

СОДЕРЖАНИЕ

Том 41, номер 4, 2022

Элементарные физико-химические процессы

- Мирошниченко Е.А., Конькова Т.С., Матюшин Ю.Н.,
Воробьев А.Б., Иноземцев Я.О., Иноземцев А.В.
Термохимические свойства производных нафталина 3

Горение, взрыв и ударные волны

- Игнатьева Е.Л., Лемперт Д.Б., Чуканов Н.В., Шилов Г.В., Алдошин С.М.
Сокристаллизат α -CL-20 с водой и перекисью водорода как потенциальный
компонент смесового твердого ракетного топлива 7
- Назин Г.М., Дубихин В.В., Казаков А.И., Набатова А.В.,
Крисюк Б.Э., Волкова Н.Н., Шастин А.В.
Кинетика разложения 1,1-диамино-2,2-динитроэтилена (FOX-7). 4. Сравнение
реакций разложения FOX-7 и его диазациклических производных 16
- Лебедева Е.А., Астафьева С.А., Истомина Т.С.
Модифицирование порошков бора, используемых в составах
энергонасыщенных материалов 24

Электрические и магнитные свойства материалов

- Симбирцева Г.В., Пивень Н.П., Бабенко С.Д.
Влияние отжига образцов термовосстановленного оксида графита
на их электрофизические характеристики 32

Физические методы исследования химических реакций

- Скобин М.И., Феофанова М.А., Никольский В.М.,
Крюков Т.В., Алексеев В.Г., Иванова А.И.
Физико-химические характеристики, состав и термическая устойчивость
комплекса неодима(III) с гепарином 38

Химическая физика биологических процессов

- Шибряева Л.С., Люсова Л.Р., Карпова С.Г., Наумова Ю.А.
Структура и свойства пленок и покрытий из бутадиен-стирольного термоэластопласта 44

Химическая физика полимерных материалов

- Смыковская Р.С., Кузнецова О.П., Мединцева Т.И.,
Волик В.Г., Прут Э.В., Берлин А.А.
Механические и реологические свойства биокмполитов
на основе полиэтилена и кератина 56
- Шуршина А.С., Галина А.Р., Кулиш Е.И.
Особенности использования полиэлектролитов в качестве пролонгаторов
действия лекарственных веществ 63

Химическая физика наноматериалов

Дошликова Н.В., Гатин А.К., Сарвадий С.Ю., Озерин С.А.,
Руденко Е.И., Гришин М.В., Шуб Б.Р.

Моделирование адсорбции водорода на кластерах Au_nNi_m ,
 Au_nCu_m и Cu_nNi_m , $n + m = 13$

72

Динамика транспортных процессов

Лебедь И.В.

Влияние спонтанных флуктуаций на возникновение и развитие турбулентности.
2. Особенности эволюции неустойчивой системы

81

**ЭЛЕМЕНТАРНЫЕ
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ**

УДК 536.722:541.124.7:541.57:547.232

ТЕРМОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПРОИЗВОДНЫХ НАФТАЛИНА

© 2022 г. Е. А. Мирошниченко^{1*}, Т. С. Конькова¹, Ю. Н. Матюшин¹,
А. Б. Воробьев¹, Я. О. Иноземцев¹, А. В. Иноземцев¹

¹Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семёнова
Российской академии наук, Москва, Россия

*E-mail: eamir02@mail.ru

Поступила в редакцию 13.04.2021;

после доработки 17.08.2021;

принята в печать 20.08.2021

Объекты данного исследования — нитропроизводные нафталина, из которых только для 1-нитронафталина имелись экспериментально определенные разными исследователями энтальпии образования в газовой фазе. На основе метода “двойной разности” рассчитаны энтальпии образования радикалов нафтил-1 и нафтил-2, которые использованы для корректировки энтальпии образования 1- и 2-нитронафталина и других производных 1- и 2-нафталина. Энергии диссоциации связей $D(\text{C}-\text{NO}_2)$ в 1- и 2-нитронафталине, рассчитаны на основе полученных данных. В нитробензоле значение этой связи совпадает с аналогичной величиной в 1- и 2-нитронафталине. Совместный расчет энергий связей $\text{C}-\text{H}$ и $\text{C}-\text{C}$ в нафталине и бензоле (по энтальпиям атомизации) показал, что значения их одинаковы. Это позволило оценить энергию перестройки радикалов нафталина равной нулю.

Ключевые слова: ароматические соединения, энтальпии образования производных 1- и 2-нафталинов, энтальпия образования радикалов, энергии перестройки радикалов, метод “двойной” разности, энергии диссоциации связей.

DOI: 10.31857/S0207401X22040057

Энтальпии образования нитропроизводных нафталина интересны с точки зрения определения изменений энергетике нитросоединений при переходе в пределах гомологического ряда конденсированных углеводородов. Из литературных данных известны две величины энтальпии образования 1-нитронафталина: 111.2 ± 5.3 [1] и 145.0 ± 1.9 кДж · моль⁻¹ [2, 3]. Так как разность между этими величинами (34 кДж · моль⁻¹) значительно превосходит погрешности экспериментальных величин, то необходимо выполнить подробный анализ имеющихся данных.

В справочнике [1] приведено значение энтальпии образования 1-нитронафталина, полученное французскими исследователями — специалистами по термохимии взрывчатых веществ и порохов. Другое значение известно из работы [2], представленной португальскими термохимиками. Аппаратура последних явно лучше, чем калориметры французских ученых, и у авторов накоплен определенный опыт по сжиганию взрывчатых веществ (ВВ) и компонентов порохов. Как показали дальнейшие исследования, их данные по энтальпиям образования соединений с explosофорными группами (NO_2 , ONO_2 , NNO_2 , N_3 и др.), обычно не слишком отличаются от современных исследований этих специфических веществ.

В работе [2] обращает на себя внимание тот факт, что вес навесок бензойной кислоты при калибровке калориметра сжигания, а также исследуемых веществ, определяется по анализу продуктов сгорания на CO_2 . При сжигании твердых и жидких соединений в других термохимических центрах массу навесок определяют взвешиванием таблеток или капсул с жидким продуктом, а анализ продуктов сгорания на CO_2 используют для контроля полноты сгорания навески. Опыт сжигания бензойной кислоты на семинарах-презентациях калориметров разных производителей во ВНИИ метрологии им. Д.И. Менделеева показывает следующее. При сжигании бензойной кислоты на различных калориметрических установках как в кварцевых, так и в металлических тиглях, на дне тиглей образуется небольшой “мазок” сажи. Его масса зависит только от массы и теплопроводности тигля. Если при этом навеску бензойной кислоты определять по анализу продуктов сгорания на CO_2 после опыта, то это неизбежно приведет к завышению энергетического эквивалента калориметра. Некоторая часть бензойной кислоты распадается только до сажи (с положительным тепловым эффектом), но эта часть энергии превращения навески не фиксируется взвешиванием CO_2 после опыта. Если эксперименты по калиб-

ровке выполнять в обычном режиме (по взвешиванию таблетки бензойной кислоты), то последовательное сжигание 7–8 таблеток при калибровке на порядок снижает эффект от недогорания, так как величина “мазка” примерно сохраняется в каждом опыте, поскольку определяется массой и теплопроводностью тигля.

Горение углеводородов протекает через стадии плавления, испарения из расплавленного слоя и смешения с кислородом в факеле пламени [4]. Вещества с explosофорными группами сгорают не так, как “обычные” углеводороды. Энергии активации термораспада веществ с explosофорными группами в два и более раз меньше, чем у “обычных” углеводородов, поэтому их горение протекает с разложением вещества внутри навески (таблетки) и вбрасыванием в зону факела пламени мелких частичек соединения [4]. Вследствие этого вещества с explosофорными группами на любых поверхностях сгорают более полно, чем углеводородные соединения. В таком случае величины и энергии сгорания веществ с explosофорными группами оказываются несколько завышенными по сравнению с “обычными” углеводородами, сгорающими аналогично бензойной кислоте.

Основным методом проверки достоверности экспериментальных данных является сопоставление их с расчетными величинами. Современные методы расчета энтальпий образования/сгорания или атомизации по вкладам связей, групп, а также квантовохимические методы дают хорошее совпадение с экспериментом в случаях достаточно развитых схем или удачного масштабирования квантовохимических параметров (“scaling”). К сожалению, вклады отдельных связей, групп или квантовохимических параметров в энтальпии образования, сгорания или атомизации зависят от места использованного “реперного” вещества в гомологическом ряду. Первые члены ряда дают, как правило, заметно отличающиеся величины вкладов специфических групп (ОН, NH₂, NO₂ и др.) в термодимические свойства по сравнению с последующими соединениями. Объектами термодимического исследования обычно являются первые члены гомологических рядов, поэтому проверить современными расчетными методами надежность экспериментальных данных часто возможно только с неизвестной погрешностью. В тоже время в качестве опорной величины для расчета можно использовать энтальпию образования соответствующего радикала, которая является величиной, не зависящей от того, из реакции каких веществ она была получена. Если имеются данные хотя бы для двух гомологов, то совпадение или различие в величине энтальпии образования радикала позволяет оценить достоверность полученных величин относительно друг друга. Так как одно из веществ оказывается более исследованным, например, первый член гомологического ря-

да, то становится очевидным необходимость дополнительного исследования другого гомолога.

В случае 1-нитронафталина точное совпадение значений энтальпии в работах [2, 3] показывает, что в качестве энтальпии “реперного” вещества для масштабирования в работе [3] была выбрана экспериментальная величина энтальпии образования 1-нитронафталина из работы [2]. В противном случае величины в работах [2, 3] хотя бы немного отличались, так как любые данные имеют свою специфическую погрешность и совпадают только при использовании одного источника.

В работах [5–8] подробно описана процедура использования величин энтальпий образования радикалов для определения надежности экспериментальных данных, в том числе для ароматических соединений. В данном случае это – радикалы нафтил-1 и нафтил-2. К сожалению, данные разных источников по этим радикалам хотя и совпадают в пределах погрешности, но отличаются по порядку расположения величин (кДж · моль⁻¹): нафтил-1 – 400.4 [9] и 401.7 ± 5.4 [10]; нафтил-2 – 403.1 [9] и 400.4 ± 5.9 [10].

Для уточнения значений энтальпии образования нафтильных радикалов применен метод “двойной разности” расчета энтальпий образования радикалов. Метод основан на использовании величины энтальпии образования наиболее изученного радикала в гомологическом ряду, а также энтальпий образования в газовой фазе соединений данного гомологического ряда. Методика расчетов подробно изложена в наших работах [5–8, 11], поэтому здесь приведены только ключевые элементы расчета.

Основу расчета составляет уравнение, связывающее энергию диссоциации связи с энтальпиями образования радикалов и энтальпиями образования соединений в газовой фазе:

$$D(R_1 - R_2) = \Delta_f H^\circ R_1^\cdot + \Delta_f H^\circ R_2^\cdot - \Delta_f H^\circ (R_1 R_2)_{(g)}, \quad (1)$$

где $D(R_1 - R_2)$ – энергия диссоциации связи между радикалами R_1^\cdot и R_2^\cdot , $\Delta_f H^\circ R_1^\cdot$ и $\Delta_f H^\circ R_2^\cdot$ – энтальпии образования радикалов R_1^\cdot и R_2^\cdot ; $\Delta_f H^\circ (R_1 R_2)_{(g)}$ – энтальпия образования соединения в газовой фазе.

При реализации метода “двойной разности” вначале определяется разность энтальпий атомизации двух веществ (“исследуемого” и “вспомогательного”), $P(R)$, содержащих “исследуемый” радикал R с двумя какими-либо алифатическими радикалами R_1 и R_2 . Далее записывается выражение для разности энтальпий атомизации хорошо известных соединений $P(R_3)$, имеющих радикал R_3 (гомологический с “исследуемым”, в данном случае фенил) с известной энтальпией образова-

ния и два таких же радикала R_1 и R_2 , как в предыдущих веществах:

$$P(R) = \Delta_{at}H(RR_1) - \Delta_{at}H(RR_2), \quad (2)$$

$$P(R_3) = \Delta_{at}H(R_3R_1) - \Delta_{at}H(R_3R_2).$$

Вспомогательные радикалы R_1 и R_2 , по возможности, выбираются с небольшой погрешностью энтальпии образования (H, CH_3 , OH, COOH, Cl, NH_2 , NO_2 и др.) для минимизации общей погрешности расчета, а у радикала R_3 — связи ближайшего окружения с радикалами R_1 и R_2 такие же, как и у “исследуемого” радикала R. В следующем шаге записываем разность величин $P(R)$ и $P(R_3)$ в виде энергий диссоциации связей, и по уравнению (1) определяем энтальпию образования “исследуемого” радикала.

В качестве “реперного” радикала для нафталина использован радикал фенил, энтальпия образования которого равна 337.2 ± 1.3 кДж · моль⁻¹ [12]. Для радикалов нафтил-1 и нафтил-2 в качестве “вспомогательных” веществ использованы: нафталин, метилнафталины, нафтолы, гидроксинафталины, хлорнафталины и карбоксинафталины, а в качестве “реперных” пар — бензол и соответствующие производные: толуол, анилин, фенол, хлорбензол и бензойная кислота. Энтальпии образования этих соединений в газовой фазе взяты из работ [1, 13, 14]; энтальпии образования радикалов — из обзорной работы [10]. Определение средней величины энтальпии образования радикалов и ее погрешности выполнено по рекомендациям ВНИИ метрологии им. Д.И. Менделеева [15].

Для энтальпии образования радикалов нафтил-1 и нафтила-2 получены одинаковые величины: 405.0 ± 0.7 кДж · моль⁻¹, а с учетом погрешности энтальпии образования фенила они составляют 405.0 ± 2.0 кДж · моль⁻¹. Энтальпия образования 1-нитронафталина с использованием приведенной энтальпии образования радикала (405 кДж · моль⁻¹) определена как 133 ± 2.0 кДж · моль⁻¹ (вместо известных из литературных источников 111.2 и 145 кДж · моль⁻¹). Энтальпия образования 2-нитронафталина получена равной также 133 ± 2.0 кДж · моль⁻¹ (в работе [2] приведена расчетная величина 129.8 кДж · моль⁻¹). В качестве “реперного” вещества использовали нитробензол.

Рассчитаны энтальпии образования в газовой фазе для производных нафталина после коррекции с энтальпией образования радикалов. Они составили (кДж · моль⁻¹): 1-метилнафталин — 118.4 ± 2.0 (115.5 ± 1.5); 1-хлорнафталин — 120.0 ± 2.0 (119.8 ± 9.7); 1-нафтиламин — 154.8 ± 2.0 (157.6 ± 6.8); 1-гидроксинафталин — -28.6 ± 2.0 (-30.4 ± 1.6); 1-карбоксинафталиновая кислота — -226.2 ± 2.0 (-223.1 ± 1.0); 2-метилнафталин — 118.4 ± 2.0

(115.9 ± 2.0); 2-хлорнафталин — 120.0 ± 2.0 (137.4 ± 10.2); 2-нафтиламин — 154.8 ± 2.0 (133.8 ± 4.9); 2-гидроксинафталин — -28.6 ± 2.0 (-29.9 ± 1.7); 2-карбоксинафталиновая кислота — -226.3 ± 2 (-232.5 ± 1.6). В скобках приведены данные из справочника [1]. В расчетах использованы данные для следующих производных бензола: бензол, толуол, хлорбензол, фениламин, фенол и бензойная кислота [1].

В качестве погрешности данных литературных источников авторы использовали среднеквадратические погрешности калориметрических экспериментов, поэтому приведенные величины свидетельствуют только о том, насколько работоспособен калориметр и отработана методика измерений соответствующего класса веществ. Поэтому наиболее значительные погрешности получаются для хлорсодержащих соединений, для которых необходим сложный анализ продуктов горения. Методика определения содержания основного компонента в исследуемом образце по кривым плавления/кристаллизации измерений в настоящее время в калориметрических центрах применяется при измерениях низкотемпературной теплоемкости, а также в центрах производства стандартной бензойной кислоты.

Энтальпии образования радикалов позволили определить по уравнению (1) энергии диссоциации связей $D(C-NO_2)$ в 1- и 2-нитронафталине, которые составили 306 ± 2.0 кДж · моль⁻¹. В нитробензоле эта величина равна 305.4 ± 1.3 кДж · моль⁻¹, что совпадает с аналогичной величиной в нитронафталинах.

Совместный расчет энергий связей C—H и C—C в нафталине и бензоле (по энтальпиям атомизации) показал, что значения их одинаковы. Это позволило оценить энергию перестройки радикалов нафталина равной нулю.

Научно-исследовательская работа выполнена за счет субсидии, выделенной ФИЦ ХФ РАН на выполнение государственного задания, тема 0082-2019-0006 “Фундаментальные исследования процессов превращения энергоемких материалов и разработка научных основ управления этими процессами”; номер госрегистрации ААААА 21-121011990037-8.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Pedley J.B.* Thermochemical data and structures of organic compounds. V. 1. College Station, Texas, USA: Texas A & M University, 1994.
2. *Ribeiro da Silva M.A.V., Amaral L.M.P.F., Santos A.F.L.O.M. et al.* // J. Chem. Thermodyn. 2006. V. 38. № 6. P. 748; <https://doi.org/10.1016/j.jct.2005.08.007>
3. *Suntsova M.A., Dorofeeva O.V.* // J. Chem. Eng. Data. 2016. V. 61. № 1. P. 313; <https://doi.org/10.1021/acs.jced.5b00558>

4. *Андреев К.К.* Термическое разложение и горение взрывчатых веществ. М.: Наука, 1966.
5. *Мирошниченко Е.А., Орлов Ю.Д., Конькова Т.С., Матюшин Ю.Н., Берлин А.А.* // ДАН. 2015. Т. 465. № 3. С. 325;
<https://doi.org/10.1134/S0012501615110081>
6. *Мирошниченко Е.А., Пащенко Л.Л., Конькова Т.С., Матюшин Ю.Н., Берлин А.А.* // Изв. АН. Сер. хим. 2016. № 8. С. 1977;
<https://doi.org/10.1007/s11172-016-1539-0>
7. *Мирошниченко Е.А., Матюшин Ю.Н., Конькова Т.С., Орлов Ю.Д., Берлин А.А.* // ДАН. 2017. Т. 477. № 4. С. 429.
8. *Мирошниченко Е.А., Конькова Т.С., Матюшин Ю.Н., Орлов Ю.Д., Пащенко Л.Л., Воробьев А.Б., Иноземцев А.В.* // Хим. физика. 2019. Т. 38. № 3. С. 3.
9. *Орлов Ю.Д., Лебедев Ю.А., Сайфуллин И.Ш.* Термохимия органических свободных радикалов. М.: Наука, 2001.
10. *Luo Y.* Comprehensive handbook of chemical bond energies. Boca Raton—London—New York: CRC Press, 2007;
<https://doi.org/10.1201/9781420007282>
11. *Мирошниченко Е.А., Матюшин Ю.Н., Конькова Т.С., Орлов Ю.Д., Берлин А.А.* // ДАН. 2014. Т. 456. № 6. С. 673.
12. *Stevens W.R., Ruscic B., Baer T.* // J. Phys. Chem. A. 2010. V. 114. № 50. P. 13134;
<https://doi.org/10.1021/jp107561s>
13. *Yagofarov M.I., Nagrimanov R.N., Ziganshin M.A., Solomonov B.N.* // J. Chem. Thermodyn. 2017. V. 116. P. 152;
<https://doi.org/10.1016/j.jct.2017.09.006>
14. *Nagrimanov R.N., Samatov A.A., Buzyurov A.V. et al.* // Thermochim. Acta. 2018. V. 668. P. 152;
<https://doi.org/10.1016/j.tca.2018.07.026>
15. *Олейник Б.Н.* Точная калориметрия. М.: Изд-во стандартов, 1973.

**ГОРЕНИЕ, ВЗРЫВ
И УДАРНЫЕ ВОЛНЫ**

УДК 548.33:547.416

**СОКРИСТАЛЛИЗАТ α -CL-20 С ВОДОЙ И ПЕРЕКИСЬЮ ВОДОРОДА
КАК ПОТЕНЦИАЛЬНЫЙ КОМПОНЕНТ СМЕСЕВОГО
ТВЕРДОГО РАКЕТНОГО ТОПЛИВА**

© 2022 г. Е. Л. Игнатъева^{1*}, Д. Б. Лемперт¹, Н. В. Чуканов¹,
Г. В. Шилов¹, С. М. Алдошин¹

¹Институт проблем химической физики Российской академии наук, Черноголовка, Россия

*E-mail: olik@icp.ac.ru

Поступила в редакцию 16.12.2020;

после доработки 11.02.2021;

принята в печать 22.02.2021

Впервые синтезирован тримолекулярный сокристаллизат (I) 2,4,6,8,10,12-гексанитро-2,4,6,8,10,12-гексаазаизовюрцитана (CL-20) с молекулами перекиси водорода и воды, получены его кристаллы. Методами рентгеноструктурного анализа и ИК-спектроскопии определены молекулярная и кристаллическая структура I. Найдено, что CL-20, перекись водорода и вода присутствуют в кристалле в мольном соотношении 1 : 0.26 : 0.14. Взаимное расположение молекул CL-20 в кристалле и их конформационное состояние такие же, как в α -полиморфе этого соединения. Включение малых молекул в структурные полости твердого энергоемкого соединения приводит к существенному увеличению плотности кристалла и всей топливной композиции и, таким образом, повышает величину эффективного импульса, особенно на нижних ступенях, даже в тех случаях, когда величина удельного импульса не возрастает или незначительно снижается. Плотность сокристаллизатора I на 4.1% выше плотности чистого α -CL-20.

Ключевые слова: 2,4,6,8,10,12-гексанитро-2,4,6,8,10,12-гексаазаизовюрцитан, перекись водорода, вода, сокристаллизаты, кристаллическая структура, удельный импульс, эффективный импульс.

DOI: 10.31857/S0207401X22040033

ВВЕДЕНИЕ

Создание новых мощных взрывчатых соединений и ракетных топлив на основе полициклического нитрамина 2,4,6,8,10,12-гексанитро-2,4,6,8,10,12-гексаазаизовюрцитана (CL-20), который имеет склонность к образованию сокристаллизатов (бимолекулярных кристаллов, БМК) с другими соединениями с образованием единой кристаллической структуры, продолжает привлекать внимание исследователей. Описано более сорока сокристаллизатов на базе бимолекулярных кристаллов CL-20 [1–15] с такими энергетическими соединениями, как тринитротолуол [1–3], октоген [4], бензотрифуроксан [5], трис-фуразаноазепин [6], 2,4-динитро-2,4-диазапентан [7], 2,4-динитро-2,4-диазагептан [7], 4,10-динитро-2,6,8,12-тетраокса-4,10-диазатетрациклододекан [8], Z-2-метокси-1-метилдиазен 1-оксид [9], трис-[1, 2, 5]-оксадиазоло[3,4-b:3',4'-d:3'',4''-f]азепин-7-амин [10]. Известны сокристаллизаты CL-20 с молекулами таких растворителей, как триацетат глицерина [11], диметилформамид [12], вода [13], N-метилпирролид, N,N-диметилацетамид, диэтиленгликоль [14], п-ксилол [15].

Перечисленные БМК имеют стехиометрический состав: составляющие их молекулы присутствуют в мольном отношении $n : m$ (n и m – целые числа), и позиции составляющих их атомов в кристаллических структурах имеют заселенность 100%. Особый интерес представляют так называемые псевдополиморфные сольваты [16, 17] – нестехиометрические сокристаллизаты органического энергоемкого соединения с небольшими молекулами (вода, перекись водорода, гидразин, метанол), которые могут присутствовать в БМК в переменных количествах и полностью или частично заселять имеющиеся структурные полости кристалла без изменения объема элементарной ячейки, что, естественно, приводит к повышению плотности основного наполнителя и может предоставить реальную возможность повышения баллистической эффективности ракетных топлив, даже если при этом удельный импульс незначительно снизится [18]. Ранее в ИПХФ РАН было показано [13, 18], что некоторые энергоемкие компоненты, например, октоген или CL-20, могут образовывать БМК с водой и такие БМК обеспечивают более высокие

баллистические эффективности, чем исходные октоген или CL-20.

В работе [19] сообщается о синтезе твердого сольвата CL-20 · 0.25N₂O₄, который имеет высокую плотность (1.98 г/см³), высокую прогнозируемую скорость детонации, но при этом несколько более высокую, чем у соединения ε-CL-20, чувствительность к удару. К сожалению, кристаллическая структура этого БМК не изучена.

В работе [20] описаны два псевдополиморфных сольвата CL-20 с перекисью водорода в мольном соотношении 2 : 1, имеющие разные кристаллические структуры и кристаллографическую плотность 1.96 и 2.03 г/см³. Для этих БМК предполагаются высокие скорости детонации. В настоящей работе впервые получен твердый тримолекулярный комплекс (ТМК) — сокристаллизат CL-20 с молекулами перекиси водорода и воды в мольном отношении CL-20 : H₂O₂ : H₂O = 1 : 0.26 : 0.14 (комплекс I).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Кристаллы ТМК I, получали совместной кристаллизацией CL-20 с 35%-ной перекисью водорода из этилацетата. К раствору 1.4 г CL-20 в 30 мл этилацетата прикапывали 10 мл 35%-ной водной перекиси водорода и затем при температуре 20–30°C медленно упаривали. Полученные кристаллы промывали этилацетатом и высушивали на воздухе при комнатной температуре до постоянного веса.

Инфракрасные спектры регистрировали на ИК-фурье-спектрометре ALPHA (Bruker) с приставкой НПВО. Волновые числа полос ИК-спектра (см⁻¹): 3694, 3549, 3051, 3036, 3024, 1600, 1555, 1326, 1289, 1255, 1229, 1161, 1122, 1092, 1080, 1049, 989, 942, 902, 875, 834, 824, 795, 762, 748, 739, 715, 687, 653, 624, 608, 588.

Продукт изучен методом эксклюзионной хроматографии с помощью жидкостного хроматографа Waters (две колонки Agilent PL gel 5 мкм MIXED-C, 300 × 7.5 мм), снабженного рефрактометрическим детектором. В качестве элюента использовали тетрагидрофуран (ТГФ), температура измерений составляла 35°C, скорость элюирования — 1 мл/мин. Средние молекулярные массы рассчитывали по калибровочной кривой, полученной с использованием стандартных образцов молекулярной массы (полистирольный стандарт) с узким молекулярно-массовым распределением. Время удерживания составило 16.72 мин для CL-20 и 17.70 мин — для перекиси водорода.

Рентгенодифракционный эксперимент проводили на монокристалльном рентгеновском дифрактометре XCalibur с ССД-детектором EOS (Agilent Technologies, UK). Сбор, обработка данных, определение и уточнение параметров элементарной ячейки выполнены в программе CrysAlis PRO (Ox-

ford Diffraction). Кристаллы ТМК I исследованы при температуре 100 К. Кристаллическая структура расшифрована прямым методом с последующей серией синтезов Фурье. Положения и температурные параметры неводородных атомов уточнены в изотропном, а затем в анизотропном приближении полноматричным методом наименьших квадратов. Из разностных синтезов около атомов кислорода одной из NO₂-групп молекулы CL-20 выявлены пики электронной плотности, что указывало на разупорядочение атомов кислорода в NO₂. Разупорядоченные фрагменты уточнялись с наложением ограничений на длины связей, тепловые параметры и заселенности. Положения атомов водорода в комплексе I рассчитаны геометрически и уточнены в схеме “наездника”. Из разностных синтезов Фурье выявлены три пика электронной плотности, которые были идентифицированы как атомы кислорода и были уточнены без наложения ограничений. Параметры элементарной ячейки и основные кристаллографические данные при температуре T = 100 К представлены в табл. 1. Дифференциальный термический анализ выполнен в атмосфере воздуха с использованием прибора “Thermocan-2” (Аналитприбор, Россия) при скорости нагрева 10 К/мин и навеске 0.0224 г.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Первоначальным подтверждением образования сокристаллизата служили ИК-спектры полученных бесцветных прозрачных кристаллов: ИК-спектр ТМК I (рис. 1) содержит полосы O–H-валентных колебаний перекиси водорода (при 3549 см⁻¹) и воды (при 3694 см⁻¹). Следует отметить, что спектр полученных кристаллов в области 600–3750 см⁻¹ похож на спектр α-модификации CL-20, от которого отличается незначительными сдвигами полос. Как правило, α-модификацию CL-20 получают в виде псевдополиморфных гидратов, содержащих молекулы воды в цеолитных полостях каркаса, образованного молекулами CL-20 [13, 21].

Присутствие в ИК-спектре полосы при 3549 см⁻¹ свидетельствует о наличии в кристаллах, наряду с молекулами воды, молекул перекиси водорода и, следовательно, об образовании тримолекулярного кристалла. Это первый пример сокристаллизата с CL-20, состоящего из молекул трех различных типов.

Тримолекулярный сокристаллизат I кристаллизуется в ромбической сингонии. Кристаллическая структура определена и уточнена в centrosymmetric пространственной группе *Pbca*. Взаимное расположение молекул CL-20 и их конформационное состояние в кристалле ТМК I практически такие же, как в структуре α-CL-20 [13]. Заметим, что такую же конформацию имеют молекулы в структуре γ-CL-20.

Таблица 1. Основные кристаллографические данные ТМК I

Эмпирическая формула	$C_6H_{7.32}N_{12}O_{12.66}$
Молекулярная масса	448.75
Температура, К	100(1)
Длина волны, Å	0.71073
Система, пространственная группа	ромбическая, <i>Pbca</i>
<i>a</i> , Å	9.4810(4)
<i>b</i> , Å	13.1374(5)
<i>c</i> , Å	23.3924(11)
α , °	90
β , °	90
γ , °	90
Объем элементарной ячейки <i>V</i> , Å ³	2913.7(2)
Число молекул в элементарной ячейке; <i>Z</i> ; расчетная плотность, г/см ³ <i>d</i> _{выч}	8; 2.046
Коэффициент поглощения μ , мм ⁻¹	0.198
Число электронов в элементарной ячейке <i>F</i> (000)	1818
Размеры кристалла, мм	0.20 × 0.20 × 0.15
Диапазон угла $\theta_{min}-\theta_{max}$, °	3.10–26.07
Измерено отражений/независимых отражений <i>N</i> _{общ} / <i>N</i> _{незав}	7238/2878 (<i>R</i> _{int} = 0.0248)
Количество независимых отражений с <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)	2262
Количество независимых параметров	348
Фактор <i>GooF</i>	1.022
<i>R</i> -фактор (для <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	<i>R</i> ₁ = 0.0375, <i>wR</i> ₂ = 0.0816
<i>R</i> -фактор (по всем отражениям)	<i>R</i> ₁ = 0.0535, <i>wR</i> ₂ = 0.0881
Остаточная электронная плотность (max/min), е · Å ⁻³	0.264/0.280

На рис. 2 представлена молекулярная структура, асимметричная часть которой включает одну молекулу CL-20, имеющую ту же конформацию, что и в α - и γ -CL-20, и три атома кислорода (O13, O14, O14') с заселенностью 0.26(2), 0.30(2), 0.10(2) соответственно. В молекуле CL-20 разупорядочен один из NO₂-фрагментов с заселенностью 0.81(1) (O2, O1) и 0.19(1) (O2', O1').

Расстояние между атомами O13 и O14 составляет 1.489(19) Å, что позволило предположить наличие перекиси водорода HO13–O14H с заселенностью 0.26, а оставшиеся 4% атомов кислорода (в позиции O14) и 10% атомов кислорода (в позиции O14') идентифицируются нами как атомы, принадлежащие молекулам воды. Таким образом, по данным рентгеноструктурного анализа на одну молекулу CL-20 в кристалле приходится 0.26 молекул перекиси водорода и 0.14 молекул воды. На одну элементарную ячейку приходится восемь молекул CL-20, примерно две молекулы перекиси водорода и около одной (точнее, 1.12) молекулы воды.

Так как молекулы H₂O₂ и H₂O разупорядочены относительно центра инверсии, атомы водорода в них не определяются из разностных синтезов Фурье в связи с малой заселенностью их позиций. В нашем случае кристаллическая структура ТМК I практически совпадает со структурой, представленной в работе [20]. Отличие состоит в том, что, по данным работы [20], в их структуре отсутствует вода, а молекул перекиси водорода в два раза больше, но они также разупорядочены относительно центра инверсии. Для того, чтобы удостовериться, что в исследуемом кристалле присутствуют молекулы как перекиси водорода, так и воды, были выполнены ИК-спектроскопические исследования именно того кристалла, с которым был проведен рентгеновский эксперимент. Полученные данные подтвердили, что в кристалле находятся молекулы H₂O и H₂O₂. Нами были определены параметры элементарной ячейки ТМК I при комнатной температуре на монокристалльном дифрактометре и рассчитана плотность, которая составила 2.004 г/см³, что на 4.1% выше плотности безводной α -модификации CL-20, которая, по данным работы [13], составляет 1.925 г/см³.

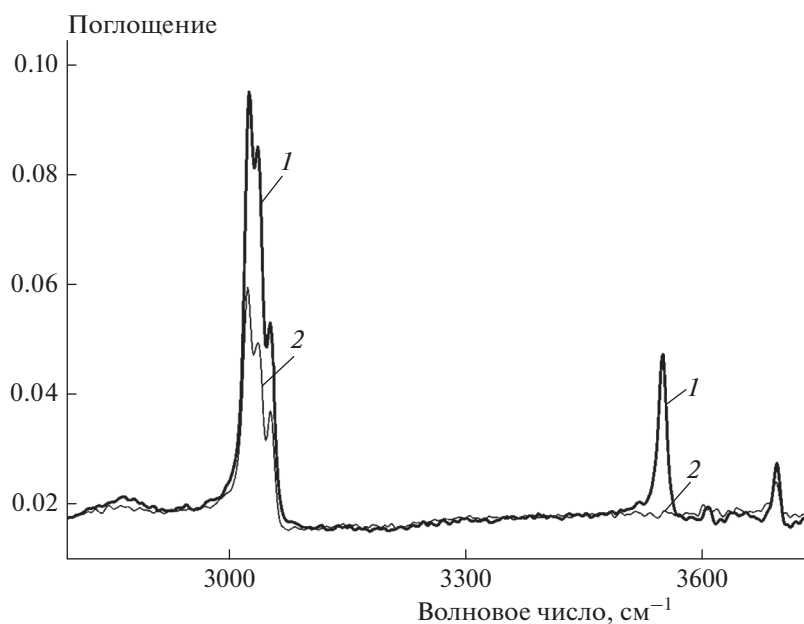


Рис. 1. ИК-спектры ТМК I (кривая 1) и псевдополиморфного гидрата α -CL-20 (кривая 2).

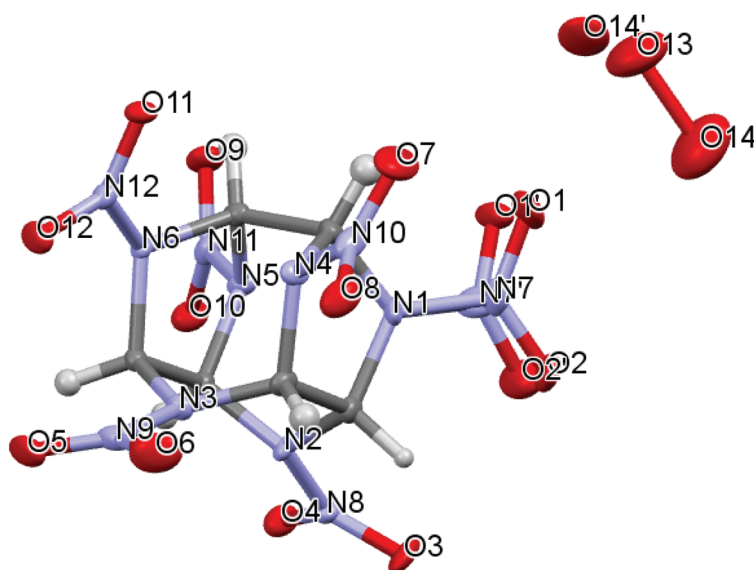


Рис. 2. Молекулярная структура ТМК I. Атомы представлены в виде эллипсоидов тепловых колебаний.

Для сравнения нами исследована кристаллическая структура γ -модификации CL-20, в кристаллах которой молекулы CL-20 имеют ту же конформацию, что и ТМК I и α -CL-20. Соединение кристаллизуется в моноклинной сингонии, кристаллическая структура расшифрована и уточнена в пространственной группе $P2_1/n$. Параметры элементарной ячейки при температуре 150 К равны: $a = 13.0525(4)$ Å, $b = 8.1653(3)$ Å, $c = 14.7562(5)$ Å, $\beta = 108.625(4)^\circ$, $V = 1490.32(8)$ Å³; $Z = 4$; плотность

составляет 1.953 г/см³. Сокристаллизат ТМК I кристаллизуется в ромбической сингонии, число формульных единиц, приходящихся на ячейку, $Z = 8$.

Для удобства сравнения рассчитаем объем, приходящийся на одинаковое число молекул CL-20, например, на 4. Для этого объем элементарной ячейки ТМК I разделим на 2, в результате чего получаем 1460.45 Å³. Как видно, объем сокристаллизата, приходящийся на 4 формульные единицы,

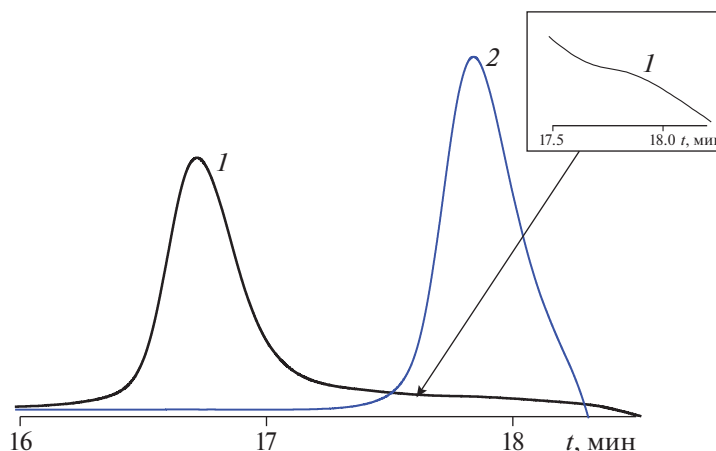


Рис. 3. Хроматограммы ТМК I (1) и H_2O_2 (2); полистирольный стандарт, ТГФ. На вставке – увеличенный фрагмент кривой 1.

при температуре 150 К на 2% меньше, чем у чистого соединения γ -CL-20 при той же температуре. Таким образом, увеличение плотности ТМК I относительно γ -модификации CL-20, в которой молекулы находятся в том же конформационном состоянии, что и в ТМК I, происходит как за счет увеличения молекулярной массы, так и вследствие уменьшения объема, приходящегося на одинаковое количество формульных единиц. Следует отметить, что кристаллы ТМК I устойчивы при длительном хранении, так как повторное исследование кристаллов сокристаллизата, выдержанных в течение одного года при обычных условиях хранения, показало, что состав его не изменился.

По данным эксклюзионной хроматографии (рис. 3) массовое отношение CL-20 : H_2O_2 в ТМК I составляет 96 : 4. Воду данным методом увидеть не представляется возможным. Полученное рентгеноструктурным анализом молярное соотношение компонентов CL-20 : H_2O_2 : H_2O = 1 : 0.26 : 0.14 приблизительно соответствует массовому соотношению 97 : 2 : 1. Однако оценка содержания перекиси водорода на основе данных эксклюзионной хроматографии (рис. 3) дает величину 4 мас.%. Это расхождение можно объяснить тем, что рентгеноструктурным анализом был исследован конкретный монокристалл, а хроматографическим методом – смесь полученных кристаллов, возможно, имеющих несколько различающееся соотношение компонентов.

Предварительные исследования термической стабильности ТМК I были проведены в неизотермическом режиме. На термограмме ДСК сокристаллизата I (рис. 4) наблюдается слабый эндотермический сигнал при температуре 164°C, что можно объяснить процессом выделения перекиси водорода и/или воды и разрушением сокристаллизата. Мощный экзотермический пик, который

наблюдается при температуре 238°C, очевидно, относится к разложению CL-20. Следует отметить, что кристаллы α -CL-20 при такой же скорости нагрева показывают максимальную скорость тепловыделения при более низкой температуре, а именно при 230°C. Таким образом, можно сделать вывод, что термическая стабильность ТМК I не ниже, чем у α -CL-20.

ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ СМЕСЕВОГО ТВЕРДОГО РАКЕТНОГО ТОПЛИВА НА БАЗЕ ТМК I КАК ОСНОВНОГО КОМПОНЕНТА

В работе [22] было показано, что в некоторых БМК CL-20 с малоразмерными молекулами, например, с водой, внедрение малых молекул в кристаллическую структуру осуществляется в свобод-

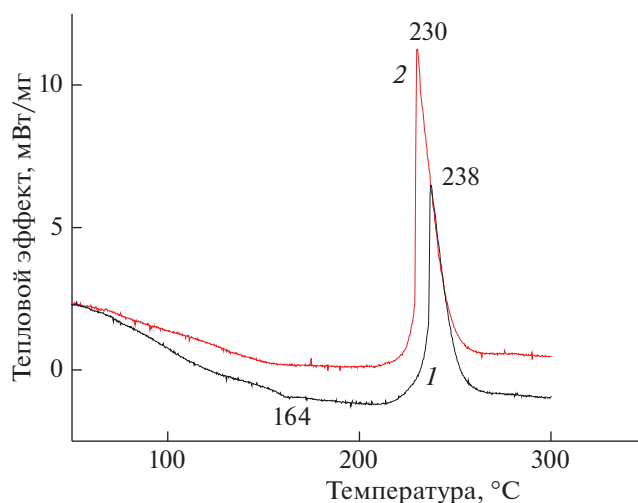


Рис. 4. Кривые ДСК ТМК I (1) и α -CL-20 (2).

ные полости кристаллической решетки CL-20, не изменяя параметров элементарной ячейки, но увеличивая плотность вещества. Это приводит к тому, что внедрение малых молекул с низкой энтальпией образования (ΔH_f°) в структуру CL-20 снижает величину удельного импульса I_{sp} , но влечет за собой рост плотности композиции. Баллистическая эффективность ракетных топлив зависит не только от величины удельного импульса I_{sp}

(ее рассчитывали с помощью стандартной программы расчета высокотемпературных химических равновесий ТЕРРА [23]), но и от плотности композиции.

Относительную баллистическую эффективность ракетных топлив с разными значениями I_{sp} и плотностями ρ можно оценить с помощью приведенного эффективного импульса $I_{ef}(n)$ по формулам [24]:

$$I_{ef}(1) = I_{sp} + 100(\rho - 1.9) \text{ для первой ступени,} \quad (I)$$

$$I_{ef}(2) = I_{sp} + 50(\rho - 1.8) \text{ для второй ступени,} \quad (II)$$

$$I_{ef}(3) = I_{sp} + 25(\rho - 1.7) \text{ для третьей ступени,} \quad (III)$$

где ρ – плотность состава. Поэтому не исключено, что, даже если небольшая доля воды и снижает величину импульса I_{sp} , при определенном выигрыше в плотности все же возможен рост баллистической эффективности, причем чем ниже ступень, тем более ярко это будет проявляться.

В настоящей работе поставлена задача – сравнить баллистическую эффективность трех компонентов: α -CL-20, ϵ -CL-20 и ТМК I. Для сравнения необходимо знать величины их ΔH_f° и плотности. Из литературных источников известно, что для ϵ -CL-20 – $\Delta H_f^\circ = 857.5$ кДж/кг, $\rho = 2.04$ г/см³ [25]; для α -CL-20 – $\rho = 1.925$ г/см³ [13]. Величину ΔH_f° для этой модификации не удалось найти, поэтому

она была оценена следующим образом: по данным из работы [26] ΔH_f° безводной γ -модификации на 1.6 ккал/моль ниже, чем у ϵ -модификации CL-20, и, таким образом, равна 88.2 ккал/моль (842.5 кДж/кг).

Энтальпия образования ТМК I вычислена по формуле, полученной по данным работы [26]:

$$\begin{aligned} \Delta H_f^\circ(\text{ТМК I}) = & \Delta H_f^\circ(\gamma) + \\ & + 0.14\Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O}) + 0.26\Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O}_2) - \\ & - 3.8(0.14 + 2 \cdot 0.26) \text{ ккал/моль,} \end{aligned}$$

где $\Delta H_f^\circ(\gamma)$ – ΔH_f° безводной γ -модификации (она, по данным работы [26], ниже, чем у ϵ -CL-20 на 1.6 ккал/моль и, таким образом, равна

Таблица 2. Величины I_{sp} , $I_{ef}(n)$ составов, содержащих алюминий (в указанных количествах), активное связующее (18 об.%) и основной наполнитель (остальное)

Основной наполнитель	Al, %	АС, вес.%	T, К	I_{sp} , с	ρ , г/см ³	$I_{ef}(1)$, с	$I_{ef}(2)$, с	$I_{ef}(3)$, с
ϵ -CL-20	0	13.8	3450	255.7	1.941	259.8	262.8	261.7
	4	13.7	3600	257.7	1.960	263.7	265.7	264.2
	8	13.6	3750	259.2	1.979	267.1	268.1	266.2
	12	13.45	3870	260.2	1.999	270.2	270.2	267.7
	16	13.3	3940	260.3	2.020	272.3	271.3	268.3
α -CL-20	0	14.45	3450	255.4	1.848	250.2	257.8	259.1
	8	14.2	3740	259.0	1.890	258.0	263.5	263.8
	12	14.05	3860	260.1	1.912	261.3	265.7	265.4
	16	13.9	3940	260.2	1.935	263.7	267.0	266.1
ТМК I	0	14	3430	255.5	1.912	256.6	261.0	260.7
	4	13.9	3570	257.3	1.931	260.5	263.9	263.2
	8	13.75	3720	258.8	1.952	264.0	266.4	265.1
	12	13.6	3850	259.9	1.972	267.1	268.5	266.7
	16	13.45	3940	260.1	1.994	269.5	269.8	267.5

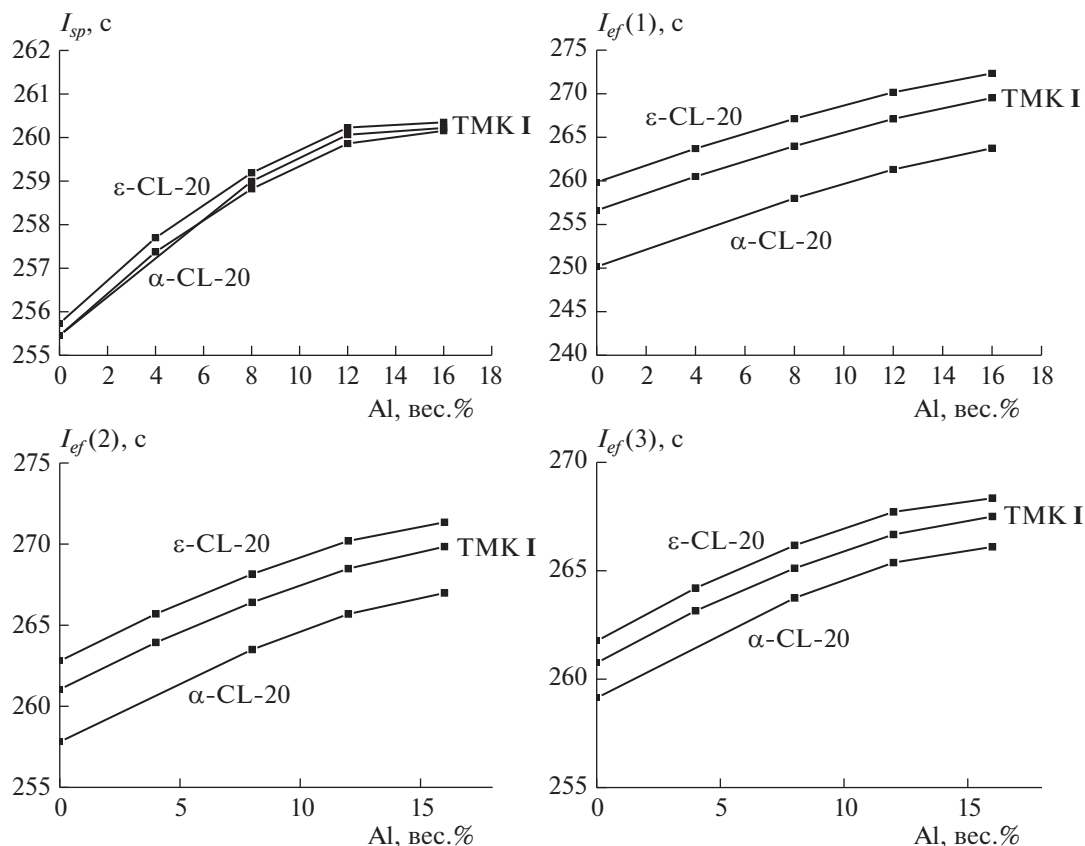


Рис. 5. Величины импульсов I_{sp} и $I_{ef}(n)$ ($n = 1, 2, 3$) составов, содержащих алюминий, активное связующее (18 об.%) и основной наполнитель (ϵ -CL-20, α -CL-20 или ТМК I).

88.2 ккал/моль или 843 кДж/кг); $\Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O})$ и $\Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O}_2) - \Delta H_f^\circ$ этих молекул в газовой фазе (соответственно, -57.8 и -31.8 ккал/моль); 3.8 — значение энергии водородной связи, соответствующей полосе при $\sim 3550 \text{ см}^{-1}$ в ИК-спектре; 0.14 и 0.26 — молярные содержания воды и перекиси водорода на моль CL-20; коэффициент “2” перед 0.26 отражает тот факт, что молекула перекиси водорода в ТМК I, согласно данным рентгеноструктурного анализа, образует две водородные связи, тогда как молекула воды по стерическим причинам образует только одну водородную связь; ван-дерваальсовыми взаимодействиями воды и перекиси мы пренебрегаем (они значительно слабее водородных связей).

Таким образом, из приведенного выше уравнения получаем $\Delta H_f^\circ(\text{ТМК I}) = 69.3$ ккал на моль ТМК I, т.е. 645 кДж/кг. Рассчитанная по рентгеновским данным плотность ТМК I, как было сказано выше, при комнатной температуре равна 2.004 г/см^3 .

Для безводной α -модификации ΔH_f° ниже на 1.4 ккал/моль, т.е. на 13.4 кДж/кг и $\Delta H_f^\circ(\alpha) = 829.6$ кДж/кг. Таким образом замена γ -модифи-

кации CL-20 на α -модификацию при содержании основного компонента $\sim 85\%$ приведет к снижению удельного импульса лишь на 0.1 с, что совсем незначительно.

Для сравнения относительной эффективности трех перечисленных компонентов в качестве основных наполнителей СТРТ использовали такой же подход, который применяется в последние годы [27–29], а именно, поскольку CL-20 и ТМК I имеют величины коэффициента обеспечения молекулы кислородом не выше 0.822, то применяли активное связующее (АС, $\text{C}_{18.96}\text{H}_{34.64}\text{N}_{19.16}\text{O}_{29.32}$; $\Delta H_f^\circ = -757$ кДж/кг; $\rho = 1.49 \text{ г/см}^3$) [27] в количестве, соответствующим 18 об.%, переменное (от 0 до 18%) содержание алюминия, а остальное — один из выбранных наполнителей.

Полученные данные (табл. 2, рис. 5) показывают, что в ряду ϵ -CL-20 \rightarrow ТМК I \rightarrow α -CL-20 баллистическая эффективность падает на всех трех ступенях, эффективность падает симбатно плотности основного наполнителя, причем чем ниже номер ступени, тем преимущество более плотного наполнителя выражается более ярко, что естественно, так как согласно формулам (I)–(III) “цена” плотности выше у топлив, предназначен-

ных для более низких ступеней. Величины $I_{ef}(1)$ в составах на базе ϵ -CL-20 выше на ~ 10 с, чем в составах на базе α -CL-20 и на ~ 3 с по сравнению с составами на базе ТМК I. Выигрыш в величинах $I_{ef}(2)$ достигает 5 и 2 с соответственно, а в величинах $I_{ef}(3)$ — примерно 3 и 1.5 с соответственно. Интересно отметить, что величины I_{sp} , которые не зависят от плотности, очень близки для каждого значения содержания алюминия и различаются не более, чем на 0.5 с для всех трех наполнителей. Это говорит о том, что основной причиной различия в баллистических характеристиках составов на основе ϵ -CL-20, ТМК I и α -CL-20 является именно плотность.

При образовании многих БМК взаимное расположение молекул CL-20 отличается от их расположения в структуре ϵ -полиморфа, в котором реализуется наиболее плотная упаковка. Кроме того, молекулы CL-20 в кристаллах БМК имеют иную конформацию, чем в кристалле ϵ -CL-20, что, в свою очередь, может препятствовать плотной упаковке CL-20 в сокристаллизате. Результаты настоящего исследования позволяют предположить, что если бы удалось создать комплексы, в которых CL-20 имел бы то же конформационное состояние, что и в ϵ -полиморфе, такой комплекс был бы более энергоемким компонентом СТРТ, чем ϵ -CL-20.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые получены совершенные кристаллы трехкомпонентного сокристаллизата CL-20 с молекулами перекиси водорода и воды (ТМК I), что позволило выполнить его рентгеноструктурный анализ. Несмотря на то, что взаимное расположение молекул CL-20 в структуре I и их конформационное состояние такие же, как в α -полиморфе CL-20, вхождение молекул H_2O и H_2O_2 в структурные полости кристалла без существенного изменения параметров элементарной ячейки приводит к заметному повышению баллистической эффективности составов на основе ТМК I по сравнению с составами на основе α -CL-20 за счет увеличения плотности. Учитывая, что позиции H_2O и H_2O_2 в структуре ТМК I частично вакантны, можно предположить возможность синтеза ТМК с более высокой степенью заселенности этих позиций и, следовательно, еще более высокой плотностью.

Работа выполнена в соответствии с темами госзадания, регистрационные номера АААА-А19-119101690058-9 (синтез, ИК-спектроскопия и расчет баллистической эффективности) и АААА-А19-119092390076-7 (рентгеноструктурное исследование).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bolton O., Matzger A.J. // *Angew. Chem. Intern. Ed.* 2011. V. 50. № 38. P. 8960; <https://doi.org/10.1002/anie.201104164>
2. Liu Y., An C., Luo J., Wang J. // *Acta Crystallogr. Sect. B.* 2018. V. 74. P. 385; <https://doi.org/10.1107/S2052520618008442>
3. Алдошин С.М., Алиев З.Г., Гончаров Т.К. и др. // *Изв. АН. Сер. хим.* 2013. № 6. С. 1354.
4. Bolton O., Simke L.R., Pagoria P.F., Matzger A.J. // *Cryst. Growth Des.* 2012. V. 12. № 9. P. 4311; <https://doi.org/10.1021/cg3010882>
5. Yang Z., Li H., Zhou X. et al. // *Ibid.* № 11. P. 5155.
6. Алдошин С.М., Алиев З.Г., Гончаров Т.К. и др. // *Журн. структ. химии.* 2014. Т. 55. № 2. С. 348.
7. Гончаров Т.К., Алиев З.Г., Алдошин С.М. и др. // *Изв. АН. Сер. хим.* 2015. № 2. С. 366.
8. Chen P.-Y., Zhang L., Zhu S.-G., Cheng G.-B. // *Can. J. Chem.* 2015. V. 93. № 6. P. 632.
9. Зюзин И.Н., Алиев З.Г., Гончаров Т.К., Игнатъева Е.Л., Алдошин С.М. // *Журн. структ. химии.* 2017. Т. 58. № 1. С. 119; <https://doi.org/10.15372/JSC20170117>
10. Алиев З.Г., Гончаров Т.К., Дашко Д.В., Игнатъева Е.Л., Васильева А.А., Шишов Н.И., Корчагин Д.В., Милехин Ю.М., Алдошин С.М. // *Изв. АН. Сер. хим.* 2017. № 4. С. 694.
11. Алдошин С.М., Алиев З.Г., Гончаров Т.К. и др. // *Там же.* 2011. № 7. С. 1372.
12. Millar D.I.A., Maynard-Casely H.E., Allan D.R. et al. // *Cryst. Eng. Comm.* 2012. V. 14. № 10. P. 3742; <https://doi.org/10.1039/c2ce05796d>
13. Головина Н.И., Раевский А.В., Чуканов Н.В., Корсунский Б.Л., Шилов Г.В., Атовмян Л.О., Алдошин С.М. // *Рос. хим. журн.* 2004. Т. 48. № 1. С. 41.
14. Теплов Г.В., Попок В.Н. // *Ползуновский вестник.* 2014. № 3. С. 114.
15. Shen F., Penghao Lv., Sun C. et al. // *Molecules.* 2014. V. 19. № 11. P. 18574.
16. Bernstein J. *Polymorphism in Molecular Crystals.* Oxford, UK: Clarendon Press, 2002.
17. Taylor A., Atwood D. *Physicochemical Principles of Pharmacy.* London: Pharmaceutical Press, 2011.
18. Лемперт Д.Б., Чуканов Н.В. // *Физика горения и взрыва.* 2014. Т. 50. № 5. С. 43.
19. Yudin N.V., Sinditskii V.P., Filatov S.A. et al. // *Chem. Plus Chem.* 2020. V. 85. P. 1994; <https://doi.org/10.1002/cplu.202000534>
20. Bennion J.C., Chowdhury N.C., Kampf J.W. et al. // *Angew. Chem.* 2016. V. 128. P. 1; <https://doi.org/10.1002/anie.201607130>
21. Ou Y., Jia H., Chen B. et al. // *J. Beijing Institute of Technology (in Chinese).* 1999. V. 19. № 5. P. 631.
22. Lempert D.B., Chukanov N.V. // *Cent. Eur. J. Energ. Mater.* 2014. V. 11. № 2. P. 285.
23. Трусов Б.Г. // *Тез. докл. XIV Междунар. конф. по химической термодинамике.* СПб: НИИ химии СПбГУ, 2002.

24. Павловец Г.Я., Цуцуран В.И. Физико-химические свойства порохов и ракетных топлив. М.: Изд-во Минобороны, 2009.
25. Мирошниченко А., Конькова Т.С., Иноземцев Я.О. и др. // Горение и взрыв. 2011. № 4. С. 294.
26. Головина Н.И., Утеньшев А.Н., Боженко К.В., Чуканов Н.В., Захаров В.В., Корсунский Б.Л. // ЖФХ. 2009. Т. 83. № 7. С. 1302.
27. Дорофеев Е.М., Шереметев А.Б., Лемперт Д.Б. // Хим. физика. 2019. Т. 38. № 10. С. 33; <https://doi.org/10.1134/S1990793119040183>
28. Гудкова И.Ю., Зюзин И.Н., Лемперт Д.Б. // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 3. С. 53; <https://doi.org/10.31857/S0207401X20030061>
29. Зюзин И.Н., Гудкова И.Ю., Лемперт Д.Б. // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 9. С. 52; <https://doi.org/10.31857/S0207401X20090149>

**ГОРЕНИЕ, ВЗРЫВ
И УДАРНЫЕ ВОЛНЫ**

УДК 541.127; 547.461

**КИНЕТИКА РАЗЛОЖЕНИЯ 1,1-ДИАМИНО-2,2-ДИНИТРОЭТИЛЕНА
(FOX-7). 4. СРАВНЕНИЕ РЕАКЦИЙ РАЗЛОЖЕНИЯ FOX-7
И ЕГО ДИАЗАЦИКЛИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДНЫХ**© 2022 г. Г. М. Назин¹, **В. В. Дубихин¹**, А. И. Казаков^{1*}, А. В. Набатова¹,
Б. Э. Крисюк¹, Н. Н. Волкова¹, А. В. Шастин¹¹Институт проблем химической физики Российской академии наук, Черноголовка, Россия

*E-mail: akazakov@icp.ac.ru

Поступила в редакцию 04.02.2021;

после доработки 08.04.2021;

принята в печать 20.04.2021

Манометрическим и калориметрическим методами исследована кинетика термического разложения диазациклических производных 1,1-диамино-2,2-динитроэтилен (FOX-7) в разбавленном растворе нитробензола и в твердой фазе. Данные по энергии активации, полученные для раствора, использованы для сравнения с квантовохимическими расчетами и установления связи стабильности соединений со строением молекул. Разложение этих производных в растворе протекает по такому же механизму, как и разложение FOX-7. Их энергии активации уменьшаются при увеличении длины связи С=C и находятся в хорошем соответствии с литературными данными по квантовохимическим расчетам. По характеру разложения в твердом состоянии эти соединения значительно отличаются от FOX-7. Это различие связано с тем, что конденсированные продукты их разложения являются не твердыми, а жидкими соединениями.

Ключевые слова: 1,1-диамино-2,2-динитроэтилен, диазациклические производные FOX-7, термическое разложение, раствор, твердая фаза.

DOI: 10.31857/S0207401X22040069**ВВЕДЕНИЕ**

Интерес к кинетическому изучению 2-(динитрометил)-1,3-диазациклопентана (I), 2-(динитрометил)-1,3-диазациклогексана (II) и 2-(динитрометил)-1,3-диазациклогептана (III) (табл. 1) в значительной степени связан с тем, что все они являются аналогами известного взрывчатого вещества 1,1-диамино-2,2-динитроэтилена (FOX-7), при разложении которого в твердом состоянии был обнаружен ряд закономерностей, не свойственных другим нитросоединениям [1–5]. Представляет большой интерес узнать, в какой мере эти необычные закономерности распада FOX-7 сохраняются у его ближайших аналогов – соединений I–III.

Главная особенность FOX-7 заключается в двухстадийном характере его разложения в твердой фазе. Эта особенность в наиболее яркой форме проявляется при исследовании разложения FOX-7 методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) в потоке инертного газа. При самых разных скоростях линейного нагрева наблюдается два пика тепловыделения, разделенных температурным интервалом, превышающим 50 °С, и оба пика обусловлены разложением самого FOX-7.

Было доказано [3], что первая стадия – это побочный процесс, связанный с сублимацией и быстрым разложением вещества в газовой фазе. Уникальность газофазной реакции заключается в том, что одним из ее продуктов является тугоплавкое и нелетучее при температуре опыта соединение, которое осаждается на поверхности кристаллов в виде тонкой пленки, препятствующей сублимации. В условиях потока пленка образуется медленно, и в области первого пика тепловыделения теряется до 40% массы вещества. В замкнутых сосудах первая стадия заканчивается быстро. Доля вещества, распавшегося в первой стадии, зависит от отношения массы навески m к свободному объему V и может быть очень мала. Дальнейшее разложение идет в твердой фазе “под пленкой”, разрушение которой сопровождается резким подъемом скорости.

В отличие от всех других нитросоединений разложение FOX-7 протекает без образования жидкой фазы. Реакция идет по типу “Твердое → → твердое + Газ”. Твердый остаток представляет собой порошок с частицами наноразмера, который не проявляет каталитической активности.

Таблица 1. Структурные формулы соединений FOX-7 и I–III

Соединение	Структурная формула
FOX-7	
I	
II	
III	

Экспериментальное исследование разложения соединений I–III проводилось в работах [6, 7]. В [6] исследование выполнено методом ДСК в потоке аргона. Максимальное тепловыделение для I–III происходит при температурах 207–263 °С, т.е. находится в области первого пика разложения FOX-7 (235 °С). Однако второй пик тепловыделения у всех трех соединений отсутствует. Можно сделать вывод, что в отличие от FOX-7 разложение его аналогов в потоке аргона протекает в одну ста-

дию. Температура, при которой достигается максимум скорости, уменьшается в ряду

$$\text{I} \gg \text{II} \approx \text{FOX-7} > \text{III}. \quad (\text{a})$$

Этот ряд не совпадает с рядом повышения летучести

$$\text{FOX-7} < \text{I} < \text{II} \approx \text{III}. \quad (\text{b})$$

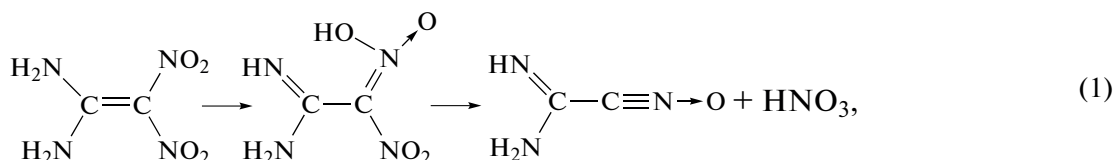
Отсюда можно сделать вывод, что вещества отличаются не только летучестью, но и скоростью разложения в газовой фазе. Соединение I является более летучим, чем FOX-7 [7], и в то же время пик тепловыделения у него находится при более высокой температуре, чем у FOX-7. Поэтому надежный вывод, который можно сделать из работы [6], заключается в том, что соединение I в газовой фазе более стойко, чем FOX-7.

В работе [7] кинетика тепловыделения исследована в замкнутых сосудах. Реакция имеет автокаталитический характер с ярко выраженным периодом индукции, длительность которого уменьшается в ряду

$$\text{FOX-7} \gg \text{I} > \text{II} \approx \text{III}. \quad (\text{c})$$

Можно отметить, однако, что этот ряд может и не соответствовать порядку изменения стабильности, так как период индукции в значительной степени зависит от скорости каталитического процесса, а не начальной стадии.

Квантовохимический расчет энергии активации для различных каналов распада [6] показал, что для соединений I–III наиболее выгодным каналом является изомеризация в нитроновую кислоту:



т.е. сохраняется механизм, установленный ранее для FOX-7 [3]. Энергия активации, а следовательно, и стабильность уменьшаются в ряду

$$\text{I} > \text{III} > \text{FOX-7} \approx \text{II}. \quad (\text{d})$$

В данной работе предпринято более детальное исследование реакций разложения соединений I–III. Реакции изучены не только в твердом состоянии, но и в разбавленных растворах инертных растворителей. Ранее было установлено, что общей закономерностью реакций разложения нитроолефинов с аминогруппой в *цис*-положении является независимость скорости реакции разложения от полярности растворителя. Это характерно и для FOX-7 [5].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использованные в данной работе образцы FOX-7 и аппаратура для манометрических и калориметрических измерений при повышенных давлениях описаны в работах [3, 4]. Вещества синтезированы по методике, описанной в работе [9]

Разложение в растворе. Как показано в работах [5, 8], реакции изомеризации amino-нитроолефинов протекают с незначительным изменением дипольного момента, и поэтому их скорость не зависит от полярности среды. В связи с этим разложение соединений I–III было изучено только в одном растворителе, нитробензоле, который отличается высокой стабильностью, инертен к действию NO₂ и хорошо растворяет I–III.

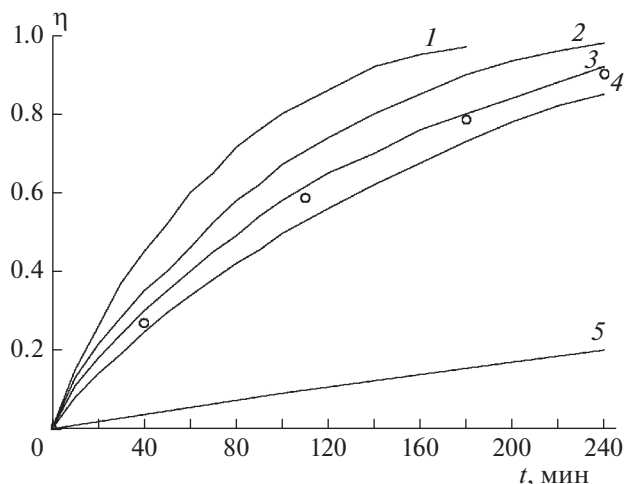


Рис. 1. Примеры кинетических кривых разложения соединений **I**, **II** и **III** в растворе нитробензола при концентрации 1.0 мас.%. Соединение, температура (°C): 1 – **II**, 210; 2 – **III**, 210; 3 – **II**, 200; 4 – **III**, 200; 5 – **I**, 220. Кружки соответствуют экспериментальным точкам разложения соединения **I** при 250°C.

Примеры кинетических кривых газовыделения для соединений **I–III** показаны на рис. 1. Видно, что наибольшую скорость разложения имеет соединение **II**, но разница между соединениями **III** и **II** невелика. Разложение **I** идет значительно медленнее, чем разложение соединений **II** и **III**. Соединение **I** имеет при 250°C такую же скорость разложения, как и **II** при 220°C. Все реакции хорошо описываются уравнением 1-го порядка. Кинетические параметры разложения соединений **I–III** в нитробензоле представлены в табл. 2. В этой же таблице приведены данные для FOX-7, взятые из работы [5].

Разложение в твердой фазе. Кинетика разложения соединений **I–III** изучена калориметрическим методом. Первичные кинетические кривые в координатах “скорость тепловыделения – время” при разных температурах для всех трех соединений показаны на рис. 2–4.

Начальная побочная реакция разложения через газовую фазу, отчетливо проявляющаяся в случае FOX-7 [3], заметна также и для соединений

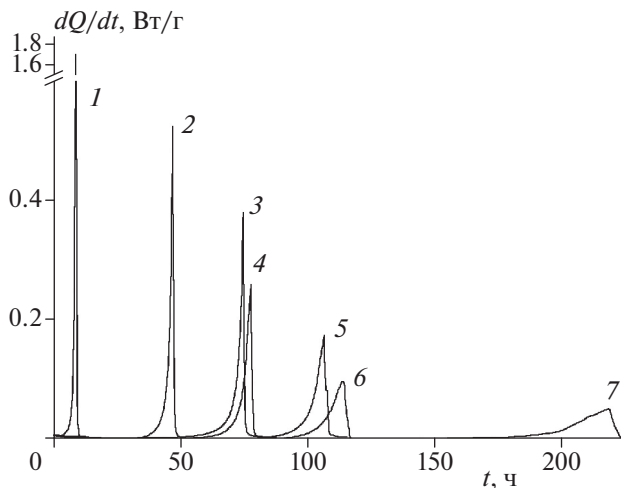


Рис. 2. Зависимость скорости тепловыделения от времени при термическом разложении соединения **I**. Температура (°C), $m/V \cdot 10^3$ (г/см³): 1 – 210.5, 11.8; 2 – 199.8, 7.3; 3 – 199.8, 3.6; 4 – 197.7, 8.2; 5 – 187.6, 8.3; 6 – 181.2, 8.7; 7 – 175.5, 10.0.

I–III. Во всех трех случаях в начале разложения наблюдается тепловыделение, идущее с уменьшающейся скоростью (рис. 5). После окончания этой реакции образец окрашивается в темно-коричневый цвет. Как и у FOX-7, при $m/V \sim 10^{-2}$ г/см³ глубина разложения, которая достигается в результате прохождения газофазной реакции, ничтожно мала.

Конденсированные продукты, которые остаются после разложения соединений **I–III**, представляет собой вязкую жидкость черного цвета. На примере соединения **III** было показано, что добавление этого остатка к свежей порции вещества приводит к резкому увеличению скорости разложения (рис. 6), т.е. конечные продукты распада проявляют высокую каталитическую активность.

В каждом опыте был определен полный тепловой эффект реакции Q_{∞} . После этого кинетические кривые были преобразованы обычным способом к интегральной зависимости $Q_{\text{тек}}(t)$ и для устранения ошибок, допущенных при определе-

Таблица 2. Кинетические параметры разложения FOX-7 [5] и соединений **I–III** в растворе и в твердой фазе

Соединение	ΔT , °C	E , кДж/моль	$\log(A, \text{с}^{-1})$	ΔT , °C	E , кДж/моль	$\log(A, \text{с}^{-1})$
	нитробензол			твердая фаза		
FOX-7	180–240	149.0 ± 8.4	11.9 ± 0.9	170–230	161.2 ± 8.4	11.3 ± 0.9
I	200–220	154.5 ± 5.0	11.3 ± 0.5	175–210	140.6 ± 1.8	8.7 ± 0.9
II	180–210	130.2 ± 7.9	10.5 ± 0.9	160–187	136.5 ± 7.9	10.0 ± 0.9
III	180–220	118.1 ± 8.8	8.7 ± 1.0	160–187	121.4 ± 4.6	7.9 ± 0.5

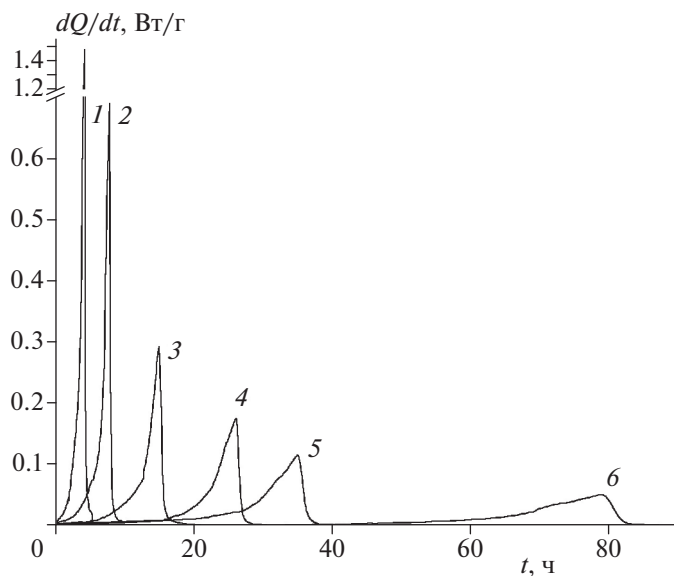


Рис. 3. Зависимость скорости тепловыделения от времени при термическом разложении соединения **II**. Температура ($^{\circ}\text{C}$), $m/V \cdot 10^3$ (г/см 3): 1 – 187.2, 8.2; 2 – 181.2, 8.4; 3 – 175.5, 6.3; 4 – 170.6, 9.1; 5 – 166.6, 9.4; 6 – 160.0, 8.6.

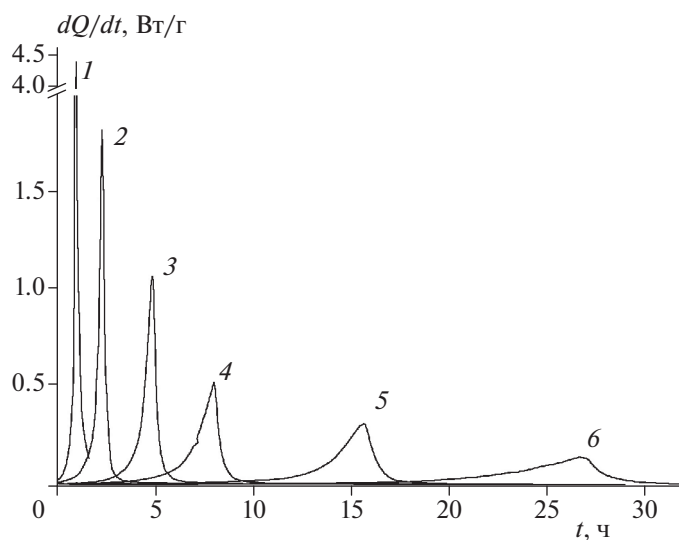


Рис. 4. Зависимость скорости тепловыделения от времени при термическом разложении соединения **III**. Температура ($^{\circ}\text{C}$), $m/V \cdot 10^3$ (г/см 3): 1 – 187.2, 8.9; 2 – 180.6, 8.9; 3 – 175.5, 10.2; 4 – 170.6, 9.5; 5 – 166.2, 5.2; 6 – 160.0, 8.3.

нии m/V , они приведены к виду $\eta(t)$, где η – степень разложения, равная отношению текущей теплоты к полному тепловому эффекту реакции: $\eta = Q_{\text{тек}}/Q_{\infty}$. Для соединения **I** эти данные приведены на рис. 7. Сравнение кинетических кривых тепловыделения для соединений **II** и **III** приведено на рис. 8. Из рис. 7 и 8 видно, что, в твердой фазе, как и в растворе, наименее стабильным является соединение **II**. При этом различие между соединениями **III** и **II** невелико, и оба этих вещества по стабильности в твердой фазе значительно уступают **I**.

Разложение **I–III** в твердой фазе характеризуется сильным ускорением. Скорость каталитической реакции сильно зависит от величины отношения m/V . В то же время на начальных участках, как видно из рис. 2, на котором приведены результаты опытов при 198°C и двух значениях m/V , влияния отношения m/V на начальную стадию не наблюдается. Значение констант скорости начальной стадии, k_1 , были определены путем экстраполяции удельной скорости $d\eta/dt(1 - \eta)$ к значению $t = 0$. Полученные данные представлены в табл. 1 и на рис. 9.

Из сравнения рис. 1 с рис. 7 и 8 следует, что скорость разложения на стадии ускорения в твердой фазе намного превышает скорость реакции в растворе. Константа скорости, описывающая стадию ускорения разложения, например, вещества **I**, в сотни раз больше, чем k_1 . Кроме того, необходимо отметить, что максимум скорости разложения в твердой фазе наблюдается в конце реакции.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Независимость k_1 от полярности растворителя позволяет использовать экспериментальные данные, полученные в растворе, для сравнения с квантовохимическими расчетами энергии активации, выполненными для реакции в газовой фазе. Соответствующие данные приведены в табл. 3. Из этой таблицы видно, что наименьшее экспериментальное значение k_1 имеет соединение **I**. При 200°C k_1 увеличивается в ряду



причем между FOX-7 и **III** различие в значениях k_1 является небольшим. Самое заметное приращение энергии активации и, соответственно, уменьшение скорости наблюдается для соединения **I**. Такой же вывод следует из рассмотрения расчетных данных работы [6] по энергии активации для реакции переноса атома Н на атом кислорода нитрогруппы, т.е. для реакции (1). Отметим, что ряд (e) не совпадает ни с одним из рядов (a), (c), (d), построенных по данным работ [6, 7]. В то же время последовательность (e), по-видимому, наиболее правильно отражает связь стабильности со строением молекулы. По крайней мере она лучше, чем другие ряды, коррелирует с такой важной структурной характеристикой молекулы, как длины связи C=C ($l_{C=C}$).

Реакция (1) представляет собой согласованный процесс, идущий через шестичленное переходное состояние, в котором наряду с образованием новых связей происходит одновременный разрыв связи N—N и π -связи между атомами углерода. Как показано в работах [6, 11], длина, а сле-

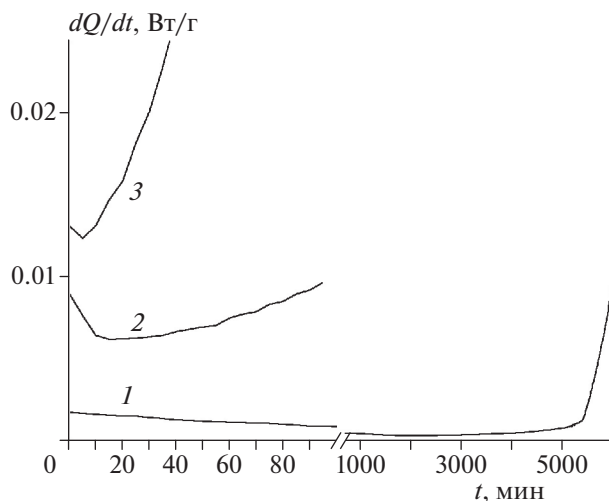


Рис. 5. Начальные участки скоростных кривых тепло-выделения соединений **I** (1), **III** (2) и **II** (3) при 181.2°C.

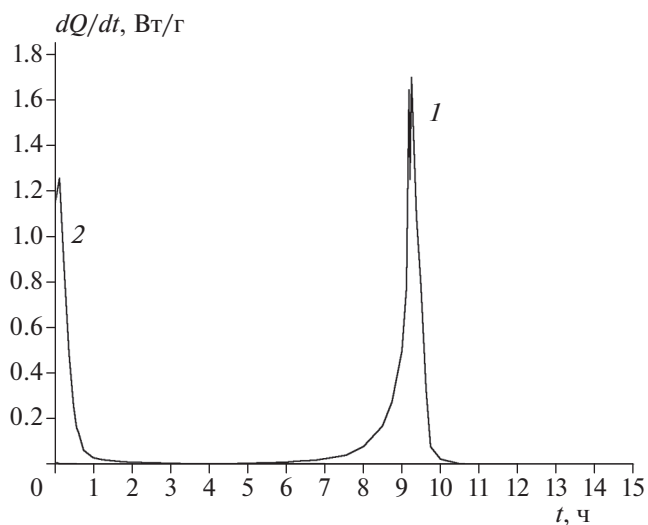


Рис. 6. Влияние конечных продуктов на скорость разложения соединения **I** при 210.5°C: 1 – исходное вещество, $m = 30.7$ мг; 2 – смесь соединения **I** (11.7 мг) с продуктами разложения (6 мг).

Таблица 3. Сравнение эксперимента с расчетом

Соединение	$E_{\text{раств}},$ кДж/моль	$10^5 k_1, \text{c}^{-1}$ при 200°C	$E_{\text{расч}},$ кДж/моль [6]	Длина связи C=C, Å		Угол поворота нитрогрупп, град [11]
	эксперимент в нитробензоле			расчет [7]	в кристалле	
FOX-7	149.0	2.8	131.3	1.4248	1.450 [10]	–
I	154.5	0.17	140.3	1.4115	1.439 [11]	2.0
II	130.2	13.0	130.2	1.4401	1.473 [11]	89.0
III	118.1	4.8	136.8	1.4361	1.473 [11]	79.3

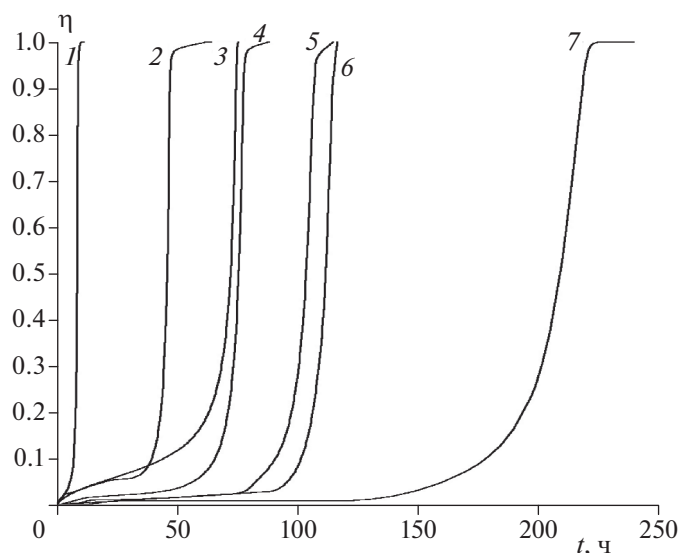


Рис. 7. Зависимость глубины реакции η от времени при термическом разложении соединения **I** в твердой фазе. Температура ($^{\circ}\text{C}$), $m/V \cdot 10^3$ ($\text{г}/\text{см}^3$): 1 – 210.5, 11.8; 2 – 199.8, 7.3; 3 – 199.8, 3.6; 4 – 197.7, 8.2; 5 – 187.6, 8.3; 6 – 181.2, 8.7; 7 – 175.5, 10.0.

