД и DS-Na-ПААГ-электрофореза белков PPSB-комплекса после инкубации при 37 °C в течение 1 ч контрольного (а) и озвученного в течение 1 ч при 37 °C (б) образцов: 1 – фактор VII, 2 – фактор X, 3 – фактор II, 4 – фактор IX. Стрелками на электрофореграммах показаны «тяжелые» и «легкие» цепи факторов

шений структуры белков (модификация боковых радикалов аминокислот, ковалентная или нековалентная агрегация). При гель-электрофорезе как контрольный, так и озвученный образцы PPSB-комплекса характеризовались близким количественным и качественным распределением полипептидных цепей (вставки на рис. 4). Было обнаружено дополнительное незначительное накопление «тяжелых» и «легких» цепей по сравнению с исходным PPSB-комплексом, что свидетельствовало о минорной активации проферментов за счет следов эндогенных активированных протеиназ [36]. УЗ не промотировал эндогенный протеолиз и соответствующую активацию факторов свертывания в препарате PPSB. Устойчивость проферментов коагуляции к действию УЗ может быть обусловлена уникальной структурной организацией этих белков [37]. Они являются 4-доменными гликопротеидами, которые вследствие наличия углеводных компонентов устойчивы к повреждению за счет свободных радикалов, генерируемых кавитацией [38]. Кроме того, в молекулах этих белков имеются многочисленные внутрицепочечные дисульфидные связи, которые могут препятствовать разворачиванию и денатурации нативных белковых глобул под действием УЗ. Необходимо также

учитывать, что PPSB-концентрат содержит в своем составе гепарин, который может стабилизировать белки за счет комплексообразования, а также являться эффективной «ловушкой» свободных радикалов. В частности, сульфатированные полисахариды могут выступать как комплексообразующие лиганды и межмолекулярные нековалентно сшивающие реагенты для белков PPSB-концентрата [39]. Несмотря на отсутствие выраженного прямого действия, детальный анализ воздействия УЗ на полноту и кинетику активации проферментов коагуляции в различных условиях является предметом последующих исследований, так как функциональные модели могут быть более информативными при оценке акустохимических воздействий. В частности, ранее нами показано, что при превышении терапевтических доз УЗ-обработки белковый активатор плазминогена – стрептокиназа подвергалась необратимой агрегации, а также разворачиванию с повышением доступности для протеолитической атаки продуктом активации – плазмином [40], а структурно-функциональная модель активации эквимольной смеси проферментов трипсиногена и химотрипсиногена показала, что наиболее чувствительным компонентом к воздействию УЗ являлся трипсин [41].

Работа выполнена при финансовой поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (гранты Б00-259 и Б00М-027).

## ЛИТЕРАТУРА

1. Francis C. W., Suchkova V. N. // Vasc. Med. 2001. Vol. 6. P. 181.
2. White H. D., Von de Werf F. // Circulation. 1998. Vol. 97. P. 1632.
3. Dhond M. R., Nguyen T. T., Dolan C. et al. // J. Amer. Soc. Echocardiogr. 2000. Vol. 13. P. 1025.
4. Francis C. W. // Echocardiography. 2001. Vol. 18. P. 239.
5. Gaul G. B. // Thromb. Haemost. 1999. Vol. 82. P. 157.
6. Luo H., Birnbaum Y., Fishbein M. C. et al. // Thromb. Res. 1998. Vol. 89. P. 171.
7. Pfaffenberger S., Devcic-Kuhar B., El-Rabadi K. et al. // Thromb. Haemost. 2003. Vol. 89. P. 583.
8. Sakharov D. V., Hekkenberg R. T., Rijken D. C. // Thromb. Res. 2000. Vol. 100. P. 333.
9. Riggs P. N., Francis C. W., Bartos S. R. et al. // Cardiovasc. Surg. 1997. Vol. 5. P. 201.
10. Siegel R. J., Atar S., Fishbein M. C. et al. // Echocardiography. 2001. Vol. 18. P. 247.
11. Suchkova V. N., Baggs R. B., Francis C. W. // Circulation 2000. Vol. 101. P. 2296.
12. Rhodes J. M., Cho J. S., Gloviczki P. et al. // J. Vasc. Surg. 2000. Vol. 31. P. 1193.
13. Rosenschein U., Brosh D., Halkin A. // Curr. Interv. Cardiol. Rep. 2001. Vol. 3. P. 5.
14. Braaten J., Goss R. A., Francis C. W. // Thromb. Haemost. 1997. Vol. 78. P. 1063.
15. Nedelmann M., Eicke B. M., Lierke E. G. et al. // J. Ultrasound. Med. 2002. Vol. 21. P. 649.
16. Herault J. P., Bernat A., Pflieger A. M. et al. // J. Pharmacol. Exp. Ther. 1997. Vol. 283. P. 16.
17. Hoffmeister H. M., Szabo S., Kastner C. et al. // Circulation. 1998. Vol. 98. P. 2527.
18. Weitz J. I., Leslie B., Hudoba M. // Circulation. 1998. Vol. 97. P. 544.
19. Mrochek A. G., Adzerikho I. E., Dmitriev V. V. // Hospitalis. 1997. Vol. 67. P. 7.
20. Carrel R. W., Ewans D. L., Stein P. E. // Nature. 1991. Vol. 353. P. 576.
21. Wardell M. R., Chang W. S., Bruce D. et al. // Biochemistry. 1997. Vol. 36. P. 13133.
22. Beauchamp N. J., Pike R. N., Daly M. et al. // Blood. 1998. Vol. 92. P. 2696.
23. Huntington J. A., McCoy A., Belzar K. J. et al. // J. Biol. Chem. 2000. Vol. 275. P. 15377.
24. Desai U., Swanson R., Bock S. C. et al. // J. Biol. Chem. 2000. Vol. 275. P. 18976.



25. O'Reilly M. S., Pirie-Shepherd S., Lane W. S., Folkman J. // Science. 1999. Vol. 285. P. 1926.
26. Laemmli U. K. // Nature. 1970. Vol. 227. P. 680.
27. Desai U. R., Petitou M., Bjork I., Olson S. T. // J. Biol. Chem. 1998. Vol. 273 P. 7478.
28. Schreuder H. A., de Boer B., Dijkema R. et al. // Nat. Struct. Biol. 1994. Vol. 1. P. 48.
29. Carrell R. W., Stein P. E., Fermi G., Wardell M. R. // Structure. 1994. Vol. 2. P. 257.
30. Kridel S. J., Knauer D. J. // J. Biol. Chem. 1997. Vol. 272. P. 7656.
31. Picard V., Marque P-E., Paolucci F. et al. // J. Biol. Chem. 1999. Vol. 274. P. 4586.
32. Jin L., Abrahams J.P., Skinner R. et al. // Proc. Natl. Acad. Sci. USA. 1997. Vol. 94. P. 14683.
33. Ersdal-Badju E., Lu A., Zuo Y. et al. // J. Biol. Chem. 1997. Vol. 272. P. 19393.
34. Meagher J. L., Huntington J. A., Fan B., Gettins P. G. W. // J. Biol. Chem. 1996. Vol. 271. P. 29353.
35. Scully M. F., Kakkar V. V. // Thromb. Res. 1984. Vol. 36. P. 187.
36. Лесникович Ю. А., Шкуматов В. М. // Вестн. Белорус. ун-та. Сер. 2. 2000. № 1. С. 31.
37. Internet: [www.expasy.org/sprot](http://www.expasy.org/sprot) <<http://www.expasy.org/sprot>>.
38. Гринцевич Е. Э., Адзерихо И. Э., Мрочек А. Г., Метелица Д. И. // Биохимия. 2001. Т. 66. С. 913.
39. Шкуматов В. М., Лесникович Ю. А., Рудой А. Л. // Изв. НАН Беларуси. Сер. хим. н. 2000. № 2. С. 86.
40. Лесникович Ю. А., Адзерихо И. Э., Шкуматов В. М. // Вопр. мед. химии. 2003 (в печати).
41. Ovsianko S. L., Chernyavsky E. A., Minchenya V. T. et. al. // Ultrason. Sonochem. 2003 (в печати).

## РЕФЕРАТЫ

*Ивашкевич О. А., Нечепуренко Ю. В., Рахманов С. К.* Учреждению Белорусского государственного университета «Научно-исследовательский институт физико-химических проблем» – 25 лет // Химические проблемы создания новых материалов и технологий: Сб. ст. Вып. 2. Минск, 2003. С. 7–11.