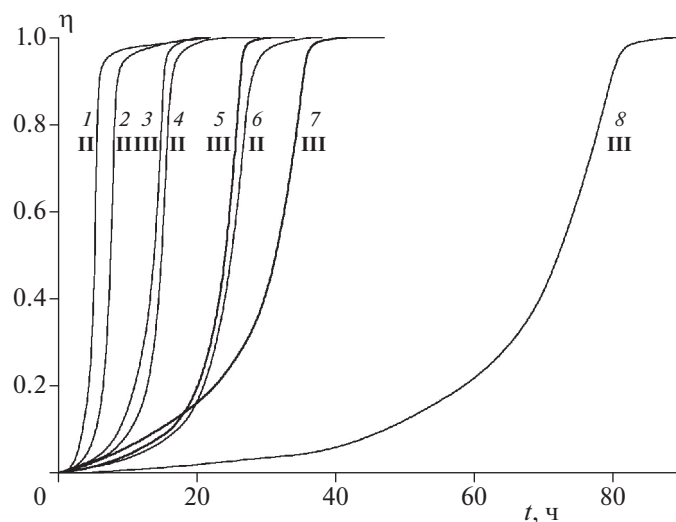


Рис. 8. Сравнение кинетических кривых разложения соединений **II** и **III** в твердой фазе при 175.5 (1, 3), 170.6 (2, 5), 166.6 (4, 7) и 160 $^{\circ}\text{C}$ (6, 8) при $m/V = (5 \div 10) \cdot 10^3$ $\text{г}/\text{см}^3$.

довательно, и прочность связи $\text{C}=\text{C}$ сильно зависят от строения молекул. В свою очередь, уменьшение прочности связи $\text{C}=\text{C}$ приводит к снижению энергии активации разложения.

Длина связи $l_{\text{C}=\text{C}}$ в FOX-7 и его аналогах имеет промежуточное значение между $l_{\text{C}=\text{C}}$ в этилене (1.33 Å) и в этане (1.54 Å), т.е. длина связи $\text{C}=\text{C}$ в этих соединениях близка к полуторной. Причиной удлинения связи $\text{C}=\text{C}$ является сопряжение (перекрывание) p -орбиталей атомов углерода с неподеленной парой электронов, которая занимает одну из sp^3 -орбиталей атомов азота как в

амино-, так и в нитрогруппе. При этом в аминогруппе sp^3 -орбиталь, несущая неподеленную пару электронов, расположена в вершине тригональной пирамиды и наклонена относительно вертикальной линии p -орбиталей атомов C , что затрудняет взаимодействие электронных орбиталей атомов C и N . При уплощении диазацикла сопряжение между аминогруппой и связью $\text{C}=\text{C}$ будет усиливаться. В нитрогруппе неподеленная пара электронов образует донорно-акцепторную связь с атомами кислорода. Ее орбиталь охватывает оба атома кислорода и имеет форму диска, лежащего

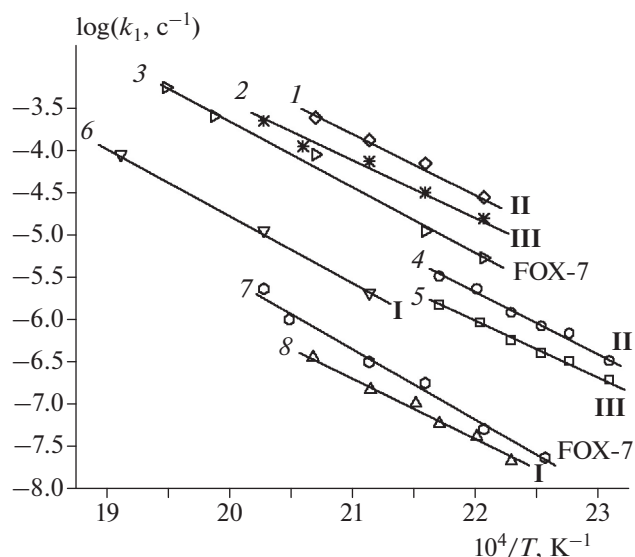


Рис. 9. Аррениусовская зависимость константы скорости начальной стадии разложения соединений I, II, III и FOX-7 в растворе (1, 2, 3, 6) и в твердой фазе (4, 5, 7, 8).

в плоскости нитрогруппы. При перпендикулярном расположении этой плоскости относительно направления p -орбиталей атомов углерода сопряжение π -связи с нитрогруппой невозможно. Для возникновения этого сопряжения необходимо, чтобы произошел разворот плоскостей нитрогрупп относительно друг друга или поворот нитрогрупп относительно связи $C=C$.

По данным работы [11] в 1,1-диод-2,2-динитроэтилене, который имеет плоское строение, $l_{C=C} = 1.33 \text{ \AA}$, т.е. в этом соединении влияние нитрогрупп на $l_{C=C}$ отсутствует. В соединении I нитрогруппы также практически не выходят из плоскости, перпендикулярной направлению p -орбиталей атомов углерода. Угол φ , определяемый как угол между CNN-плоскостями 1,1- и 2,2-заместителей, равен всего 2° , как и аналогичный угол в диодпроизводном. Тем не менее из-за сопряжения двойной связи с аминогруппами $l_{C=C}$ в I значительно увеличена. В соединениях II и III нитрогруппы фиксируются в положениях, которые соответствуют увеличению угла φ до 79° и 89° . При таком повороте нитрогрупп, по-видимому, создаются условия для их сопряжения со связью $C=C$. По сравнению с I $l_{C=C}$ в этих соединениях увеличивается, хотя и не очень сильно. Сам поворот нитрогрупп может быть простимулирован образованием сильных внутримолекулярных водородных связей [12]. Прочность этих связей зависит от расстояния между атомами водорода аминогрупп и атомами кислорода нитрогрупп. Самое большое расстояние между H и O и, соответственно, самая слабая водородная связь наблюдаются в соединении I [12].

При разложении соединений I–III в твердой фазе порядок изменения скорости реакции в их ряду сохраняется таким же, как в растворе. Однако при сравнении этих соединений с FOX-7 наблюдаются значительные различия. Отношение констант $k_{\text{раств}}/k_{\text{ТВ}}$ для соединений I–III не превышает 10, в то время как для FOX-7 оно равно 100. Скорость разложения I в растворе на два порядка ниже, чем в случае с FOX-7, а в твердом состоянии эта разница уменьшается до двух раз. Обычно энергия активации в твердой фазе ($E_{\text{ТВ}}$) равна или незначительно выше, чем в жидкой ($E_{\text{ж}}$), а в случае I, наоборот, $E_{\text{ТВ}} < E_{\text{ж}}$. При этом ошибка эксперимента значительно меньше наблюдаемой разницы в энергиях активации.

Все эти аномалии, проявляющиеся в твердой фазе, связаны с тем, что, в отличие от FOX-7, конденсирующиеся продукты, образующиеся при разложении I–III, являются не твердыми, а жидкими (даже при комнатной температуре) соединениями. Взаимодействуя с этими продуктами, исходные вещества сами переходят в жидкое состояние. Кроме того, жидкие продукты проявляют высокую каталитическую активность.

В соответствии с детальным механизмом реакций, установленным в [3], в продуктах распада соединений I–III должны появляться первичные аминосоединения алифатического ряда. Будучи достаточно сильными основаниями, эти вещества могут взаимодействовать с *гем*-динитроолефинами с образованием термически неустойчивых молекулярных комплексов донорно-акцепторного типа, предельной формой которых являются комплексы с переносом заряда. Можно ожидать, таким образом, что катализ разложения соединений I–III имеет кислотно-основную природу. Отсутствие автокатализа в случае FOX-7 связано, скорее всего, с тем, что продуктами его разложения являются твердые высокоплавкие соединения, которые образуют с мелкими кристаллами FOX-7 сыпучие смеси со слабым контактом между частицами.

При разложении твердых соединений I–III наблюдается, как и в случае с FOX-7, быстрый побочный процесс сублимации и разложения в газовой фазе. При проведении опытов в запаянных сосудах часть продуктов газофазного разложения конденсируется на поверхности кристаллов и подавляет сублимацию. Тот факт, что эти продукты являются жидкими соединениями, не препятствует быстрому образованию защитной пленки. В результате этого побочная реакция при разложении соединений I–III подавляется не менее эффективно, чем в случае FOX-7. По данным работы [6], при исследовании распада соединений I–III в режиме линейного нагрева в потоке аргона торможения первой побочной стадии не наблюдается совсем. Это может быть связано с высокой летучестью низкоплавких продуктов раз-

ложения, которые сдуваются потоком аргона с поверхности кристаллов.

Из-за перехода вещества в жидкое состояние и автокаталитического действия продуктов разложение первоначально твердых соединений **I–III** заканчивается намного быстрее, чем это происходит в растворе. При соотношении констант скоростей каталитической и начальной стадий, превышающем два порядка, вклад каталитического распада в скорость реакции может стать заметным на глубине превращения менее 1%, и уже в момент прогрева наблюдаемая скорость разложения может значительно превысить скорость начальной твердофазной реакции. Последнее обстоятельство может быть причиной сравнительно слабого тормозящего эффекта твердой фазы, обнаруженного для соединений **I–III**.

После полного растворения исходного вещества в продуктах кинетика разложения должна подчиняться закономерностям жидкофазных автокаталитических реакций с выгоранием [13]. В этих реакциях концентрация катализатора дополнительно увеличивается из-за уменьшения объема жидкой фазы. Максимум скорости разложения в таких процессах наблюдается в конце реакции, что и наблюдается на опыте для соединений **I–III**.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С помощью известного приема проведения реакции в разбавленном растворе инертного растворителя определены значения констант скорости k_1 и энергии активации первой, некаталитической стадии разложения соединений **I–III**. По механизму разложения эти соединения не отличаются от FOX-7. Константа скорости k_1 растет в ряду **I** \ll FOX-7 < **III** \approx **II** и коррелирует с увеличением длины связи C=C. Последняя зависит от степени сопряжения двойной связи C=C с амино- и нитрогруппами. Самую большую стабильность имеет соединение **I**, в котором связь C=C является наиболее прочной.

По характеру разложения в твердой фазе соединения **I–III** значительно отличаются от FOX-7.

Продукты разложения **I–III** являются жидкими (даже при комнатной температуре), а не твердыми, как у FOX-7, соединениями. Кроме того, эти продукты сильно катализируют реакцию разложения. Автокатализ проявляется на самых ранних стадиях разложения, что затрудняет измерение истинных констант скоростей разложения в твердой фазе.

Работа выполнена на средства ИПХФ РАН в рамках выполнения госзаданий (регистрационные номера АААА-А19-119101690058-9 и АААА-А19-119100800130-0).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Bellamy A.J.* // Struct Bond. 2007. V. 125. P. 1; https://doi.org/10.1007/430_2006_054
2. *Ticmanis U., Kaiser M., Pantel G. et al.* // Proc. 35th Intern. Annual Conf. ICT. Karlsruhe: ICT, 2004. P. 70/1.
3. *Назин Г.М., Дубихин В.В., Гончаров Т.К. и др.* // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 6. С. 54.
4. *Назин Г.М., Дубихин В.В., Гончаров Т.К. и др.* // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 7. С. 16.
5. *Назин Г.М., Дубихин В.В., Гончаров Т.К. и др.* // Хим. физика. 2022. Т. 41. С. 48.
6. *Krisyuk B.E., Zakarov V.V., Chukanov N.V. et al.* // Cent. Eur. J. Energ. Mater. V. 17. № 1. P. 20; <https://doi.org/10.22211/cejem/118513>
7. *Volkova N.N., Kazakov A. I., Danilchik A.V. et al.* // New Trends Res. Energ. Mater. Proc. 21th Semin. Czech Republic: Univ. Pardubice, 2018. P. 1143.
8. *Назин Г.М., Дубихин В.В., Далингер И.Л. и др.* // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 1. С. 30.
9. *Шастин А.В., Корсунский Б.Л., Лодыгина В.П.* // ЖПХ. 2009. Т. 82. № 10. С. 1653; <https://doi.org/10.1134/S1070427209100115>
10. *Crawford M.-J., Evans J., Cöbel M. et al.* // Propellants Explos. Pyrotech. 2007. V. 32. № 6. P. 478; <https://doi.org/10.1002/prep.200700240>
11. *Baum K., Bigelow S.S., Nguyen N. V., et al.* // J. Org. Chem. 1992. V. 57. № 1. P. 235; <https://doi.org/10.1021/jo00027a042>
12. *Крисюк Б.Э.* // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 1. С. 3; <https://doi.org/10.31857/S0207401X20010057>
13. *Дубовицкий Ф.И., Манелис Г.Б. Мержанов А.Г.* // ДАН СССР. 1958. Т. 121. № 6. С. 668.

**ГОРЕНИЕ, ВЗРЫВ
И УДАРНЫЕ ВОЛНЫ**

УДК 544.02

**МОДИФИЦИРОВАНИЕ ПОРОШКОВ БОРА, ИСПОЛЬЗУЕМЫХ
В СОСТАВАХ ЭНЕРГОНАСЫЩЕННЫХ МАТЕРИАЛОВ**© 2022 г. Е. А. Лебедева^{1*}, С. А. Астафьева¹, Т. С. Истомина¹¹Институт технической химии Уральского отделения Российской академии наук, Пермь, Россия

*E-mail: itch.elena@mail.ru

Поступила в редакцию 30.03.2021;
после доработки 17.05.2021;
принята в печать 20.05.2021

Структурно-морфологические свойства порошков коммерческого аморфного бора марки В, прошедших модифицирование ацетонитрилом, слабой азотной кислотой, а также фторсодержащими соединениями, изучены методами Брунауэра, Эммета и Теллера, сканирующей электронно-микроскопии, спектроскопии комбинационного рассеяния. Проведен анализ влияния указанных свойств на окисление порошков с использованием метода термогравиметрии. Показано, что удаление поверхностного слоя в виде оксида бора и борной кислоты привело к более полной степени окисления порошка.

Ключевые слова: бор, бориды магния, оксид бора, термогравиметрический анализ, структурно-морфологические свойства.

DOI: 10.31857/S0207401X22010101**ВВЕДЕНИЕ**

Материалы на основе бора и боридов металлов находят широкое применение в аэрокосмических и атомных установках, узлах трения и в обработке материалов, химическом машиностроении, катализе, электронике и энергетике [1, 2]. Это связано с уникальными свойствами бора, в частности с его высокой твердостью, низкой плотностью и высокой температурой плавления (выше 2000°C) [3].

Вследствие значительной реакционной способности и высокой температуры плавления бор трудно получить в виде монокристаллов высокой чистоты, а также в виде определенных кристаллических модификаций. По-видимому, по этой же причине различаются данные о внешнем виде и температуре плавления бора.

Повышенный интерес к бору в аэрокосмической области вызван его термодинамической привлекательностью в качестве энергетического горючего для твердых ракетных топлив, взрывчатых веществ и пиротехники [4–6]. По сравнению с алюминием, широко используемым в высокоэффективных силовых установках, бор имеет объемную теплотворную способность, которая примерно на 61% выше, и гравиметрическую теплотворную способность, которая выше примерно на 86% [7] при условии полного сгорания.

Однако эффективность применения топлива, содержащего бор, снижается из-за длительных задержек воспламенения, вызванных медленно-

ми гетерогенными реакциями, связанными с удалением или модификацией оксидного слоя, покрывающего поверхность бора [8–10]. Несмотря на обширные исследования, охватывающие несколько десятилетий, процессы, связанные с задержками воспламенения бора, до настоящего времени не до конца изучены.

Авторами работы [11] показано, что химическая чистота порошков бора играет немаловажную роль при его воспламенении. Последовательная промывка порошка бора ацетонитрилом и толуолом позволяет получить более тонкое оксидное покрытие на его поверхности. В результате этого порошок становится более устойчивым на воздухе и воспламеняется быстрее, чем обычный коммерческий порошок бора [12]. Также сейчас актуальны работы по капсулированию и модифицированию поверхности бора, направленные в основном на увеличение его полноты сгорания и улучшение воспламеняемости [13, 14]. В качестве модифицирующих добавок бора, интенсифицирующих процесс его воспламенения и горения, применяется широкий спектр компонентов [15]. Особенно можно выделить порошки магния [16–19], диборида магния [20, 21], а также полимерные фторсодержащие покрытия [22–24]. Авторами работы [23] показано, что состав фторсодержащего покрытия порошков бора играет важную роль в улучшении характеристик их окисления и горения.

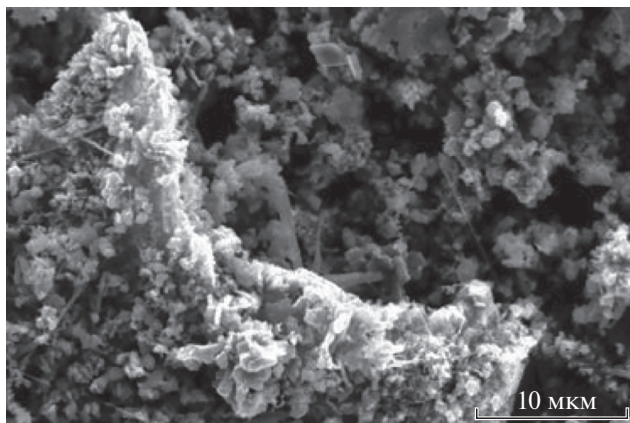


Рис. 1. Изображение образца аморфного бора марки В, полученное с использованием сканирующего электронного микроскопа.

Сравнительный анализ порошков бора, полученных различными методами, показал взаимосвязь между физико-химической структурой и характером окисления порошков [25]. В то же время авторы считают, что полнота окисления определяется прежде всего суперпозицией кинетических закономерностей процессов окисления бора и испарения его оксида.

В процессе приготовления топливных композиций для оптимизации совместимости порошков бора со связующими необходимы сведения об особенностях морфологии и адсорбционных характеристиках металлического горючего [26]. Также представляет интерес проведение сравнительного анализа возможностей модифицирования различными методами порошка бора отечественного производства.

Целью данной работы было изучение текстурно-морфологических и термоокислительных свойств порошков бора, поверхность которых была подвергнута различной химической модификации.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Был исследован коммерческий порошок аморфного бора марки В (Bo_rV, ТУ 2112-001-49-53-4204-2003, АО «УНИХИМ с ОЗ»). В качестве реактивов для обработки порошков использованы ацетонитрил (Асп, ОСЧ, Химмед), 0,1 н азотная кислота (NitAc, ТУ 2642-001-33813273-97, Россия), перфторпеларгоновая кислота (PFPA, СТО 05807960-009-2013, АО «ГалоПолимер Пермь»), фторопласт марки Ф-32Л (FL, ОСТ 6-05-1620-73, АО «ГалоПолимер Пермь»), этилацетат (ЧДА, ЗАО «База № 1 Химреактивов»).

Анализ морфологии исходных и обработанных порошков бора проведен с помощью растрового электронного микроскопа FEI Quanta 650FEG с

детектором ЭДС (FEI, США). Спектры комбинационного рассеяния (КР) получали на спектрометре SENTERRA Raman microscope (Bruker, Германия) в диапазоне 100–4000 см⁻¹ с длиной волны излучения 532 нм. Спектры нормализованы к максимальному по интенсивности пику.

Удельную поверхность определяли методом Брунауэра–Эммета–Теллера (БЭТ). Изотермы адсорбции и десорбции азота измерялись при температуре –196 °С с использованием анализатора ASAP 2020 (Micromeritics, США), после того как образец дегазировали в вакууме при температуре 90 °С в течение 2 ч.

Исследование термического поведения образцов порошков бора проведено методами сопряженного термического анализа на термоанализаторе TGA/DSC 1 (Mettler Toledo, Швейцария) в температурном интервале 250–1000 °С со скоростью нагрева 10 °С/мин на воздухе. Держатель образца – тигель из оксида алюминия объемом 70 мкл. Навески образцов бора составляли 5 мг.

Морфология поверхности играет важную роль в характеристиках воспламенения и сгорания металлических частиц. Исходный образец коммерческого бора марки В (рис. 1) представляет собой различные по морфологическому строению частицы бора, которые образуют конгломераты. В образце присутствуют частицы неправильной формы размером до 5 мкм, а также частицы удлиненной игольчатой формы размером 1–10 мкм. Проведенный усредненный рентгеноспектральный микроанализ исследуемой области (60 мкм²) показал, что порошок содержит бор (86,8%), кислород (5,9%) и магний (7,3%).

Порошки бора Bo_rV–Асп и Bo_rV–NitAc с модифицированными поверхностями готовили путем обработки ацетонитрилом и 0,1 н азотной кислотой соответственно. Образцы массой 5 г помещали в колбу с 10-кратным избытком растворителя (кислоты), выдерживали при комнатной температуре в течение 24 ч, затем фильтровали и сушили до постоянства массы.

Обработку порошка бора фторсодержащими соединениями проводили согласно методике из работы [27]. Образцы порошка бора массой 5 г помещали в колбу с 0,2 г фторсодержащего соединения (перфтопеларгоновая кислота или фторопласт марки Ф-32Л) и заливали 30 мл этилацетата. Полученный раствор обрабатывали в течение 3 мин ультразвуковым гомогенизатором Bandelin SONOPULS HD 3100. Удаление растворителя проводили при температуре 80 °С и постоянном перемешивании до постоянства массы. Визуальная оценка влияния обработки всеми видами реагентов на морфологию порошков показала, что происходит сокращение количества частиц игольчатой формы, в то время как вид и размер агломератов и частиц остались прежними.

Для качественного анализа изотерм используется классификация изотерм по Брунауэру (или классификация по Брунауэру–Демингу–Демингу–Теллеру (БДДТ) [28], в основе которой лежит взаимосвязь формы изотермы с механизмом адсорбции. Следовательно, сопоставление экспериментально полученных данных с формой изотермы данной классификации позволяет сделать предположение о механизме адсорбции и размере пор в исследуемом материале.

Изотермы образцов порошков бора соответствуют II типу по классификации БДДТ согласно рекомендациям Международного союза по теоретической и прикладной химии (ИЮПАК) [28] (рис. 2). Текстульные характеристики образцов приведены в табл. 1.

Для изотерм II типа характерна S-образная форма, которая свидетельствует о протекании полимолекулярной адсорбции. Как правило, такая форма изотерм характерна для дисперсных макропористых и непористых материалов и согласуется с представлением о системе рыхло упакованных непористых частиц с размерами порядка нескольких микрон [29].

Отчасти изотермы также можно отнести к IV типу, так как они имеют начальный участок, схожий с аналогичным участком изотерм II типа, что свидетельствует о протекании полимолекулярной адсорбции, и участок (гистерезис в области высоких давлений), свидетельствующий о наличии капиллярной конденсации адсорбата в мезопорах.

Согласно классификации ИЮПАК в области высоких давлений все представленные петли гистерезиса можно отнести к типу H1, что соответствует пористой структуре, состоящей из плоскопараллельных частиц. В петлях типа H1 ветви адсорбции и десорбции почти вертикальны и приблизительно параллельны друг другу в оцениваемом интервале величин адсорбции.

Также необходимо отметить явление гистерезиса при низких давлениях для образцов BorV–Acn и BorV–NitAc. Согласно [28], гистерезис при низких давлениях обусловлен набуханием частиц, сопровождающим адсорбцию. Набухание разрушает структуру, например в результате разрыва слабых связей первичных частиц, и откры-

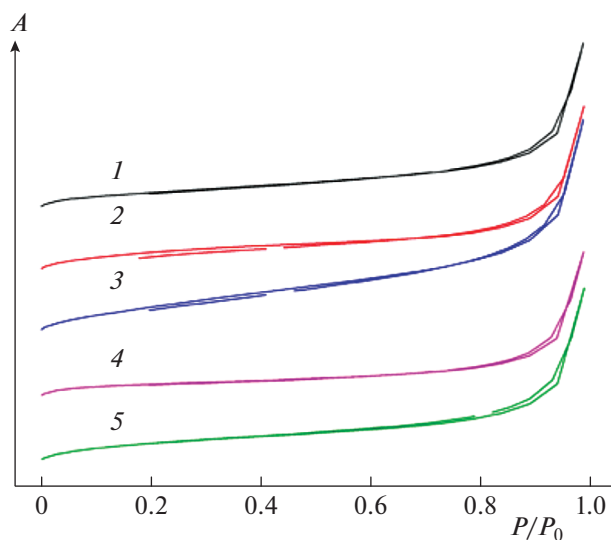


Рис. 2. Изотерма адсорбции порошков бора: 1 – BorV, 2 – BorV–Acn, 3 – BorV–NitAc, 4 – BorV–FL, 5 – BorV–PFPA.

вает доступ в полости, ранее недоступные молекулам адсорбата.

Спектроскопия КР является чувствительным инструментом для исследования фоновых спектров кристаллических твердых тел и их модификаций из-за изменений химического состава или наличия структурных дефектов. Это особенно важно в случае икосаэдрических твердых частиц с высоким содержанием бора, содержащих различные типы таких структурных дефектов [30]. Спектроскопия КР была использована для идентификации кристаллических структур бора (рис. 3). Согласно исследованиям, проведенным в работе [31], значения комбинационного сдвига, превышающие 1000 см^{-1} , соответствуют связям между икосаэдрами, а менее 1000 см^{-1} – связям внутри икосаэдров. Поскольку основной структурной единицей бора является икосаэдр, связь между икосаэдрами является важной для оценки структуры бора. Отклонения от идеальных кристаллических структур вызывают комбинационную активность мод, которые обычно неактивны. Отнесение таких комбинационных сигналов к колебаниям

Таблица 1. Текстульные характеристики образцов порошка бора

Маркировка образца	Удельная поверхность, $\text{м}^2/\text{г}$	Общий объем пор, $\text{см}^3/\text{г}$	Диаметр пор, нм
BorV	8.72	0.029	13.66
BorV–Acn	14.64	0.037	9.91
BorV–NitAc	9.71	0.029	12.45
BorV–PFPA	8.53	0.029	13.93
BorV–FL	6.35	0.025	18.72

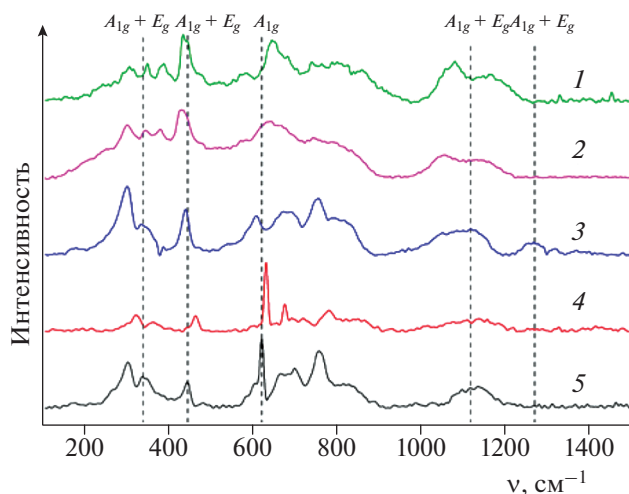


Рис. 3. Спектры КР коммерческого порошка бора марки В и образцов с поверхностной обработкой: 1 – BorV–PFPA, 2 – BorV–FL, 3 – BorV–Acn, 4 – BorV–NitAc, 5 – BorV.

определенных атомов или расположению атомов может дать информацию о конкретных структурных дефектах. Периодичность кристаллов резко обрывается на поверхности. Это изменяет объемные свойства в искаженном слое перегруппированных атомов. Поэтому адсорбированные слои на поверхности порошков бора могут внести существенный вклад в спектры [30].

Частоты КР-пиков исследованных порошков бора практически полностью соответствуют β -ромбоэдрическому бору, а также частично – частотам α -ромбоэдрического бора, согласно [30, 32]. Тем не менее общий вид спектров для всех порошков говорит об определенной степени аморфизации, так как спектры практически не содержат узких линий [33]. Модифицирование порошка бора фторсодержащими реагентами привело к некоторой флуоресценции их КР-спектров (линии 1 и 2 на рис. 3). Согласно [30], легирование бора различными добавками и наличие примесей приводят к снижению интенсивности пиков в области межкосаэдрических колебаний ($<500\text{ см}^{-1}$). Поэтому по интенсивности пиков спектра образца BorV–Acn (линия 3 на рис. 3) можно сделать заключение, что примесей стало меньше, чем в исходном порошке. Также появился пик при 1271 см^{-1} , характеризующий колебания центрального атома бора [30].

Видно сильное изменение спектра для образца BorV–NitAc. Наблюдается один интенсивный узкий пик в области внутрикосаэдрических колебаний ($500\text{--}1150\text{ см}^{-1}$), в то время как интенсивность остальных пиков значительно ослабевает.

Для оценки эффективности использования различной обработки поверхности порошка бора марки В проведены исследования термоокисли-

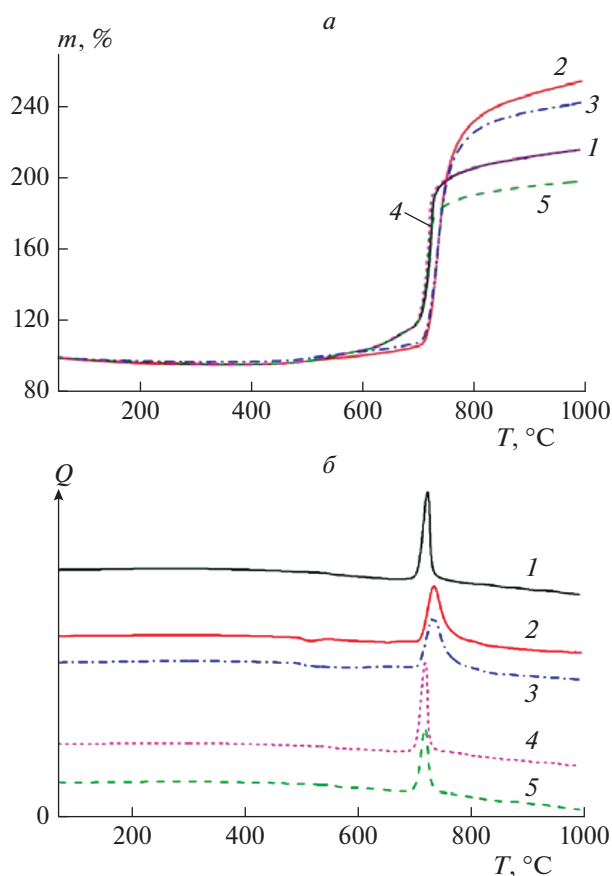


Рис. 4. Окисление образцов бора при линейном нагревании в потоке воздуха: а – измерение массы образца (ТГА), б – изменение энтальпии образцов (ДСК); обозначения кривых те же, что и на рис. 2.

тельных свойств исходного и обработанных порошков на воздухе. Эти исследования позволяют судить о реакционной способности порошков и полноте их окисления (рис. 4, табл. 2–4).

Исследование образцов бора с различной обработкой поверхности методами термогравиметрического анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии (ТГА/ДСК) позволяет предположить, что процесс окисления протекает в три стадии. Первая стадия характеризуется незначительной потерей массы в пределах 4.5% для всех образцов бора, кроме образца BorV–NitAc (-2.68%), что можно связать со слабоэндотермической реакцией распада ортоборной кислоты [34]. Разложение перфторпеларгоновой кислоты происходит при 140°C , а фторопласта марки Ф-32Л – при 405°C [35]. Соответственно, потеря массы образца BorV–PFPA в температурном интервале $150\text{--}270^\circ\text{C}$ связана с разложением перфторпеларгоновой кислоты, а в случае с BorV–FL – с разложением фторопласта Ф-32Л в температурном интервале $300\text{--}400^\circ\text{C}$, содержание которых составляет 4% от массы образца. Также можно

Таблица 2. Характеристика термоокислительной стабильности порошков бора

Образец	Стадия	Температурный диапазон, соответствующий изменению массы, °С	Потеря/прирост массы, %	Остаток, % при 1000 °С
BoгV	1	36–344	–4.5	215.6
	2	344–659	15.6	
	3	659–1000	104.5	
BoгV–Acn	1	36–353	–4.2	253.9
	2	353–660	7.9	
	3	660–1000	150.8	
BoгV–NitAc	1	36–341	–2.7	242.0
	2	341–660	8.4	
	3	660–1000	136.8	
BoгV–PFPA	1	35–363	–4.6	198.0
	2	363–670	15.6	
	3	670–1000	87.2	
BoгV–FL	1	35–383	–4.3	215.9
	2	383–660	15.9	
	3	660–1000	104.4	

Таблица 3. Сравнительная характеристика порошков бора по данным дифференциального термогравиметрического анализа

Образец	Стадия	Температура начала пика, °С	T_{max} , °С	Температура окончания пика, °С	Скорость изменения массы, %/°С
BoгV	1	613	646	678	0.3
	2	705	719	728	8.9
BoгV–Acn	2	711	731	748	15.0
BoгV–NitAc	2	708	730	748	13.8
BoгV–PFPA	1	613	656	678	0.3
	2	702	715	725	7.3
BoгV–FL	1	615	643	679	0.3
	2	703	714	723	9.0

предположить, что изменение массы образцов BoгV–PFPA и BoгV–FL на первом этапе обусловлено малым количеством борной кислоты на поверхности порошков или присутствием покрытия, которое затрудняет ее распад.

На второй стадии происходит медленное плавление магния с его последующим окислением. По данным ДСК можно предположить, что эндопик в районе 520 °С для образца BoгV–Acn связан с более ранним плавлением магния, так как по данным БЭТ удельная поверхность именно этого образца выше, чем у остальных в 1.5–2.3 раза. В случае остальных образцов, вероятнее всего, эндопик нивелировался экзоэффектом окисления. К

концу данной стадии для образцов исходного бора и бора со фторсодержащими покрытиями характерна большая степень окисления. Так, для них прирост массы составляет ~15%, в то время как для образцов бора, обработанных ацетонитрилом и азотной кислотой, он составляет ~8%. Для третьей стадии характерен резкий набор массы после 700 °С, что можно связать с началом интенсивного окисления бора. Ни один из образцов не достиг максимального изменения массы, соответствующего их полному окислению (65.83% для магния и 222% для бора).

Температуры начала интенсивного окисления и набора массы для образцов исходного бора и

Таблица 4. Сравнительная характеристика порошков бора по данным дифференциальной сканирующей калориметрии

Образец	Стадия	Температура начала пика, °С	T_{max} , °С	Температура окончания пика, °С	Величина теплового эффекта, кДж/г
BorV	1	356	359	363	-0.001
	2	617	625	635	0.02
	3	706	721	729	13.0
BorV–Acn	1	493	516	537	-0.62
	2	625	652	669	-0.19
	3	712	733	759	15.4
BorV–NitAc	1	492	538	655	-3.03
	2	709	732	760	14.9
BorV–PFPA	3	703	717	727	9.8
BorV–FL	3	704	717	725	12.0

бора с фторсодержащими покрытиями соответствуют максимумам на кривых ДСК и составляют 721, 733 и 717 °С. Наибольший тепловой эффект наблюдался для образцов порошков бора BorV–Acn и BorV–NitAc, далее следовали образцы BorV и BorV–FL. Наименьшая интенсивность тепловыделения наблюдалась для образца BorV–PFPA. Полученные данные согласуются с данными термогравиметрического анализа и свидетельствуют о большей степени окисления образцов BorV–Acn и BorV–NitAc в сравнении с BorV–FL, BorV и BorV–PFPA.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для исследуемых образцов порошков бора поры представляют собой зазоры между частицами скелета. Различия в пористости прежде всего обусловлены различием в упаковке первичных частиц, т.е. в числах взаимных касаний. Так, согласно данным табл. 1 можно заключить, что обработка исходного порошка бора ацетонитрилом и азотной кислотой привела к снижению среднего размера частиц. По наличию в области низких давлений петли гистерезиса (рис. 2) можно предположить, что данные порошки также будут обладать меньшей устойчивостью агломератов при последующей переработке. Насколько сильно твердое тело может расширяться при адсорбции, зависит от общей жесткости образца; для агломерированного образца (BorV, BorV–PFPA и BorV–FL), жесткость которого высока, набухание играет относительно малую роль. Адсорбционный гистерезис в области низких давлений для образцов BorV–Acn и BorV–NitAc (рис. 2) указывает на образование между частицами узких промежутков, подобных сужениям в микропорах.

Обработка исходного порошка бора растворителями с различной полярностью привела к некоторому изменению морфологии порошков. Согласно элюотропному ряду полярность растворителей возрастает в ряду этилацетат – ацетонитрил – вода [36]. Чем менее полярны растворители, тем меньше они связываются с поверхностью частиц бора. Следовательно, контакты частиц между собой становятся энергетически более выгодными в этилацетате, чем в ацетонитриле и азотной кислоте, что приводит к образованию более крупных, но рыхлых агломератов. Это согласуется с результатами определения адсорбционных характеристик. Так, удельная поверхность порошков бора, обработанных перфторпеларгоновой кислотой (8.53 м²/г) и фторопластом (6.35 м²/г), снижается при возросшей величине диаметра пор до 13.93 и 18.72 нм соответственно. Наименьшая величина общего объема пор и самое большое значение диаметра пор наблюдаются у образца BorV–FL, что позволяет предположить образование фторопластовой пленки на поверхности частично агломерированных частиц бора.

Более узкие пики КР-спектров для образцов порошков бора BorV–Acn и BorV–NitAc свидетельствуют о том, что их обработка ацетонитрилом и азотной кислотой привела к снижению количества аморфных включений в образцах, относящихся как к частицам бора аморфной модификации, так и к техническим примесям, в первую очередь содержащим магний. Этот факт также подтверждает меньшее значение величины прироста массы на второй стадии: 7.9% и 8.4% для BorV–Acn и BorV–NitAc, соответственно, по сравнению с примерно 15% для исходного порошка и порошков, обработанных фторсодержащими соединениями (табл. 3).

Высокая удельная поверхность образца порошка бора BorV–Asp по сравнению с другими образцами напрямую не влияет на его термостабильность. Характеристики данного порошка по величине начала интенсивного окисления (712°C) и величине максимального окисления (253.9%) близки к таковым для образца BorV–NitAc.

Более раннее начало окисления порошков бора BorV, BorV–PFPA, BorV–FL можно связать с содержанием фтора в данных образцах. В то же время величина теплового эффекта на третьей стадии имеет обратную зависимость от содержания фтора во фторсодержащих покрытиях, что не согласуется с данными из работы [23]. Для FL содержание фтора составляет 52.6%, для PFPA – 69.6%. Образцы BorV–PFPA, BorV–FL имеют температуру начала интенсивного окисления незначительно ниже, чем у исходного порошка, при этом обнаруживают более медленную реакцию окисления и меньшую величину степени окисления, которые с учетом пересчета на чистое содержание порошка бора заметно ниже, чем для образцов BorV–Asp и BorV–NitAc. Поведение модифицированных порошков при горении в составе энергетических конденсированных систем требует дальнейшего изучения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведена обработка порошка бора марки В ацетонитрилом, азотной кислотой и фторсодержащими соединениями – перфторпеларгоновой кислотой, фторопластом марки 32Л. Обработка исходного порошка бора ацетонитрилом и 0.1 н азотной кислотой позволяет получить порошки, которые содержат меньшее количество оксидного слоя на поверхности, более термостабильны и наиболее полно окисляются при нагревании. Фторсодержащие соединения не привели к заметным изменениям текстурно-морфологических свойств исходного порошка и не оказывают существенного влияния на соотношение аморфной и кристаллической фаз.

Авторы выражают благодарность Д.М. Киселькову (“ИТХ УрО РАН”) за проведение исследований порошков бора методом КР-спектроскопии.

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП “Исследования материалов и вещества” ПФИЦ УрО РАН.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российским фондом фундаментальных исследований в рамках научного проекта № 18-33-00170.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Андриевский Р.А. // Успехи химии. 2015. Т. 84. № 5. С. 540; <https://doi.org/10.1070/RCR4469>
2. Maxov M.H. // Хим. физика. 2015. Т. 34. № 1. С. 40; <https://doi.org/10.7868/S0207401X15010082>
3. Kondo T. // Sci. Technol. Adv. Mater. 2017. V. 18. P. 780; <https://doi.org/10.1080/14686996.2017.1379856>
4. King M.K. // Combust. Sci. Technol. 1972. V 5. P. 155; <https://doi.org/10.1080/00102207208952516>
5. Young G., Stoltz C.A., Mason B.P. et al. // Intern. J. Energetic Mater. Chem. Propul. 2012. V. 11. P. 451; <https://doi.org/10.1615/IntJEnergeticMaterialsChemProp.2013005791>
6. Young G, Stoltz C.A., Mayo D.H. et al. // Combust. Sci. Technol. 2013. V. 185. P. 1261; <https://doi.org/10.1080/00102202.2013.787417>
7. Maček A., Semple J.M. // Combust. Sci. Technol. 1969. V. 1. № 1. P. 181.
8. Chen D.M., Hsieh W.H., Snyder T.S. et al. // J. Propul. Power. 1991. V. 7. P. 250; <https://doi.org/10.2514/3.23318>
9. Foelsche R.O., Burton R.L., Krier H. // Combust. and Flame. 1999. V. 117. P. 32; [https://doi.org/10.1016/S0010-2180\(98\)00080-7](https://doi.org/10.1016/S0010-2180(98)00080-7)
10. Yeh C.L., Kuo K.K. // Prog. Energy Combust. Sci. 1996. V. 22. P. 511; [https://doi.org/10.1016/S0360-1285\(96\)00012-3](https://doi.org/10.1016/S0360-1285(96)00012-3)
11. Liu X., Gonzales J., Schoenitz M. et al. // Thermochim. Acta. 2017. V. 652. P. 17; <https://doi.org/10.1016/j.tca.2017.03.007>
12. Chintersingh K.-L., Schoenitz M., Dreizin E.L. // Combust. and Flame. 2016. V. 173. P. 288; <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2016.08.027>
13. Chintersingh K.-L., Sun Y., Schoenitz M., Dreizin E.L. // Thermochim. Acta. 2019. V. 682. P. 178415; <https://doi.org/10.1016/j.tca.2019.178415>
14. Cheng L., Yang H., Yang Y. et al. // Combust. and Flame. 2020. V. 211. P. 456; <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2019.10.017>
15. Коротких А.Г., Сорокин И.В., Селихова Е.А., Архинов В.А. // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 7. С. 32; <https://doi.org/10.31857/S0207401X20070080>
16. Sandall E.T., Kalman J., Quigley J.N. et al. // Propul. Power Res. 2017. V. 6. № 4. P. 243; <https://doi.org/10.1016/j.jprr.2017.11.004>
17. Liu X., Chintersingh K.L., Schoenitz M., Dreizin E.L. // J. Propul. Power. 2018. P. 1; <https://doi.org/10.2514/1.B36315>
18. Крупкин В.Г., Шмелев В.М. // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 12. С. 53; <https://doi.org/10.31857/S0207401X20120079>
19. Крупкин В.Г., Шмелев В.М., Николаев В.М., Финяков С.В. // Хим. физика. 2019. Т. 38. № 8. С. 24; <https://doi.org/10.1134/S0207401X19080077>
20. Shin K.-H., Yu K., Gupta A.K. // AIAA Propul. and Energy 2019 Forum. AIAA 2019-4125; <https://doi.org/10.2514/6.2019-4125>
21. Guo Y., Zhang W., Zhou X. et al. // J. Therm. Anal. Calorim. 2013. V. 113. P. 787; <https://link.springer.com/article/10.1007%2Fs10973-012-2832-2>
22. Young G., Roberts C.W., Stoltz C.A. // J. Propuls. Power. 2015. V. 31. № 1. P. 386-392. <https://doi.org/10.2514/1.B35390>

23. *Keerthi V., Nie H., Pisharath S., Hng H.H.* // *Combust. Sci. Technol.* 2020. V. 192; <https://doi.org/10.1080/00102202.2020.1804885>
24. *Лебедева Е.А., Тутубалина И.Л., Вальцифер В.А. и др.* // *Физика горения и взрыва.* 2012. Т. 48. № 6. С. 41; <https://doi.org/10.1134/S0010508212060056>
25. *Пивкина А.Н., Муравьев Н.В., Моногаров К.А. и др.* // *Физика горения и взрыва.* 2018. Т. 54. № 4. С. 73; <https://doi.org/10.15372/FGV20180409>
26. *Рябина А.В., Шевченко В.Г.* // *ЖФХ.* 2018. Т. 92. № 11. С. 1771; <https://doi.org/10.1134/S0044453718110341>
27. *Лебедева Е.А., Ухин К.О., Астафьева С.А. и др.* // *Перспективные материалы.* 2014. № 3. С. 72; <https://doi.org/10.30791/1028-978X>
28. *Грег С., Синг К.* Адсорбция. Удельная поверхность. Пористость. Пер. с англ. 2-е изд. М.: Мир, 1984. С. 245.
29. *Рябина А.В., Шевченко В.Г.* // *ЖФХ.* 2020. Т. 94. № 11. С. 1678; <https://doi.org/10.31857/S004445372011028X>
30. *Helmut W., Filipov V., Kuhlmann U. et al.* // *Sci. Technol. Adv. Mater.* 2010. V. 11. P. 250; <https://doi.org/10.1088/1468-6996/11/2/023001>
31. *Parakhonskiy G., Dubrovinskaia N., Dubrovinsky L. et al.* // *J. Crystal Growth.* 2011. V. 321 P. 162; <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2011.02.036>
32. *Zhao S., Wu Y., Zhou B., Liu X.* // *Sci. Rep.* 2019. V. 9; <https://doi.org/10.1038/s41598-019-53851-6>
33. *Jain A., Ghosh C., Ravindran T. R. et al.* // *Bull. Mater. Sci.* 2013. V. 36. № 7. P. 1323; <https://doi.org/10.1007/s12034-013-0587-4>
34. *Пивкина А.Н., Мееров Д.Б., Моногаров К.А. и др.* // *Физика горения и взрыва.* 2020. Т. 56. № 2. С. 148; <https://doi.org/10.1134/s0010508220020057>
35. *Valluri S.K., Schoenitz M., Dreizin E.* // *Defence Technol.* 2019. V. 15. № 1. P. 1; <https://doi.org/10.1016/j.dt.2018.06.001>
36. *Отто М.* Современные методы аналитической химии. Пер. с нем. / Под ред. Гармаша А.В. Т. 2. М.: Техносфера, 2003.

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА МАТЕРИАЛОВ

УДК 542.86:537.8.029

ВЛИЯНИЕ ОТЖИГА ОБРАЗЦОВ ТЕРМОВОССТАНОВЛЕННОГО ОКСИДА ГРАФИТА НА ИХ ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

© 2022 г. Г. В. Симбирцева^{1*}, Н. П. Пивень¹, С. Д. Бабенко¹¹Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семёнова
Российской академии наук, Черноголовка, Россия

*E-mail: sgvural@mail.ru

Поступила в редакцию 20.04.2021;
после доработки 08.07.2021;
принята в печать 20.07.2021

Проведено комплексное исследование, направленное на поиск наполнителей для современных композиционных радиопоглощающих материалов. Приводятся результаты измерений электрофизических характеристик порошков термически восстановленного оксида графита, в том числе предварительно насыщенных уксусной кислотой. Рассмотрено влияние отжига исследованных порошков в интервале температур от 473 до 1173 К на низкочастотную и сверхвысокочастотную (СВЧ) проводимость, плотность при давлении вплоть до 5 МПа и величину сигнала ЭПР. Представлены результаты измерений комплексной диэлектрической проницаемости всех порошков на частоте 9.8 ГГц. Обнаружено, что с увеличением температуры отжига порошков растет их низкочастотная и СВЧ-проводимость, а сигнал ЭПР при этом уменьшается.

Ключевые слова: термовосстановленный оксид графита, температура отжига, электропроводность, комплексная диэлектрическая проницаемость, электронный парамагнитный резонанс.

DOI: 10.31857/S0207401X22040094

ВВЕДЕНИЕ

Экспериментальное открытие графена [1] по времени совпало с появлением и развитием новых стандартов беспроводной электросвязи [2], что потребовало создания разнообразных доступных облегченных и экранирующих электромагнитное излучение материалов (ЭМ) и радиопоглощающих композиционных материалов (РПМ). Для решения этой задачи в качестве наполнителей полимерных композиционных ЭМ и РПМ рассматриваются различные структурированные на наноуровне углеродные системы. Отмечались преимущества этих материалов перед традиционными графитовыми и металлосодержащими порошками, имеющими развитую поверхность, что приводит к значительному снижению порога протекания в полимерной матрице [3]. По своим уникальным электрофизическим, тепловым и механическим свойствам графен имеет несомненные преимущества перед другими углеродными наноразмерными системами, предлагаемыми в качестве наполнителей композиционных РПМ и ЭМ. В настоящее время широкомасштабное применение чистого графена в композиционных РПМ и ЭМ остается проблематичным. Альтернативой может служить продукт восстановления оксида графита (ОГ) – самого распространенного угле-

родного материала, получаемого путем окисления графита [4–8]. При последующем восстановлении ОГ образуется структура, состоящая из нескольких графеновых слоев [9].

Экранирующие и радиопоглощающие свойства композиционных материалов определяются свойствами как полимерных матриц, так и используемых наполнителей, однако определяющим фактором являются электрофизические характеристики углеродных наполнителей. В работе [6] было показано, что величина тангенса угла диэлектрических потерь эпоксидной матрицы с наполнителем из термовосстановленного оксида графита в несколько раз превосходит соответствующую величину эпоксидного композита с традиционным графитовым наполнителем. В настоящем сообщении приводятся результаты исследования влияния отжига образцов термовосстановленного оксида графита, рассматриваемых как потенциальные наполнители для композиционных РПМ, на их электрофизические характеристики.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Оксид графита получали путем окисления природного графита марки ГК-1 (размер частиц ~30 мкм, содержание углерода – не менее 99 мас.%, содержание золы – не более 1 мас.%, ГОСТ 4404-78)

Таблица 1. Влияние температуры отжига на параметры термовосстановленного оксида графита

Образец	C/O	S, м ² /г	$\sigma_{\text{нч}}$, См/м	Образец	C/O	S, м ² /г	$\sigma_{\text{нч}}$, См/м
ТВОГ	4.3	460	11.18	ТВОГ-У	3.5	520	17.82
ТВОГ-200	27.5	—	12.65	ТВОГ-У200	—	—	16.72
ТВОГ-400	31.2	—	9.74	ТВОГ-У400	—	—	14.67
ТВОГ-600	35.4	—	21.64	ТВОГ-У600	—	—	27.84
ТВОГ-800	39.8	—	31.09	ТВОГ-У800	—	—	36.28
ТВОГ-900	42.6	620	51.45	ТВОГ-У900	21.2	650	54.05

Примечание: C/O – атомное соотношение [11], S – удельная поверхность [6], $\sigma_{\text{нч}}$ – удельная низкочастотная электропроводность при давлении 3 МПа.

перманганатом калия в смеси концентрированной H_2SO_4 с NaNO_3 [10]. По результатам элементного анализа полученный ОГ содержал 45.9 мас.% кислорода при расчетном атомном соотношении C/O, равном 1.5 [6]. Термическое восстановление (термоудар) ОГ с образованием термовосстановленного оксида графита (ТВОГ) проводили в трубчатой печи, разогретой до 1173 К, в атмосфере аргона по методу, подробно описанному в [8]. При такой термической обработке атомное соотношение C/O для полученного ТВОГ составляло 4.3 [6]. Для дополнительного расщепления слоев в процессе термического восстановления часть ОГ в течение 2 ч выдерживали в парах уксусной кислоты в эксикаторе. Обработанный таким образом ОГ подвергали термоудару при температуре 1173 К (ТВОГ-У) аналогично получению ТВОГ, что приводило к дополнительному расщеплению слоев ОГ и, соответственно, изменению их удельной поверхности. Затем образцы ТВОГ и ТВОГ-У отжигали в атмосфере аргона при температурах 473, 673, 873, 1073 и 1173 К в течение 3 ч (ТВОГ-200, ТВОГ-400, ТВОГ-600, ТВОГ-800 и ТВОГ-900 и, соответственно, ТВОГ-У200, ТВОГ-У400, ТВОГ-У600, ТВОГ-У800 и ТВОГ-У900). Так, для образцов ТВОГ в результате отжига при температурах 473, 673, 873, 1073 и 1173 К атомное соотношение C/O возрастает до 27.5, 31.2, 35.4, 39.8 и 42.6 [11], а для образцов ТВОГ-У и ТВОГ-У900 – до 3.5 и 21.2 соответственно [6].

Контроль за термовосстановлением ОГ, содержащего большое количество парамагнитных дефектов, концентрация которых в процессе восстановления может существенно уменьшаться, осуществлялся методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) [12, 13]. Для проведения измерения порошки образцов помещали в стеклянную ампулу диаметром 4 мм, спектры ЭПР регистрировали на спектрометре Radiopan SE/X-2544 (Польша) трехсантиметрового диапазона.

Измерения низкочастотной удельной электропроводности, $\sigma_{\text{нч}}$, порошков проводили в пресс-форме, состоящей из тефлоновой матрицы

с диаметром отверстия 6 мм с подвижным латунным электродом по методике, описанной в работе [6, 14, 15]. Образцы подвергали воздействию давлением вплоть до 5 МПа. Проводимость регистрировали с помощью прибора “Измеритель иммитанса E7-20” на частоте 1 кГц, при которой влияние скин-эффекта можно было не учитывать.

Комплексную диэлектрическую проницаемость (КДП) порошков измеряли резонаторным методом на частоте 9.8 ГГц [16–20]. Образцы помещали в стеклянные ампулы с внутренним диаметром 2–2.5 мм. Для каждого образца проводили несколько измерений (до 4–8) при разных его объемах и полученные значения КДП (ϵ' и ϵ'') и тангенса угла диэлектрических потерь ($\text{tg}\delta$) усредняли. Все измерения проводили со свежеприготовленными образцами при комнатной температуре, а их точность составляла 10 и 20% для ϵ' и ϵ'' соответственно.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Изображения, полученные с использованием сканирующего электронного микроскопа (СЭМ), демонстрируют явное воздействие отжига при температуре 1173 К на морфологию образцов ТВОГ-У и ТВОГ-У900 (рис. 1). Оба образца обладают слоистой структурой с большими пустотами между листами, причем после термообработки средний размер частиц значительно уменьшился. При этом увеличивается удельная поверхность S частиц ТВОГ-У900 по сравнению с ТВОГ-У, что согласуется с ее численными данными, измеренными по методу Брунауэра–Эммета–Теллера (БЭТ), см. табл. 1. Величина удельной поверхности образцов играет важную роль в выборе наполнителей для композиционных материалов.

По результатам элементного анализа полученный ОГ содержит 45.9 мас.% кислорода при расчетном атомном соотношении C/O, равном 1.5 [6]. Быстрый нагрев образца ОГ до температуры 1173 К сопровождается потерей ~30% его массы и взрывообразным выделением оксидов углерода и паров воды. В результате термического восстанов-

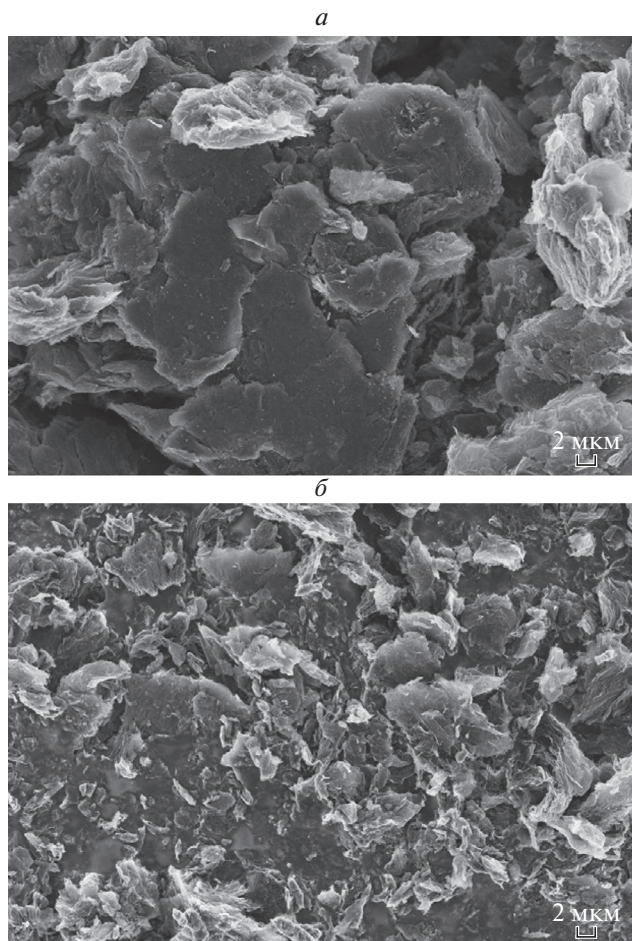


Рис. 1. Изображения, полученные с помощью СЭМ, образцов ТВОГ-У (а) и ТВОГ-У900 (б).

ления рассчитанное атомное соотношение С/О, характеризующее степень восстановления ОГ (табл. 1), возрастает для образцов ТВОГ и ТВОГ-У до 4.3 и 3.5 соответственно [6, 11]. Последующий отжиг образцов в потоке аргона позволяет дополнительно удалить остающиеся после термического восстановления кислородсодержащие группы [21–25], при этом соотношения С/О для образцов ТВОГ и ТВОГ-У возрастают (табл. 1). Меньшие значения С/О для ТВОГ-У по сравнению с ТВОГ и для ТВОГ-У900 по сравнению с ТВОГ-900 можно объяснить тем, что после термоудара уксусная кислота из образцов ТВОГ-У удалялась не полностью [6]. Измерения удельной поверхности, проведенные по методу БЭТ (табл. 1), показали, что значения S для образцов ТВОГ и ТВОГ-У возрастают после отжига при 1173 К. Ранее для этих образцов было показано, что “стопки” из большого числа графеновых слоев отсутствуют при термическом восстановлении [6].

Измерение удельного электрического сопротивления на низкой частоте является одним из доступ-

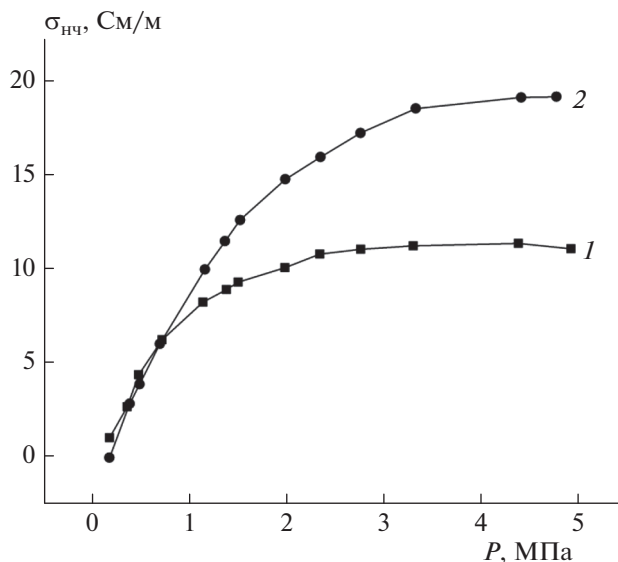


Рис. 2. Зависимость удельной низкочастотной электропроводности $\sigma_{нч}$ порошков ТВОГ (1) и ТВОГ-У (2) от давления.

ных и надежных методов получения электрофизических характеристик порошковых материалов. Значения удельной низкочастотной электропроводности $\sigma_{нч}$ определяли из соотношения $\sigma_{нч} = h/RS_3$, где R – измеренное электрическое сопротивление, Ом; S_3 – площадь электрода, м²; h – высота образца, м. Результаты измерений представлены на рис. 2 и рис. 3. Давление, отжиг и предварительная обработка ОГ парами уксусной кислоты оказали сильное влияние на значения $\sigma_{нч}$ и плотность ρ образцов. Типичная зависимость электропроводности от давления для порошков ТВОГ и ТВОГ-У приведена на рис. 2. Все они имеют одинаковый вид, различаясь только абсолютными значениями $\sigma_{нч}$ и ρ . С увеличением давления вплоть до 5 МПа электропроводность и плотность всех образцов возрастают. Характерно, что в области давлений до 0.5 МПа наблюдается резкий рост $\sigma_{нч}$, причем полученные значения совпадают для всех образцов. С последующим ростом давления зависимости $\sigma_{нч}$ от давления P выходят на плато при различных значениях проводимости (табл. 1 и рис. 2). Такое поведение этих зависимостей можно объяснить тем, что при заполнении пространства между электродами в насыпанном порошке образуются пустоты, которые устраняются при увеличении давления и в результате чего ρ и $\sigma_{нч}$ быстро растут. Дальнейшее увеличение давления может приводить к уплотнению уже самих частиц, и рост проводимости замедляется, как отмечено в работе [14].

При увеличении температуры отжига выше 873 К наблюдается рост значений $\sigma_{нч}$, а затем – их

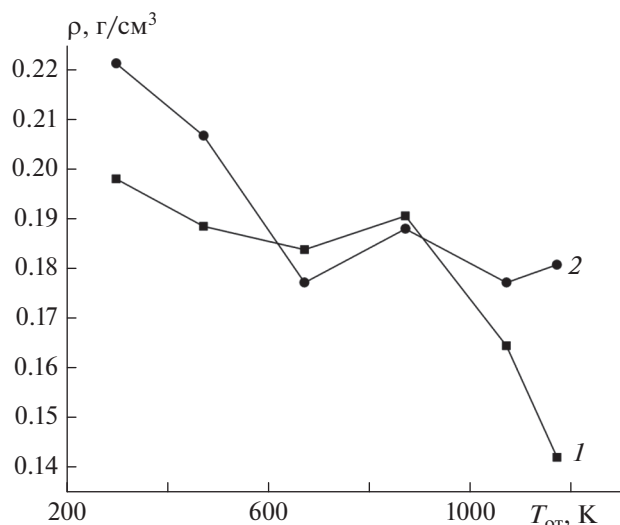


Рис. 3. Зависимость плотности порошков ТВОГ (1) и ТВОГ-У (2) от температуры отжига $T_{от}$ при давлении 3 МПа.

резкое возрастание при 1173 К, причем проводимость образцов ТВОГ-У превышает соответствующую величину для образцов ТВОГ (табл. 1). Это может быть вызвано удалением кислородсодержащих групп с повышением температуры отжига, что хорошо согласуется с данными элементного анализа (табл. 1), а также с литературными данными [21, 22, 25]. По-видимому, отжиг порошков при температурах, больших 873 К, приводит к восстановлению sp^2 -графеновой структуры и “залечиванию” дефектов, что способствует значительному росту $\sigma_{нч}$. Превышение значений $\sigma_{нч}$ образцов ТВОГ-У по сравнению с образцами ТВОГ можно объяснить тем, что предварительная обработка ОГ парами уксусной кислоты увеличивает удельную поверхность образцов (табл. 1). Мы считаем, что наблюдаемые тенденции объясняются тем, что с увеличением удельной поверхности порошков вследствие отжига и предварительной обработки ОГ парами уксусной кислоты

происходит рост числа контактов между частицами с образованием проводящих цепочек, что ведет к росту низкочастотной проводимости.

Следует отметить интересный факт. С ростом температуры отжига плотность всех исследованных образцов падала; при этом оказалось, что менее плотные образцы обладают более высокой проводимостью. Подобный эффект, который наблюдался в работах [15, 26], авторы объяснили морфологическим различием в расположении слоев в углеродных материалах. Мы полагаем, что образцы с большей удельной поверхностью и меньшей плотностью обладают большим количеством полезных проводящих контактов, и поэтому их проводимость может быть выше, чем у образцов с большей плотностью (рис. 1 и табл. 1).

Радиопоглощающие материалы, способные поглощать, пропускать и отражать электромагнитное излучение, характеризуются частотной зависимостью комплексной диэлектрической проницаемости $\epsilon(\omega) = \epsilon'(\omega) - j\epsilon''(\omega)$, где j – мнимая единица, а $\epsilon'(\omega)$ и $\epsilon''(\omega)$ – действительная и мнимая части, характеризующие диэлектрические поляризацию и потери в РПМ, и соответствующим тангенсом угла диэлектрических потерь $\text{tg}\delta = \epsilon''/\epsilon'$ [16]. В табл. 2 суммируются результаты измерений по всем изученным образцам, предлагаемым в качестве потенциальных наполнителей для РПМ. Приводимые значения СВЧ-проводимости ($\sigma_{СВЧ}$) и ϵ'' порошков связаны соотношением $\sigma_{СВЧ} = \epsilon_0\omega\epsilon''$.

С ростом температуры отжига выше 873 К наблюдается рост реальной и мнимой частей КДП для всех образцов. Значительная разница между группой образцов ТВОГ и ТВОГ-У демонстрируется различием в значениях $\text{tg}\delta$ и σ . При температуре отжига 1173 К значения $\text{tg}\delta$ и σ для образца ТВОГ-У900 превышают аналогичные значения для образца ТВОГ-900 в 3 и 5 раз соответственно.

В ЭПР-спектре ОГ, который являлся прекурсором термовосстановленных образцов, наблюдался узкий сигнал с g -фактором, равным ~ 2 , шириной линии 0.2 мТл [6], что согласуется с литературными

Таблица 2. Влияние температуры отжига на комплексную диэлектрическую проницаемость и СВЧ-проводимость образцов ТВОГ и ТВОГ-У

Температура отжига, К	ϵ'	ϵ''	$\text{tg}\delta$	$\sigma_{СВЧ}$, См/м	ϵ'	ϵ''	$\text{tg}\delta$	$\sigma_{СВЧ}$, См/м
	ТВОГ				ТВОГ-У			
293	1.29	0.03	0.03	0.02	1.14	0.05	0.04	0.03
473	1.12	0.04	0.03	0.02	1.30	0.17	0.13	0.09
673	1.17	0.04	0.04	0.02	1.22	0.09	0.07	0.05
873	1.31	0.16	0.12	0.09	1.40	0.26	0.19	0.14
1073	1.57	0.25	0.16	0.13	1.66	0.59	0.34	0.31
1173	1.63	0.32	0.18	0.17	2.81	1.61	0.55	0.85

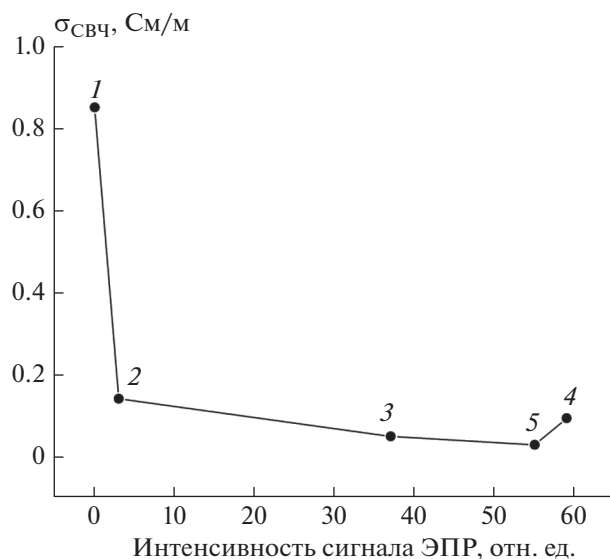


Рис. 4. Влияние температуры отжига на СВЧ-проводимость и интенсивность сигнала ЭПР для образцов ТВОГ-У900 (точка 1), ТВОГ-У600 (2), ТВОГ-У400 (3), ТВОГ-У200 (4), ТВОГУ (5).

данными [12]. Для всех термовосстановленных образцов этот сигнал ЭПР исчезает, что свидетельствует об эффективности процесса термического восстановления. Спектр ЭПР термовосстановленного в парах уксусной кислоты ОГ (ТВОГ-У) состоит из одиночной (широкой) линии с шириной 35 мТл при g -факторе, близком к двум [7]. Величина широкого сигнала зависит от температуры отжига. Отжиг при температурах 473, 673 и 873 К приводит к его последовательному уменьшению, а при 1173 К (ТВОГ-У900) – к полному исчезновению сигнала ЭПР. Аналогичное изменение интенсивности сигнала ЭПР с ростом температуры отжига наблюдалось для образцов ТВОГ и в работе [21]. Полученные результаты позволили проследить изменение величины сигналов ЭПР и СВЧ-проводимости при изменении температуры отжига (рис. 4).

Для объяснения полученного результата мы полагаем, что величина проводимости связана с числом центров захвата (рекомбинации) подвижных носителей заряда. Величина сигнала ЭПР может служить качественной характеристикой числа этих центров. Отжиг приводит к уменьшению их числа и соответствующему увеличению СВЧ-проводимости. В заключение отметим согласованный ход СВЧ- и низкочастотной проводимости исследованных порошков при изменении температуры отжига (рис. 5).

Две различные методики выявили одну и ту же тенденцию увеличения проводимости с ростом температуры отжига с существенным различием в

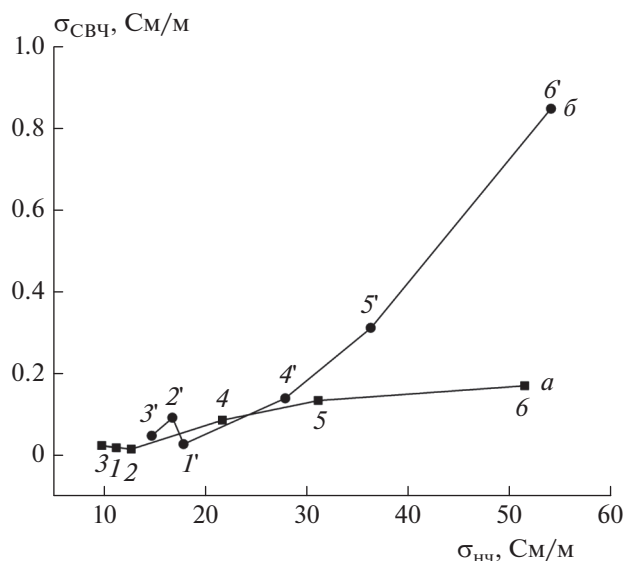


Рис. 5. Изменение низкочастотной и СВЧ-проводимостей для образцов ТВОГ (а) и ТВОГ-У (б) при температурах отжига 293 (точки 1, 1'), 473 (2, 2'), 673 (3, 3') и 873 К (4, 4'); 5 – 1073 К для $\sigma_{\text{нч}}$ и 1023 К для $\sigma_{\text{СВЧ}}$; 5' – 1073 К; 6, 6' – 1173 К.

наблюдаемом ходе СВЧ- и низкочастотной проводимости двух сравниваемых опытных серий образцов ТВОГ и ТВОГ-У. Предварительная обработка оксида графита парами уксусной кислоты привела к большим значениям удельной поверхности для образцов ТВОГ-У по сравнению с ТВОГ и, как следствие, к заметному количественному различию в значениях проводимости.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При рассмотрении термовосстановленных образцов оксида графита в качестве наполнителей для композиционных радиопоглощающих материалов в настоящей работе установлено, что их функционализация (обработка парами уксусной кислоты и отжиг) обеспечивает рост как низкочастотной, так и СВЧ-проводимости. Показано, что предварительная обработка оксида графита парами уксусной кислоты приводит к изменению электрофизических параметров термовосстановленного оксида графита, что особенно видно по значениям КДП при самой высокой температуре отжига, составляющей 1173 К: ϵ' возрастает почти в 2 раза, ϵ'' – в 5 раз, $\text{tg}\delta$ – в 3 раза. Высокое значение тангенса угла диэлектрических потерь на частоте 9.8 ГГц, составляющее 0.55 для наполнителя ТВОГ-У900, указывает на перспективность его использования для композиционных РПМ. Соответствующая магнитная восприимчивость для всех образцов настолько слаба, что она не влияет на общее поглощение электромагнитного излучения. Особенно следует отметить, что эти методики

(низкочастотная и СВЧ) выявили общую тенденцию влияния температуры отжига термовосстановленного оксида графита на его транспортные свойства.

Авторы выражают благодарность А.А. Арбузову за изготовление и анализ образцов.

Экспериментальные данные, используемые в работе, были получены в рамках программы фундаментальных научных исследований государственных академий наук на 2013–2020 гг. (регистрационный номер АААА-А18-118112290069-6).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Novoselov K.S., Geim A.K., Morozov S.V. et al.* // Science. 2004. V. 306. P. 666; <https://doi.org/10.1126/science.1102896>
2. *Pa K., Leng T., Song J. et al.* // Carbon. 2020. V. 160. P. 307; <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2019.12.062>
3. *Палазник О.М., Недорезова П.М., Польщиков С.В. и др.* // Высокомолекуляр. соединения. Б. 2019. Т. 61. № 2. С. 144; <https://doi.org/10.1134/S2308113919020086>
4. *Smith A.T., LaChance A.M., Zeng S. et al.* // Nano Mater. Sci. 2019. V. 1. P. 31; <https://doi.org/10.1016/j.nanoms.2019.02.004>
5. *Чернозатонский Л.А., Сорокин П.Б., Артюх А.А.* // Успехи химии. 2014. Т. 83. № 3. С. 251; <https://doi.org/10.1070/RC2014v083n03ABEN004367?locatt=label:RUS>
6. *Симбирцева Г.В., Пивень Н.П., Бабенко С.Д.* // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 12. С. 60; <https://doi.org/10.31857/S0207401X20120146>
7. *Пивень Н.П., Симбирцева Г.В., Арбузов А.А. и др.* // Химия высоких энергий. 2019. Т. 53. № 6. С. 498; <https://doi.org/10.1134/S0023119319060123>
8. *Арбузов А.А., Мурадян В.Е., Тарасов Б.П. и др.* // ЖФХ. 2016. Т. 90. № 5. С. 663; <https://doi.org/10.7868/S004445371605007>
9. *Мурадян В.Е., Соколов Е.А., Пивень Н.П. и др.* // Письма в ЖТФ. 2010. Т. 36. № 23. С. 106.
10. *Арбузов А.А., Мурадян В.Е., Тарасов Б.П.* // Изв. АН. Сер. хим. 2013. № 9. С. 1962.
11. *Арбузов А.А., Бабенко С.Д., Пивень Н.П. и др.* // Тр. Десятой Всерос. конф. “Необратимые процессы в природе и технике”. М.: МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2019. Ч. I. С. 118; <http://nppt.bmstu.ru/index.php/2019/chast1>
12. *Ciric L., Sienkiewicz A., Gaal R. et al.* // Phys. Rev. B. 2012. V. 86. P. 195139; <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.86195139>
13. *Gudkov M.V., Melnikov V.P.* // Nanosystems: Phys. Chem. Math. 2016. V. 7. № 1. P. 244; <https://doi.org/10.17586/2220-8054-2016-7-1-244-252>
14. *Marinho B., Ghislandi M., Tkalya E. et al.* // Powder Technol. 2012. V. 221. P. 351; <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2012.01.024>
15. *Нищенко М.М., Михайлова Г.Ю., Архипов Е.И. и др.* // Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии. 2009. Т. 7. № 3. С. 717.
16. *Бранд А.А.* Исследование диэлектриков на сверхвысоких частотах. М.: Изд-во физ.-мат. лит., 1963.
17. *Shepherd C., Hadzifejzovic E., Shkal F. et al.* // Langmuir. 2016. V. 32. P. 7917; <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.6b02013>
18. *Suenca J.A., Thomas E., Mandal S. et al.* // Carbon. 2015. V. 81. P. 174; <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2014.09.046>
19. *Slocombe D., Porch A., Bustarret E., Williams O.A.* // App. Phys. Lett. 2013. V. 102, 244102; <https://doi.org/10.1063/1.4809823>
20. *Hotta M., Hayashi M., Lanagan M.T. et al.* // ISIJ Intern. 2011. V. 51. № 11. P. 1766.
21. *Зиатдинов А.М., Саенко Н.С., Скрыльник П.Г.* // ЖНХ. 2020. Т. 65. № 1. С. 131; <https://doi.org/10.31857/S0044457X20010213>
22. *Корнилов Д.Ю.* // Изв. вузов России. Радиоэлектроника. 2019. Т. 22. № 3. С. 88; <https://doi.org/10.32603/1993-8985-2019-22-3-88-96>
23. *Гудков М.В., Баженев С.Л., Бехли Л.С., Мельников В.П.* // Хим. физика. 2018. Т. 37. № 9. С. 33; <https://doi.org/10.1134/S0207401X18090078>
24. *Гриднев А.А., Гудков М.В., Бехли Л.С., Мельников В.П.* // Хим. физика. 2018. Т. 37. № 12. С. 33; <https://doi.org/10.1134/S0207401X18120051>
25. *Tu N.D.K., Choi J., Park C.R., Kim H.* // Chem. Mater. 2015. V. 27. P. 7362; <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.5b02999>
26. *Rani A., Nam S., Ah Oh K., Park M.* // Carbon Lett. 2010. V. 11. № 2. P. 90.

**ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ
ИССЛЕДОВАНИЯ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ**

УДК 541.49: 546.657

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ, СОСТАВ
И ТЕРМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ КОМПЛЕКСА
НЕОДИМА(III) С ГЕПАРИНОМ**© 2022 г. М. И. Скобин^{1*}, М. А. Феофанова¹, В. М. Никольский¹,
Т. В. Крюков¹, В. Г. Алексеев¹, А. И. Иванова¹¹Тверской государственный университет, Тверь, Россия

*E-mail: Skobin.MI@tversu.ru

Поступила в редакцию 18.05.2021;

после доработки 09.07.2021;

принята в печать 20.07.2021

Методом рН-метрического титрования при 37°C (фоновый электролит 0.15 М NaCl) исследовано комплексообразование Nd (III) с анионами гепарина. С использованием программы NewDALS-FEK рассчитана константа образования (β) комплекса [NdHep]: $\lg\beta(\text{NdHep}) = 4.28 \pm 0.02$. Комплекс $[\text{Nd}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Hep}]_n$ выделен в твердом виде. Его состав определен по результатам рентгеноспектрального электронно-зондового анализа, термогравиметрии, дифференциальной сканирующей калориметрии, ИК-спектроскопии.

Ключевые слова: гепарин, неодим, константа устойчивости, термические свойства, комплексообразование.

DOI: 10.31857/S0207401X22040100

ВВЕДЕНИЕ

Активное изучение физико-химических свойств координационных соединений обусловлено огромной ролью, которую они играют во многих биологических процессах, а также их широким практическим применением в различных сферах деятельности человека при соблюдении экологического равновесия в природе. В последние годы установлено, что кластеры золота являются идеальными флюоресцентными метками в биологии и исследованиях окружающей среды [1]. Спектрофотометрическими методами исследования показано, что введение комплексов марганца с тетрафенилпорфирином в состав композиционных материалов придает последним антибактериальные свойства [2]. Показаны также перспективы создания биоразлагаемых композитов на основе кератина и сополимеров сэвилена [3], а также преимущества модификации первичными аминами полифосфатов для повышения водостойкости поликомплексов [4].

Нами получен и изучен ряд биоразлагаемых комплексов, производных аспарагиновой и глутаминовой кислот [5], и в интересах химиков-фармакологов изучены специфические свойства их оптических изомеров при комплексообразовании с биометаллами [6]. В настоящей работе продолжено исследование комплексообразования представите-

лей редкоземельных элементов (РЗЭ), в частности неодима, с гепарином (биополимер H_3Hep группы глюкозаминогликанов, используемый в медицине в качестве антикоагулянта). Ранее было показано, что введение в биосистемы ионов РЗЭ может значительно повысить эффективность антикоагулянтов крови [7]. На примере исследования комплексов гепарина с тербием установлено, что в процессе конкурентного комплексообразования ионов РЗЭ и кальция с белками, ответственными за свертывание крови, возрастает антикоагулянтная активность препарата [8]. Возможность замещения кальция ионами РЗЭ определяется сходством их ионных радиусов и подобием физико-химических характеристик [9].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для экспериментов использовали фармакологический раствор натриевой соли гепарина ($\{\text{Na}_3\text{Hep}\}_n$) производства Белмедпрепараты (Республика Беларусь), содержащий 38.5 г/л гепарина. Растворы хлорида неодима (III) готовили из навесок соли $\text{NdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Центр технологий “Лантан”, Россия) марки “х.ч.” и стандартизировали методом комплексонометрического титрования с кислородным оранжевым [10].

Таблица 1. Результаты элементного EPMA анализа

Элемент	Содержание, %		Количество атомов	
	А	В	А	В
C	23.15	22.78	12	12
N	2.25	4.66	1	2
O	41.16	39.39	16	16
S	10.29	10.74	2	2
Nd	23.15	22.43	1	1

Примечание: А – теоретические параметры, В – практические результаты.

Измерение значений рН проводили с помощью иономера И-160МП, укомплектованного измерительным комбинированным электродом ЭСЛК-01.7 “Аквилон” и автоматическим термокомпенсатором ТКА-1000.1. Точность измерения рН составляла ±0.01. Для поддержания температуры в 37°С использовали ультратермостат UTU-2/77.