Рассмотрены этапы становления и развития института в историческом аспекте, основные направления выполняемых фундаментальных и прикладных научных исследований, а также итоговые количественные показатели деятельности института за 25 лет его существования.

Библиогр. 1 назв.

УДК 541.1:541.34:541.128

*Свиридов В. В., Браницкий Г. А., Рахманов С. К.* Формирование структур на основе нанодисперсных металлов в результате гетерогенных окислительно-восстановительных химических реакций // Химические проблемы создания новых материалов и технологий: Сб. ст. Вып. 2. Минск, 2003. С. 12–37.

Обзор результатов экспериментальных исследований в области химии твердого тела, выполненных сотрудниками НИИ ФХП БГУ и химического факультета БГУ под руководством авторов. Особое внимание уделено результатам изучения процессов роста нанодисперсных металлов и наноструктурированных металлических пленок при фотолитзе и термическом разложении твердых веществ, а также химическом осаждении металлов на активированную поверхность в водных средах.

Библиогр. 25 назв.

УДК 772.1+778.6

*Браницкий Г. А., Сташенок В. Д., Сергеева О. В., Свиридов В. В.* Получение многоцветных фотографических изображений на черно-белых AgHal-слоях без использования красителей и окрашенных пигментов // Химические проблемы создания новых материалов и технологий: Сб. ст. Вып. 2. Минск, 2003. С. 38–55.

При использовании традиционных методов обработки экспонированных AgHal-слоев получают либо черно-белое, сформированное из серебра в виде нитей или клубков таких нитей, либо цветное изображение из ярких красителей.

В статье рассматриваются не имеющие аналогов в мировой практике процессы получения многоцветных (полихромных) изображений на AgHal-слоях, на которых при обычной химико-фотографической обработке образуются черно-белые изображения. Показано, что полихромные изображения состоят не из нитевидных, а из компактных наноразмерных кристаллов серебра, которые на участках фотослоя с различной экспозицией имеют разные размеры и форму, что определяет их способность селективно поглощать или рассеивать падающий на них свет видимой области спектра.

Библиогр. 22 назв., ил. 9., табл. 1.

УДК 541.18.041+541.15+541.14

Шевченко Г. П., Свиридов В. В. **Нанодисперсные металлы, формируемые в реакциях химического восстановления в водной среде** // Химические проблемы создания новых материалов и технологий: Сб. ст. Вып. 2. Минск, 2003. С. 56–73.

Исследованы процессы формирования моно- и биметаллических наночастиц металлов (серебра, меди, золота, никеля и др.) в реакциях химического восстановления в водной среде и определены факторы, влияющие на их размер, форму, распределение по размерам, морфологию, а также структуру (для биметаллических наночастиц).

Библиогр. 59 назв., ил. 9, табл. 3.

УДК 546.57:541.6:535.33

Матулис Виталий Э., Ивашкевич О. А. **Исследование применимости теории DFT для расчетов электронной, геометрической структуры и энергетических характеристик кластеров серебра** // Химические проблемы создания новых материалов и технологий: Сб. ст. Вып. 2. Минск, 2003. С. 74–99.

В рамках модели DFT проведено систематическое исследование влияния типа функционала и базисного набора на точность результатов расчета равновесной геометрии, энергий вертикального отрыва электрона от кластерных анионов (VDE), энергий возбуждения нейтральных кластеров с геометрией аниона ( $T_e$ ) и вертикального потенциала ионизации ( $IP_v$ ) для кластеров серебра с  $n \leq 6$ . На основании полученных данных разработан новый полуэмпирический функционал, позволяющий в сочетании с умеренным базисным набором получать расчетные значения указанных характеристик, хорошо согласующиеся с экспериментальными данными. Показано, что для всего исследованного ряда анионных кластеров  $Ag_n$  ( $n = 2-10$ ) отличие рассчитанных с использованием предложенного функционала значений VDE и  $T_e$  для наиболее устойчивых изомеров от соответствующих экспериментальных величин не превышает 0,1 эВ. Сопоставление результатов расчетов с экспериментальными данными фотоэлектронной спектроскопии впервые позволило надежно идентифицировать пространственное строение кластеров  $Ag_7$ ,  $Ag_9$  и  $Ag_{10}$ .

Библиогр. 44 назв., ил. 6, табл. 7.

УДК 621.357.7

Гаевская Т. В., Цыбульская Л. С., Бык Т. В. **Формирование, структура и свойства электрохимически осаждаемых цинк-никелевых сплавов** // Химические проблемы создания новых материалов и технологий: Сб. ст. Вып. 2. Минск, 2003. С. 100–110.

Исследованы закономерности формирования, состав и структура электрохимически осаждаемых цинк-никелевых сплавов. Установлено, что при варьировании характеристик растворов (природа лигандов, концентрация соосаждаемых металлов, pH) и условий осаждения (плотность тока, потенциал осаждения) можно изменить характер соосаждения цинка и никеля от аномального к нормальному, а также регулировать содержание никеля в сплавах (от долей до 90 ат. %). С помощью рентгенофазового анализа показано, что из полилигандного аммиакатно-дифосфатного раствора осаждаются гомогенные по фазовому составу ( $Ni_5Zn_{21}$ ,  $Ni_3Zn_{22}$ , твердый раствор Zn в Ni или Ni в  $Ni_5Zn_{21}$ ), а из хлоридного раствора двухфазные ( $Ni_5Zn_{21}$  и кристаллического Zn либо Ni) пленочные цинк-никелевые покрытия. Наибольшей коррозионной стойкостью обладают покрытия, содержащие 19 ат. % никеля и фазу интерметаллида  $Ni_5Zn_{21}$ .

Библиогр. 17 назв., ил. 5, табл. 3.

УДК 621.793.3, 621.357

*Воробьева Т. Н., Телеш Е. С., Врублевская О. Н. Получение пленок олова и золота с использованием реакций контактного вытеснения // Химические проблемы создания новых материалов и технологий: Сб. ст. Вып. 2. Минск, 2003. С. 111–121.*

Изучены процессы контактного вытеснения в системах ионы олова – цинк, ионы золота – никель, ионы олова – медь. При исследовании кинетики реакций методом атомно-абсорбционной спектроскопии установлено, что скорость осаждения олова на цинке описывается уравнением первого порядка для обратимой реакции. Процессы осаждения золота на никеле и олова на меди подчиняются кинетике необратимых реакций первого порядка. Показано, что отклонения от уравнения скорости первого порядка для всех изученных систем связаны с изменением микроструктуры и истинной площади поверхности пленок на протяжении реакции. При анализе состава полученных пленок методами рентгенографии и оже-электронной спектроскопии установлено, что металл растворяющейся подложки может включаться либо в объем, либо в приповерхностную область растущей пленки с образованием сплавов или тонкопленочных композиционных материалов. Показана возможность получения плотных, защитных пленок золота на никеле, олова на меди и цинке толщиной 0,1, 2 и 4 мкм соответственно.

Библиогр. 38 назв., ил. 8.

УДК 621.357.7

*Степанова Л. И., Мозолевская Т. В., Бодрых Т. И. Электрохимические методы получения и свойства композитных пленок Ni–MoO<sub>3</sub>(WO<sub>3</sub>) // Химические проблемы создания новых материалов и технологий: Сб. ст. Вып. 2. Минск, 2003. С. 122–134.*

Исследована возможность включения ультрадисперсных частиц триоксидов вольфрама или молибдена, синтезированных при различных воздействиях на полученные методом ионного обмена растворы соответствующих кислот, в матрицу никеля в процессе электрохимического осаждения этого металла. Показано, что при введении в электролит для никелирования суспензии частиц гидратированного триоксида вольфрама или триоксида молибдена в зависимости от размера и концентрации оксида в электролите в матрицу никеля включается от 1–2 до 9 масс. % дисперсной фазы. При содержании оксида 1–2 масс. % износостойкость композита значительно (в 2–15 раз) превышает износостойкость никелевого покрытия.

Библиогр. 21 назв., ил. 5, табл. 1.

УДК 541.182'183 : 546.682 : 543.272

*Ивановская М. И., Котилов Д. А. Структура и газочувствительные свойства низкотемпературных оксидных систем Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SnO<sub>2</sub> и Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> // Химические проблемы создания новых материалов и технологий: Сб. ст. Вып. 2. Минск 2003. С. 135–151.*

Приведены результаты изучения структурных особенностей и некоторых свойств (электропроводности, газовой чувствительности) нанокомпозитов Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SnO<sub>2</sub> и Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, синтезированных золь-гель методом. Структурные особенности композитов исследованы методами РФА, ЭМ, ЯГР и ИК-спектроскопии. Установлено, что газочувствительные свойства химических сенсоров на основе Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SnO<sub>2</sub> и Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> существенно зависят от дисперсности и структурно-фазового состояния Fe(III) в них. Показано, что структурно-химическое состояние композитов можно регулировать путем изменения условий синтеза коллоидных растворов гидроксидов, соотношения компонентов и условий термообработки.