Твердый комплекс $[Nd(H_2O)_3Hep]_n$ был синтезирован путем смешения растворов $NdCl_3$ и $\{Na_3Hep\}_n$ в эквимольных количествах с последующим доведением объема раствора до 50 мл. Предварительно, по диаграммам распределения комплексных форм, установили оптимальное значение рН синтеза комплексов, равное 4.5. Необходимой кислотности среды добивались путем добавления 0.05 н HCl марки “х.ч.” (АО “База № 1 Химреактивов”, Россия) к натриевой соли гепарина. Приливанием ацетона в объемном соотношении 1 : 2 получали гелеобразный осадок, который промывали в ацетоне, отделяли центрифугированием и сушили на воздухе.

Качественный и количественный анализ комплекса был сделан методом EPMA с использованием энергодисперсионного микроанализатора Oxford INCA Energy 350 производства компании Oxford Instruments (UK) и растрового электронного микроскопа JEOL JSM-6610LV (Japan). Термический анализ проводили на приборе Netzsch STA 449 F3 Jupiter (Germany) в атмосфере воздуха. ИК-спектры образцов-таблеток с KBr марки “х.ч.” (АО “База № 1 Химреактивов”, Россия) записывали на приборе “Equinox 55” компании Bruker (USA) в диапазоне 450–4000 см⁻¹.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Комплексообразование в системе $Nd^{3+}-Hep^{3-}$ исследовали методом рН-метрического титрования. Раствор, содержащий по $1.26 \cdot 10^{-4}$ моль $NdCl_3$ и $\{Na_3Hep\}_n$ (фоновый электролит – 0.15 М физиологический раствор NaCl марки “х.ч.” производства АО “База № 1 Химреактивов”, Россия), титровали 0.05 М раствором HCl. При этом тради-

ционно [11] принимали во внимание, что каждое мономерное дисахаридное звено макромолекулы гепарина ведет себя как обычный низкомолекулярный анион. Константы протонирования рассчитывали из усредненной кривой, используя следующую модель равновесий: $H^+ + OH^- \leftrightarrow H_2O$, $Hep^{3-} + H^+ \leftrightarrow [HHep]^{2-}$, $Nd^{3+} + Hep^{3-} \leftrightarrow [NdHep]$. В эксперименте учитывалось протонирование Hep^{3-} по карбоксилатной группе.

По кривой титрования и диаграмме распределения комплексных форм установлено, что в изученном интервале рН образуется только монокомплекс $[NdHep]$, логарифм устойчивости которого $lg\beta([NdHep]) = 4.28 \pm 0.02$. Теоретический выход $[NdHep]$ по результатам рН-метрии и математического моделирования составил 80%.

Результаты идентификации полученного комплекса гепарина с неодимом, осуществленной методом сканирующей электронной микроскопии (за исключением неопределяемых этим методом 16 легчайших атомов водорода), представлены в табл. 1.

Результаты элементного EPMA-анализа

По результатам элементного анализа можно надежно определить состав комплекса гепарина с неодимом. Это не касается азота, который этим методом обнаруживается в элементарном безводном комплексе в количестве двух атомов вместо фактического одного. Эта аномалия результата элементного анализа объясняется наличием остаточного количества азота в рабочей камере электронного микроскопа, необходимого для компенсации накапливающегося отрицательного заряда на непроводящем образце комплекса гепарина с неодимом [12].

Для получения информации о структуре координационной сферы комплекса было осуществлено исследование исходного твердого комплекса $[Nd(H_2O)_xHep]_n$. Термический анализ (рис. 1) показал, что процесс дегидратации комплекса неодима с гепарином начинается уже при температуре 40°С и продолжается вплоть до 190°С. При этом на кривой, полученной методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), при температуре около 100°С наблюдается минимум эндотермического эффекта, что соответствует завершению удаления внешнесферной кристаллизационной воды и переходу к удалению более прочно связанной в комплекс с неодимом внутрисферной воды. Количественно эти процессы оцениваются следующим образом: при общей массе навески комплекса $[Nd(H_2O)_xHep]_n$ в 21.81 мг масса удаленной из него внешнесферной воды составила 1.39 мг ($1.39/18 = 0.077$ мМ), а внутрисферной – 1.51 мг ($1.51/18 = 0.083$ мМ). Суммарно масса удаленной воды составила 13.29%.

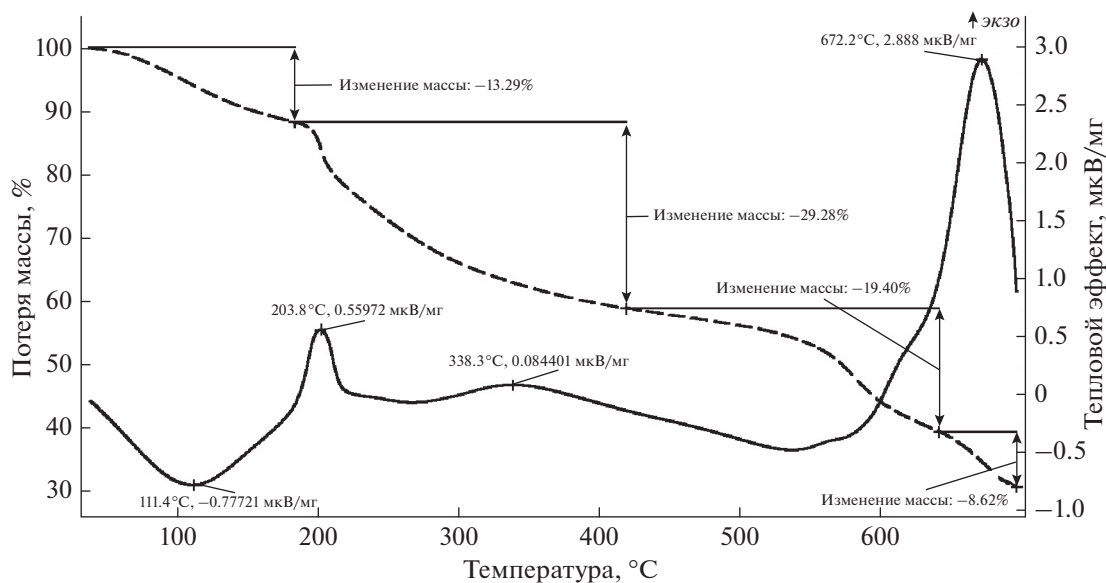


Рис. 1. Результаты синхронного термического анализа $[\text{Nd}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Hep}]_n$. Кривые ТГ (штриховая кривая) и ДСК (сплошная кривая).

Масса безводного комплекса $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{NdNO}_{16}\text{S}_2$ (638.242 г/моль) составляет $21.81 - 2.9 = 18.91$ мг ($18.91/638 = 0.03$ мМ). Значит мольное соотношение между массами внешнесферной и внутрисферной воды составляет $2.5 : 3$ ($0.077/0.03 : 0.083/0.03$). Тогда брутто-формула внутренней сферы комплекса будет следующей: $[\text{Nd}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Hep}]_n$.

После дегидратации при 190°C и вплоть до 420°C наблюдается значительная убыль массы, сопровождаемая появлением экзотермических пиков на кривой ДСК при 203 и 338°C и связанная с разрушением гликозидной связи и углеродного скелета гепарина. Суммарно убыль массы на данном этапе составляет 29.28% (6.4 мг). При этом в процессе термической деградации гепарина образуются газы, смолы, жидкие и твердые побочные продукты, так же как, например, при горении целлюлозы [13].

На следующем этапе термического воздействия часть образующихся летучих фракций при температуре $400\text{--}450^\circ\text{C}$ удаляется (19.4% , т.е. 4.23 мг), а другая часть продуктов горения соединяется с неодимом, образуя неорганические соединения, в том числе и $\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3$. Некоторая часть продуктов горения превращается в карбонизированный остаток (огарок), который способен выдерживать воздействие высокой температуры — до 600°C [14]. Такой огарок темно-серого цвета был обнаружен на поверхности тигля после эксперимента. Вес огарка рассчитывался следующим образом: 161.1 (масса тигля после анализа) — 160.42 (масса тигля до начала анализа) = 0.68 мг.

В ходе дальнейшего разложения (выше 600°C) деструкции подвергается и неорганический продукт $\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3$, образовавшийся после разрушения углеродного скелета гепарина при 300°C . При такой высокой температуре сульфат неодима трансформируется в оксисульфат неодима $\text{Nd}_2\text{O}_2\text{SO}_4$ [15]. Причем авторы работы [16] дифференциально-термическим, термогравиметрическим (ТГ), химическим и ИК-спектроскопическим методами установили, что при температурах выше 620°C должно образоваться устойчивое соединение $\text{Nd}_2\text{O}_2(\text{SO}_4)_{0.6}$. Об этой высокотемпературной трансформации сульфата неодима на кривой ТГ свидетельствуют убыль массы на 8.62% (1.9 мг) и появление экзотермического пика на кривой ДСК при 672°C .

В конечном итоге после полного цикла термогравиметрирования комплекса неодима с гепарином осталось 29.1% (6.35 мг) несгоревшего опытного образца в виде огарка (0.68 мг) и $\text{Nd}_2\text{O}_2(\text{SO}_4)_{0.6}$ ($6.35 - 0.68 = 5.67$ мг). Отсюда следует, что если в моле оксисульфата неодима (377.6 г/моль) на неодим приходится 288 г, то в 5.88 мг оксисульфата неодима содержится $5.67 \cdot 288/377.6 = 4.33$ мг ($4.33/144 = 0.03$ мМ) этого металла. Таким образом, весь неодим из исходных 0.03 мМ комплекса $[\text{Nd}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Hep}]_n$ перешел в итоговый оксисульфат неодима $\text{Nd}_2\text{O}_2(\text{SO}_4)_{0.6}$ с содержанием металла, равным 0.03 мМ.

Интерпретацию характеристических полос поглощения в ИК-спектре $[\text{Nd}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Hep}]_n$ (рис. 2) проводили по надежным спектральным данным, полученным для натриевой соли гепарина. На

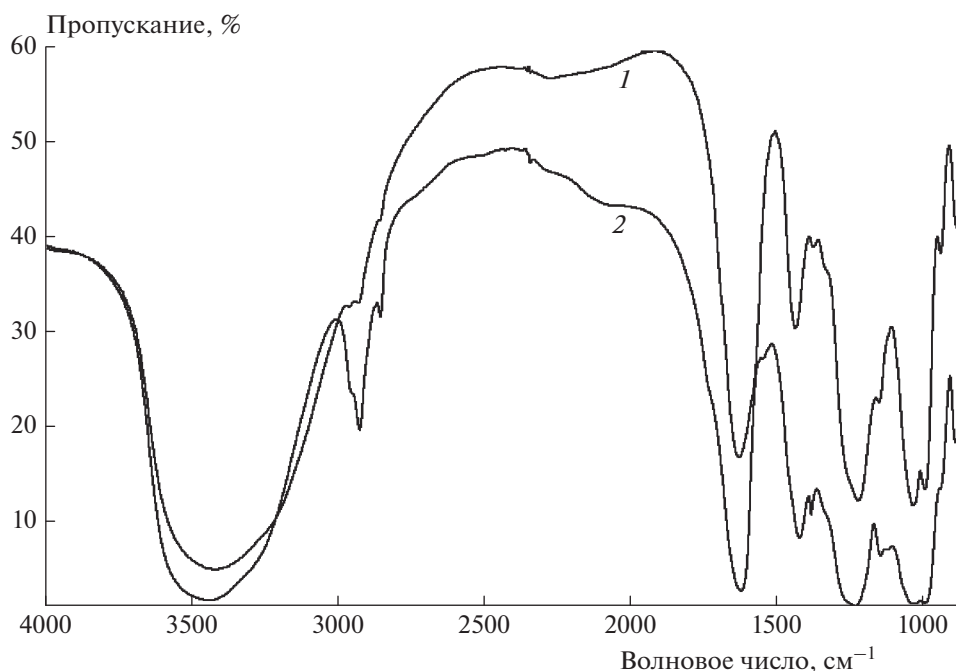


Рис. 2. ИК-спектры $[\text{Nd}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Hep}]_n$ (1) и $\{\text{Na}_3\text{Hep}\}_n$ (2).

спектрах 1 и 2 (рис. 2) присутствует широкая полоса в области $3500\text{--}3300\text{ см}^{-1}$, которая соответствует валентным колебаниям связей в функциональной группе O–H: при 3443 см^{-1} на кривой 2 и при 3418 см^{-1} на кривой 1. На спектре натриевой соли гепарина (кривая 2) обнаружена полоса при 1128 см^{-1} , принадлежащая “изгибным” деформационным колебаниям группы C–O–H [17, 18]. На спектре комплекса гепарина с неодимом (кривая 1) в диапазоне $1140\text{--}1100\text{ см}^{-1}$ характеристического пика группы C–O–H не наблюдается, вероятно,

в результате его смещения, вызванного координацией кислорода гидроксильной группы с неодимом.

Установлено, что полоса при 1624 см^{-1} в спектре натриевой соли гепарина принадлежит деформационным колебаниям кристаллогидратной воды [19] и асимметричным валентным колебаниям связи C=O в карбоксилатной группе, а полоса при 1424 см^{-1} характеризует асимметричные валентные колебания связи C=O [17]. Соответствующие по-

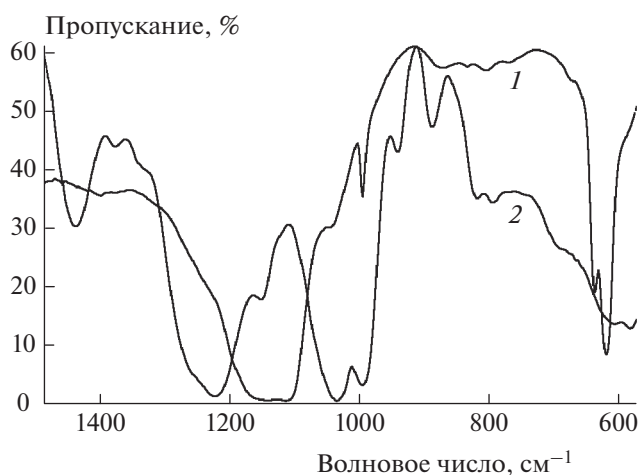


Рис. 3. ИК-спектры комплекса $[\text{Nd}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Hep}]_n$: 1 – нагрев до 250°C , 2 – при стандартных условиях.

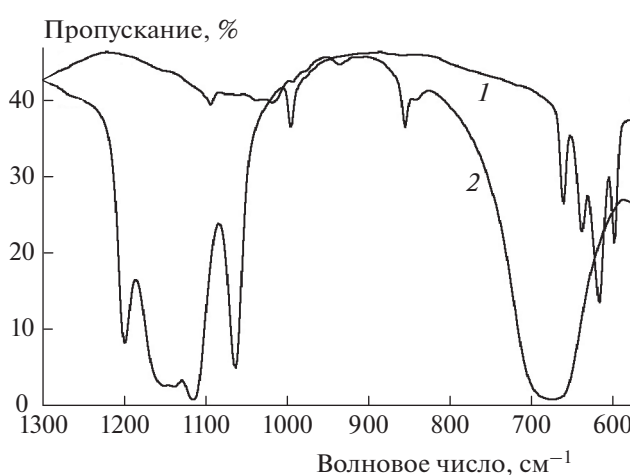


Рис. 4. ИК-спектры сожженного $[\text{Nd}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Hep}]_n$ (1) и Nd_2O_3 (2).

лосы есть и в спектре $[\text{Nd}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Hep}]_n$ при 1631 и 1438 см^{-1} .

Пики при 1235 и 1026 см^{-1} на спектрах натриевой соли гепарина соответствуют асимметричным и симметричным колебаниям связи S=O внутри сульфатной и аминсульфонатной групп [20]. Для комплекса гепарина с неодимом частоты валентных асимметричных и симметричных колебаний составляют 1227 и 1036 см^{-1} соответственно.

В диапазоне частот ниже 1000 см^{-1} можно выделить валентные асимметричные колебания C—O—C при 891 (в моносахаридном кольце) и 942 см^{-1} (гликозидные связи) для $\{\text{Na}_3\text{Hep}\}_n$ [17, 18], при 888 и 942 см^{-1} для $[\text{Nd}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Hep}]_n$.

ИК-спектроскопическое исследование комплексов гепарина с неодимом при различных температурах также подтвердило выводы об особенностях свойств этого комплекса. Так, исчезновение в спектре при его нагревании до 250 °C (рис. 3) полосы валентных асимметричных колебаний гликозидной связи C—O—C свидетельствует о распаде молекулы гепарина на моносахариды с последующим разрушением углеродного скелета и отщеплением карбоксильной, сульфатной и аминсульфонатной групп, что подтверждается отсутствием их характеристических полос поглощения в спектре 2.

Чтобы исключить сомнения в образовании конечного продукта $\text{Nd}_2\text{O}_2(\text{SO}_4)_{0.6}$ при термическом разложении комплекса гепарина с неодимом, на рис. 4 совместно со спектром исследуемого комплекса при 700 °C представлен спектр Nd_2O_3 . При сравнении спектров 1 и 2 очевидно их различие. Наличие в спектре 1 пиков, соответствующих валентным колебаниям группы SO_4^{2-} при 1201, 1140, 1117, 1065 и 997 см^{-1} в сопровождении “изгибных” деформационных колебаний при 662, 639, 618 и 599 см^{-1} [16, 21, 22] и отсутствие характерных пиков в этих областях в спектре 2 указывает на образование именно сульфосодержащего соединения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что в системе $\text{Nd}^{3+}-\text{H}_2\text{O}-\text{Hep}^{3-}$ в исследуемом интервале pH образуется только монокомплекс вида $[\text{NdHep}]$, который был выделен из раствора в твердом виде.

Методом элементного ЕРМА-анализа надежно определен состав мономерного звена твердого комплекса гепарина с неодимом и получена его брутто-формула $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{NdNO}_{16}\text{S}_2$, согласующаяся с теоретическими представлениями авторов о составе изучаемого соединения.

Синхронный термический анализ показал, что термодеструкция исследуемого комплекса состоит из трех основных стадий: 1) дегидратации, 2) термо-

деструкции комплексного соединения и разрушения мономерного звена гепарина, 3) образования и превращения неорганических соединений с одновременным выгоранием остатков углерода. В результате анализа дериватограммы определено, что выделенный комплекс содержит во внутренней сфере три молекулы воды.

По данным рН-метрии, синхронного термического исследования, элементного анализа и ИК-спектроскопии установлено, что структурная формула комплексного мономерного звена представляет собой дисахарид, состоящий из остатка идуроновой кислоты и глюкозамина, сульфатированного по amino- и гидроксильной группам, координированный через атомы кислорода карбоксилатной, гидроксильной, сульфатной и аминсульфонатной групп с ионом неодима (III).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дьяков Ю.А., Яржемский В.Г., Голубков М.Г. // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 12. С. 10; <https://doi.org/10.31857/S0207401X20120055>
2. Тертышина Ю.В., Лобанов А.В., Хватов А.В. // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 11. С. 52; <https://doi.org/10.31857/S0207401X20110138>
3. Смыковская Р.С., Кузнецова О.П., Волик В.Г., Прут Э.В. // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 5. С. 72; <https://doi.org/10.31857/S0207401X20050106>
4. Нечволодова Е.М., Сакович Р.А., Грачев А.В., Ткаченко Л.А., Шаулов А.Ю. // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 3. С. 66; <https://doi.org/10.31857/S0207401X20030115>
5. Логинова Е.С., Никольский В.М. // Хим. физика. 2017. Т. 36. № 8. С. 94; <https://doi.org/10.7868/S0207401X1708009X>
6. Биберина Е.С., Никольский В.М., Феофанова М.А. // Изв. АН. Сер. хим. 2020. Т. 69. № 10. С. 1916; <https://doi.org/10.1007/S11172-020-2978-1>
7. Феофанова М.А., Никольский В.М., Егорова И.Ю. // Вестн. ТвГУ. Сер.: Химия. 2003. №1. С. 123.
8. Николаева Л.С., Семенов А.Н., Мамонтов М.Н., Добрынина Н.А., Феофанова М.А. // ЖНХ. 2008. Т. 53. № 5. С. 890; <https://doi.org/10.1134/S0036023608050252>
9. Николаева Л.С., Семенов А.Н., Хомутов А.Е. // Хим.-фарм. журн. 2012. Т. 46. № 2. С. 9.
10. Пришибил Р. Аналитические применения этилендиаминтетрауксусной кислоты и родственных соединений. М.: Мир, 1975.
11. Карпунин Л.Е., Феофанова М.А., Николаева Л.С., Мамонтов М.Н., Добрынина Н.А. // ЖНХ. 2006. Т. 51. № 6. С. 979; <https://doi.org/10.1134/S0036023606060106>
12. Криштал М.М., Ясников И.С. Сканирующая электронная микроскопия и рентгеноспектральный микроанализ. М.: Техносфера, 2009.
13. Байкз Н., Сегал Л. Целлюлоза и ее производные. Т. 2. М.: Мир, 1974.

14. Плоткина Н.С., Вирник А.Д. // Антибиотики и химиотерапия. 1967. № 3. С. 245.
15. Гризик А.А., Абдуллина Н.Г., Гарифджанова Н.М. // ЖНХ. 1973. Т. 18. № 3. С. 596
16. Сахарова Ю.Г., Борисова Г.М. // Там же. 1976. Т. 21. № 1. С. 76.
17. Devlin A., Mauri L., Guerrini M. et al. // BioRxiv. 2019; <https://doi.org/10.1101/744532>
18. Wiercigroch E., Szafraniec E., Czamara K. et al. // Spectrochim. Acta, Part A. V. 185. 2017. P. 376; <https://doi.org/10.1016/j.saa.2017.05.045>
19. Grant D., Long W.F., Moffat C.F. et al. // Biochem J. 1991. V. 275. P. 93; <https://doi.org/10.1042/bj2750193>
20. Grant D., Long W.F., Frank B.W. // Biochem J. 1987. V. 244. № 1. P. 143; <https://doi.org/10.1042/bj2440143>
21. Periasamy A., Muruganand S., Palaniswamy M. // Rasayan J. Chem. 2009. V. 2. № 4. P. 981.
22. Sifontes A.B., Edgar Canizales E., Toro-Mendoza // J. Nanomater. 2015. V. 2015. P. 8; <https://doi.org/10.1155/2015/510376>

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ПЛЕНОК И ПОКРЫТИЙ
ИЗ БУТАДИЕН-СТИРОЛЬНОГО ТЕРМОЭЛАСТОПЛАСТА© 2022 г. Л. С. Шибряева^{1, 2*}, Л. Р. Люсова², С. Г. Карпова¹, Ю. А. Наумова²¹Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук, Москва, Россия²Российский технологический университет МИРЭА, Москва, Россия

*E-mail: lyudmila.shibryaeva@yandex.ru

Поступила в редакцию 20.11.2020;

после доработки 09.03.2021;

принята в печать 22.03.2021

Работа посвящена установлению связи антибактериальных свойств поверхности со структурой и составом покрытий на основе бутадие-стирольного термоэластопласта с полилактидом и антибактериальными агентами: тетраметилендиэтилентетрамином или дистеарилдиметиламмоний хлоридом. Показано, что механизм антибактериального действия композиции основан на вымывании (высвобождении) антибактериальных агентов в водной среде вместе с микроорганизмами. Эффект самоочистки поверхности зависит от структурной организации покрытия, которая способствует ускорению их вымывания, и усиливается благодаря включению антибактериальных агентов в подверженную гидролизу фазу полилактида, который локализуется в бутадие-стирольной матрице вокруг доменов полистирола. Особенности структуры пленок и покрытий были установлены методом растровой электронной микроскопии, с помощью парамагнитного зонда, физико-механических испытаний и путем исследования закономерностей термодеструкции с помощью термогравиметрии.

Ключевые слова: антибактериальные покрытия, пленки бутадие-стирольной композиции с полилактидом, структура композиции, адгезионные свойства.

DOI: 10.31857/S0207401X22040070

ВВЕДЕНИЕ

Важной и актуальной проблемой народного хозяйства является борьба с разрушением различных материалов и изделий вследствие развития биохимических процессов, вызываемых колониями микроорганизмов, накапливающихся на их поверхности. Это приводит, с одной стороны, к изменению эксплуатационных свойств изделий, а с другой – к накоплению вредных форм микроорганизмов в рабочей среде [1–4]. Например, металлические и пластиковые трубы для коммуникаций подвержены биохимическому разложению в почве в присутствии ферментов, выделяемых почвенными микроорганизмами. При использовании труб в водопроводной, водоотводной и канализационной сетях их внутренние поверхности подвергаются мощному обрастанию микроорганизмами, вследствие чего уменьшается рабочий просвет труб [5–8]. Обрастание морскими организмами поверхности днищ судов, технических конструкций, находящихся в морской воде, начинается с колонизации их микроорганизмами [9].

Особенно значимой проблемой является вред, наносимый колониями микроорганизмов живым организмам, в том числе человеку. Микроорганиз-

мы, образующие биопленки, вызывают развитие вторичных инфекций, хронизацию воспалительных процессов и различные осложнения [10–13]).

Для борьбы с обрастанием биопленками различных поверхностей используют антибактериальные покрытия, в более общем случае – антимикробные покрытия [14]. Проявление антимикробных поверхностей в подавляющем большинстве случаев связано с применением полимерных материалов, в том числе и при защите поверхностей неполимерной природы.

На сегодняшний день для производства медицинских инструментов используют композиции на основе эластомеров и биodeградируемых полимерных композиций, наполненных лекарственными препаратами [15–17]. В наших работах [18–20] предложен метод модификации материалов, из которых изготовлены медицинские инструменты, с целью придания им антиадгезионных свойств по отношению к клеткам бактерий. Для этого предложен состав поверхностного слоя, вызывающий не только разрушение бактериальной пленки, но и способный уничтожить зародыши бактериальных колоний, продуктов их жизнедеятельности и распада. Для эластомерных материалов медицин-

ского назначения авторами в [18–20] предложены для использования антибактериальные покрытия на основе бутадиен-стирольных термоэластопластов, обладающие повышенной стойкостью к образованию биопленок на их поверхности. Последнее достигается путем введения в эластомерную основу биоразлагаемых пластиков совместно с антибактериальными агентами. При этом важной проблемой является установление факторов, оказывающих влияние на эффективность антибактериального действия и усиливающих его путем снижения адгезии бактерий к поверхности [20].

Целью данного исследования было установление связи антибактериальных свойств поверхности со структурой пленок и покрытий из композиций на основе бутадиен-стирольного термоэластопласта с полилактидом разного состава.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объекты и методы исследования

В работе использовали следующие соединения:

1) бутадиен-стирольный термоэластопласт марки ДСТ-30-01 (далее – ДСТ) производства ОАО “Воронежсинтезкаучук” (Россия) в виде гранул (ТУ 38.103.267-99) со следующими характеристиками: среднее содержание связанного стирола – 30 мас.%, показатель текучести расплава при 190 °С, 5 кГс составляет < 1 г/10 мин, содержание летучих веществ – 0.5 мас.%, содержание золы – 2.0 мас.%, содержание стабилизатора – 0.2–0.5 мас.%, условная прочность при растяжении – не менее 19.6 МПа, относительное удлинение при разрыве – не менее 650%;

2) полилактид (ПЛА) марки L-, D,L-энантиомер Ingeo Biopolymer 4032D в виде гранул со следующими характеристиками: молекулярная масса – $1.7 \cdot 10^5$, плотность – 1.27 г/см³, предел текучести при растяжении – 60 МПа, относительное удлинение при разрыве 6%, температура плавления – 165–170 °С, степень кристалличности – 50–60%;

3) тетраметилендиэтилентетрамин (ТМДЭТА) – циклический третичный амин, синтезируемый путем конденсации этилендиамина с формальдегидом, антибактериальный агент с противовирусной активностью – желтовато-белый порошок, легко растворимый в воде, спиртах, хлороформе; температура плавления – 195 °С, стабилен при хранении, в том числе в виде водных растворов, малотоксичен для теплокровных животных и человека.

4) дистеарилдиметиламмония хлорид (ДСДМАХ) – четвертичная соль аммония, белый порошок плотностью 0.84 г/см³, нерастворимый в воде, растворимый в спиртах, кетонах; не плавится до разложения, температура разложения – 135 °С; при хранении стабилен, в том числе

в виде спиртовых растворов; катионный ПАВ, антибактериальный агент широкого спектра действия, среднетоксичен для теплокровных животных и человека.

Композиции, содержащие ДСТ, ПЛА, ТМДЭТА и ДСДМАХ, изготавливали путем растворения компонентов в хлороформе в чашках Петри. Пленки получали из раствора путем испарения растворителя. Покрытия из этих композиций создавали нанесением раствора одноразовым шприцем на поверхность субстрата – резины из натурального каучука (НК) марки НК SVR-3L, которую использовали в качестве модельного субстрата для антибактериальных покрытий и изготавливали по следующей рецептуре: на 100 мас. ч. НК приходится 2 мас. ч. стеариновой кислоты, 3 мас. ч. оксида цинка, 0.5 мас. ч. сульфенамида Ц, 1 мас. ч. агидола-2, 1 мас. ч. серы. Оптимальное время вулканизации резины составило 20 мин. Физико-механические параметры субстрата: условная прочность при растяжении – 19.0 МПа, относительное удлинение при разрыве – 750%, относительное остаточное удлинение – 25%.

Субстрат хорошо смачивали используемым растворителем и растворами на его основе, что способствовало равномерному распределению покрытия. Перед его нанесением поверхность субстрата обезжиривали ацетоном. Толщина пленки покрытия составляла 100 мкм.

Для оценки антимикробных свойств покрытий раствор наносили на образцы субстрата площадью 2 × 2 см. Для определения усталостной выносливости покрытий при растяжении раствор наносили на поверхность рабочего участка стандартного образца субстрата в виде двусторонней лопатки, при продольном изгибе – на поверхность образца с прямой канавкой, непосредственно в канавке и на расстоянии до 2 см от нее. После нанесения раствора образцы высушивали при комнатной температуре в закрытом вытяжном шкафу не менее 3 сут до полного испарения растворителя. Для дальнейших испытаний отбирали образцы, не имевшие видимых дефектов поверхности покрытия.

Физико-механические испытания покрытий проводили на пленках толщиной 100 мкм согласно ГОСТ 270–75. Из пленок на вырубном прессе штанцевым ножом вырубали стандартные образцы в виде двусторонних лопаток с длиной и шириной рабочего участка 1 и 0.4 см соответственно. Определение физико-механических характеристик при растяжении проводили на разрывном электромеханическом испытательном комплексе Instron 3345.

Определение адгезии модельных бактерий к поверхности покрытий проводили на культурах клеток и микроорганизмов на базах Центра экспериментальной эмбриологии и репродуктивных биотехнологий и Всероссийского научно-иссле-

довательского института технологии консервирования. Для определения количества микроорганизмов в качестве метода подсчета колоний использовали “чашечный метод” по ГОСТ ISO 10718-2018. Для определения адгезии модельных микроорганизмов образцы покрытий помещали в суспензию модельных бактерий *Escherichia coli* (кишечная палочка) и *Staphylococcus aureus* (золотистый стафилококк), являющихся представителями грамотрицательных и грамположительных бактерий соответственно. Для приготовления суспензий брали 100 мкл суточной бульонной культуры на 100 мл стерильной воды. Затем готовили плотную питательную среду (L-агар) и разливали в чашки Петри. Образцы покрытий площадью 2×2 см погружали в суспензию бактерий на 2 с и на 72 ч. По истечении выбранного времени контакта производили смыв стерильной водой, чтобы убрать излишки суспензии и смыть бактерии, которые не закрепились на поверхности материала. После смыва в воде делали реплики образцов на плотной питательной среде, L-агаре, которые термостатировали в течение 24 ч. Термостатирование образцов проводили при температуре 37°C в шейкере.

Адгезию бактерий к покрытию определяли по числу колоний, выросших из бактерий, нанесенных на поверхность покрытия [21]. Число выросших колоний регистрировали с помощью оптического микроскопа в виде числа колониеобразующих единиц (КОЕ) путем визуального подсчета. Подсчет выросших колоний проводили, не открывая чашки Петри, перевернув их вверх дном. Для оптимизации процесса счета колоний использовали прибор, снабженный осветительным устройством, лупой, светофильтрами, сеткой на круглом стекле, перовой ручкой и счетчиком.

Количество КОЕ в 1 мл исходного инокулята рассчитывали, исходя из степени серийного разведения и количества выросших колоний, по формуле

$$N = \frac{MR}{V},$$

где N – КОЕ в 1 мл исходного инокулята; R – разведение, из которого сделан высев; M – среднее количество КОЕ, выросших на чашке Петри в разведении R ; V – объем инокулята, взятого для посева в чашку Петри из разведения R .

Исследование пленок и покрытий методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) проводили в Центре коллективного пользования научными приборами на базе Московского государственного технического университета им. Н.Э. Баумана. Для испытания использовали образцы пленок размером 1×1 см и толщиной 100 мкм.

Исследование пленок методом парамагнитного зонда (ПМЗ) с применением электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) проводили на базе

Центра коллективного пользования приборами Института биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН. Спектры ЭПР (X-диапазона) регистрировали на автоматизированном спектрометре ЭПР-В производства Института химической физики РАН (Москва). Значение микроволновой мощности в резонаторе во избежание эффектов насыщения не превышало 7 мВт. При записи спектров амплитуда модуляции всегда была существенно меньше ширины резонансной линии и не превышала 0.5 Гс. В качестве зонда использовали стабильный нитроксильный радикал 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксил (ТЕМПО). Радикал вводили в образец из газовой фазы при температуре 60°C .

Значения времени корреляции вращения зонда (τ) в области быстрых вращений ($5 \cdot 10^{-11} < \tau < 10^{-9}$ с) находили из спектров ЭПР по формуле [22]

$$\tau = \Delta H^+ \left[\left(I^+ / I^- \right)^{0.5} - 1 \right] \cdot 6.65 \cdot 10^{-10},$$

где ΔH^+ – ширина компоненты спектра, расположенной в слабом поле, I^+ / I^- – отношение интенсивностей компонент в слабом и сильном поле соответственно. Ошибка измерения τ составляла $\pm 5\%$.

Процесс термодеструкции образцов изучали с помощью термогравиметрического анализа на термомикровесах TG 209 F1 Iris (“Netzsch”) в динамических условиях нагревания в токе аргона во избежание усложнения картины изменения массы образцов с увеличением температуры за счет окислительных процессов, происходящих в присутствии кислорода воздуха. Для испытания были изготовлены образцы пленок в форме диска. Навески образцов составляли 5–8 мг, анализ изменения массы образца в зависимости от температуры проводили при скорости нагревания 20 град/мин. Также были получены дифференциальные кривые (ДТГА), демонстрирующие зависимость скорости изменения массы от температуры. Точность определения температур составляла $\pm 2^\circ\text{C}$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

К вопросу о механизме антибактериальной активности покрытия

В данной работе в качестве механизма антибактериальной защиты поверхности материала рассматривается удаление бактерий и их колоний с поверхности антибактериального агента в среду биологической жидкости. Таким образом, разрабатываемые покрытия должны проявлять эффект угнетения роста бактерий за счет антибактериальных агентов и самоочистения поверхности от бактерий за счет биоразлагаемых пластиков.

Исследования показали, что выдержка пленок ДСТ в воде и водных растворах неорганических и органических соединений приводит к деструкции

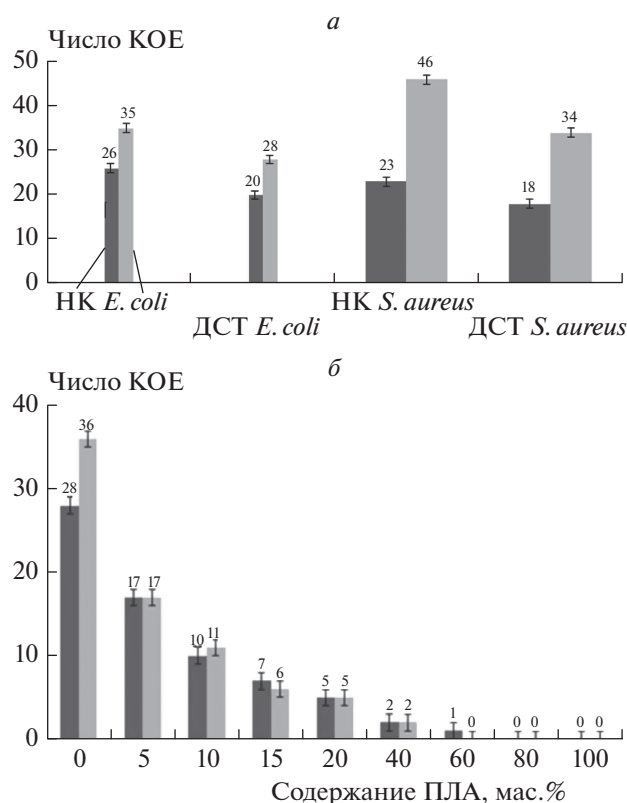


Рис. 1. а – Влияние вида бактерий и времени контакта с суспензией бактерий на число КОЕ на поверхности субстрата (резина из НК и покрытие из ДСТ без пластиков и агентов): левые столбцы – время контакта 2 с, правые – 72 ч; б – влияние содержания ПЛА на число КОЕ *E. coli* на поверхности покрытий: левые столбцы – первый контакт в течение 72 ч, правые – повторный контакт в течение 72 ч тех же образцов после смыва клеток. Цифры над столбиками – число КОЕ.

ее поверхности. Выдержка же этих пленок в различных водных средах, в растворе хлорида натрия (0.9 мас.%) и мочевины (0.02 мас.%), не содержащих микроорганизмы, приводит к незначительному изменению массы пленок полимера – 4% при выдержке в течение нескольких месяцев. Нахождение пленки ДСТ в течение 72 ч в суспензии бактерий *E. coli* и последующее отмывание колоний бактерий приводят к деструкции поверхности. Нахождение ДСТ в водной среде, содержащей клетки бактерий и питательную среду, также оказало деструктивное влияние на материал; при этом дефекты поверхности имели размер порядка нескольких десятков микрон. На основании этих данных было сделано предположение, что эффект самоочищения поверхности от бактерий (антибактериальный эффект) может быть обусловлен деградацией поверхностного слоя ДСТ. В этом случае возникает задача усиления данного эффекта. Последний можно усилить путем введения в ДСТ в качестве ингредиентов покрытий биоразлагаемых

пластиков, склонных к участию в процессе гидролиза, например ПЛА. Таким образом, у поверхности можно создать условия для низкой адгезии бактериальных клеток за счет ее самоочищения. При этом применение антибактериальных агентов может усиливать эффект самоочищения покрытия.

Влияние состава покрытия на антибактериальный эффект

Для уточнения механизма защитного антибактериального действия покрытий из ДСТ были проведены две серии микробиологических экспериментов. Во-первых, была исследована адгезия бактериальных клеток – определено число выросших колоний (число колониеобразующих единиц КОЕ) на поверхности покрытий после контакта с суспензией бактерий. Во-вторых, определена степень угнетения роста микроорганизмов в среде, находящейся в контакте с образцом покрытия.

В качестве модельных были использованы грамотрицательные (*E. coli*) и грамположительные бактерии (*S. aureus*). В полимерное покрытие из ДСТ вводили биodeградируемый компонент ПЛА и/или антибактериальные агенты – ТМДЭТА или ДСДМАХ.

В качестве контроля в экспериментах используется покрытие из ДСТ без биоразлагаемых пластиков и антибактериальных агентов, нанесенное на субстрат резины из НК. Влияние вида бактерий и времени контакта покрытия из ДСТ с суспензией бактерий на число КОЕ приведено на рис. 1.

Как видно из диаграммы, представленной на рис. 1, покрытие из ДСТ на 20–30% менее восприимчиво к колонизации бактериями, чем резина из НК. Тем не менее оба материала подвержены адгезии обеих модельных бактерий. В отличие от ДСТ и НК биоразлагаемый пластик ПЛА демонстрирует практически полную невосприимчивость к адгезии клеток *E. coli*. Этот вывод вытекает из данных, полученных путем подсчета колоний на поверхности пленки через 72 часа после высевания стандартных штаммов бактерий вида *E. coli* (грам(–)) и *S. aureus* (грам(+)), а также через 72 ч после повторного засева теми же штаммами тех же пленок после смыва колоний (рис. 1). Сравнения данных числа КОЕ, полученных при смыве и повторной колонизации бактериями (рис. 1), позволяют продемонстрировать высокую оценку сохранения антибактериального действия материала [19].

Биоразлагаемые пластики при нахождении в водных средах не выделяют продуктов гидролиза, токсичных для клеток, поэтому полученный эффект можно объяснить только с позиции самоочищения поверхности (бактериям ничто не вре-

дит, но они не могут прикрепиться к разрушающему поверхностному слою пластика). Нами выдвинуто предположение о том, что введение биоразлагаемого полимера (ПЛА) в ДСТ должно снизить бактериальную адгезию за счет ускорения разрушения поверхностного слоя путем гидролиза ПЛА. Исследования по влиянию содержания агентов на адгезию бактериальных клеток при времени контакта с суспензией 2 с и 72 ч показали, что эффективная защита поверхности от колонизации бактериями достигается при содержании в ДСТ 10% ПЛА и 0.5% ТМДЭТА или ДСДМАХ. В этом случае колониеобразование на поверхности пленки не происходит (рис. 2). Вымывание поверхностного слоя антибактериального покрытия может приводить к образованию трещин, распространяющихся в глубину покрытия, поэтому при разработке материалов, устойчивых к биоотложениям, необходимо изучить структуру в объеме полимерного покрытия и ее роль в формировании антибактерицидных свойств.

Физико-механические свойства покрытий

С целью изучения особенностей структуры покрытий из композиций ДСТ с ПЛА и ТМДЭТА или ДСДМАХ были проведены физико-механические испытания пленок модельных смесей ДСТ/ПЛА в широком интервале составов. Эти испытания показали, что введение ПЛА в ДСТ приводит к значительным изменениям условной прочности и относительного удлинения при разрыве (рис. 3). Причем сравнение экспериментальных кривых зависимостей механических параметров от содержания ПЛА (кривые 1) с теоретическими кривыми, полученными аддитивным сложением параметров отдельных компонентов системы с учетом их состава (кривые 2), демонстрирует нарушение аддитивности. Введение ПЛА в ДСТ в концентрации до 40 мас.% приводит к аномально резкому снижению как условной прочности, так и удлинения при разрыве по сравнению с ДСТ. Рост содержания ПЛА свыше 80 мас.% приводит к увеличению обоих параметров. При этом минимум на кривых зависимостей обоих параметров, наблюдаемый во всем интервале концентраций ПЛА, составляет около 60% (рис. 3).

Согласно представлениям Кулезнева, наблюдаемые экспериментальные закономерности изменения физико-механических параметров в зависимости от состава композиции соответствуют изменению фазового состава смеси [23]. При этом минимум на кривых зависимостей (рис. 3) соответствует области обращения фаз. Анализ литературных данных позволяет констатировать, что ПЛА термодинамически несовместим с ДСТ [24]. Тем не менее явное различие экспериментальных и теоретических кривых указывает на наличие в изучаемой системе межкомпонентных взаимо-

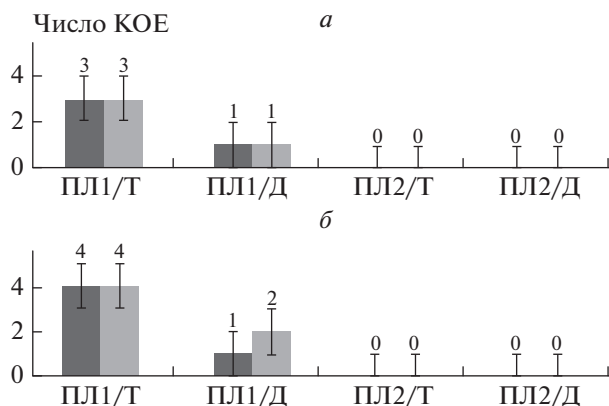


Рис. 2. Влияние содержания ПЛА (ПЛ1, ПЛ2), ТМДЭТА (Т), ДСДМАХ (Д) в ДСТ на число КОЕ *E. coli* (а) и *S. aureus* (б) на поверхности покрытий: левые столбцы – первый контакт в течение 72 ч, правые – повторный контакт в течение 72 ч тех же образцов после смыва клеток; П – пленка/покрытие, Л1 – концентрация ПЛА 5 мас.%, Л2 – концентрация ПЛА 10 мас.%, Т – концентрация ТМДЭТА 0.5 мас.%, Д – концентрация ДСДМАХ 0.5 мас.%. Цифры над столбиками – число КОЕ.

действий ПЛА с ДСТ. Вероятно, наличие взаимодействия компонентов системы имеет кинетическую природу и обусловлено раствором методом приготовления пленок.

В работе рассмотрены свойства пленок и покрытий из ДСТ, содержащих полилактид совместно с антибактериальными агентами. Были определены физико-механические и динамические свойства (при многократном растяжении и многократном продольном изгибе), а также прочность связи при расслаивании в системе покрытие–резина. В табл. 1 представлены результаты испытаний для систем, содержащих 5 и 10% ПЛА и 0.5–1% антибактериальных агентов. Для сравнения приведены данные, соответствующие пленкам/покрытиям, не содержащим агентов (отмечены жирным шрифтом). Как видно из этой таблицы, одновременное введение пластиков и антибактериальных агентов приводит к снижению физико-механических характеристик пленок и покрытий по сравнению с аналогичными результатами для систем, содержащих только пластик. Исходя из того, что введение ДСДМАХ в количестве 1 мас.% совместно с пластиками существенно ухудшает свойства покрытий, для всех последующих экспериментов концентрация обоих агентов была выбрана равной 0.5 мас.%, а количество биоразлагаемого ПЛА в количестве не превышало 10 мас.%.

Особенности структуры покрытий

Как говорилось выше, ПЛА термодинамически несовместим с ДСТ, однако в образцах, полученных по растворной технологии, проявляется взаи-

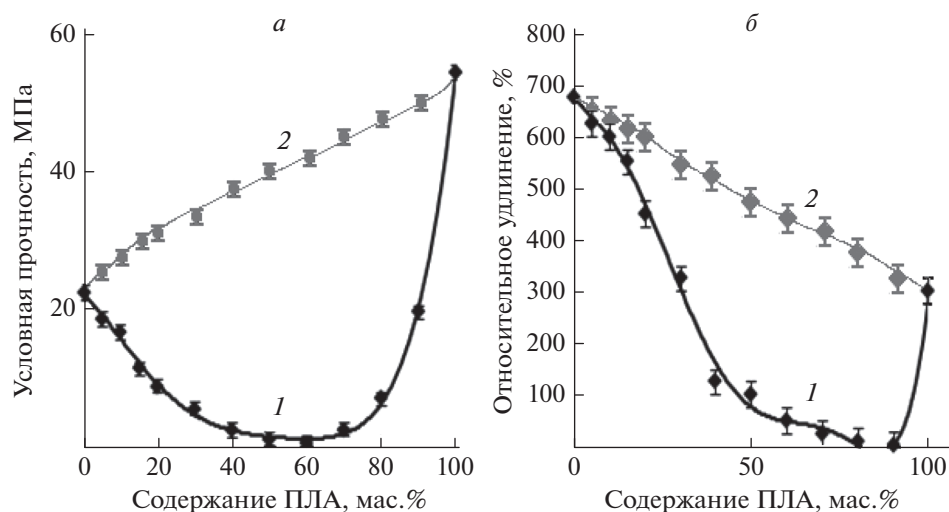


Рис. 3. Влияние содержания ПЛА в DST на условную прочность при растяжении (а) и относительное удлинение при разрыве пленок (б), приготовленных из раствора. Экспериментальные (1) и теоретические (2) кривые, полученные по аддитивной схеме с учетом значений физико-механических параметров и содержания ПЛА и DST в системе DST/ПЛА.

модействие компонентов DST и ПЛА. При этом параметр растворимости ПЛА $\delta = 20.3$ (МДж/м³)^{1/2} ближе к значению $\delta = 18.2$ (МДж/м³)^{1/2} полистирола (ПС) жестких блоков DST, чем к значению $\delta = 16.9$ (МДж/м³)^{1/2} полибутадиена (ПБ) эластомерной фазы. При испарении растворителя из раствора DST/ПЛА происходит определенное

распределение частиц ПЛА в матрице DST. Исходя из значений параметров растворимости, можно предположить, что частицы ПЛА должны находиться в полистирольной фазе DST. Но при испарении растворителя ПС переходит в стеклообразное состояние, поэтому он должен вытеснять частицы ПЛА на периферию растущего до-

Таблица 1. Физико-механические и адгезионные параметры пленок и покрытий, содержащих пластики и антибактериальные агенты

Состав пленки/покрытия, мас.%			Условная прочность пленки при растяжении, МПа	Относительное удлинение при разрыве, %	Кол-во циклов до разрушения при многократном растяжении, тыс.	Кол-во циклов до разрушения при многократном изгибе, тыс.	Прочность связи пленка покрытия – резина, кН/м
ДСТ + ПЛА	ДСТ + ТМДЭТА	ДСТ + ДСДМАХ					
5	–	–	18.4	625	260	178	0.90
5	0.5	–	16.5	625	255	182	0.90
5	1.0	–	11.6	600	220	170	0.75
5	–	0.5	13.4	550	150	110	0.60
5	–	1.0	9.5	525	40	70	0.45
10	–	–	16.5	600	210	168	0.65
10	0.5	–	12.5	600	210	171	0.60
10	1.0	–	10.1	550	180	165	0.40
10	–	0.5	9.2	600	90	85	0.55
10	–	1.0	6.4	575	10	47	0.35
Чистый DST	–	–	22.2	675	300	186	1.20

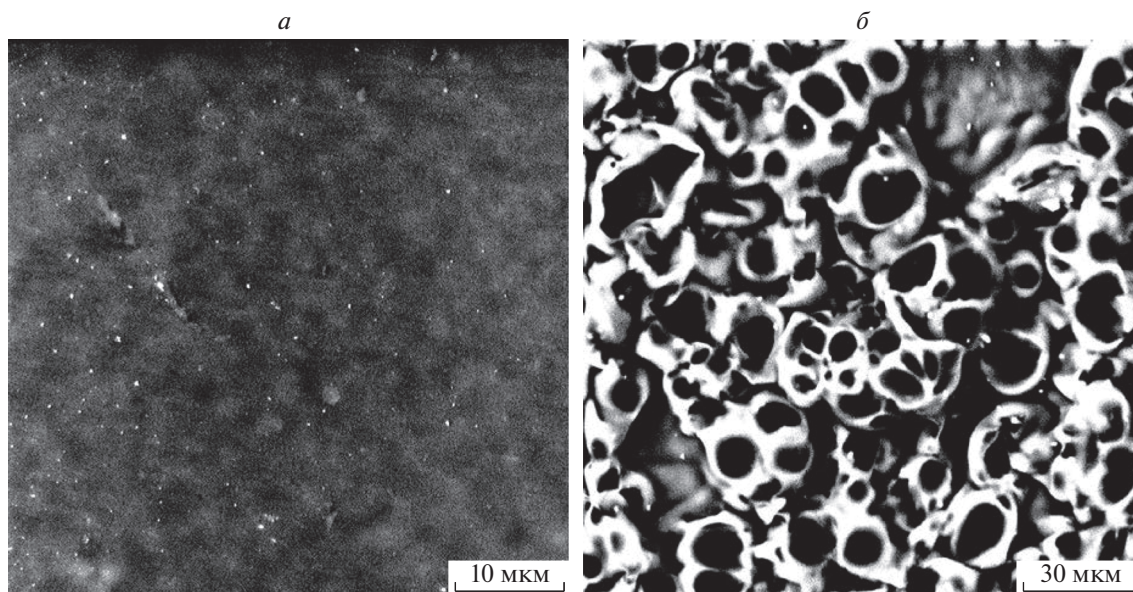


Рис. 4. РЭМ-изображения поверхности пленок ДСТ (а), ДСТ + 10% ПЛА (б).

мена. Данная картина распределения может быть визуализирована с помощью электронной микроскопии.

Для изучения структуры поверхности пленок изучаемых материалов на основе ДСТ был использован метод РЭМ, где для получения изображения использовались сигналы, образованные вторичными электронами. На рис. 4 представлены РЭМ-изображения поверхности пленок из ДСТ и ДСТ + 10% ПЛА. Светлые области, обладающие большей плотностью, соответствуют доменам ПС, темные – распределению эластомерной среды ПБ.

Из рис. 4 видно, что введение ПЛА в ДСТ приводит к изменению в структуре поверхности пленки. На РЭМ-изображении ПЛА представлен в виде светлых колец. Данная картина постоянно изменялась, кольца находились в движении. Это связано с тем, что при взаимодействии электронов с ПЛА происходит его разложение с мощной эмиссией вторичных электронов, высвечивающих области разложения. Таким образом, кольцеобразные структуры соответствуют ПЛА, который локализуется в эластомерной фазе вокруг более темных областей, соответствующих доменам ПС. Повышение контрастности снимка из-за вторичной эмиссии при разложении ПЛА не позволяет сравнить в данном случае электронную плотность ПС и ПБ. Тем не менее, если бы ПЛА находился в беспорядочном состоянии в эластомерной фазе, наблюдаемая картина не содержала бы кольцеобразных структур. Введение ТМДЭТА или ДСДМАХ не оказывает существенного влияния на картину поверхности на изображениях РЭМ.

Таким образом, полученные данные РЭМ позволяют предположить, что ПЛА локализуется в ДСТ вокруг доменов ПС. Тем не менее ясно, что визуального анализа изображений поверхности недостаточно для подтверждения локализации ПЛА в матрице ДСТ. Однако такая локализация объясняет наблюдаемые зависимости значений физико-механических параметров от состава систем ДСТ/ПЛА, полученных в эксперименте, и их отличие от теоретических зависимостей.

Динамические характеристики аморфной фазы полимеров

Для изучения изменения структуры материалов из ДСТ при введении в него ПЛА был использован метод электронного парамагнитного резонанса. В образцы пленок смесей с различным содержанием ПЛА при 60 °С был введен спиновый зонд – стабильный нитроксильный радикал ТЕМПО, так как температура стеклования ПЛА составляет 55 °С. Интенсивность вращательного движения радикала и, соответственно, молекулярную подвижность оценивали по времени корреляции τ вращения зонда. На рис. 5 представлена зависимость времени корреляции вращения зонда от содержания ПЛА в материале. Поскольку время корреляции изменяется в широких пределах, на рис. 5 зависимость показана в двух разных масштабах. Из этого рисунка видно, что время корреляции при увеличении содержания ПЛА от 0 до 50 мас.% изменяется незначительно (в 2.5 раза). Дальнейшее увеличение содержания ПЛА приводит к резкому росту времени корреляции: в 5 раз для 60%, в 10 раз для 70%, в 45 раз для 90%, и, на-

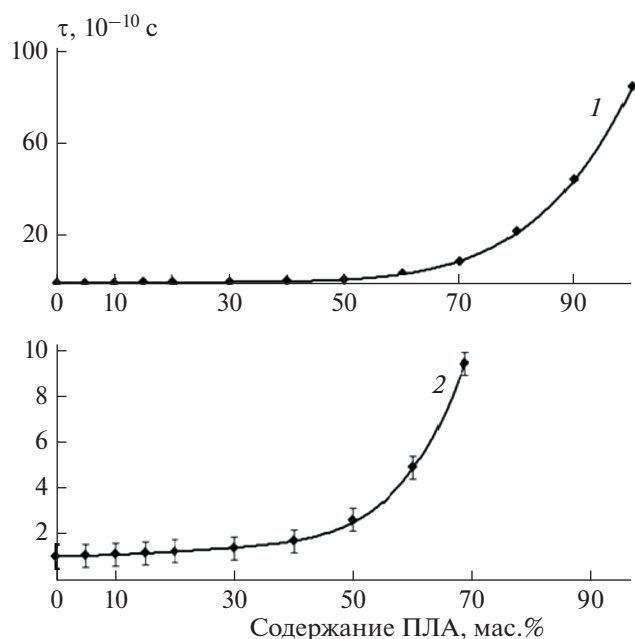


Рис. 5. Зависимость времени корреляции τ вращения зонда от содержания ПЛА: 1 – общий вид кривой, 2 – кривая в десятикратном уменьшенном масштабе.

конец, для 100%-ного ПЛА (без ДСТ) время корреляции увеличивается в 85 раз по сравнению с ДСТ. Таким образом, при увеличении содержания ПЛА в системе ДСТ/ПЛА молекулярная подвижность снижается, причем резкое ее изменение имеет место при концентрации ПЛА >50 мас. %.

Полученную зависимость можно объяснить следующим образом. В смесевых композициях часть полимерной матрицы находится в высокоэластическом состоянии, часть – в стеклообразном. Соответственно, концентрация радикала будет распределяться неравномерно по матрице. В высокоэластических областях концентрация будет более высокой по сравнению со стеклообразной фазой [25, 26]. В полимерах с высокой концентрацией ДСТ молекулярная подвижность высока и время корреляции характеризуется низкими значениями τ . При концентрации ПЛА в смеси 50–70% имеет место инверсия фаз (о чем свидетельствует резкий излом на зависимости) и непрерывной фазой является ПЛА. Структура ПЛА характеризуется высокой жесткостью и низкой молекулярной подвижностью, о чем свидетельствует высокое значение τ для ПЛА (рис. 5). Важно отметить, что именно обращением фаз в материале объясняются проходящие через минимум зависимости физико-механических параметров (условной прочности при растяжении и относительного удлинения при разрыве) от содержания ПЛА в ДСТ, представленные на рис. 3.

Важное следствие из полученных данных – существенное изменение молекулярной подвижности в системе ДСТ/ПЛА при увеличении концентрации ПЛА от 0 до 10 мас. %, которая рекомендуется нами в качестве базовой для защитных антибактериальных пленок. При этом рост времени корреляции вращения зонда составляет не более 7%. Таким образом, незначительное ухудшение физико-механических и адгезионных характеристик покрытий для 10%-ного содержания ПЛА по сравнению с ДСТ без ПЛА также связано с незначительным уменьшением молекулярной подвижности в системе ДСТ/ПЛА.

Введение в изучаемую систему антибактериального агента в количестве 0.5 мас. % приводит к количественным изменениям зависимости времени корреляции от содержания ПЛА. Полученная зависимость для системы с введенным ТМДЭТА изображена на рис. 6. Из сравнения зависимостей, полученных для систем ДСТ/ПЛА с введенным ТМДЭТА и без него, видно, что ТМДЭТА снижает время корреляции тем сильнее, чем выше содержание ПЛА в системе. Для ДСТ снижение времени корреляции составляет 5%, для материала ДСТ + 10% ПЛА + 0.5% ТМДЭТА – 20%, для ДСТ + 60% ПЛА + 0.5% ТМДЭТА – 50%, для 100%-ного ПЛА – 63%. Данная зависимость может быть объяснена тем, что ТМДЭТА разуплотняет структуру полимера и, как следствие, увеличивается молекулярная подвижность. Некоторое уменьшение физико-механических характеристик при введении ТМДЭТА в систему ДСТ/ПЛА при этом объясняется увеличением неоднородности материала, поскольку при введении ТМДЭТА в систему ДСТ/ПЛА с содержанием ПЛА до 60 мас. % агент будет распределяться преимущественно в эластомерной фазе ПБ, с которой ДСТ менее совместим, чем с ПЛА.

Зависимость, полученная для системы ДСТ/ПЛА с введением 0.5% ДСДМАХ, аналогична таковой для ТМДЭТА. Отличие состоит в том, что ДСДМАХ несколько сильнее увеличивает молекулярную подвижность системы ДСТ/ПЛА, чем ТМДЭТА, что связано с его поверхностно-активными свойствами.

Итак, увеличение молекулярной подвижности при введении антибактериальных агентов в систему ДСТ/ПЛА тем более сильное, чем выше содержание ПЛА, говорит о том, что агенты распределяются преимущественно в фазе ПЛА. Это подтверждают и данные ТГА: агенты оказывают стабилизирующий эффект по отношению к ПЛА, что подразумевает их дислокацию в фазе ПЛА. Этим объясняется сохранение антибактериальной активности покрытий при повторном контакте с суспензией бактерий (см. рис. 1, 2): при гидролизе ПЛА в среде происходит высвобождение антибактериальных агентов. Важную роль в уменьшении адгезии бактерий играет и располо-

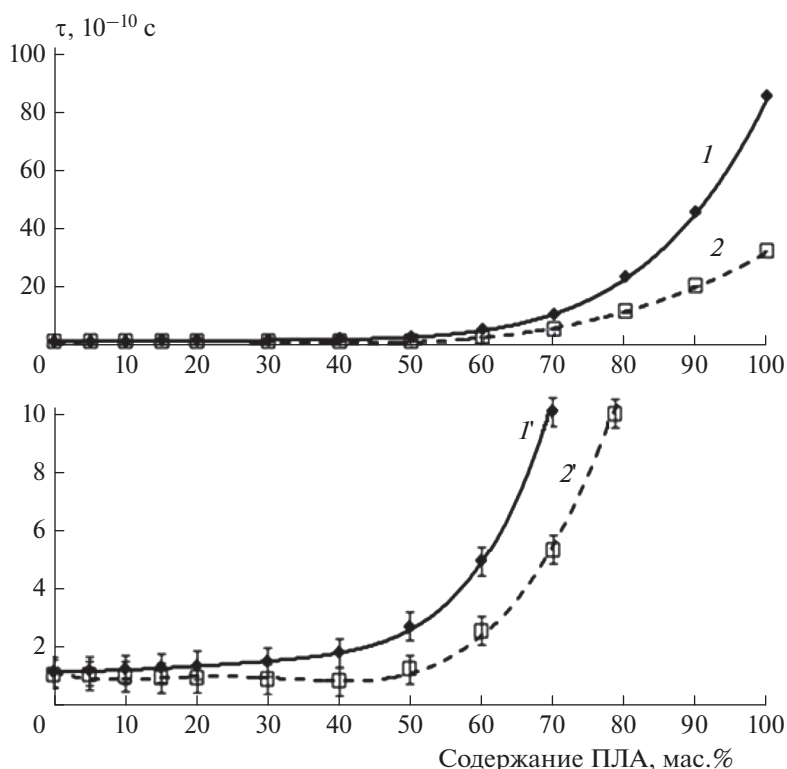


Рис. 6. Зависимость времени корреляции τ вращения зонда от содержания ПЛА: кривые 1, 1' – без ТМДЭТА; 2, 2' – с добавлением 0.5 мас.% ТМДЭТА. Общий вид кривых (1, 2) и кривые в десятикратном уменьшенном масштабе (1', 2').

жение фазы ПЛА в среде ДСТ – вокруг доменов ПС, что подтверждено данными РЭМ и ПМЗ. Такое расположение ПЛА способствует снижению стойкости ДСТ к гидролизу, поэтому даже добавление 5 мас.% ПЛА снижает адгезию бактерий, что можно объяснить только эффектом самоочистки материала. При введении антибактериальных агентов происходит их высвобождение из гидролизующегося слоя, полностью предотвращающее адгезию бактерий даже при повторном контакте.

Важно отметить, что локализация ПЛА в ДСТ должна влиять на термическое разложение материала. Для установления этого факта и особенностей связи антибактериальных агентов со структурой пленок из ДСТ и, как следствие, с их термостойкостью был использован метод термогравиметрического анализа (ТГА).

Изучение термостойкости композиций методом термогравиметрии

Как известно, структура полимерной композиции оказывает влияние на закономерности ее термодеструкции. Применение динамических методов ТГА/ДТГА является перспективным в качестве инструмента исследования механизма физико-химических процессов, протекающих при де-

градации твердых тел [27–29]. Для установления особенностей структуры композиций ДСТ/ПЛА, ДСТ/ПЛА/ДСДМАХ, ДСТ/ПЛА/ТМДЭТА был использован метод ТГА, проведенного в аргоне при неизотермичном нагреве образцов с постоянной скоростью 20 град/мин.

Был проведен сравнительный анализ термокинетических кривых потери веса (ТГА) в ходе деструкции и величин температур характеристических пиков деструкции, определяемых по ДТГА-кривым. Кривые ТГА (штриховые линии) и дифференциальные кривые ТГА (ДТГА, сплошные линии) для различных образцов пленок ДСТ, содержащих ПЛА, ТМДЭТА и ДСДМАХ, представлены на рис. 7.

На кривых ДТГА (сплошные линии) можно увидеть шесть отчетливых пиков (нумерация пиков выполнена в порядке возрастания температуры):

Пик 1 при 150–175°C появляется только в случае, если в композиции есть ТМДЭТА. Его наличие может быть связано как с разложением ТМДЭТА на этилендиамин и формальдегид, так и с сублимацией ТМДЭТА.

Пик 2 при 290–310°C появляется при наличии в составе ПЛА. Температура отрыва $\geq C=O$ -групп ПЛА составляет 270°C, поэтому данный пик однозначно может быть отнесен к ПЛА [27].

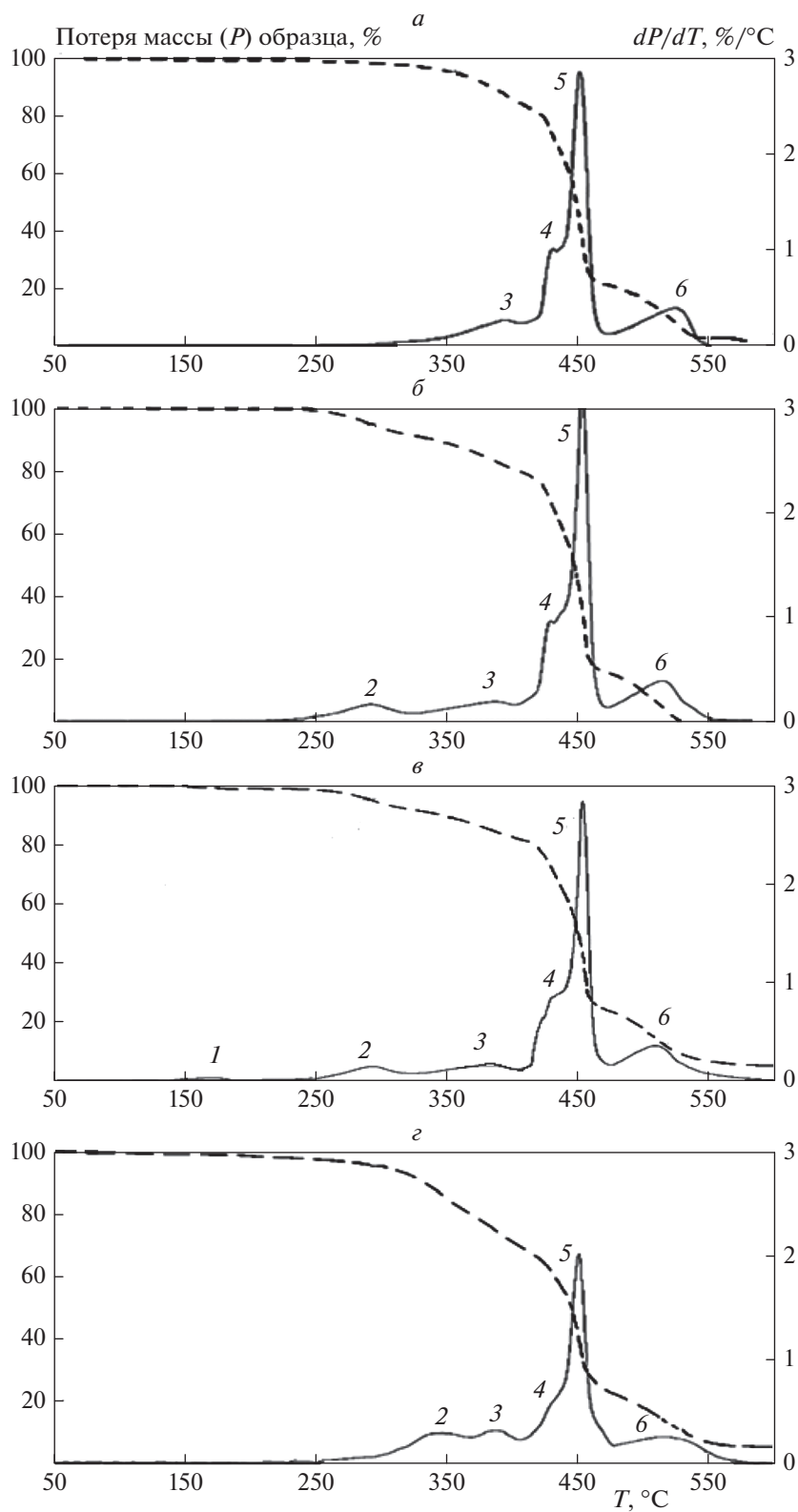


Рис. 7. Кривые ТГА (штриховые линии) и ДТГА (сплошные линии) для образцов ДСТ (а), ДСТ + 10% ПЛА (б), ДСТ + 10% ПЛА + 0.5% ТМДЭТА (в), ДСТ + 10% ПЛА + 0.5% ДСДМАХ (г).

Наличие пиков 3–6 на всех изображениях позволяет сделать вывод об их принадлежности к ДСТ.

Пик 3 при 380°C является самым стабильным пиком. Он не смещается и почти не изменяется в разных композициях. Можно предположить, что этот пик связан с выделением стирола-мономера, причем статистически присоединенного к ПБ (который обязательно присутствует в ДСТ), и разложением стирол-бутадиенового статистического сополимера, преобладающего у границ ПС-блоков макромолекул ДСТ и содержащего преимущественно структуру 1,2-ПБ.

Пик 4 при 420°C представляет собой левое плечо самого большого пика (пика 5). Учитывая принадлежность пика 5 к структуре *транс*-1,4-ПБ (см. ниже), и то, что температура деструкции *цис*-изомеров ниже, чем *транс*-изомеров, пик 4 следует отнести к структуре *цис*-1,4-ПБ.

Пик 5 при 450°C наиболее интенсивен и потому соответствует структуре 1,4-*транс*-ПБ, поскольку именно она является преобладающей в ДСТ.

Пик 6 при 480–500°C соответствует разложению ПС-блоков ТЭП как самых термостойких. Уширение пика объясняется большим количеством конкурирующих процессов разложения.

При сравнении кривых ДТГА для систем ДСТ, ДСТ/ПЛА и ДСТ/ПЛА + ТМДЭТА (рис. 7а, б, в) можно отметить, что при введении ТМДЭТА появляется пик 1, очевидно, относящийся к фазовому переходу ТМДЭТА, а также наблюдается уменьшение пиков 3–6, что говорит о стабилизирующем действии ТМДЭТА по отношению к ДСТ. Изменение пика 2 при этом практически незаметно.

Добавление ПЛА в ДСТ (рис. 7а, б) также вызывает существенные изменения. Появляется пик 2, который может быть отнесен к деструкции ПЛА. При этом происходит снижение температуры начала разложения с 355 до 290°C. Наблюдается снижение скорости деструкции ПС (пики 3 и 6), по-видимому, за счет взаимодействия ПЛА с блоками ПС. Следует отметить смещение пика 6 по температуре от 525°C в ДСТ до 510°C в ДСТ/ПЛА.

Таким образом, ПЛА действительно распределяется в ДСТ преимущественно у блоков ПС. Учитывая термодинамическую несовместимость ПЛА и ПС, а также заметное уменьшение пика 3, относящегося к границам ПС-блоков в присутствии ПЛА, можно предположить, что частицы ПЛА распределяются в эластомерной фазе, а именно в среде статистического бутадиен-стирольного сополимера у границ ПС-блоков.

При добавлении ДСДМАХ (рис. 7г) происходит смещение пика 2 в сторону высоких температур, благодаря чему происходит увеличение его интенсивности. Несмотря на то, что пик 3 почти не смещается по температуре, его интенсивность

также увеличивается. Данные изменения можно объяснить тем, что ДСДМАХ стабилизирует ПЛА, причем при увеличении температуры стабилизирующее действие снижается, вызывая тем самым интенсивное начало разложения ПЛА.

Левое плечо 4 большого пика 5 стало малозаметным, а сам пик 5 значительно уменьшился. Уменьшение интенсивности разложения должно быть связано со стабилизирующим действием ДСДМАХ на ПБ-блоки ДСТ. Предположительно, ДСДМАХ стабилизирует ПС (пик 6 становится ниже), причем ДСДМАХ находится и внутри блоков ПС, изменяя характер деструкции и увеличивая количество реакций разложения, что проявляется в уширении пика. Итак, можно считать, что ДСДМАХ стабилизирует ПЛА, увеличивая температуру его разложения, и стабилизирует ДСТ, снижая скорость деструкции, распределяясь как в ПБ, так и в ПС-блоках. Соединения ТМДЭТА и ДСДМАХ могут распределяться в объеме стеклообразной фазы ПС в отличие от ПЛА, который является высокомолекулярным соединением и обладает поэтому значительно более низкой совместимостью с ПС.

Главным же выводом является то, что ТМДЭТА и ДСДМАХ должны находиться во всех фазах материала, и при нахождении в водной среде будет происходить вымывание (высвобождение) данных агентов из всех фаз, но преимущественно в фазе ПЛА, гидролиз которого будет способствовать вымыванию находящихся в его матрице агентов. Это объясняет увеличение антибактериального действия при совместном введении ПЛА и агентов в ДСТ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, покрытия на основе ДСТ обладают повышенной стойкостью к образованию биопленок на их поверхности, что достигается путем введения в эластомерную основу биоразлагаемых пластиков совместно с антибактериальными агентами.

Анализ структуры покрытия, данные методов РЭМ, ПМЗ, ТГА, физико-механические исследования показали, что введение антибактериальных агентов в систему ДСТ/ПЛА приводит к их распределению преимущественно в фазе ПЛА, что обеспечивает по отношению к нему стабилизирующий эффект. При гидролизе ПЛА в среде происходит высвобождение антибактериальных агентов. Важную роль в уменьшении адгезии бактерий играет расположение фазы ПЛА в среде ДСТ – вокруг доменов ПС, что подтверждено данными РЭМ, характером зависимостей параметров условной прочности при растяжении, относительного удлинения при разрыве пленок, а также изменения сегментарной подвижности от

содержания ПЛА в ДСТ и данными, полученными методом ТГА.

Локализация ПЛА в ДСТ способствует снижению стойкости ДСТ к гидролизу, поэтому даже добавление 5 мас.% ПЛА уменьшает вероятность адгезии бактерий, что можно объяснить эффектом самоочистки материала. При введении антибактериальных агентов происходит ускорение их высвобождения за счет локализации в фазе гидролизующейся компоненты, что полностью предотвращает адгезию бактерий даже при повторном контакте. Поэтому для получения материалов, невосприимчивых к колониеобразованию, следует применить комбинированные системы, содержащие биоразлагаемый пластик и антибактериальный и/или антиадгезионный агент.

Авторы выражают сердечную благодарность Ильину Андрею Александровичу за активное участие и помощь, оказанную в работе.

Данное исследование проведено с использованием оборудования Центров коллективного пользования Института биохимической физики им. Эмануэля РАН (Москва) и Института химической физики им. Н.Н. Семёнова РАН (Москва).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Современная микробиология. Прокариоты. В 2-х т. Пер. с англ. / Под ред. Ленгелер Й., Дреус Г., Шлегель Г. и др. Т. 1. М.: Мир, 2012.
2. Современная микробиология. Прокариоты. В 2-х т. Пер. с англ. / Под ред. Ленгелера Й., Дреуса Г., Шлегеля Г. и др. Т. 2. М.: Мир, 2012.
3. Тейлор Д., Грин Н., Стаут У. Лаборатория знаний. Биология в 3 т. / Пер. с англ. Т. 1. М.: Бином, 2015; ISBN 5-03-003687-3
4. Нетрусов А.И., Котова И.Б. Микробиология. Университетский курс. М.: Издат. центр "Академия", 2012.
5. Великанов Н.Л., Корягин С.И., Наумов В.А. // Техно-технологич. пробл. сервиса. 2015. № 2(32). С. 20.
6. Сауткина Т.Н., Калякин А.М., Чеснокова Е.В., Хурчакова А.А. // Науч. тр. SWorld. 2013. Т. 35. № 4. С. 49.
7. Труфакина Л.М. // Вода: химия и экология. 2011. № 9. С. 92.
8. Свалова М.В., Гринько Е.А., Ходова Е.А. // Вестн. ИжГТУ им. М.Т. Калашникова. 2013. № 1. С. 143.
9. Сиденко В.П., Кузнецов О.В., Приказюк А.М. // Актуальные проблемы транспортной медицины. 2009. № 1(15). С. 116; ISSN: 1818-9385
10. Поздеев О.К. Медицинская микробиология М.: ГЭОТАР-Медиа, 2010.
11. Зверев В.В., Бойченко М.Н. Медицинская микробиология, вирусология и иммунология. В 2-х т. Т. 1. М.: ГЭОТАР-Медиа, 2010.
12. Biering-Sorensen F. // Curr. Opin. Urol. 2002. V. 12. P. 45.
13. Matsumoto T., Takahashi K., Manabe N. et al. // Intern. Antimicrob. Agents. 2001. V. 17. P. 293.
14. Tiller J.C. // Adv. Polym. Sci. 2011. V. 240. P. 193.
15. Rojas I.A., Slunt J.B., Grainger D.W. // J. Controlled Release. 2000. V. 63. Issue 1–2. P. 175.
16. Daugherty A.L., Mrsny R.J. // Adv. Drug Delivery Rev. 2006. V. 58. Issue 5–6. P. 686.
17. Simchi A., Tamjid E., Pishbin F., Boccaccini A.R. // Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine. 2011. V. 7. Issue 1. P. 22.
18. Il'in A.A., Lyusova L.R., Shibryaeva L.S., Makarov O.V. // Polym. Sci. Ser. D. 2017. V. 10. № 3. P. 260. <https://doi.org/10.1134/S1995421217030054>
19. Shibryaeva L.S., Makarov O.V., Andryukhin M.I., Lyusova L.R., Il'in A.A. // Polym. Sci. Ser. D. 2015. V. 8. № 1. С. 75. <https://doi.org/10.1134/S1995421215010128>
20. Люсова Л.Р., Ильин А.А., Ковалева А.Н. и др. Состав эластичного антибактериального материала: Патент на изобретение. RU 2629603 // Б.И. 2017. № 25. С. 7.
21. Nill P., Loeffler R., Kern D.P., Goehring N., Peschel A. // Proc. 36th Intern. Conf. Micro & Nano Engineering. Amsterdam, 2011. P. 178.
22. Бучаченко А.Л., Вассерман А.М. Стабильные радикалы. М.: Химия, 1973.
23. Кулезнев В.Н. Смеси и сплавы полимеров. СПб.: Научные основы и технологии, 2013.
24. Rubber Technology. Thermoplastic Elastomers / Ed. Morton. M. Dordrecht: Springer Science & Business, 2013; ISBNs: 978-9-40-172925-3
25. Карнова С.Г., Ольхов А.А., Бакиров А.В. и др. // Хим. физика. 2018. Т. 37. № 2. С. 64; <https://doi.org/10.7868/S0207401X18020097>
26. Карнова С.Г., Ольхов А.А., Тюбаева П.М. и др. // Хим. физика. 2019. Т. 38. № 3. С. 37; <https://doi.org/10.1134/S0207401X19030038>
27. Краткий справочник физико-химических величин / Под ред. Мищенко К.П., Равделя А.А. Л.: Химия, 1974.
28. Ломакин М.С., Шаулов А.Ю., Коверзанова Е.В. и др. // Хим. физика. 2019. Т. 38. № 4. С. 74; <https://doi.org/10.1134/S0207401X19040083>
29. Кузнецова А.В., Иванов В.Б., Родионова О.Е., Померанцев А.Л. // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 12. С. 74; <https://doi.org/10.31857/S0207401X20120080>

**МЕХАНИЧЕСКИЕ И РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА БИОКОМПЗИТОВ
НА ОСНОВЕ ПОЛИЭТИЛЕНА И КЕРАТИНА**

© 2022 г. Р. С. Смыковская¹, О. П. Кузнецова¹, Т. И. Мединцева¹,
В. Г. Волик², Э. В. Прут^{1*}, А. А. Берлин¹

¹Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семёнова
Российской академии наук, Москва, Россия

²Всероссийский научно-исследовательский институт птицеперерабатывающей промышленности – филиал
Федерального научного центра “Всероссийский научно-исследовательский и технологический институт
птицеводства” Российской академии наук, п. Ржавки, Московская обл., Россия

*E-mail: evprut@chph.ras.ru

Поступила в редакцию 04.08.2021;

после доработки 17.08.2021;

принята в печать 20.08.2021

Исследованы механические и реологические свойства биокмполитов на основе полиэтилена и кератина, полученных методом высокотемпературной сдвиговой деформации с помощью экструдера-диспергатора и путем механического смешением в пластографе “Brabender”. Установлено, что метод высокотемпературных сдвиговых деформаций позволяет получить материалы с более высокими прочностными свойствами. Изучен процесс биоразложения смесей полиэтилен–кератин с различным содержанием и дисперсностью наполнителя. Найдено, что наиболее интенсивно процесс биоразложения протекает в композициях, полученных с помощью экструдера-диспергатора.

Ключевые слова: полиэтилен, кератин, пластограф “Brabender”, экструдер-диспергатор, механическое смешение, метод высокотемпературной сдвиговой деформации, механические и реологические свойства, биоразложение.

DOI: 10.31857/S0207401X22020121

ВВЕДЕНИЕ

С развитием технологий в мире полимерные материалы находят все большее применение во всех аспектах жизни и промышленности [1, 2]. Однако их стойкость к воздействию различных факторов окружающей среды является одной из причин образования полимерных отходов. Мировой объем последних ежегодно составляет более 100 млн т, а разложение традиционных полимерных материалов протекает в течение десятков лет. В связи с этим переработка вторичных материальных ресурсов на основе пластиков представляет собой важную экологическую и технико-экономическую задачу.