Библиогр. 22 назв., ил. 9, табл. 7.

УДК 541.451'128 : 543.53

*Фролова Е. В., Ивановская М. И., Азарко И. И. Структурные особенности  $ZrO_2$  и  $ZrO_2-GeO_2$ , полученных золь-гель методом // Химические проблемы создания новых материалов и технологий: Сб. ст. Вып. 2. Минск, 2003. С. 152–167.*

Методами ЭПР, РФЭС, ИК-спектроскопии, ДТА, РФА изучены структурно-фазовые превращения, электронное состояние металлов и кислорода, природа и механизм образования структурных дефектов ( $Zr^{3+}$ ,  $O^-$ ,  $F$ -центров) в оксидных системах  $ZrO_2$ ,  $GeO_2-ZrO_2$ , синтезированных золь-гель методом. Установлено, что в условиях термической дегидратации коллоидных растворов гидроксидов циркония и СОГ циркония и германия формируются оксидные системы  $ZrO_2$ ,  $GeO_2-ZrO_2$  с некоторыми структурными особенностями: присутствием метастабильных фаз, стабилизацией ионов металлов циркония и германия в необычных для данных условий термообработки степенях окисления –  $Zr^{3+}$ ,  $Ge^0$ ,  $Ge^{2+}$ , а также в координации, характерной не для оксидов, а для гидроксидов.

Библиогр. 17 назв., ил. 10, табл. 5.

УДК 539.5162+542.924.4

*Серезкина С. В., Шевченко Г. П., Рахманов С. К. Образование наночастиц серебра в пленках диоксида германия, формируемых золь-гель методом // Химические проблемы создания новых материалов и технологий: Сб. ст. Вып. 2. Минск, 2003. С. 168–177.*

Методами оптической спектроскопии, рентгенографии, термогравиметрии, ИК-спектроскопии, просвечивающей и сканирующей ЭМ исследованы структурно-химические превращения в пленочных системах  $GeO_2-Ag$ , сформированных золь-гель методом, при термообработке на воздухе в интервале температур 150–800 °С. Показано, что в пленках  $GeO_2-Ag$ , полученных на основе золя  $GeO_2$ , стабилизированного аммиаком, и раствора  $AgNO_3$ , при прогреве на воздухе при 150 °С происходит образование мелких (< 5 нм) частиц серебра, которые при 350–500 °С окисляются и взаимодействуют с оксидной матрицей с формированием фазы германата серебра состава  $Ag_2Ge_4O_9$ . В интервале температур 600–800 °С германат серебра разлагается на серебро и тетрагональный  $GeO_2$ , при этом происходит изменение структуры и морфологии пленок. Частицы серебра, формирующиеся в результате разложения германата серебра, устойчивы к окислению кислородом воздуха вплоть до температуры 900 °С, что свидетельствует об их герметичном капсулировании частицами оксида.

Библиогр. 28 назв., ил. 7.

УДК 541.145+66.084

*Кондратюк А. В., Кулак А. И. Акусто-фотохимическое разложение органических соединений в водных растворах, индуцированное электрическим взрывом проводников // Химические проблемы создания новых материалов и технологий: Сб. ст. Вып. 2. Минск, 2003. С. 178–187.*

Показана принципиальная возможность высокоэффективного разрушения органических соединений в воде под действием электрического взрыва, генерируемого разрядом конденсаторной батареи через проводник, находящийся в обрабатываемом растворе. Обнаружен эффект усиления разрушительного действия факторов электрического взрыва при введении в обрабатываемый раствор небольших (около 1 %) количеств коллоидной дисперсии диоксида титана и оксида алюминия. На основании теоретического анализа влияния ударно-волнового воздействия на константу скорости электронного переноса сделано предположение о том, что в условиях электрического взрыва возможно сущест-

венное повышение скорости фотоиндуцированных процессов с переносом зарядов в результате импульсного снижения энергии реорганизации обрабатываемой среды.

Библиогр. 21 назв., ил. 4, табл. 1.

УДК 546.264, 577.151

**Федутик Ю. А. Формирование и свойства полиэлектролитных капсул на сферических частицах карбоната марганца** // Химические проблемы создания новых материалов и технологий: Сб. ст. Вып. 2. Минск, 2003. С. 188–199.

Разработаны методики получения монодисперсных сферических частиц карбоната марганца размером от 2 до 7 мкм. Показана перспективность использования ядер на основе  $MnCO_3$  для получения полых полиэлектролитных капсул, обладающих селективной проницаемостью к молекулам, имеющим разную молекулярную массу. Использование неорганических ядер, растворяющихся в мягких условиях, позволяет получать «чистые» капсулы и является важным шагом к созданию биологически совместимых капсул.

Предложен новый биомиметический подход к осаждению неорганических соединений во внутреннем объеме полиэлектролитных капсул, основанный на ферментативном формировании осадителя внутри капсул.

Библиогр. 59 назв., ил. 6.

УДК 541 + 658.567 + 66.01

**Блохин А. В. Энергетические состояния молекул в пластических кристаллах органических веществ** // Химические проблемы создания новых материалов и технологий: Сб. ст. Вып. 2. Минск, 2003. С. 200–229.

На основе полученных в лаборатории термодинамики органических веществ НИИ ФХП БГУ и систематизированных литературных данных по параметрам фазовых переходов производных циклопентана, циклогексана и адамантана, образующих пластические кристаллы, вычислены параметры ориентационной неупорядоченности молекул в пластических фазах большой группы замещенных этих циклоалканов – числа неэквивалентных ориентаций  $n_{\text{ориент}}$  и средние разности энергий  $\Delta_{\text{ориент}} H$  между основной и пластическими ориентациями молекул. Установлены некоторые закономерности в изменении значений  $n_{\text{ориент}}$  и  $\Delta_{\text{ориент}} H$  в рядах этих соединений. Достаточно большие значения чисел неэквивалентных ориентаций молекул в пластических кристаллах исследованных веществ обусловлены, вероятно, взаимной координацией переориентаций молекул в узлах кристаллической решетки, что приводит к образованию ими поворотных ансамблей. Количественно оценено влияние образования ассоциатов молекул за счет водородной связи на параметры твердофазных переходов адамантанолов в предположении, что молекулы в их пластических и жестких кристаллах ассоциированы только до димеров.

Библиогр. 98 назв., ил. 6, табл. 6.

УДК 658.511:66.01:66.094.18:66.094.373

**Крук В. С., Антонова З. А., Кабо Г. Я., Говин О. В., Максимук Ю. В. Информационные базы данных для химической промышленности Республики Беларусь** // Химические проблемы создания новых материалов и технологий: Сб. ст. Вып. 2. Минск, 2003. С. 230–250.

Представлены разработанные в лаборатории термодинамики органических веществ НИИ ФХП БГУ и на кафедре физической химии БГУ информационно-аналитические



системы «Lactam», «Лавсан», «Карбамид», «Пластические кристаллы органических веществ» и «Стандартные химические эксергии С, Н, О, N, S-содержащих органических веществ».

Предлагаемые базы данных предназначены для научного обоснования путей развития действующих производств капролактама и диметилтерефталата, разработки новых малотоннажных продуктов на основе производных карбамида, а также для термодинамического обоснования сокращения энерго- и ресурсопотребления в промышленном органическом синтезе. Они разработаны на основе обобщения и анализа имеющихся в настоящее время научно-технических публикаций.

Созданные информационные системы кроме основного назначения – поиска литературных источников – могут использоваться для статистического анализа информации, в качестве справочников по физико-химическим, термодинамическим, эксергетическим и другим свойствам соединений.

Библиогр. 32 назв., ил. 10, табл. 1.

УДК 536.632

*Зайцев Д. Г., Павлечко Е. В., Кабо Г. Я., Севрук В. М.* **Влияние анизотропии давления газа в ячейке Кнудсена на величины давлений насыщенного пара и энтальпии парообразования** // Химические проблемы создания новых материалов и технологий: Сб. ст. Вып. 2. Минск, 2003. С. 251–263.