Одним из решений проблемы “полимерного мусора” является создание биоразлагаемых полимерных материалов. Подобные материалы под влиянием факторов окружающей среды способны разлагаться в течение нескольких месяцев после эксплуатации [3, 4].

Новым источником недорогого сырья, которое можно использовать для производства биоразлагаемых полимерных материалов, являются куриные перья, миллионы тонн которых выбра-

сываются ежегодно как биологические отходы. Утилизация отходов птицеводства и переработки птицы приобретает весомое экономическое значение, что, в свою очередь, повышает себестоимость продукции птицеводства.

Куриные перья состоят главным образом из кератина, который относится к семейству фибриллярных белков, механическая прочность которых уступает лишь хитину среди материалов биологического происхождения. Абсолютное количество кератина, производимое в мире, составляет более 5 млн т/год.

В последние годы было проведено значительное число исследований по разработке биокмполитов на основе полиэтилена (ПЭ) и кератина [5–7]. Использование кератина как наполнителя в составе биокмполитов позволяет направленно изменять их свойства и создавать новые материалы с комплексом необходимых эксплуатационных характеристик. В общем случае физико-механические свойства дисперсно-наполненных композиций определяются свойствами матричного полимера и наполнителя, взаимодействием между ними, концентрацией и размером частиц наполнителя [8].

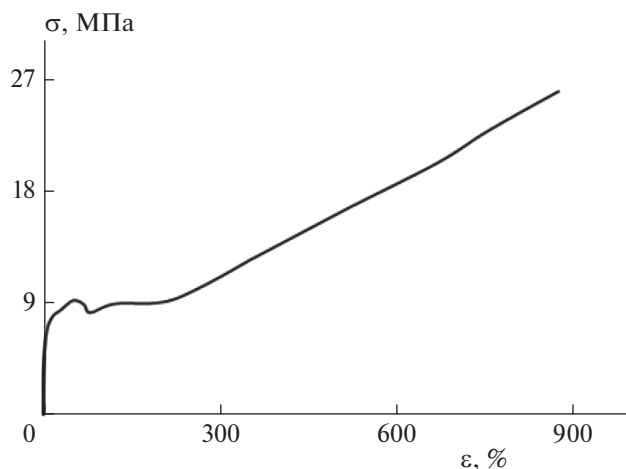


Рис. 1. Диаграмма σ – ε полиэтилена марки ELITE™ 5230GS.

Основным недостатком применения ПЭ является то, что материалы на его основе имеют низкую степень совместимости, т.е. неполное взаимодействие между гидрофобным характером полимера и гидрофильным характером кератина. Низкая межфазная адгезия между компонентами приводит к низким значениям механических параметров биокomпозитов.

В настоящей работе были получены композиционные материалы на основе полиэтилена и кератина методом высокотемпературной сдвиговой деформации (ВТСД) с помощью экструдера-диспергатора и путем механического смешения в пластографе “Brabender” (Germany), исследованы их механические и реологические свойства, а также процесс биоразложения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы

В качестве матрицы был выбран полиэтилен марки ELITE™ 5230GS производства компании Dow (USA) с плотностью $\rho = 0.916$ г/см³, температурой плавления $T_{пл} = 122^\circ\text{C}$, показателем течения расплава, равным 4.0 г/10 мин при $T = 190^\circ\text{C}$ и нагрузке 2.16 кг, а в качестве наполнителя использовали кератин на основе белкового концентрата из куриного пера с различной дисперсностью. Его получали методом водного гидролиза кератина пера при температуре выше 150°C [9]. В работе использовали фракции кератина с размером частиц $0.1 < d < 0.315$ мм и $0.315 < d < 0.4$ мм.

Дисперсный состав кератина был определен ранее двумя способами: методами вибрационного просева и лазерной дифракции [10]. Дисперсный состав является одной из важнейших характеристик порошков, определяющей физико-хи-

мические свойства, технологические качества и область их практического использования. Было показано, что распределение частиц кератина по размерам имеет полимодальный характер и ассиметричную форму.

Получение композитов

Биокomпозиты получали двумя методами: а) путем механического смешения в пластографе “Brabender” при температуре 130°C в течение 10 мин со скоростью вращения роторов 100 об/мин; б) методом ВТСД с помощью экструдера-диспергатора путем однократного пропуска при температуре 145°C [11]. Фундаментальные принципы метода ВТСД были разработаны в Институте химической физики им. Н.Н. Семёнова РАН, что нашло свое отражение в многочисленных публикациях в российских и зарубежных журналах. Физический принцип, лежащий в основе этого метода, заключается в том, что энергия, запасенная в материале при приложении давления и повышенных температурах, под воздействием сдвиговой деформации расходуется на образование новой поверхности, причем для этого достаточно создать относительно небольшое сдвиговое усилие. Проведение процесса в этих условиях, благодаря специально подобранным режимам смешения, позволяет получать композиции с высокой однородностью распределения компонентов, обеспечивающей высокие механические характеристики образующегося материала [12]. Содержание кератина в смесях варьировали от 10 до 40 мас. %.

Пленки образцов полимеров и биокomпозитов толщиной 1 мм получали прессованием на лабораторном прессе Carver CH 4386.4010 производства компании CarverInc (USA) при давлении 10 МПа и температуре 190°C в течение 10 мин с последующим охлаждением.

Механические и реологические испытания

Деформационное поведение образцов полимеров и биокomпозитов в виде двусторонних лопаток размером $1 \times 5 \times 35$ мм исследовали с помощью разрывной машины “Instron-3365” (Великобритания). Одноосное растяжение осуществляли при комнатной температуре и скорости перемещения верхнего траверса 50 мм/мин. Из диаграмм деформации определяли модуль упругости E_0 , предел прочности σ_p , относительное удлинение при разрыве ε_p . Напряжение рассчитывали с учетом начального сечения образца. Результаты усредняли по данным для шести образцов. Погрешность измерения E_0 , σ_p не превышала 10%, а ε_p – 20%.

Реологические исследования ПЭ и биокomпозитов проводили на капиллярном вискозиметре ИИРТ-5 при температуре 190°C в режиме пост-

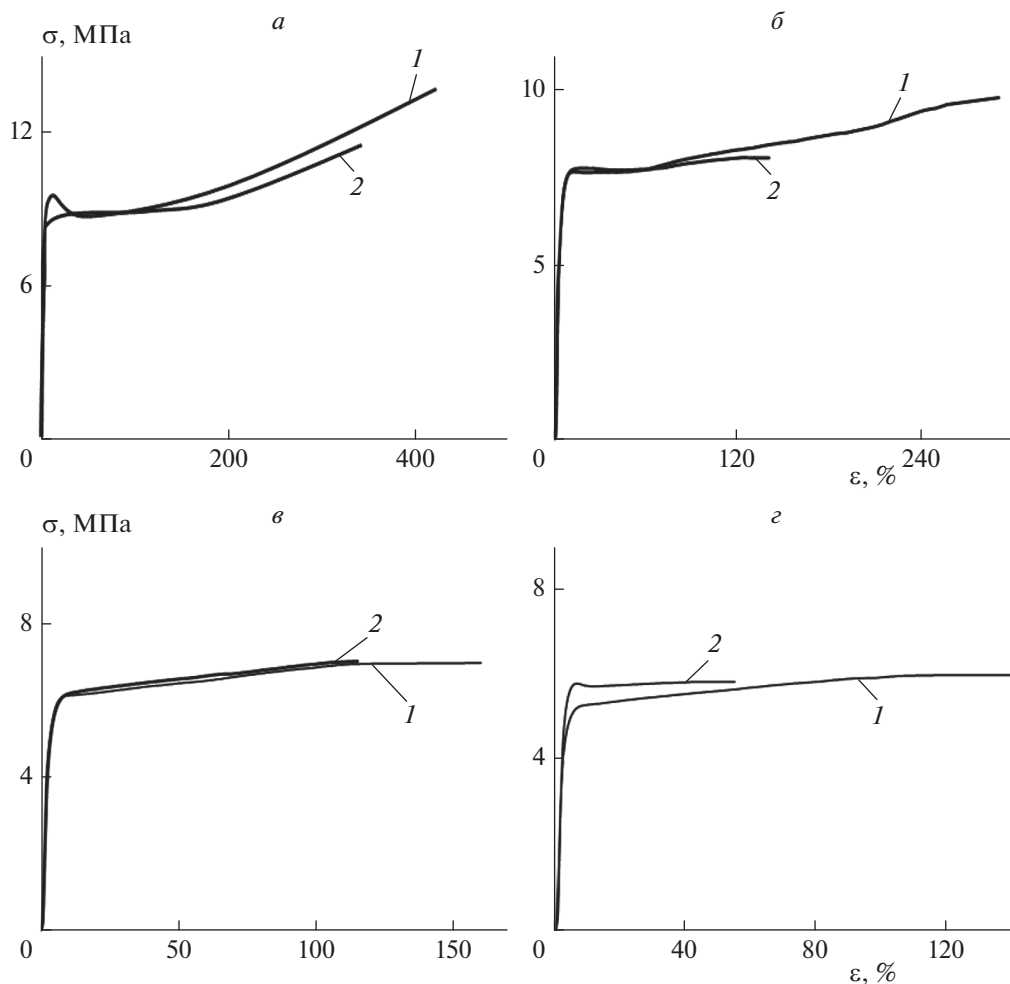


Рис. 2. Диаграммы σ – ε биокomпозитов на основе ПЭ и кератина различной дисперсности, полученных в пластографе “Brabender”, при соотношении компонентов: 90/10 (а), 80/20 (б), 70/30 (в), 60/40 (г) мас.%; 1 – $0.1 < d < 0.315$ мм, 2 – $0.315 < d < 0.4$ мм.

янной нагрузки. Отношение длины капилляра к его диаметру $l/d = 16$. Для разного состава были получены кривые течения, из которых рассчитывали зависимости эффективной сдвиговой вязкости η от напряжения сдвига τ в диапазоне значений последнего 10^3 – 10^5 Па. Дополнительные эксперименты показали, что в этом случае входовой поправкой можно пренебречь. Результаты экспериментов усредняли по трем измерениям и обрабатывали по общепринятой методике [13, 14]. Погрешность измерений не превышала 5%.

Исследование биодеструкции

Для изучения старения композитов в условиях, моделирующих процессы, происходящие в окружающей среде, исследуемые образцы помещали в контейнеры с влажной почвой с рН = 6–7, предназначенной для выращивания растений, и выдерживали в термостате при комнатной температуре. Скорость биодеструкции контролировали

по потере массы образцов, взвешивая их через определенные промежутки времени.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Механические свойства

На рис. 1 представлена диаграмма растяжения ПЭ в координатах напряжение (σ) – относительное удлинение (ε). Показано, что полиэтилен деформируется с формированием “шейки” при его удлинении на 25–26%, а после удлинения на ~94% напряжение начинает возрастать.

Как видно из рис. 2, диаграммы растяжения биокomпозитов, полученные на пластографе “Brabender”, зависят как от дисперсности, так и от содержания наполнителя. Так, при соотношении компонентов ПЭ/кератин 90/10 мас.% на кривой 1 наблюдается слабовыраженная “шейка”, как и на диаграмме матрицы ПЭ, а на кривой 2 – пластичное течение. С увеличением содержания

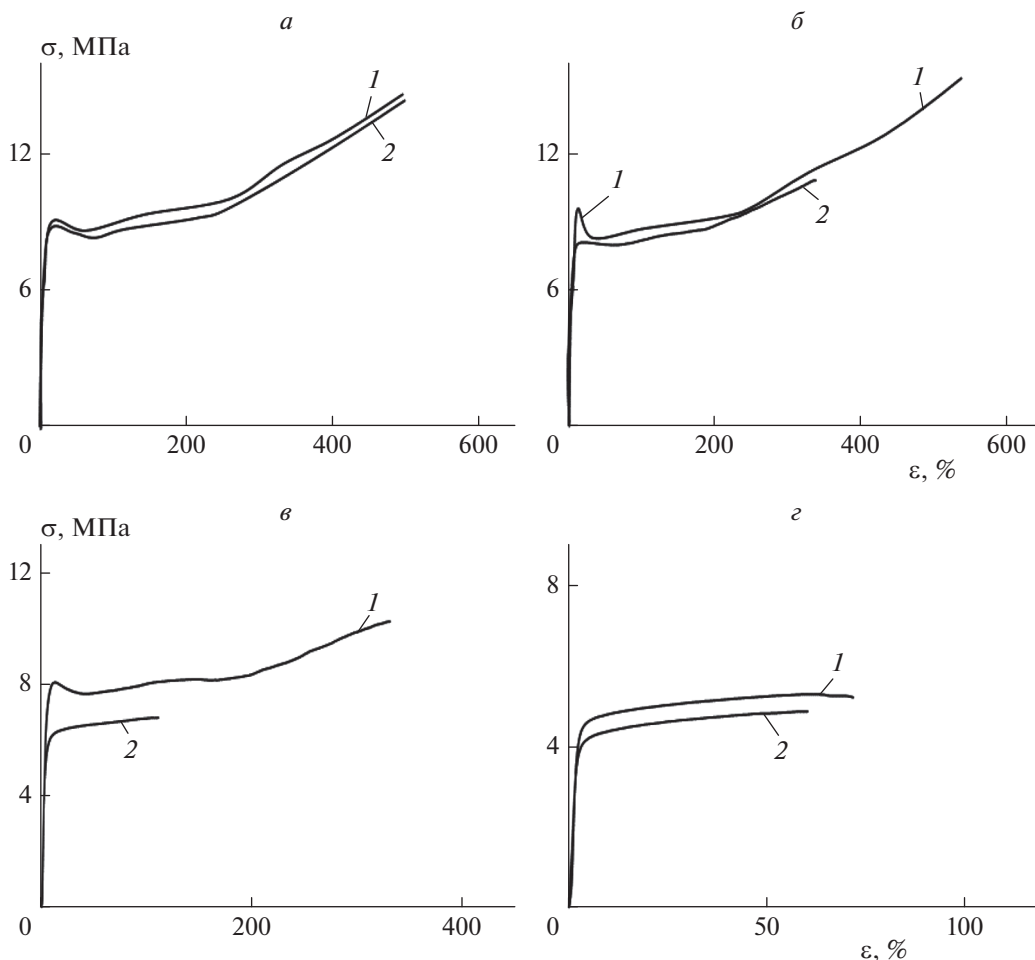


Рис. 3. То же, что и на рис. 2, но для биокomпозитов, полученных с помощью экструдера-диспергатора.

кератина в биокomпозите характер кривых изменяется. Так, для композиций, содержащих 40 мас.% кератина с размером частиц $0.1 < d < 0.315$ мм, характерна пластичная деформация, в то время как аналогичные композиции с большим размером частиц наполнителя ведут себя как хрупкие системы [15, 16]. Это, по всей видимости, обусловлено изменением удельной поверхности межфазной границы при получении композиций с различным размером частиц наполнителя [17]. Для

композиций, полученных с помощью экструдера-диспергатора, наблюдается аналогичный вид диаграмм растяжения (рис. 3).

Найдено, что деформационно-прочностные свойства биокomпозитов (предел прочности σ_p и относительное удлинение при разрыве ϵ_p) при смешении в экструдере-диспергаторе выше, чем при получении их в пластографе “Brabender” (табл. 1). Это, по-видимому, обусловлено более

Таблица 1. Механические характеристики биокomпозитов ПЭ/кератин

Содержание кератина, мас.%	E_0 , МПа	σ_p , МПа	ϵ_p , %	E_0 , МПа	σ_p , МПа	ϵ_p , %
	0.1 < d < 0.315 мм			0.315 < d < 0.4 мм		
10	283/244	13.6/14.0	420/460	242/224	11.3/14.4	340/440
20	278/244	9.8/15.5	290/500	250/255	8/11.0	140/340
30	234/247	6.9/10.3	160/330	237/257	6.7/7.0	115/110
40	218/252	5.8/5.3	140/250	290/232	5.8/5.0	55/60

Примечание: в числителе приведены значения для смесей, полученных в пластографе “Brabender”, а в знаменателе – в экструдере-диспергаторе.

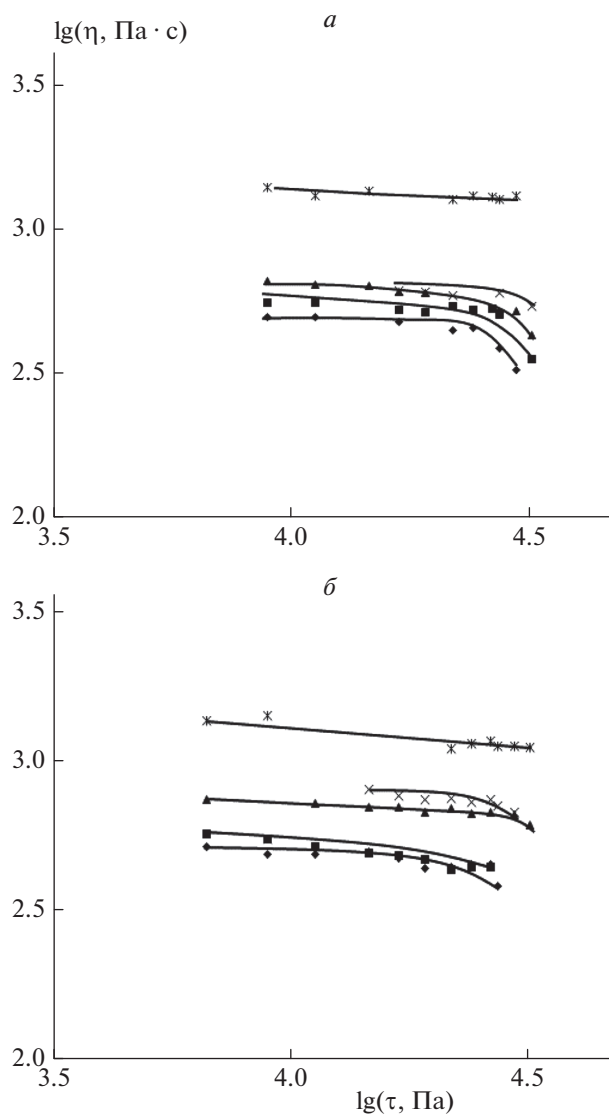


Рис. 4. Зависимости эффективной сдвиговой вязкости η биокomпозитов ПЭ/кератин, полученных в пластографе “Vrabender”, с дисперсностью $0.1 < d < 0.315$ мм (а) и $0.315 < d < 0.4$ мм (б) от напряжения сдвига τ при различном соотношении компонентов: \blacklozenge – чистый ПЭ, \blacksquare – 90/10, \blacktriangle – 80/20, \times – 70/30, $*$ – 60/40 мас.%.

равномерным распределением компонентов и высокой межфазной адгезией, характерными для материалов, полученных методом ВТСД [18].

Реологические свойства

При выборе оптимальных условий переработки биокomпозитов большое значение имеет их реологическое поведение. Вязкоупругие параметры гетерогенных материалов определяются размером и деформируемостью дисперсной фазы, и поэтому реологические свойства биокomпо-

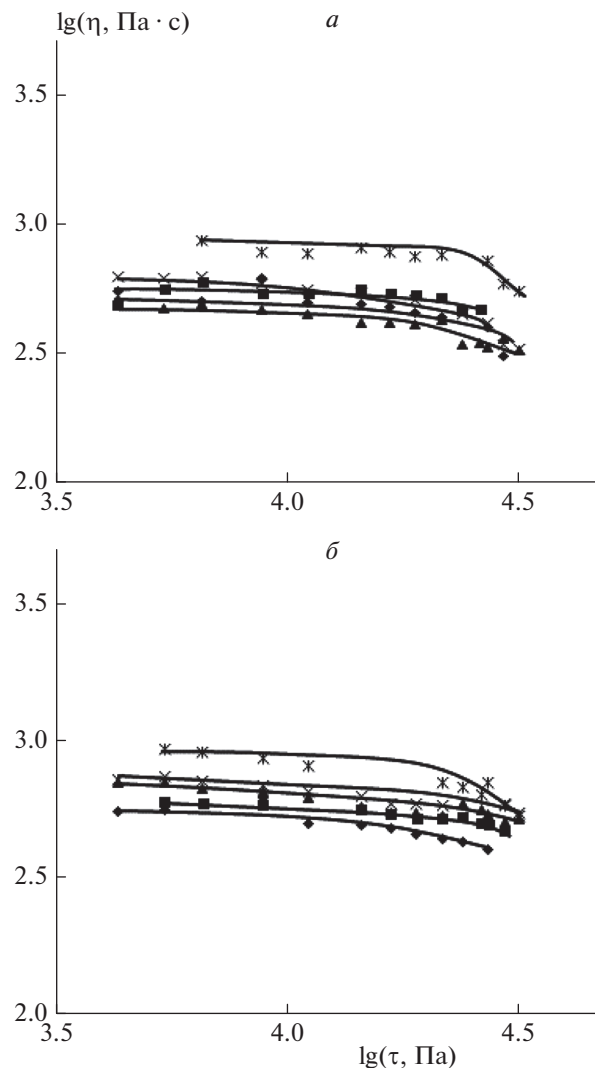


Рис. 5. То же, что и на рис. 4, но для биокomпозитов, полученных с помощью экструдера-диспергатора.

зитов зависят от концентрации частиц наполнителя и его дисперсности.

Реологические исследования показали, что введение наполнителя в ПЭ повышает его вязкость (рис. 4). Установлено, что вязкость ПЭ и смесей ПЭ–кератин, полученных в пластографе “Vrabender”, убывает с ростом напряжения сдвига, что характерно для неньютоновского течения. С увеличением содержания наполнителя вязкость биокomпозитов возрастает, при этом зависимость от дисперсности кератина практически не наблюдается.

Вязкость аналогичных по составу композиций, полученных с помощью экструдера-диспергатора, также убывает с увеличением напряжения сдвига. Следует отметить, что и в этом случае она не зависит от дисперсности кератина за исключением смеси, содержащей 20 мас.% кератина с раз-

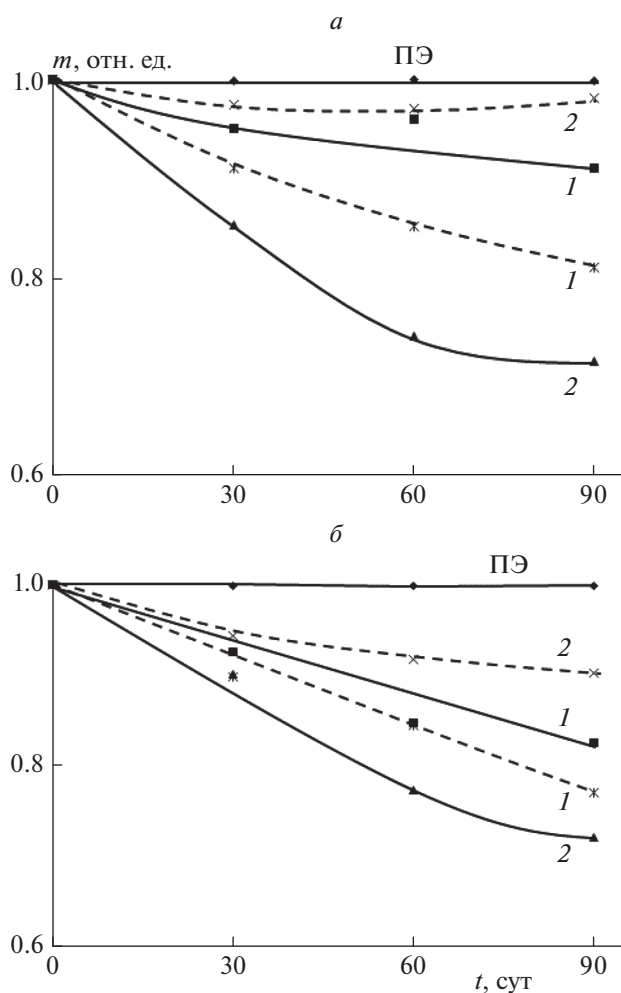


Рис. 6. Зависимость изменения массы образцов m от времени t пребывания их в земле с дисперсностью наполнителя $0.1 < d < 0.315$ мм (а) и $0.315 < d < 0.4$ мм (б) при различных соотношениях компонентов: \blacklozenge – чистый ПЭ, \blacksquare и \times – 70/30, \blacktriangle и $*$ – 60/40 мас.%; номера кривых соответствуют биокompозитам, полученным с помощью пластографа “Brabender” (1) и экструдера-диспергатора (2).

мером частиц $0.1 < d < 0.315$ мм, вязкость которой сопоставима с вязкостью исходного ПЭ (рис. 5).

Таким образом, определено, что реологические свойства биокompозитов на основе ПЭ и кератина не зависят от метода их получения. При этом вязкость материалов убывает с увеличением напряжения сдвига, практически не зависит от дисперсности кератина и возрастает с увеличением содержания наполнителя.

Биодеструкция композитов

Для исследования процессов старения полимерных композитов была определена скорость биодеструкции по потере массы образцов. Образцы экспонировали в почве в течение 30, 60 и 90 дней.

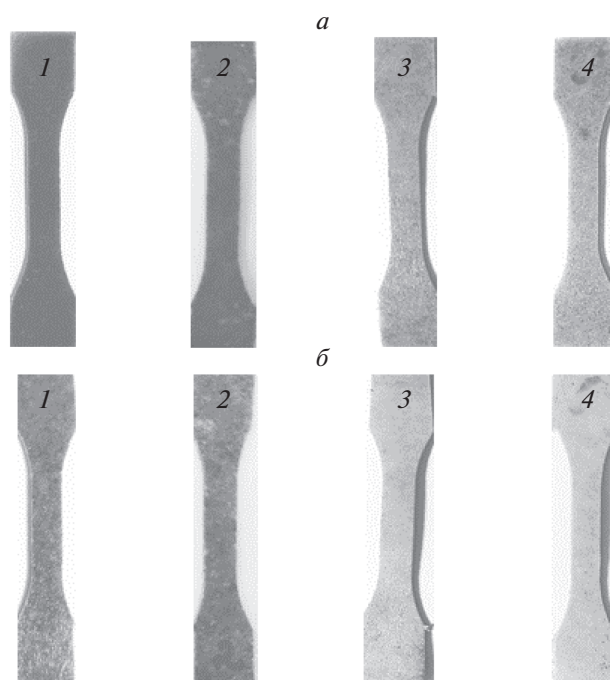


Рис. 7. Фотографии образцов ПЭ/кератин, содержащих 30 (а) и 40 мас.% кератина (б), полученных на экструдере-диспергаторе до (1) и после 30 (2), 60 (3) и 90 (4) дней экспонирования в почве.

Для всех исследованных композиций получены характерные зависимости изменения массы от времени пребывания их в почве. Наблюдается поэтапное снижение массы образцов, связанное с протеканием последовательных процессов набухания и удаления наполнителя до установления, по всей вероятности, равновесной концентрации влаги в системе. Предполагается, что при экспонировании в почве образцов с кератином биодеструкция сопровождается несколькими процессами: водопоглощением, вымыванием и деструкцией.

Для композиций, содержащих 10 и 20 мас.% кератина, независимо от его дисперсности значительной потери массы не наблюдалось. При добавлении в композиции 30 и 40 мас.% наполнителя после экспонирования в почве происходит существенное снижение массы образцов. Представленные на рис. 6 зависимости позволяют определить характер процесса изменения массы образцов до установления равновесия в системе и оценить потенциальную способность материала к биодegradации.

Из рис. 6 видно, что в период экспонирования 30–60 дней образцы больше всего теряют в массе, а процесс биоразложения интенсивней протекает у композиций на основе ПЭ и кератина, полученных с помощью экструдера-диспергатора методом ВТСД, в среднем на 20%.

Образцы, полученные на пластографе “Bra-bender” после их экспонирования в почве, даже на 90-е сутки визуально ничем не отличались от исходных, тогда как образцы, полученные с помощью экструдера-диспергатора методом ВТСД (рис. 7), утрачивали характерный для смесей с кератином коричневый оттенок, истончались и покрывались микроскопическими порами.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, разработка биокomпозитов на основе полиэтилена и кератина, представляет собой перспективное направление по созданию новых материалов с комплексом необходимых эксплуатационных характеристик. Использование метода высокотемпературных сдвиговых деформаций позволяет получить биокomпозиты с более высокими прочностными свойствами по сравнению с материалами, полученными путем механического смешения. Реологическое поведение биокomпозитов на основе ПЭ и кератина не зависит от способа их получения. Установлено, что наличие биodeградируемого компонента в системе и увеличение пористости материала в водной среде позволяет сделать вывод о потенциальной возможности к биodeградации композитов на основе ПЭ и кератина под воздействием почвенной микробиоты.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российским фондом фундаментальных исследований в рамках научного проекта № 19-33-90240.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Попов А.А., Зыкова А.К., Масталыгина Е.Е. // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 6. С. 71.
2. Перова А.Н., Бревнов П.Н., Усачёв С.В. и др. // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 7. С. 49.
3. Prut E.V., Kuznetsova O.P., Solomatin D.V. // Additives in Polymers: Analysis and Applications / Eds. Berlin A.A., Rogovina S.Z., Zaikov G.E. Waretown: Apple Acad. Press, 2016. Ch. 5. P. 123.
4. Rubber Recycling / Eds. De S.K., Isayev A.I., Khait K. Boca Raton: CRC Press, Taylor & Francis Group, 2005.
5. Barone J.R. // Composites Part A. 2005. V. 36. P. 1518.
6. Barone J.R., Schmidt W.F. // Compos. Sci. Technol. 2005. V. 65. P. 173.
7. Barone J.R., Schmid W.F., Liebner C.F.E. // Compos. Sci. Technol, 2005. V. 65. P. 683.
8. Смыковская Р.С., Кузнецова О.П., Волик В.Г., Прут Э.В. // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 5. С. 72.
9. Волик В.Г., Исмаилова Д.Ю., Ерохина О.Н. и др. // Птицы и птицепродукты. 2011. № 3. С. 16.
10. Прут Э.В., Смыковская Р.С., Кузнецова О.П. и др. // Докл. АН. 2017. Т. 473. С. 317.
11. Prut E.V., Zelenetskii A.N. // Rus. Chem. Rev. 2001. V. 70. P. 65.
12. Ениколопов Н.С. // Успехи химии. 1991. Т. 60. № 3. С. 586.
13. Прут Э.В., Мединцева Т.И., Кузнецова О.П. // Хим. физика. 2019. Т. 38. № 9. С. 47.
14. Малкин А.Я., Исаев А.И. Реология: концепции, методы, приложения. СПб.: Профессия, 2009.
15. Роговина С.З., Алексанян К.В., Владимиров Л.В. и др. // Хим. физика. 2019. Т. 38 № 9. С. 38.
16. Прут Э.В., Жорина Л.А., Кузнецова О.П. и др. // Хим. физика. 2018. Т. 37. № 4. С. 91.
17. Соломатин Д.В. Дис. ... канд. хим. наук. М.: ФГБУН ИХФ РАН, 2013.
18. Василенко А.Ю. Дис. ... канд. хим. наук. М.: ИХФ РАН, 2010.

ОСОБЕННОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТОВ
В КАЧЕСТВЕ ПРОЛОНГАТОРОВ ДЕЙСТВИЯ
ЛЕКАРСТВЕННЫХ ВЕЩЕСТВ© 2022 г. А. С. Шуршина¹, А. Р. Галина¹, Е. И. Кулиш^{1*}¹Башкирский государственный университет, Уфа, Россия*E-mail: onlyalena@mail.ru

Поступила в редакцию 25.02.2021;

после доработки 01.03.2021;

принята в печать 22.03.2021

Работа посвящена изучению особенностей высвобождения лекарственных веществ (как электролитной, так и неэлектролитной природы) из растворов полиэлектролитов через полупроницаемую мембрану. В качестве полимеров использовали поликатион хитозан и полианион натриевую соль сукцинила хитозана, в качестве лекарственных веществ (ЛВ) – натриевую соль цефазолина, лидокаина гидрохлорид и диоксидин. В ходе работы установлен факт взаимодействия между полиэлектролитами и ЛВ, а также влияния конформационного и надмолекулярного состояния полимеров в растворе на значения коэффициентов диффузии высвобождения лекарственных препаратов из растворов полимеров через полупроницаемую мембрану. Показано, что взаимодействие между ЛВ и полиэлектролитами имеет ряд характерных особенностей, обусловленных ионогенной природой используемых полимеров и проявлением конформационно-надмолекулярного эффекта. Эти особенности приводят к тому, что существенное различие в количестве лекарственного вещества, прочно удерживаемого полимерной цепью, и значениями коэффициентов диффузии его высвобождения проявляются только в области разбавленных растворов. При переходе в область полуразбавленных растворов вследствие имеющих место изменений в структуре полимеров в растворе эти различия нивелируются, что сопровождается сближением значений коэффициентов диффузии высвобождения ЛВ различной природы из растворов полимеров через полупроницаемую мембрану.

Ключевые слова: доставка лекарств, лекарственные вещества, полимерные комплексы, полисахариды, хитозан, вязкость.

DOI: 10.31857/S0207401X22040082

ВВЕДЕНИЕ

Создание лекарственных форм пролонгированного действия на сегодняшний день невозможно представить себе без использования полимеров [1–10]. Даже просто смешивая полимеры с лекарственными веществами (ЛВ), можно за счет существенно большей вязкости макромолекул, чем у низкомолекулярных ЛВ, добиться определенного уровня пролонгирования. Пролонгирующее действие высокомолекулярных соединений можно усилить, если использовать полимеры, имеющие функциональные группы. В этом случае могут образовываться более прочные соединения типа комплексов или солей [11–15]. Перевод лекарственных соединений в полимерное состояние фактически позволяет не только задержать лекарство в крови, лимфе или межклеточной жидкости на более длительное время за счет затруднения диффузионных процессов, невозможности прохождения биологических барьеров напрямую и

других факторов, но и уменьшить уровень токсичности лекарственного вещества [16–19].

Достаточно часто в качестве пролонгаторов используют полимеры с собственной физиологической активностью [20–23]. В этом случае биологическое действие (бактериостатическое, противовирусное, антикоагуляционное и другие) проявляется макромолекулой даже в том случае, если в ее структуру не введено никаких низкомолекулярных фармакологических веществ. Фактически тогда макромолекула не только выполняет функцию носителя ЛВ, но и дополнительную – биологически активного соединения.

В подавляющем большинстве случаев физиологически активные макромолекулы представляют собой полиэлектролиты, т.е. полимеры, несущие на своей цепи заряд. В частности, бактерицидная и бактериостатическая активность отмечена у катионных полиэлектролитов [20, 24]. Эти полимеры могут взаимодействовать с клеточными мем-

бранами, вызывая распад и агглютинацию клеток или стимулируя поглощение микроорганизмов макрофагами. Полианионы весьма эффективны в борьбе с вирусными заболеваниями [20, 25]. В этом случае действие полимеров заключается как в стимулировании выработки в организме особого защитного вещества белковой природы – интерферона, так и в непосредственной инактивации вирусов.

Сложность использования полиэлектролитов в качестве основы создания полимерных лекарственных форм обусловлена тем, что из-за наличия кулоновских взаимодействий поведение водных растворов линейных полиэлектролитов существенно отличается от поведения неионогенных полимеров. Например, конформационное состояние полиэлектролитов в значительной мере определяется такими факторами, как степень связывания макроионами противоионов, химическая природа и концентрация низкомолекулярных солей. Поскольку ЛВ достаточно часто представляют собой низкомолекулярные электролиты, возникает необходимость исследовать возможное влияние полиэлектролитной природы некоторых полимеров, используемых в качестве носителей лекарственных средств, на взаимодействие полиэлектролит – лекарственное вещество. Таким образом, цель работы – изучение особенностей пролонгированного действия некоторых полиэлектролитов в отношении выхода лекарственных веществ как электролитной, так и неэлектролитной природы. В качестве полимеров использовали поликатион хитозан (ХТЗ) и полианион натриевую соль сукцинилата хитозана (СХТЗ), в качестве лекарственных веществ – натриевую соль цефазолина, лидокаина гидрохлорид и диоксидин.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объектов исследования использовали ХТЗ (ТУ 9289-067-00472124-03) со степенью деацетилирования 82%, М.м. = 113 кДа и характеристической вязкостью 7.8 дл/г производства ЗАО “Биопрогресс” (г. Шелково, Россия), а также натриевую соль СХТЗ с М.м. = 67000 а.е.м. (ТУ 9284-027-11734126-08) производства ЗАО “Биопрогресс” (г. Шёлково, Россия). Степень замещения СХТЗ по аминок группам составляет 75%. Степень деацетилирования исходного образца ХТЗ, из которого был получен СХТЗ, составляла 82%. В качестве растворителей в случае ХТЗ использовали 1%-ный водный раствор уксусной кислоты, а в случае СХТЗ – дистиллированную воду. Для полного растворения полимеров проводили перемешивание в течение 24 ч.

Для изучения взаимодействия указанных полимеров с ЛВ были исследованы УФ-спектры индивидуальных соединений, а также их смесей на спектрофотометре “UV-2600” с интегрирующей

сферой ISR-2600Plus производства компании Shimadzu (Japan) в области длин волн 190–400 нм. Концентрация растворов полимеров, используемых в ходе исследования, составляла 10^{-5} – 10^{-1} моль/л, ЛВ – 10^{-4} – 10^{-3} моль/л. В качестве ЛВ использовали натриевую соль цефазолина (ЦФЗ) производства ОАО “Биосинтез” (г. Пенза, Россия), лидокаина гидрохлорид (ЛД) – ПАО “Биохимик” (г. Саранск, Россия), диоксидин (ДО) – ОАО “Новосибхимфарм” (г. Новосибирск, Россия). Лекарственные вещества использовали без дополнительной очистки. Состав и константу устойчивости образующихся комплексов определяли методом молярных отношений [26].

Для определения характеристической вязкости был применен подход Баранова [27], согласно которому значение $\frac{\partial \ln(\eta_r)}{\partial c}$ в каждой точке на кривой зависимости $\ln \eta_r$ от C может рассматриваться как “текущее” значение характеристической вязкости $[\eta]^*$:

$$[\eta]^* = \frac{\partial \ln(\eta_r)}{\partial c}, \quad (1)$$

где η_r – значение относительной вязкости раствора полимера, C – концентрация полимера в растворе. Очевидно, что при $C \rightarrow 0$ величина $[\eta]^*$ соответствует начальному наклону зависимости $\ln \eta_r$ от c и совпадает с величиной характеристической вязкости $[\eta]$, описывающей поведение изолированной макромолекулы [28].

Для определения протекания агрегационных процессов использовали следующие рассуждения. При описании вязкостных свойств разбавленных растворов, как правило, исходят из линейной зависимости приращения вязкости от концентрации полимерного раствора. Однако в случае полярных полимеров, к которым относится СХТЗ, существует вероятность протекания обратимых агрегационных процессов, которые могут иметь место не только в области полуразбавленных, но даже и в области разбавленных растворов. В этом случае вклад в вязкость вносят не отдельные частицы с объемом V_0 , а их агрегаты, объем которых $V(n)$ зависит не только от числа n составляющих его частиц, но и от плотности их упаковки, характеризующей фрактальной размерностью D :

$$V(n) = V_0 n^{3/D}. \quad (2)$$

В результате неплотной упаковки частиц в агрегате их вклад в вязкость начинает зависеть от концентрации нелинейно:

$$\Delta \eta \sim \eta_0 c^\delta, \quad \delta > 1. \quad (3)$$

Следовательно, любое отклонение показателя δ от единицы свидетельствует о том, что данная система является структурированной.

Реологические исследования растворов полимеров, а также их смесей с ЛВ проводили на модульном динамическом реометре Нааке Mars III при температуре $(25 \pm 1)^\circ\text{C}$ в осцилляционном режиме в диапазоне частот от 0.01 до 10 Гц. Для проведения диализа ЛВ через полупроницаемую мембрану, представляющую собой мешок из целлофановой пленки, предварительно смешанный раствор полимера с ЛВ помещали внутрь целлофанового мешка, который, в свою очередь, опускали в сосуд, содержащий воду. Диализ проводили в термостатируемых условиях при температуре $(25 \pm 1)^\circ\text{C}$. Пробы объемом по 10 мл отбирали через определенные промежутки времени с момента начала эксперимента и определяли количество ЛВ (G_s) методом спектрофотометрии в УФ-области при длине волны, соответствующей максимуму поглощения ЛВ по калибровочной кривой. В качестве раствора сравнения использовали раствор соответствующего полимера. Момент установления в растворе постоянной концентрации ЛВ (G_∞) считали моментом установления равновесия. Коэффициенты диффузии определяли, основываясь на подходе Кранка [29]. При условии $G_s/G_\infty \leq 0.5$ получаем

$$G_s/G_\infty = (16D_s t / \pi L^2)^{0.5}, \quad (4)$$

где $G_s(t)$ – концентрация вещества высвободившегося через полупроницаемую мембрану в момент времени t , G_∞ – значение G_s при $t \rightarrow \infty$, L – толщина полупроницаемой мембраны, D_s – коэффициент диффузии.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Исследование разбавленных растворов изучаемых полимеров методом УФ-спектроскопии подтверждает, что взаимодействие ЛВ с полисахаридами имеет место. Максимумы поглощения в УФ-спектрах ЦФЗ наблюдаются при 273 нм, ЛД – при 262 нм. Спектр поглощения ДО в водном растворе имеет три максимума поглощения: при 235, 266 и 382 нм. При добавлении в раствор эквивалентного количества обоих изучаемых полисахаридов, которые при концентрации 10^{-5} – 10^{-1} моль/л в УФ-области не поглощают, интенсивность пика поглощения ЛВ заметно возрастает, а максимум поглощения батохромно сдвигается примерно на 3–5 нм.