Определены величины давления насыщенного пара и энтальпии испарения циклогексилформата, циклогексилацетата, циклогексилпропионата, циклогексилбутирата и циклогексилвалерата. Энтальпии испарения указанных соединений получены из температурной зависимости давления насыщенного пара, измеренного методом Кнудсена, а также калориметрически. Показано, что учет нарушения изотропии давления в ячейке Кнудсена позволяет достичь хорошего согласования величин давления насыщенного пара и энтальпии испарения, получаемых из эффузионных измерений, и другими методами.

Библиогр. 9 назв., ил. 2, табл. 7.

УДК 541.64:536.7:547.458.81

*Капуцкий Ф. Н., Герт Е. В., Торгашов В. И., Шишонок М. В., Зубец О. В.* **Многофункциональность оксидных соединений азота как основа получения практически важных целлюлозных материалов** // Химические проблемы создания новых материалов и технологий: Сб. ст. Вып. 2. Минск, 2003. С. 264–293.

Обобщены результаты применения оксидных соединений азота ( $N_2O_4$ ,  $NO_2$ ,  $N_2O_3$ ,  $HNO_3$ ) в химии и технологии целлюлозы. Особенность обсуждаемого подхода основана на способности оксидных соединений азота в зависимости от условий взаимодействия окислять, нитрозировать, нитровать, гидролитически расщеплять целлюлозу, образовывать с ней аддитивные соединения. Зачастую удается реагентом из «одной емкости» последовательно или одновременно осуществлять несколько операций химической и структурной модификации целлюлозы. Высокая растворимость азотнокислых солей минеральной составляющей растительных тканей наряду с высокой реакционной способностью  $HNO_3$  по отношению к спутнику целлюлозы – лигнину – обеспечивает возможность селективного извлечения радионуклидов в процессе азотнокислой делигнификации загрязненного растительного сырья.

Рассмотрены примеры эффективного использования многофункциональности оксидных соединений азота при получении таких практически важных материалов, как растворимые в органических растворителях полностью и частично замещенные ацета-

ты целлюлозы, водорастворимые низкозамещенные сульфаты полисахаридов, порошковые формы гидратцеллюлозы и карбоксилированной целлюлозы, структурно разупорядоченные или же микрокристаллические, а также при выделении радиоактивно чистых целлюлозы и нитролигнина из загрязненных сельскохозяйственных отходов.

Библиогр. 55 назв., ил. 14, табл. 3.

УДК 541.49+541.64:66.095.264

*Мардыкин В. П., Костюк С. В., Лесняк В. П., Гапоник Л. В., Капуцкий Ф. Н.* **Комплексы кислот Льюиса с эфирами – эффективные катализаторы контролируемой катионной полимеризации** // Химические проблемы создания новых материалов и технологий: Сб. ст. Вып. 2. Минск, 2003. С. 294–304.

Обобщены результаты исследований катионной полимеризации в присутствии комплексов кислот Льюиса с эфирами и разработаны новые каталитические системы, инициирующие «живую» и контролируемую полимеризацию стирола и промышленной фракции  $C_9$ . Полученные результаты позволили осуществить целенаправленный синтез нефтеполимерных смол и нефтяного полимеризата с заданными физико-химическими и техническими показателями, пригодных для использования в качестве пленкообразователей в лакокрасочных материалах, а также разработать безотходную технологию и организовать производство светлых термостабильных смол и нефтяного полимеризата. Изучены процессы модификации нефтеполимерных смол методом сульфирования и показано, что водорастворимые сульфосмолы могут быть использованы в качестве пластификаторов бетонов, а также для получения водоразбавляемых красок на их основе.

Библиогр. 32 назв., ил. 5.

УДК 541.64:542.952:547.346

*Гриншпан Д. Д., Савицкая Т. А., Третьякова С. М., Цыганкова Н. Г., Макаревич С. Е., Тепляков В. В., Хотимский В. С., Сырцова Д. А., Рузард Д.* **Мембраны для газоразделения на полимерных подложках** // Химические проблемы создания новых материалов и технологий: Сб. ст. Вып. 2. Минск, 2003. С. 305–311.

Определены условия получения композитных мембран на основе поли-1-триметилсилил-1-пропина, пригодных для разделения газовой смеси  $CO_2$  с  $CH_4$ . Методом сканирующей электронной микроскопии установлено, что толщина селективного слоя составляет 0,5–10 мкм. Изучена зависимость параметров газопроницаемости и селективности мембран от концентрации полимера в растворе и природы растворителя, конфигурационных характеристик полимера и его молекулярной массы, химического состава, физической структуры и пористости мембраны-подложки, а также от способа нанесения пленки поли-1-триметилсилил-1-пропина. Показано, что наибольшей газоразделительной способностью обладают мембраны, полученные на ультрафильтрах из полиакрилонитрила и этилцеллюлозы.

Библиогр. 3 назв., ил. 4, табл. 2.

УДК 678.744:621.319.2.

*Круль Л. П., Иванова Т. А., Якимцова Л. Б., Поликарпов А. П.* **Радиационное сшивание водорастворимых полимеров акриламида** // Химические проблемы создания новых материалов и технологий: Сб. ст. Вып. 2. Минск, 2003. С. 312–322.

Изучены реологические свойства водно-солевых растворов полиакриламида (ПАА) и продуктов его щелочного гидролиза (ГПАА). Показано, что водные растворы высоко-

молекулярных ПАА и ГПАА являются псевдопластическими жидкостями, тогда как растворы низкомолекулярных полимеров ПАА представляют собой ньютоновские жидкости. Определена зависимость динамической вязкости растворов ПАА от концентрации раствора сополимера в воде и от его молекулярной массы при различном содержании карбоксилатных групп в сополимере.

Установлено снижение эффективности радиационного сшивания водорастворимых сополимеров акриламида при уменьшении их молекулярной массы, а также при переходе от ПАА к ГПАА. Показано также, что водопоглощение сшитых ПАА и ГПАА при уменьшении молекулярной массы полимера снижается.

Библиогр. 19 назв., ил. 10, табл. 2.

УДК 678.4.046/048

*Прокопович В. П., Прокопчук Н. Р., Свиблович И. Н., Климовцова И. А.* **Стабилизация эластомерных композиций пространственно-затрудненными аминами** // Химические проблемы создания новых материалов и технологий: Сб. ст. Вып. 2. Минск, 2003. С. 323–343.

Исследовано поведение пространственно-затрудненных аминов в эластомерных композициях при различных видах старения и рассмотрены возможные механизмы их действия. Показано комплексное действие комбинаций диафена ФП и пространственно-затрудненных аминов. Разработаны оптимальные составы комбинаций указанных стабилизаторов. Установлено, что они значительно повышают усталостную выносливость резинотехнических изделий.

Библиогр. 17 назв., ил. 13, табл. 9.

УДК 541.64; 546.86

*Богданова В. В., Ивашкевич О. А.* **Огнегасящий эффект замедлителей горения в синтетических полимерах и природных горючих материалах** // Химические проблемы создания новых материалов и технологий: Сб. ст. Вып. 2. Минск, 2003. С. 344–375.

Систематическое исследование огнегасящей и огнезащитной эффективности ряда огнеретардантов в зависимости от качественного и количественного состава газообразных и твердых продуктов разложения и горения синтетических полимеров и торфа позволило впервые установить идентичность процессов, вносящих основной вклад в ингибирование горения разных по своей химической природе горючих материалов.

Библиогр. 113 назв., табл. 4.

УДК 542.61 + 541.135.5

*Егоров В. В., Рахманько Е. М., Окаев Е. Б., Павлова Т. Е., Помеленок Е. В., Янковский Е. И., Назаров В. А., Таразевич М. Я., Ратько А. А., Свиридов В. В.* **Влияние стерической доступности обменного центра высших четвертичных аммониевых солей на ионообменную и потенциометрическую селективность** // Химические проблемы создания новых материалов и технологий: Сб. ст. Вып. 2. Минск, 2003. С. 376–387.

Установлено, что улучшение стерической доступности обменного центра высших четвертичных аммониевых солей (ЧАС), достигаемое путем замены одного или нескольких длинноцепочечных алкильных заместителей у атома азота метильными, приводит к нивелированию констант обмена однозарядных анионов на однозарядные и сильному возрастанию обменной селективности к двухзарядным анионам в присутствии однозарядных. Потенциометрическая селективность пластифицированных ПВХ-мембран (как «чисто ионообменных», так и содержащих нейтральный переносчик анионов – гексиловый эфир

*n*-трифторацетилбензойной кислоты) к двухзарядным анионам в присутствии однозарядных также существенно улучшается при улучшении стерической доступности обменного центра ЧАС, присутствующих в этих мембранах в качестве анионообменников. Наблюдаемые эффекты изменения обменной и потенциометрической селективности объяснены особенностями ионной ассоциации катионов ЧАС с одно- и двухзарядными анионами.

Библиогр. 25 назв., ил. 7, табл. 1.

УДК 541.182:537

**Шабловский В. О., Полуян А. Ф. Исследование очистки микробиологических жидкостей с помощью металлокерамических фильтров с изменяемым знаком и величиной заряда поверхности // Химические проблемы создания новых материалов и технологий: Сб. ст. Вып. 2. Минск, 2003. С. 388–393.**

В работе для изучения влияния структурных и электрохимических параметров металлокерамических фильтров на основе металлического титана в качестве объектов были выбраны культуры бактерий *Escherichia coli* и *Bacillus subtilis*, а также дрожжевые клетки *Saccharomyces cerevisiae*.

Установлено, что процесс электрофильтрации протекает при небольших значениях разности потенциалов на пористой металлокерамической мембране и противозлектроде (~ 1,5 В). При разности потенциалов на электродах ниже 1,8 В протекает процесс электрофильтрации с интенсивным осаждением бактериальных клеток на фильтре, при разности потенциалов выше 1,8 В начинается процесс электролиза воды, сопровождающийся выделением атомарного кислорода на аноде и вследствие этого стерилизацией водного коллоидно-дисперсного раствора микроорганизмов.

Установлено также, что грамположительные бактерии фильтруются лучше грамотрицательных. Все микроорганизмы хорошо отделяются от жидкости, однако живые клетки удерживаются лучше мертвых, подвижные – лучше неподвижных, палочкообразные – лучше сферических.

Библиогр. 7 назв., ил. 3.

УДК 577.152.3+534.29-7/-8

**Чернявский Е. А., Лесникович Ю. А., Стреха И. С., Адзериho И. Э., Шкуматов В. М. Исследование молекулярных механизмов прокоагулянтного состояния системы гемостаза, индуцируемого действием низкочастотного ультразвука // Химические проблемы создания новых материалов и технологий: Сб. ст. Вып. 2. Минск, 2003. С. 394–405.**

Сочетанием методов гель-проникающей жидкостной хроматографии высокого давления, аффинной хроматографии на гепарин-сефарозе, гель-электрофореза и оценки ингибиторной активности показано, что воздействие низкочастотного ультразвука (26 Вт/см<sup>2</sup>, 37 °С, рН = 7,4) на изолированный препарат антитромбина III сопровождается образованием как агрегатов, так и латентной формы серпина. Гепарин и пентозанполисульфат стабилизируют антитромбин III, что выражается в уменьшении ультразвуком-индуцированного образования агрегатной и латентной форм. Показано, что действие ультразвука не сопровождается существенными изменениями в содержании неактивированных факторов свертывания крови в PPSB-комплексе.

Библиогр. 41 назв., ил. 4, табл. 2.

## ABSTRACTS

*Ivashkevich O. A., Nechepurenko Yu. V., Rakhmanov S. K.* **Research Institute for Physical Chemical Problems of Belarusian State University celebrates twenty-fifth anniversary** // Chemical problems of development of new materials and technologies: Issue 2. Minsk, 2003. P. 7–11.

The main stages of the formation and the development of Institute in the historical aspect are considered. The major directions of fundamental and applied investigations carrying out in Institute as well as the total quantitative indices of its activities over 25 years of existence are presented.

*Sviridov V. V., Branitsky G. A., Rakhmanov S. K.* **Formation of structures based on nanodispersed metals as a result of heterogeneous oxidizing-reduction chemical reactions** // Chemical problems of development of new materials and technologies: Issue 2. Minsk, 2003. P. 12–37.

A paper represents a review of the data of the long-term experimental investigations in the field of chemistry of solids performed by the authors or under their supervision in Chemistry Department and in Research Institute for Physical Chemical Problems of the Belarusian State University. A special attention is given to processes of the formation and growth of nanodispersed metals and nanostructured metal films under the photolytic or thermal decomposition of solids and to chemical deposition of metals on the activated surfaces in aqueous media.

*Branitsky G. A., Stashonok V. D., Sergeyeva O. V., Sviridov V. V.* **Multicolored photographic images on AgHal layers without the use of dyes or pigments** // Chemical problems of development of new materials and technologies: Issue 2. Minsk, 2003. P. 38–55.

Using the common methods of treatment of exposed AgHal photolayers one can obtain either black-and-white images, consisting of the silver particles in the shape of filaments and tangles of filaments, or colored ones consisting of bright dyes. We have developed a novel method of preparation of multicolored (polychromatic) images on the AgHal photolayers, on which black-and-white image is formed upon the traditional chemical-photographic treatment. The feature of the polychromatic image is that it consists not of filamentary silver, but of compact nanosized silver particles. They have various size and shape on the parts of photographic layer which received different exposure. This determines their specific optical properties and the ability to absorb and scatter selectively the visible light.

*Shevchenko G. P., Sviridov V. V.* **Nanosized metals formed in reactions of chemical reduction in aqueous medium** // Chemical problems of development of new materials and technologies: Issue 2. Minsk, 2003. P. 56–73.

The processes of formation of mono- and bimetallic nanoparticles consisting of silver, copper, gold, nickel and other metals in reactions of chemical reduction in aqueous medium have been investigated, and the factors which affect the particle size, shape, size distribution, morphology, as well as the structure have been determined.

*Matulis Vitaly E., Ivashkevich O. A.* **Comparative DFT calculations of electronic structure, geometry and energetic characteristics of silver clusters** // Chemical problems of development of new materials and technologies: Issue 2. Minsk, 2003. P. 74–99.

A comparative analysis of data on bond lengths ( $r_e$ ), vertical detachment energies (VDE), transition energies of neutral clusters with geometry of anions ( $T_e$ ) and vertical ionization potentials of neutral clusters ( $IP_e$ ) obtained by calculations within DFT model using various local, nonlocal and hybrid exchange-correlation functionals with both ECP and all-electron basis sets for silver clusters with  $n \leq 6$  have been carried out. Based on the performed analysis, a new semi-empirical functional, which provides the results of calculations of the mentioned characteristics corresponding closely to the experimental data using moderate basis set has been developed. It has been shown that for all the considered anionic clusters ( $Ag_2^-$ – $Ag_{10}^-$ ) the difference between the calculated using the proposed functional and the experimental values of VDE and  $T_e$  for the most stable isomers does not exceed 0,1 eV. Based on both relative energy calculations and comparison of the experimental and the calculated photoelectron spectra, a structural assignment of  $Ag_7^-$ ,  $Ag_9^-$  and  $Ag_{10}^-$  clusters has been made.

*Gaevskaya T. V., Tsybul'skaya L. S., Byk T. V.* **Formation, structure and properties of electrochemically deposited zinc nickel alloys** // Chemical problems of development of new materials and technologies: Issue 2. Minsk, 2003. P. 100–110.

The regularities of formation, composition and structure of electrochemically deposited zinc-nickel alloys have been investigated. It was determined that the character of zinc and nickel codeposition exhibits change from anomalous to normal one depending on the solution composition (ligand nature, concentrations of codeposited metals, pH) and deposition conditions (current density, deposition potential). By changing these factors, the nickel content in the alloy can be effectively controlled (from fractions of a percent up to 90 at. %). By means of X-ray diffraction analysis it has been revealed that the polyligand ammonia diphosphate solution allows deposition of zinc – nickel film coatings with the homogeneous phase structure ( $Ni_5Zn_{21}$ ,  $Ni_3Zn_{22}$ , solid solution of Zn in Ni or solid solution of Ni in  $Ni_5Zn_{21}$ ), whereas the chloride solution produces the biphasic film coatings mainly ( $Ni_5Zn_{21}$  and crystalline Zn or Ni). The coatings with the nickel content of 19 at. %, having  $Ni_5Zn_{21}$  intermetallic phase in their composition, are characterized by the highest corrosion resistance.

*Vorobyova T. N., Tselesh A. S., Vrublevskaya O. N.* **The immersion plating of tin and gold** // Chemical problems of development of new materials and technologies: Issue 2. Minsk, 2003. P. 111–121.

Tin cementation onto zinc and copper as well as gold cementation onto nickel was investigated. The reaction kinetics was studied by atomic absorption spectroscopy. The rate of



tin deposition onto zinc was found to obey the first order reversible kinetics equation. Gold cementation onto nickel and tin cementation onto copper were shown to be under the first order irreversible kinetics where the logarithmic concentration *vs* time plot had two linear parts with different slopes. The above mentioned peculiarities were attributed to the changes in the deposit morphology and surface area over the cementation process. X-ray diffraction and Auger electron spectroscopy detected the dissolved substrate metal incorporated into the bulk or into the surface layer of the films. As a consequence, alloys and thin-film composite materials were formed. The possibilities of the protective and decorative plating of gold films on nickel, tin films on copper and zinc with a thickness 0.1, 2 and 4  $\mu\text{m}$  correspondingly were presented.

*Stepanova L. I., Mozolevskaya T. V., Bodrykh T. I. Electrochemical methods of preparation of composite films Ni-MoO<sub>3</sub>(WO<sub>3</sub>). Synthesis and Properties* // Chemical problems of development of new materials and technologies: Issue 2. Minsk, 2003. P. 122–134.

The possibility of ultradispersed tungsten or molybdenum oxides particles inclusion into nickel matrix during electrodeposition of this metal was investigated. Oxides particles were synthesized from solution of the corresponding acids which were produced by the ion exchange method. From 1–2 up to 9 wt. % of dispersed phase incorporate into nickel matrix from electrolyte-suspension with molybdenum or tungsten oxides particles. Wear resistance of composite Ni-MoO<sub>3</sub>(WO<sub>3</sub>) is appreciable (up to 2–15 times) higher in comparison with this one for pure nickel.

*Ivanovskaya M. I., Kotsikau D. A. Structure and gas-sensitive properties of low-dimension Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SnO<sub>2</sub> and Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oxide systems* // Chemical problems of development of new materials and technologies: Issue 2. Minsk, 2003. P. 135–151.

The results of study of structural peculiarities and some properties (electrical conductivity, gas sensitivity) of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SnO<sub>2</sub> and Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocomposites prepared by sol-gel technology have been summarized in the paper. The structural features of the samples have been obtained using XRD, TEM, ESR, Mossbauer- and IR-spectroscopies. It was found, that gas-sensitive properties of chemical sensors based on Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SnO<sub>2</sub> and Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composites are determined by their dispersity and phase composition as well as by the state of Fe(III) ions within the oxide matrix. It was shown the possibility of control the composite structure by varying the conditions of oxide synthesis, component ratio and conditions of thermal treatment.

*Frolova E. V., Ivanovskaya M. I., Azarko I. I. Structural features of ZrO<sub>2</sub> and ZrO<sub>2</sub>-GeO<sub>2</sub>, produced by the sol-gel technique* // Chemical problems of development of new materials and technologies: Issue 2. Minsk, 2003. P. 152–167.

The structural and phase transformation as well as the electronic state of the elements, the nature of structural defects (Zr<sup>3+</sup>, O<sup>-</sup>, *F*-centers) and the mechanism of their formation in the oxide systems (ZrO<sub>2</sub>, GeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>) were investigated by ESR, XPS, IR-spectroscopy, DTA and XRD. These oxide systems were prepared by the organic-free sol-gel technique. A series of structural features were detected for colloidal solutions of zirconium hydroxides as well as co-precipitated zirconium and germanium hydroxides under thermal dehydrati-

on, including the formation of metastable phase, stabilization of the unusual valence states ( $\text{Zr}^{3+}$ ,  $\text{Ge}^0$ ,  $\text{Ge}^{2+}$ ) of the elements (Zr, Ge) for given thermal treatment condition, as well as the coordination typical not of oxides but of hydroxides also were established.

*Serezhkina S. V., Shevchenko G. P., Rakhmanov S. K. Silver nanoparticles forming in germanium dioxide films by sol-gel method* // Chemical problems of development of new materials and technologies: Issue 2. Minsk, 2003. P. 168–177.

The structural and chemical transformations proceeding in  $\text{GeO}_2$ -Ag film systems formed by sol-gel method on heating them in the air within the temperature range of 150–800 °C were investigated by optical spectroscopy, X-ray diffraction, thermogravimetry, IR-spectroscopy, transmission and scanning electron microscopy. Fine silver particles (< 5 nm) were shown to form in  $\text{GeO}_2$ -Ag films produced using ammonia-stabilized  $\text{GeO}_2$  sol and  $\text{AgNO}_3$  solution on heating the films at 150 °C, and then to oxidize at 350–500 °C and to react with the oxide matrix forming  $\text{Ag}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$  silver germanate phase. The latter decomposed in the temperature range from 600 to 800 °C to give silver and tetragonal  $\text{GeO}_2$ . The resulting silver particles are stable to air oxygen up to 900 °C, suggesting that they are encapsulated by the oxide particles.

*Kondratyuk A. V., Kulak A. I. Sono-photochemical decomposition of organic compounds induced by electrical explosion of semiconductors in aqueous medium* // Chemical problems of development of new materials and technologies: Issue 2. Minsk, 2003. P. 178–187.

We have demonstrated the possibility for the highly efficient decomposition of organic compounds in water under the action of electric explosion caused by the capacitor discharge through the conductor immersed into the treated solution. It is shown that the addition of small quantities (about 1%) of suspended titania and alumina to the treated solution leads to the increase of the destructive action of electric explosion factors. Based on the theoretical examination of the influence of shock wave on the electron transfer rate constant we suggested that in the conditions of electric explosion the rates of the photoinduced electron transfer processes may be enhanced markedly due to the pulsed decrease in the reorganization energy of treated medium.

*Fedutik Yu. A. Preparation of polyelectrolyte capsules on manganese carbonate spheres and investigation of their properties* // Chemical problems of development of new materials and technologies: Issue 2. Minsk, 2003. P. 188–199.

The procedures of preparation of monodispersed spherical particles of manganese carbonate ranging in size from 2 to 7  $\mu\text{m}$  have been developed. The use of  $\text{MnCO}_3$  cores for preparation of polyelectrolyte capsules with selective permeability to the molecules of different molecular weight was shown to be promising. The use of inorganic cores dissolving in mild conditions makes it possible to produce “pure” capsules and is of great interest owing to the possibility of producing of biologically compatible capsules.

A new biomimetic approach to precipitation of inorganic compounds in the enclosed space inside the polyelectrolyte capsules is proposed basing on the enzymatic formation of the precipitating agent inside the capsules.

*Blokhin A. V. Energy states of molecules in the plastic crystals of organic compounds // Chemical problems of development of new materials and technologies: Issue 2. Minsk, 2003. P. 200–229.*

The parameters of orientational disordering of molecules, the numbers of non-equivalent orientations  $n_{\text{orient}}$  and mean energy differences  $\Delta_{\text{orient}}H$  between basic and plastic orientations in the plastic crystals of large group of cyclopentane, cyclohexane and adamantane derivatives were found on the basis of the parameters of their phase transitions obtained in the Laboratory of Thermodynamics of Organic Compounds (Research Institute for Physical Chemical Problems, Belarusian State University) and systematized literature data. Some trends in the  $n_{\text{orient}}$  and  $\Delta_{\text{orient}}H$  changes among the series of the compounds under study occurred. A sufficient amount of non-equivalent orientations of molecules in the plastic crystals of investigated compounds were probably caused by mutual coordination of the re-orientations of molecules in the lattice sites. It was responsible for formation of molecular orientational ensembles. The influence of association of molecules due to hydrogen bonding on the parameters of solid-to-solid phase transitions for adamantanol was estimated on the assumption that the molecules can form only dimers in plastic and rigid crystals.

*Krouk V. S., Antonava Z. A., Kabo G. J., Govin O. V., Maksimuk Yu. V. Information databases for chemical industry of the Republic of Belarus // Chemical problems of development of new materials and technologies: Issue 2. Minsk, 2003. P. 230–250.*

The information retrieval systems “Lactam”, “Lavsan”, “Carbamide”, “Plastic crystals of organic substances”, and “Standard chemical exergies of C,H,O,N,S-containing organic substances” designed in the Laboratory of Thermodynamics of Organic Compounds of Research Institute for Physical Chemical Problems and the Physical chemistry chair of the Chemistry department of BSU are presented.

The proposed databases are designed for scientific substantiation of ways for development of the existing manufacturing of caprolactam and dimethylterephthalate, creation of new products from carbamide derivatives, and thermodynamic justification of ways energy and resource saving technologies in industrial organic synthesis based on generalization and analysis of available scientific and technical publications.

The information systems developed, in addition to their main purpose – retrieval of references, can be used for statistical analysis of information, as a reference books on physical chemical, thermodynamic, exergetic, and other properties.

*Zaitsau D. G., Paulechka E. V., Kabo G. J., Sevruk V. M. The effect of the anisotropy of the pressure in Knudsen cell on the vapor pressure and the enthalpies of vaporization // Chemical problems of development of new materials and technologies: Issue 2. Minsk, 2003. P. 251–263.*

Vapor pressures for five cyclohexyl esters, cyclohexyl formate, cyclohexyl acetate, cyclohexyl propanoate, cyclohexyl butyrate, and cyclohexyl valerate, were determined by the Knudsen method. The enthalpies of vaporization were evaluated from the temperature dependence of the vapor pressure and measured calorimetrically. It was shown that the gas isotropy failure should be taken into account to get agreement between vapor pressures and enthalpies of vaporization obtained from the Knudsen and the other methods.

*Kaputskii F. N., Gert E. V., Torgashov V. I., Shishonok M. V., Zubets O. V.* **Multifunctionality of nitrogen oxide compounds as a basis for preparation of practically important cellulose materials** // Chemical problems of development of new materials and technologies: Issue 2. Minsk, 2003. P. 264–293.

The experience of using multifunctional character of nitrogen oxide compounds ( $N_2O_4$ ,  $NO_2$ ,  $N_2O_3$ ,  $HNO_3$ ) in cellulose chemistry and technology is summarized. The approach discussed is based on the ability of the nitrogen oxide compounds to act as multi-purpose reagents with respect to cellulose, enabling oxidation, nitrosation, nitration, hydrolytic cleavage or adduct formation to be performed on cellulose, depending on reaction conditions. It is often possible to perform simultaneously several chemical or/and structural cellulose modifications using a sole reagent in a “one-pot” process.

High solubility of nitrates formed from mineral components of vegetal tissues, along with high reactivity of  $HNO_3$  toward lignin that occurs together with cellulose, provide the possibility of selective extraction of radionuclides in the course of nitric acid delignification of contaminated vegetal material. In this review, examples are given of effective use of multiple functionality of nitrogen oxide compounds in the preparation of such practically important materials as totally or partially substituted cellulose acetates soluble in organic solvents, water-soluble polysaccharide sulphates with low degree of substitution, powder forms of cellulose hydrate and of carboxylated cellulose in both structurally disordered and microcrystalline forms, as well as in isolation of radionuclide-free cellulose and nitrolignin from contaminated agricultural residues.

*Mardykin V. P., Kostjuk S. V., Lesnyak V. P., Gaponik L. V., Kaputsky F. N.* **Complexes of Lewis acids – effective catalysts of controllable cationic polymerization** // Chemical problems of development of new materials and technologies: Issue 2. Minsk, 2003. P. 294–304.

The investigation results and authors’ publications in the cationic polymerization study in the presence of complexes of Lewis acids with ethers are generalized. The new catalytic systems initiating “living” and controlled styrene polymerization and commercial fraction  $C_9$  are developed. The received results have permitted purposefully to realize oil-polymer resins and petroleum polymerizate synthesis with the given physicochemical and technical indexes for their use as film-forming components for the paintwork materials, and also develop technology and create wasteless production of light thermostable resins and petroleum polymerizate.

The modifying opportunity of oil-polymer resins by sulfonating method is investigated and it is shown, that synthesized water-soluble sulfo-resins can be utilised as concrete plasticizers, and for the reception of water-deluting paints on their basis as well.

*Grinshpan D. D., Savitskaya T. A., Tretsiakova S. M., Tsygankova N. G., Makarevich S. E., Teplyakov V. V., Khotimsky V. S., Syrtsova D. A., Roizard D.* **Gas separation membranes on the polymer supports** // Chemical problems of development of new materials and technologies: Issue 2. Minsk, 2003. P. 305–311.

The conditions of producing the composite membranes based on poly-1-trimethylsilyl-1-propyne have been determined. These membranes are suitable for separation of gaseous  $CO_2$ – $CH_4$  mixtures. The thickness of selected layer determined by scanning electron microscopy amounts to 0.5–10  $\mu m$ . The parameters of membrane gas permeability and selectivity have been studied depending on polymer molecular weight, chemical composition, solution concentration, physical structure and membrane support porosity as well as on the method of poly-1-trimethylsilyl-1-propyne spreading. Membranes based on polyacrylonitrile and ethylcellulose ultrafilters were shown to have the highest gas-separating ability.

*Krul L. P., Ivanova T. A., Yakimtsova L. B., Polikarpov A. P.* **Radiation crosslinking of aqueous soluble acrylamide polymers** // Chemical problems of development of new materials and technologies: Issue 2. Minsk, 2003. P. 312–322.

The rheological properties of aqueous-salt solutions of polyacrylamide (PAA) and products of its alkaline hydrolysis (HPAA) have been investigated. Low molecular-weight PAA and HPAA solutions have shown to be pseudoplastic liquids while high molecular-weight PAA and HPAA solutions represent the Newton's liquids. The dependences of dynamic viscosity of HPAA solutions on a solution concentration and molecular weight have been studied at different content of carboxylate groups in copolymer. A decrease of the radiation crosslinking effectiveness of water soluble acrylamide copolymers was observed with reduction of their MW as well as when PAA was used instead of HPAA. Water absorption of crosslinked PAA and HPAA is also decrease as molecular weight of the polymer diminishes.

*Prokopovich V. P., Prokopchuk N. R., Svibovich I. N., Klimovtsova I. A.* **Stabilization of elastomer compositions by space-hindered amines** // Chemical problems of development of new materials and technologies: Issue 2. Minsk, 2003. P. 323–343.

The goal of the work was to develop a novel stabilizing systems on the basis of space-hindered amines increasing the operation time of rubber goods and decreasing toxic components in industrial compounding of rubbers. The investigation covered the behavior of space-hindered amines in elastomer compositions under various types of aging and considered possible mechanisms of their action. It has been demonstrated that the complex influence of the combinations of diaphene FP and space-hindered amines is observed. The work resulted in developing of optimal compositions of the combinations of the mentioned stabilizers. As a result, higher effectiveness of the developed combinations of stabilizers was gained to protect rubbers from fatigue.

*Bogdanova V. V., Ivashkevich O. A.* **The fire extinguish effect of flame retardants for synthetic polymers and some native combustible materials** // Chemical problems of development of new materials and technologies: Issue 2. Minsk, 2003. P. 344–375.

The systematical study of fire extinguish and fire protecting effects of a number of retardants depending on the qualitative and quantitative composition of volatile and condensed products of thermal decomposition and combustion of synthetic polymers and peat allow one to determine for the first time the identity of the processes which contribute to inhibition of the burning processes of different combustible materials.

*Egorov V. V., Rakhman'ko E. M., Okaev E. B., Pavlova T. E., Pomelyonok E. V., Yankowski E. I., Nazarov V. A., Tarazevich M. Ya., Rat'ko A. A., Sviridov V. V.* **The Steric Accessibility Effect Exerted by the Exchange Center of High Quaternary Ammonium Salts on Ion-Exchange and Potentiometric Selectivity** // Chemical problems of development of new materials and technologies: Issue 2. Minsk, 2003. P. 376–387.

It has been found that improvement of steric accessibility of the exchange center for high quaternary ammonium salts (QAS) through changing of one or several long-chain alkyl substituents at the nitrogen atom by the methyl ones results in leveling of the exchange constants when single-charged anions are exchanged for the single-charged ones and to a

drastic increase in the exchange selectivity to double-charged anions in the presence of the single-charged ones. The potentiometric selectivity of plasticized PVC membranes (both pure ion-exchanging and containing a neutral anion carrier, hexyl ether of *p*-trifluoroacetylbenzoic acid) to double-charged anions in the presence of the single-charged ones is also considerably improved with enhanced steric accessibility of the exchange center of QAS, present in these membranes as anion exchangers. The observed effects of varying exchange and potentiometric selectivity are due to the ion association features of QAS cations with single- and double-charged anions.

*Shablowski V. O., Polujan A. F. Purification of microbiological liquids using the metal-ceramik filters with variable sign and value of the surface charge* // Chemical problems of development of new materials and technologies: Issue 2. Minsk, 2003. P. 388–393.

For studying the applicability of special titanium filters for microbiological purposes, the cultures of *Escherichia coli*, *Bacillus subtilis* and yeast cells *Saccharomyces cerevisiae* were chosen. It was established that the process of electrofiltration proceeds at small differences of potentials on porous metal-ceramic membrane and counter electrode (~1.5 V). The higher values of intensity of the field achieved as the result of low distance between electrodes. At the difference of potentials lower than 1.8 V, the process of electro-filtration proceeds with intensive sedimentation of cells on the filter surface. At the difference of potentials higher than 1.8 V the electrolysis of water begins accompanying by the evolution of atomic oxygen on the anode leading to the sterilization of solution.

*Cherniavsky E. A., Lesnikovich J. A., Strekha I. S., Adzerikho I. E., Shkumatov V. M. Investigation of molecular mechanisms of procoagulation state, induced by low frequency ultrasound* // Chemical problems of development of new materials and technologies: Issue 2. Minsk, 2003. P. 394–405.

Combination of gel-permeation HPLC, affinity chromatography on heparin-Sepharose, gel-electrophoresis and estimation of inhibitory activity showed, that effect of low-frequency ultrasound (26 W/cm<sup>2</sup>, 37 °C, pH 7,4) on homogeneous antithrombin III was accompanied by formation aggregates and latent form of serpin. Heparin and pentosanpolysulphate stabilized antithrombin III, that expressed in decreasing ultrasonic-induced formation of the aggregate and latent forms. The ultrasound influence was not accompanied by essential changes in the contents of non-activated blood-coagulation factors in PPSB-complex.



## СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие .....	5
<i>Ивашкевич О. А., Нечепуренко Ю. В., Рахманов С. К.</i> Учреждению Белорусского государственного университета «Научно-исследовательский институт физико-химических проблем» — 25 лет .....	7
<i>Свиридов В. В., Браницкий Г. А., Рахманов С. К.</i> Формирование структур на основе нанодисперсных металлов в результате гетерогенных окислительно-восстановительных химических реакций .....	12
<i>Браницкий Г. А., Сташонок В. Д., Сергеева О. В., Свиридов В. В.</i> Получение многоцветных фотографических изображений на черно-белых AgHal-слоях без использования красителей и окрашенных пигментов .....	38
<i>Шевченко Г. П., Свиридов В. В.</i> Нанодисперсные металлы, формируемые в реакциях химического восстановления в водной среде .....	56
<i>Матулис Виталий Э., Ивашкевич О. А.</i> Исследование применимости теории DFT для расчетов электронной, геометрической структуры и энергетических характеристик кластеров серебра .....	74
<i>Гаевская Т. В., Цыбульская Л. С., Бык Т. В.</i> Формирование, структура и свойства электрохимически осаждаемых цинк-никелевых сплавов .....	100
<i>Воробьева Т. Н., Телеш Е. С., Врублевская О. Н.</i> Получение пленок олова и золота с использованием реакций контактного вытеснения .....	111
<i>Степанова Л. И., Мозолева Т. В., Бодрых Т. И.</i> Электрохимические методы получения и свойства композитных пленок Ni–MoO <sub>3</sub> (WO <sub>3</sub> ) .....	122
<i>Ивановская М. И., Котиков Д. А.</i> Структура и газочувствительные свойства низкоразмерных оксидных систем Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> –SnO <sub>2</sub> и Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> –In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	135
<i>Фролова Е. В., Ивановская М. И., Азарко И. И.</i> Структурные особенности ZrO <sub>2</sub> и ZrO <sub>2</sub> –GeO <sub>2</sub> , полученных золь-гель методом .....	152
<i>Серезкина С. В., Шевченко Г. П., Рахманов С. К.</i> Образование наночастиц серебра в пленках диоксида германия, формируемых золь-гель методом .....	168
<i>Кондратюк А. В., Кулак А. И.</i> Акусто-фотохимическое разложение органических соединений в водных растворах, индуцированное электрическим взрывом проводников .....	178
<i>Федутик Ю. А.</i> Формирование и свойства полиэлектролитных капсул на сферических частицах карбоната марганца .....	188
<i>Блохин А. В.</i> Энергетические состояния молекул в пластических кристаллах органических веществ .....	200
<i>Крук В. С., Антонова З. А., Кабо Г. Я., Говин О. В., Максимук Ю. В.</i> Информационные базы данных для химической промышленности Республики Беларусь ....	230
<i>Зайцев Д. Г., Павлечко Е. В., Кабо Г. Я., Севрук В. М.</i> Влияние анизотропии давления газа в ячейке Кнудсена на величины давлений насыщенного пара и энтальпии парообразования .....	251

<i>Капуцкий Ф. Н., Герт Е. В., Торгашов В. И., Шишонок М. В., Зубец О. В.</i> Многофункциональность оксидных соединений азота как основа получения практически важных целлюлозных материалов .....	264
<i>Мардыкин В. П., Костюк С. В., Лесняк В. П., Гапоник Л. В., Капуцкий Ф. Н.</i> Комплексы кислот Льюиса с эфирами — эффективные катализаторы контролируемой катионной полимеризации .....	294
<i>Гриншпан Д. Д., Савицкая Т. А., Третьякова С. М., Цыганкова Н. Г., Макаревич С. Е., Тепляков В. В., Хотимский В. С., Сырцова Д. А., Рузард Д.</i> Мембраны для газоразделения на полимерных подложках .....	305
<i>Круль Л. П., Иванова Т. А., Якимцова Л. Б., Поликарпов А. П.</i> Радиационное сшивание водорастворимых полимеров акриламида .....	312
<i>Прокопович В. П., Прокопчук Н. Р., Свиблов И. Н., Климовцова И. А.</i> Стабилизация эластомерных композиций пространственно-затрудненными аминами .....	323
<i>Богданова В. В.</i> Огнегасящий эффект замедлителей горения в синтетических полимерах и природных горючих материалах .....	344
<i>Егоров В. В., Рахманько Е. М., Окаев Е. Б., Павлова Т. Е., Помеленок Е. В., Янковский Е. И., Назаров В. А., Таразевич М. Я., Ратько А. А., Свиридов В. В.</i> Влияние стерической доступности обменного центра высших четвертичных аммониевых солей на ионообменную и потенциометрическую селективность .....	376
<i>Шабловский В. О., Полуян А. Ф.</i> Исследование очистки микробиологических жидкостей с помощью металлокерамических фильтров с изменяемыми знаком и величиной заряда поверхности .....	388
<i>Чернявский Е. А., Лесникович Ю. А., Стреха И. С., Адзериho И. Э., Шкуматов В. М.</i> Исследование молекулярных механизмов прокоагулянтного состояния системы гемостаза, индуцируемого действием низкочастотного ультразвука .....	394
Рефераты .....	406
Abstracts .....	415

Научное издание

## ХИМИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ СОЗДАНИЯ НОВЫХ МАТЕРИАЛОВ И ТЕХНОЛОГИЙ

### СБОРНИК СТАТЕЙ

#### Выпуск 2

Редактор А. П. Чернякова  
Художник обложки Л. А. Стрижак  
Технический редактор Г. М. Романчук  
Корректор Е. И. Бондаренко  
Компьютерная верстка С. Н. Егоровой

Подписано в печать с оригинала-макета  
заказчика 11.08.2003. Формат 70×100/16.  
Бумага офсетная. Гарнитура SchoolBook.

Печать офсетная.  
Усл. печ. л. 34,45 + 0,64 цв. вкл.  
Уч.-изд. л. 36,35 + 0,64 цв. вкл.  
Тираж 500 экз. Зак. 1748.

Белорусский государственный университет.  
Лицензия ЛВ № 315 от 14.07.2003.  
220050, Минск, проспект  
Франциска Скорины, 4.

Республиканское унитарное предприятие  
«Издательство «Белорусский Дом печати».  
220013, Минск, проспект  
Франциска Скорины, 79.

Научное издание

# **ХИМИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ СОЗДАНИЯ НОВЫХ МАТЕРИАЛОВ И ТЕХНОЛОГИЙ**

**СБОРНИК СТАТЕЙ**

**Выпуск 2**

Редакторы *Н. Ф. Акулич, Г. В. Лозовская*  
Художник обложки *Т. Ю. Таран*  
Технический редактор *Т. К. Раманович*  
Корректоры *Л. С. Лис, Л. В. Рутковская*  
Компьютерная верстка *С. Н. Егоровой, А. А. Микулевича*

Подписано в печать 12.05.2003. Формат 70×100/16. Бумага офсетная.  
Гарнитура SchoolBook. Печать офсетная. Усл. печ. л. 45,15.  
Уч.-изд. л. 48,51. Тираж 300 экз. Зак. 3168.

Белорусский государственный университет.  
ЛИ № 02330/0056804 от 02.03.2003.  
220030, Минск, проспект Независимости, 4.

Отпечатано с оригинала-макета заказчика.  
ОАО «Барановичская укрупненная типография».  
ЛП № 02330/00131659 от 02.07.2003.  
225409, Барановичи, ул. Советская, 80.