Наблюдаемые изменения свидетельствуют о воздействии полимеров на электронную систему ЛВ и образовании аддуктов взаимодействия. По различию в значениях длин волн $\Delta\lambda$, соответствующих максимуму поглощения комплекса и индивидуального ЛВ, можно оценить энергию связи в комплексном соединении по формуле Планка:

Таблица 1. Значения констант устойчивости для систем полимер – лекарственное вещество

Используемый полимер	Используемое ЛВ	$K_{уст}$, л/моль
СХТЗ	ДО	$1.2 \cdot 10^5$
	ЦФЗ	$8.1 \cdot 10^4$
	ЛД	$8.1 \cdot 10^3$
ХТЗ	ДО	$1.4 \cdot 10^5$
	ЦФЗ	$6.5 \cdot 10^5$
	ЛД	$1.6 \cdot 10^3$

Примечание: $K_{уст}$ – константа устойчивости.

$$\Delta E = \frac{hc}{\Delta\lambda}, \quad (5)$$

где ΔE – энергия связи, h – постоянная Планка, c – скорость света.

Значения энергии связи в комплексах ХТЗ и СХТЗ с изучаемыми ЛВ, оцененные по сдвигу максимумов поглощения в УФ-спектрах, составляют порядка 10–15 кДж/моль. Небольшие значения величин энергий связи позволяют предположить, что комплексообразование осуществляется посредством водородных связей.

Для определения константы устойчивости был применен метод молярных отношений. Совокупные данные представлены в табл. 1. Как видно из представленных в этой таблице данных, аддукты взаимодействия полимер–ЛВ в предельно разбавленных растворах могут быть отнесены к соединениям со средней устойчивостью, в принципе способным обеспечить определенный уровень пролонгирования действия лекарственных препаратов за счет закрепления их на полимерной цепи. Однако полиэлектролитная природа ХТЗ и СХТЗ может внести свои особенности в протекание реакции взаимодействия между полимером и ЛВ, особенно в том случае, когда разбавленные растворы заменяются на полуразбавленные и концентрированные.

Известно, что полимеры в растворе могут существовать в различных концентрационных режимах [30–32]. В режиме разбавленных растворов при концентрации C , меньшей, чем концентрация кроссовера (cross-over – переход) $C^* = 1/[\eta]$, где $[\eta]$ – характеристическая вязкость, макромолекулы изолированы друг от друга. Они не взаимодействуют между собой, а вязкость раствора полимера увеличивается с ростом концентрации по линейному закону: $\eta \sim C^\delta$, где $\delta = 1.00$.

Повышение концентрации полимеров в растворе сопровождается закономерным уменьшением размера макромолекулярного клубка, т.е.

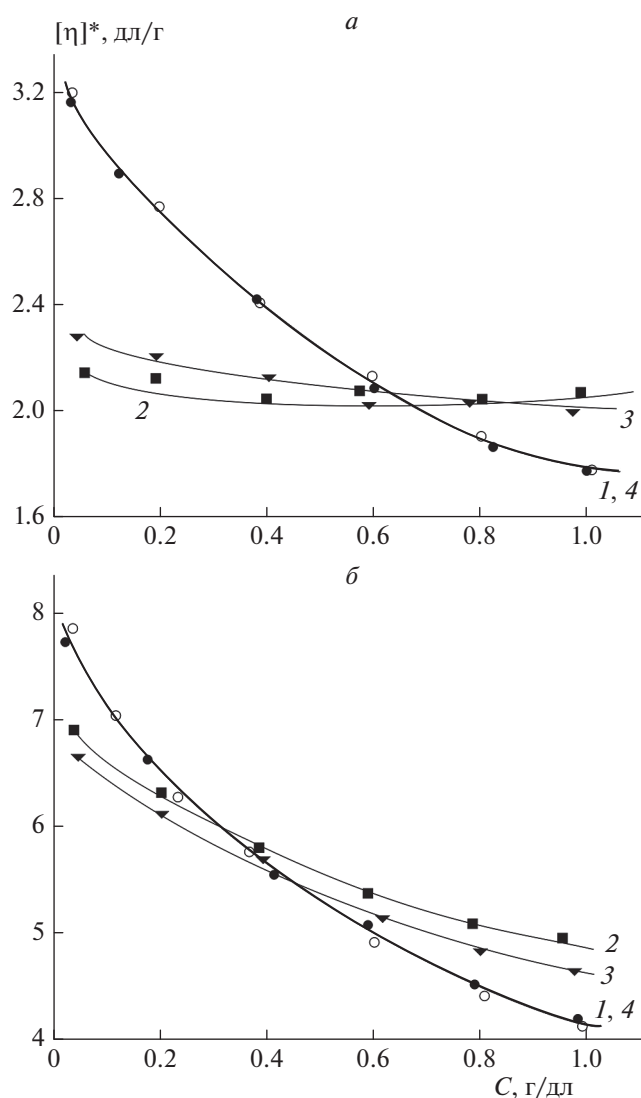


Рис. 1. Зависимость значения “текущей” характеристической вязкости от концентрации СХТЗ (а) и ХТЗ (б) в отсутствие (1) и в присутствии (2–4) лекарственного вещества ЛД (2), ЦФЗ (3) и ДО (4), взятых в концентрации 0.1 моль/моль полимера

значений “текущей” характеристической вязкости (рис. 1), и агрегацией макромолекулярных клубков между собой (рис. 2). Таким образом, при концентрации C , большей, чем C^* , вязкость начинает зависеть от концентрации по степенному закону: $\eta \sim C^\delta$, где $\delta > 1.00$. Повышение концентрации приводит не только к росту степени агрегированности макромолекул, но и к формированию сетки зацеплений, характеризуемой концентрацией C_e , определить которую легко по началу резкого прироста вязкости. Резкое увеличение интенсивности роста вязкости обусловлено тем, что при переходе от разбавленного раствора к полуразбавленному изменяется механизм массопереноса (с трансляционного на рептации-

онный), что связано именно с формированием флуктуационной сетки зацеплений. Однако реологическое поведение полиэлектролитов имеет свои особенности [33].

Во-первых, в отличие от растворов неионогенных полимеров, в которых флуктуационная сетка зацеплений формируется практически сразу после достижения точки кроссовера и значение C^* совпадает со значением C_e , в растворах полиэлектролитов существует область полуразбавленных растворов, в которых клубки уже соприкасаются друг с другом, а сетки зацеплений еще не образуют [28].

Действительно, резкое повышение динамической вязкости растворов ХТЗ и СХТЗ и переход из одного концентрационного режима (разбавленный раствор) в другой (полуразбавленный) происходит не при концентрации кроссовера $C^* = 1/[\eta]$, а несколько позже.

Концентрация формирования сетки зацеплений C_e соответствует раствору с концентрацией СХТЗ и ХТЗ, равной 1.0 и 0.8 г/дл соответственно. Учитывая, что определенное методом Баранова начальное значение характеристической вязкости составило $[\eta] = 3.20$ дл/г для СХТЗ и $[\eta] = 7.8$ дл/г для ХТЗ, точка кроссовера для этих полимеров соответствует концентрации $C^* = 1/[\eta]$ 0.31 и 0.13 г/дл. Достижение точки кроссовера никак не сказывается на механизме течения полимеров. В связи с этим можно говорить о наличии переходной области от разбавленной области к полуразбавленной, в которой макромолекулы уже соприкасаются друг с другом, но сетки зацеплений еще не образуют. Очевидно, в переходной зоне с ростом концентрации происходит постепенное сжатие макромолекулярных клубков из-за их контакта и преодоления сил электростатического отталкивания. Только после этого в системе начинает формироваться сетка зацеплений.

Во-вторых, природа ЛВ сказывается на конформационном и надмолекулярном состояниях полимеров. Так, добавление ЛВ, представляющих собой низкомолекулярные электролиты, в раствор ионогенных ХТЗ и СХТЗ сказывается как на значениях характеристической вязкости (рис. 1), так и на степени агрегированности полимеров (рис. 2). Обращает на себя внимание тот факт, что для растворов полимеров в присутствии ЛД и ЦФЗ значения тангенса угла наклона касательных к кривой зависимости удельной вязкости от концентрации полимера в растворе в логарифмических координатах даже в области больших разбавлений становятся больше единицы. Также можно отметить, что и при переходе за область значений C^* показатель δ больше, чем для растворов индивидуального полимера или раствора полимера в присутствии ДО.

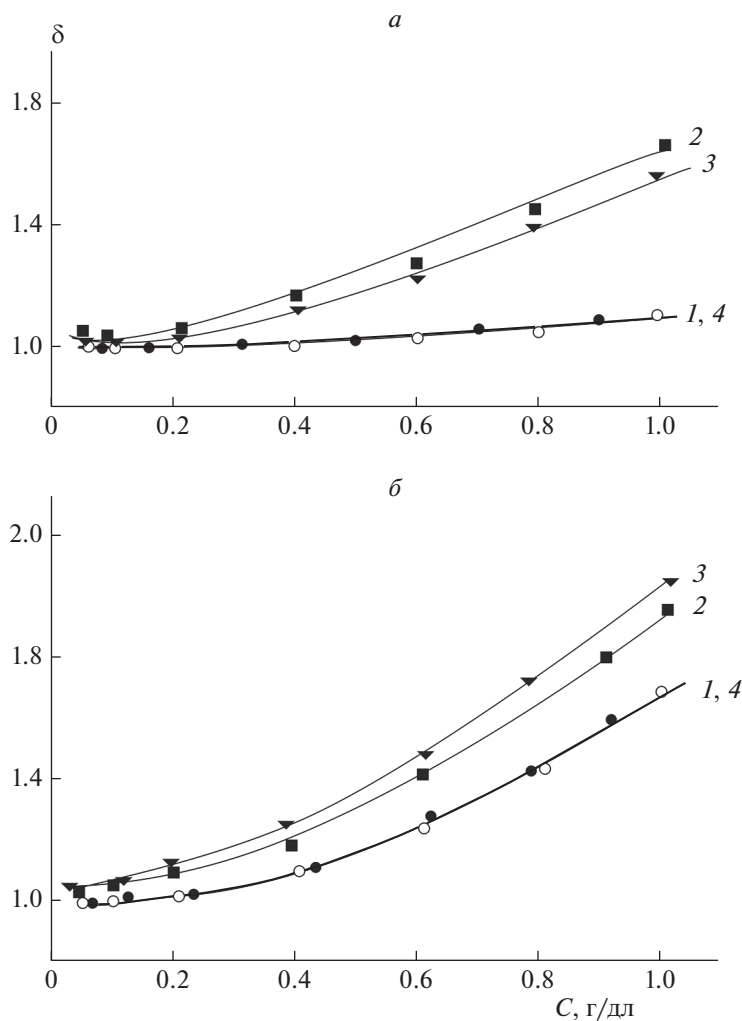


Рис. 2. Зависимость показателя степени агрегированности от концентрации СХТЗ (а) и ХТЗ (б) в растворе в отсутствие (1) и в присутствии (2–4) лекарственного вещества ЛД (2), ЦФЗ (3) и ДО (4), взятых в концентрации 0.1 моль/моль полимера.

При этом именно природа ЛВ (электролит или неэлектролит) играет принципиальное значение. В случае неэлектролитной природы ЛВ (диоксилина) изменения значений характеристической вязкости и степени агрегированности по сравнению с индивидуальными полимерами не наблюдается.

В-третьих, природа ЛВ сказывается и на значениях динамической вязкости. Добавление ЛД и ЦФЗ (в отличие от ДО) и к ХТЗ, и к СХТЗ сопровождается уменьшением разницы в значениях C^* и C_e , причиной чего является, безусловно, взаимодействие между полимером и ЛВ-электролитом.

Таким образом, в случае использования ионных полимеров и лекарственных препаратов, представляющих собой низкомолекулярные электролиты, их добавление к растворам полимеров в

широком концентрационном диапазоне сопровождается изменениями в конформационном и надмолекулярном состояниях полимеров, что не может не сказаться на взаимодействии полимеров с ЛВ, а следовательно, и на способности полимеров к пролонгированию выхода ЛВ.

Поскольку аддукты взаимодействия изучаемых полимеров с ЛВ в предельно разбавленном растворе могут быть охарактеризованы как соединения со средней устойчивостью, они принципиально способны обеспечить определенный уровень пролонгирования действия ЛВ за счет закрепления их на цепи полимера. Выход ЛВ (в данном случае – ДО) из разбавленного раствора СХТЗ происходит достаточно медленно.

Однако ситуация изменяется при переходе от предельно разбавленных растворов к более концентрированным. Условно кинетические кривые выхода ДО (путем диализа через полупроницае-

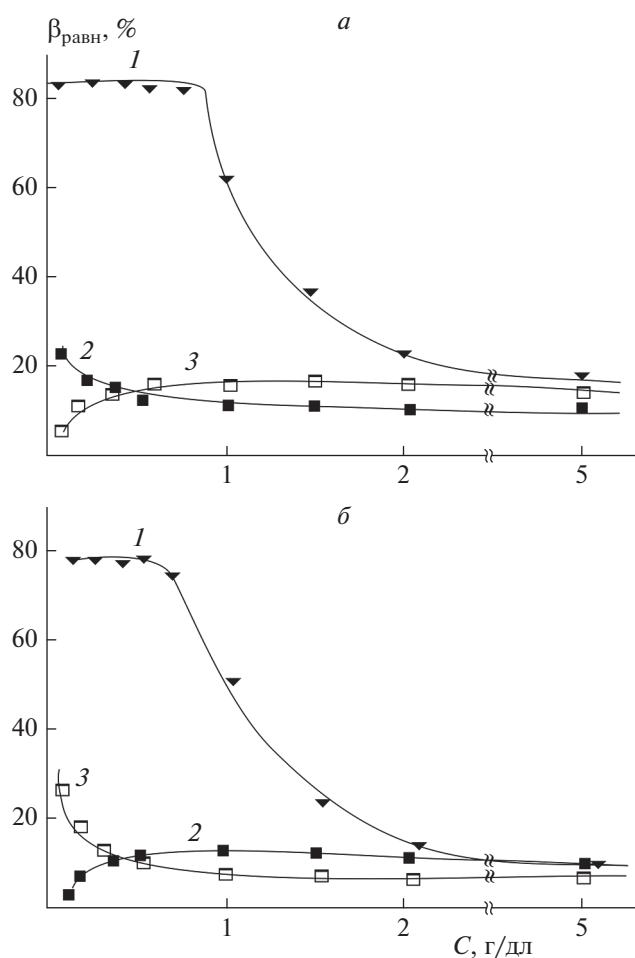


Рис. 3. Зависимость количества ДО (1), ЛД (2) и ЦФ3 (3), прочно закрепленного на полимерной цепи, от концентрации СХТЗ (а) и ХТЗ (б) в растворе.

мую мембрану) из растворов СХТЗ можно разделить на два участка. Первый участок соответствует выходу ДО, не закрепленному на полимерной цепи, посредством диффузии. Второй участок соответствует высвобождению ДО, удерживаемого за счет комплексообразования макромолекулой. Кинетические кривые выходят при этом на плато, соответствующее равновесному выходу ЛВ. По разнице между значениями оптической плотности, соответствующей равновесному выходу ЛВ и количеству ДО, введенного в раствор, можно определить значение равновесно закрепленного на макромолекулярной цепи количества ЛВ, $\beta_{\text{равн}}$. Обращает на себя внимание тот факт, что в общем случае, чем выше концентрация СХТЗ в растворе, тем меньше значение $\beta_{\text{равн}}$.

Влияние концентрации СХТЗ в растворе на количество ДО, прочно закрепленного на макромолекуле, показано на кривой 1 на рис. 3а. Видно, что в случае использования в качестве лекарственного препарата ДО значение $\beta_{\text{равн}}$ остается

практически постоянным во всем диапазоне концентраций полимера вплоть до концентрации формирования сетки зацеплений C_e , после чего количество ЛВ, прочно закрепленное на полимерной цепи, начинает резко уменьшаться вследствие происходящих при этом изменений конформационно-надмолекулярного состояния полимера. Аналогичные закономерности имеют место и для растворов ХТЗ (рис. 3б, кривая 1).

Зависимость коэффициентов диффузии высвобождения ДО из растворов СХТЗ и ХТЗ от концентраций последних представлена в табл. 2. Как показал анализ данных, приведенных в этой таблице, коэффициент диффузии высвобождения ДО увеличивается с ростом концентрации полимеров в растворе, поскольку сопровождается уменьшением количества ДО, прочно закрепленного на макромолекуле.

Анализируя полученные данные, можно констатировать, что повышение вязкости раствора полимера, вызванное увеличением его концентрации, и в случае ХТЗ, и в случае СХТЗ не приводит к замедлению процесса диффузии ЛВ из раствора полимера, как можно было бы ожидать, поскольку сопровождается существенным уменьшением количества ЛВ, прочно закрепленного на полимерной матрице. Поскольку именно аддукт взаимодействия полимер–ЛВ обеспечивает медленное высвобождение ЛВ из раствора полимера, уменьшение его количества приводит к тому, что усиления пролонгирующего действия полимера при увеличении его содержания в растворе не наблюдается.

Так как в случае ионогенных полимеров значения характеристической вязкости, отражающей размер макромолекулярного клубка, зависят от присутствия низкомолекулярных электролитов, например ЦФ3 и ЛД, можно предположить, что для систем СХТЗ–ЦФ3, СХТЗ–ЛД, ХТЗ–ЦФ3 и ХТЗ–ЛД характер кривых зависимости $\beta_{\text{равн}}$ от концентрации полимера будет не таким, как для изученных ранее систем на основе ионогенных СХТЗ и ХТЗ и не электролита ДО. Действительно, как видно из рис. 3, он различен для ДО, с одной стороны, а также для ЦФ3 и ЛД, с другой (рис. 3).

Можно отметить, что, во-первых, в случае ЦФ3 и ЛД значения $\beta_{\text{равн}}$ изменяются даже в области разбавленных растворов. Напомним, что именно при использовании в качестве ЛВ низкомолекулярных солей электролитов значения характеристической вязкости и степени агрегированности растворов закономерно изменялись как в случае растворов ХТЗ, так и в случае растворов СХТЗ даже в разбавленной области. Во-вторых, уменьшение размеров макромолекулярного клубка и увеличение степени агрегированности, приводящие к уменьшению доступности звеньев полимеров для

взаимодействия с ЛВ, приводит к различным эффектам в случае реакции комплексообразования ЛВ с поликатионом и полианионом. И, в-третьих, имеет место различие в характере изменения $\beta_{\text{равн}}$ с изменением концентрации полимера в зависимости от того, что представляет собой ЛВ – анион или катион.

В качестве объяснения наблюдаемых явлений можно предложить следующее. При разбавлении раствора поликатиона ХТЗ повышается вероятность нахождения отрицательно заряженных ионов ЦФЗ около полимерной цепи, а при разбавлении раствора полианиона СХТЗ она, напротив, уменьшается. Соответственно, и вероятность комплексообразования для ЦФЗ и ЦФТ в случае разбавления раствора ХТЗ увеличивается, а в случае разбавления растворов СХТЗ – уменьшается. В случае положительно заряженного иона ЛД разбавление раствора ХТЗ приводит к уменьшению количества комплексно связанного ЛВ, а разбавление раствора СХТЗ – к его увеличению.

Изменения в структурно-физическом состоянии полимеров в растворе находят свое отражение не только в характере взаимодействия этих полимеров с анализируемыми в работе ЛВ, но и в значениях коэффициентов диффузии (табл. 1).

Анализ данных, приведенных в табл. 2, позволяет констатировать следующее:

Во-первых, аналогично изменению $\beta_{\text{равн}}$, в случае использования в качестве лекарственного вещества ЦФЗ или ЛД коэффициент диффузии изменяется как в области разбавленных, так и в области полуразбавленных растворов. Напротив, в случае использования в качестве ЛВ диоксида, который не является электролитом и не оказывает принципиального влияния на конформационно-надмолекулярное состояние ни ХТЗ, ни СХТЗ, значения коэффициентов диффузии высвобождения ДО из раствора полимеров начинают существенно изменяться только в области полуразбавленных растворов.

Во-вторых, в том случае, когда в качестве ЛВ используются низкомолекулярные электролиты ЦФЗ и ЛД, характер их влияния на скорость определяется природой полимера. Когда для исследования взята система полианион СХТЗ – катион ЛД или поликатион ХТЗ – анион ЦФЗ, повышение концентрации полимера в растворе приводит к уменьшению $\beta_{\text{равн}}$ и, как следствие, увеличению значений коэффициентов диффузии. В случае исследования системы полианион СХТЗ – анион ЦФЗ или поликатион ХТЗ – катион ЛД имеет место обратная зависимость – повышение концентрации полимера в растворе приводит к некоторому увеличению $\beta_{\text{равн}}$ и уменьшению значений коэффициентов диффузии.

В-третьих, при переходе в область полуразбавленных растворов различие во влиянии природы

Таблица 2. Значения коэффициентов диффузии высвобождения лекарственных веществ в присутствии СХТЗ и ХТЗ

Полимер	ЛВ	Концентрация полимера в растворе, г/дл	$D \cdot 10^{10}$, см ² /с
СХТЗ	ДО	$1.0 \cdot 10^{-5}$	0.80
		$1.0 \cdot 10^{-3}$	0.82
		0.1	0.84
		1.0	1.12
		2.0	1.65
		3.0	1.87
		5.0	2.14
	ЦФЗ	$1.0 \cdot 10^{-5}$	3.74
		$1.0 \cdot 10^{-3}$	3.62
		0.1	3.36
		1.0	3.07
		2.0	2.72
		3.0	2.68
		5.0	2.52
	ЛД	$1.0 \cdot 10^{-5}$	2.18
		$1.0 \cdot 10^{-3}$	2.26
		0.1	2.64
		1.0	2.75
		2.0	2.82
		3.0	2.91
		5.0	2.98
ХТЗ	ДО	$1.0 \cdot 10^{-5}$	0.71
		$1.0 \cdot 10^{-3}$	0.73
		0.1	0.75
		1.0	0.89
		2.0	1.35
		3.0	1.58
		5.0	1.85
	ЦФЗ	$1.0 \cdot 10^{-5}$	2.12
		$1.0 \cdot 10^{-3}$	2.27
		0.1	2.37
		1.0	2.50
		2.0	2.67
		3.0	2.79
		5.0	2.88
	ЛД	$1.0 \cdot 10^{-5}$	3.68
		$1.0 \cdot 10^{-3}$	3.60
		0.1	3.55
		1.0	3.37
		2.0	3.13
		3.0	2.84
		5.0	2.58

ЛВ и полимерной матрицы на значения коэффициентов диффузии высвобождения лекарственного вещества из полимерного раствора через полупроницаемую мембрану практически нивелируется.

Также можно отметить, что значения коэффициентов диффузии для систем СХТЗ–ДО и ХТЗ–ДО меньше, чем у других исследованных ЛВ, что коррелирует со значениями констант устойчивости (см. табл. 1) и $\beta_{\text{равн}}$. Следовательно, несмотря на то, что в случае использования систем ХТЗ–ЦФЗ, ХТЗ–ДО, СХТЗ–ДО и СХТЗ–ЛД увеличение концентрации полимеров в растворе приводит к уменьшению значения $\beta_{\text{равн}}$, а для систем СХТЗ–ЦФЗ и ХТЗ–ЛД, напротив, к его увеличению, количество прочно закрепленного на полимерной матрице ЛВ в области полуразбавленных и концентрированных растворов невелико и составляет порядка 10–20% от общего количества введенного ЛВ.

Таким образом, изучение взаимодействия полисахаридов ХТЗ и СХТЗ с лекарственными веществами цефазолином, лидокаином и диоксидином методами УФ-спектроскопии, вискозиметрии и реологии показало, что это взаимодействие, осуществляемое посредством водородных связей, имеет ряд характерных особенностей, обусловленных ионогенной природой используемых полимеров и проявлением конформационно-надмолекулярного эффекта. Эти особенности приводят к тому, что существенное различие в характере взаимодействия полимеров с изучаемыми лекарственными веществами проявляется только в области разбавленных растворов. При переходе в область полуразбавленных растворов эти различия нивелируются вследствие имеющих место конформационно-надмолекулярных изменений в структуре полимеров, что приводит к сближению значений коэффициентов диффузии веществ различной природы из растворов полимеров через полупроницаемую мембрану. Следовательно, в полуразбавленной и концентрированной областях растворов определяющую роль играет не взаимодействие полимер–лекарственное вещество, а собственно надмолекулярная структура полимера в растворе.

ВЫВОДЫ

1. Показано, что смешение водных растворов ХТЗ и СХТЗ с водными растворами лидокаина и диоксидаина сопровождается образованием аддуктов реакции, представляющих собой комплексные соединения средней устойчивости, образованные посредством водородных связей.

2. Доказано, что добавление лекарственного вещества диоксидаина, представляющего собой вещество неэлектролитной природы, в раствор ХТЗ и СХТЗ в области разбавленного раствора не приводит к изменению конформационно-надмолекуляр-

ного состояния полимера, изменению количества лекарственного вещества, прочно удерживаемого полимерной цепью, и, как следствие, коэффициентов диффузии высвобождения лекарственных препаратов из растворов этих полимеров через полупроницаемую мембрану.

3. Добавление в раствор полимеров лекарственных веществ электролитной природы (цефазолина и лидокаина), напротив, сопровождается значительным изменением конформационно-надмолекулярного состояния полимера, количества лекарственного вещества, прочно удерживаемого полимерной цепью, и значений коэффициентов диффузии высвобождения лекарственных препаратов из растворов этих полимеров через полупроницаемую мембрану.

4. Показано, что повышение концентрации полимеров в исходном растворе по-разному сказывается на количестве аддукта реакции. В случае ХТЗ повышение концентрации полимера в исходном растворе приводит к увеличению количества аддукта реакции при использовании в качестве лекарственного вещества лидокаина и понижению его количества при использовании в этом качестве цефазолина и диоксидаина, а в случае СХТЗ, напротив, – к увеличению количества аддукта реакции СХТЗ–цефазолин и понижению количества аддукта реакций СХТЗ–лидокаин и СХТЗ–диоксидин.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Koilybayeva M., Ustenova G., Mustafina K. et al. // Proc. Intern. Multidisciplinary Sci. GeoConf. Surveying Geology and Mining Ecology Management. V. 18. Albena, Bulgaria: SGEM, 2018. P. 761.*
2. *Filatova E.V., Iakovlev S.G., Bonartsev A.P. et al. // Appl. Biochem. Microbiol. 2012. V. 48. № 6. P. 598.*
3. *Bykov V.A., Demina N.B., Velikaya E.V. et al. // Pharm. Chem. J. 2005. V. 39. I. 5. P. 265.*
4. *Filatova E.V., Iakovlev S.G., Bonartsev A.P. et al. // Appl. Biochem. Microbiol. 2012. V. 48. № 6. P. 598.*
5. *Shiji R., Manu M. Joseph, K. Raveendran Pillai et al. // Intern. J. Biol. Macromol. 2020. V. 165. P. 568.*
6. *Shah B.M., Palakurthi S.S., Khare T. et al. // Ibid. P. 722.*
7. *Guo F., Li G., Ma S. et al. // Intern. J. Polymer. Mater. Polymer. Biomater. 2020. V. 69. № 18. P. 1178.*
8. *Mahima Bansal, Anusha Dravid, Zaid Aqrawe et al. // J. Controlled Release. 2020. V. 328. P. 192.*
9. *Ramesh Gannimani, Pavan Walvekar, Veluru Ramesh Naidu et al. // Ibid. P. 736.*
10. *Тернышина Ю.В., Лобанов А.В., Хватов А.В. // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 11. С. 52.*
11. *Миронов В.Ф., Карасева А.Н., Цепяева О.В. // Химия и компьютер. моделирование. Бутлеровские сообщ. 2003. Т. 4. № 3. С. 45.*
12. *Шуришина А.С., Галина А.Р., Чернова В.В. и др. // Хим. физика. 2018. Т. 37. № 2. С. 56.*

13. *Инагамов С.Я., Шадманов К.К., Мухамедов Г.И.* // Amer. Scientific J. 2020. № 39. С. 23.
14. *Totea A.M., Dorin I., Laity P.R. et al.* // Europ. J. Pharm. Biopharm. 2020. V. 154. P. 270.
15. *Jie Liu, Jian Guan, Xiaocao Wan et al.* // J. Pharm. Sci. 2020. V. 109. № 3. P. 1356.
16. *Rizwanullah M., Alam M., Harshitab Mir S.R. et al.* // Curr. Pharm. Design. 2020. V. 26. № 11. P. 1206.
17. *Farheen F., Elango K., Devi Damayanthi R., Santhanalakshmi G.* // Res. J. Pharm. Technol. 2011. V. 4. № 7. P. 1106.
18. *Sengel-Tur C.T., Alcigi M.E., Ekim O. et al.* // Europ. J. Pharm. Biopharm. 2020. V. 157. P. 211.
19. *Bharathala S., Singh R., Sharma P.* // Intern. J. Biol. Macromol. 2020. V. 164. P. 45.
20. *Платэ Н.А., Васильев А.Е.* Физиологически активные полимеры. М.: Химия, 1986.
21. *Lazarus G.G., Singh M.* // Nanotechnol. Rev. 2016. V. 5. № 5. P. 425.
22. *Shahid Ud Din Wani, Surya Prakash Gautam, Zulfkar Latief Qadrie, Gangadharappa H.V.* // Intern. J. Biol. Macromol. 2020. V. 163. № 15. P. 2145.
23. *Radu I.C., Zaharia C., Iovu H. et al.* // Drug Delivery. 2019. V. 26. № 1. P. 318.
24. *Штильман М.И.* // Соросовский образоват. журн. 1998. Т. 4. № 5. С. 48.
25. *Relaño-Rodríguez I., Juárez-Sánchez R., Pavicic C. et al.* // J. Nanobiotechnol. 2019. V. 17. № 1. P. 69.
26. *Булатов И.П., Калинин М.И.* Практическое руководство по фотометрическим методам анализа. Л.: Химия, 1986.
27. *Баранов В.Г., Френкель С.Я., Агранова С.А. и др.* // Высокомолекуляр. соединения. Б. 1987. Т. 29. № 10. С. 745.
28. *Базунова М.В., Шуришина А.С., Чернова В.В., Кулиш Е.И.* // Хим. физика. 2016. Т. 35. № 12. С. 62.
29. *Crank J.* The Mathematics of Diffusion. Oxford: Clarendon Press, 1975.
30. *Виноградов Г.В., Малкин А.Я.* Реология полимеров. М.: Химия, 1977.
31. *Malkin A.Ya.* // Polym. Sci. A. 2009. V. 51. № 1. P. 80.
32. *Plyin S.O., Kulichikhin V.G., Malkin A.Ya.* // Polym. Sci. A. 2013. V. 55. № 8. P. 503.
33. *Базунова М.В., Шуришина А.С., Лаздин П.Ю., Кулиш Е.И.* // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 7. С. 49.

МОДЕЛИРОВАНИЕ АДсорбЦИИ ВОДОРОДА
НА КЛАСТЕРАХ Au_nNi_m , Au_nCu_m И Cu_nNi_m , $n + m = 13$ © 2022 г. Н. В. Дохликова^{1*}, А. К. Гатин¹, С. Ю. Сарвадий¹, С. А. Озерин¹,
Е. И. Руденко¹, М. В. Гришин¹, Б. Р. Шуб¹¹Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семёнова
Российской академии наук, Москва, Россия

*E-mail: dohlikovanv@gmail.com

Поступила в редакцию 21.05.2020;
после доработки 14.05.2021;
принята в печать 20.05.2021

В работе представлены результаты квантовохимического моделирования адсорбции атома водорода на биметаллических наночастицах AuNi, AuCu и CuNi. Установлено, что изменения электронной структуры этих кластеров зависят как от трансформации атомной структуры кластера, так и переноса заряда. Влияние переноса заряда проявляется наиболее заметно в кластерах, состоящих из атомов со слабо различающейся постоянной решетки Cu и Ni. При сильных различиях этого параметра изменения адсорбционных свойств будут определяться в большей степени трансформацией атомной структуры.

Ключевые слова: биметаллические наночастицы, золото, никель, медь, водород, адсорбция, теория функционала плотности, квантовохимическое моделирование, сканирующая туннельная микроскопия и спектроскопия.

DOI: 10.31857/S0207401X22040021

ВВЕДЕНИЕ

Современные адсорбенты [1], защитные покрытия [2], катализаторы [3], сенсоры [4], элементы электронных схем и улучшенные аккумуляторы [5] невозможно представить без использования различных функциональных наноразмерных материалов. Поэтому проблема разработки и поиска новых, обладающих более высокими характеристиками структурированных на наноразмерном уровне систем, остается актуальной. Вследствие этого покрытия на основе биметаллических наночастиц на подложках различной природы являются перспективными материалами с управляемыми физико-химическими свойствами [6–8]. Совокупность многочисленных особенностей атомного и электронного строения, характерных для структур такого типа, может привести к нелинейному и неаддитивному изменению параметров биметаллической системы, т.е. к синергетическому эффекту [9]. Таким образом, взаимодействие между компонентами биметаллической, нанесенной наноразмерной структуры приводит к тому, что такие системы могут иметь сложное внутреннее строение (т.е. атомную и электронную структуры) из-за чего многие вопросы о механизмах протекания на них химических процессов, в том числе адсорбции, десорбции и др., остаются открытыми.

Термин “атомная и электронная структура наноразмерной системы” означает совокупность связанных положительных ионов и электронов, которая характеризуется длинами и углами связей между атомами, а также распределением электронов по уровням энергии.

При использовании численного моделирования с применением теории функционала плотности (ТФП) можно получить подробную информацию об изменениях атомной и электронной структур моделей наночастиц – кластеров из состава описанных выше систем и проводить вычисления параметров адсорбции на них атомов и молекул. Для вычисления изменений электронной структуры проводятся расчеты плотностей состояний таких систем. Однако только сопоставление полученных данных численного моделирования с экспериментальными результатами сканирующей туннельной микроскопии и спектроскопии (СТМ/СТС), проведенных на хорошо определенных биметаллических структурированных на наноразмерном уровне покрытиях, позволяет достичь более полного понимания протекающих поверхностных реакций.

Биметаллические кластеры являются достаточно широко исследуемыми объектами. В ряде работ показано, что внедрение гетероатомов в кластер металла оказывает сильное воздействие

на его физико-химические свойства [10–12]. Например, добавление атома переходного металла в кластер золота [13] увеличивает энергетическую стабильность, т.е. энергию образования. При этом его адсорбционные и электронные свойства определяются особенностями взаимодействия внешних электронных орбиталей атомов золота и примеси, а именно степенью перекрытия $d-d$ и $s-d$ орбиталей атомов золота и переходного металла. Например, атомы Ni и Pt усиливают взаимодействие между атомами в кластере благодаря большему перекрытию s -орбиталей по сравнению с атомами Pd. Степень гибридизации $s-d$ -орбиталей и выраженности релятивистских эффектов также влияют на тенденцию к образованию планарных структур, которая наиболее сильна в кластерах Au–Pt и Au–Pd, что доказано в работе [14].

Исследование окисления CO на кластерах типа MAu_6 ($M = Ni, Pt, Pd$) [15] показало, что при допировании атомами Ni кислород адсорбируется на кластере в атомарной форме. Похожее исследование окисления CO на кластерах AuCu [16] выявило снижение реакционного барьера при добавлении Cu. При этом, однако, ухудшается селективность за счет более сильного связывания CO с кластером AuCu. Исследование устойчивости биметаллических кластеров NiCu на графене с дефектом (вакансией атома углерода) показало, что взаимодействие кластера с графеном через Ni энергетически выгодно за счет большего переноса заряда от Cu к Ni [17]. Применение ТФП для моделирования адсорбции CO_2 на кластерах Pd–Cu показало, что икосаэдрический кластер Pd_5Cu_8 относится к числу “магических”, т.е. обладает повышенной стабильностью, а перенос заряда от Cu к Pd может снизить отравление CO_2 [18]. Исследование каталитической реакции полугидрирования ацетилена $C_2H_2 + H_2 \rightarrow C_2H_4$ на биметаллических кластерах Pt–Cu показало, что происходит насыщение платины электронами, которое допускает образование комплекса этилена через π -связь [19].

На основании вышесказанного можно заключить, что биметаллические наночастицы представляют собой системы со сложно организованной внутренней структурой, физико-химические свойства которой обусловлены взаимным расположением и типом атомов, из которых она состоит. Поиск и исследование ключевых факторов, определяющих каталитические свойства наночастиц биметаллов, является одной из главных целей как настоящей работы, так и катализа на наночастицах в целом.

Ранее нами проведено исследование трансформации, т.е. изменения атомной и электронной структур кластеров Au [20], Cu и AuCu [21], Ni и AuNi [22], в том числе при взаимодействии с атомарным водородом. Цель нашей работы – определение качественных тенденций изменения

энергии адсорбции атома водорода при варьировании элементного состава биметаллических кластеров AuCu, AuNi и CuNi и выявление взаимосвязи между элементным составом кластера, его электронной структурой и параметрами адсорбции атома водорода.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

Численный эксперимент, моделирующий взаимодействие водорода с наночастицами на основе Au, Cu и Ni, проведен в рамках теории функционала плотности в обобщенном градиентном приближении и с функционалом PBE. Для расчетов использовали программные пакеты Quantum Espresso 5.1.1 (QE) [23] и OpenMX 3.8 (OMX) [24]. Релятивистские поправки движения электронов учтены при генерации ультрамягкого псевдопотенциала. Энергия отсечки базисного набора в пакете QE взята из рекомендаций к программным пакетам. Объем расчетной ячейки выбран после тестовых расчетов. Наборы примитивных базисных функций в пакете OMX взяты из документации к программному пакету. Спиновая поляризация не учитывалась. В результате моделирования определяли значения энергии и длины связи для каждого места адсорбции атома водорода на биметаллическом кластере, а также спроектированные плотности состояний отдельных атомов из ближайшего окружения адсорбата до и после взаимодействия с атомом водорода. Для получения более подробной информации кривые плотности состояний d - и s -орбиталей построены отдельно, поскольку при адсорбции водорода на наноразмерных системах переходных и благородных металлов они могут изменяться различным образом.

В качестве моделей наночастиц использованы 13-атомные кластеры. Ранее нами показано, что для качественного описания взаимодействия водорода с наночастицами достаточно кластеров именно такого размера [20]. Для исследований выбраны биметаллические кластеры двух различных типов: янус-кластеры и кластеры с одним замещенным атомом. Таким образом, в данной работе исследован ряд из шести кластеров с замещенным поверхностным атомом, обозначенных как: $Au_{12}Ni_1$, $Cu_{12}Ni_1$, $Cu_{12}Au_1$, $Ni_{12}Au_1$, $Au_{12}Cu_1$, $Ni_{12}Cu_1$, и шесть янус-кластеров, обозначенных как, Au_7Cu_6 , Cu_7Au_6 , Au_7Ni_6 , Ni_7Au_6 , Cu_7Ni_6 , Ni_7Cu_6 . Атомная структура всех биметаллических кластеров была оптимизирована, т.е. соответствовала локальному минимуму энергии. Для янус-кластеров Au_7Cu_6 и Au_7Ni_6 можно отметить тенденцию к планарности, свойственную небольшим кластерам золота [25].

Известно, что для кластеров металлов с одним и тем же количеством атомов характерно существование стабильных изомеров с близкими энергиями образования. Адсорбция атома водорода также мо-

Таблица 1. Энергия взаимодействия E_b и длина связи R_b атома H, адсорбированного на сайтах с различным числом центров S на поверхности монометаллических кластеров Au₁₃, Cu₁₃, Ni₁₃; d_z – центр распределения плотности состояний d -орбиталей

Кластер	S	E_b , эВ	R_b , Å	d_z , эВ
Au ₁₃	1	-2.64	1.61	-2.66
	2	-2.49	1.80	
	3	-2.34	1.91	
Cu ₁₃	1	-2.29	1.52	-0.66
	2	-2.58	1.69	
	3	-2.71	1.79	
Ni ₁₃	1	-2.59	1.52	0.0038
	2	-3.014	1.67	
	3	-3.098	1.77	

жет послужить причиной перехода от одного изомера к другому. Таким образом, изменения плотности состояний при адсорбции водорода могут быть связаны не только с образованием связи H–Me (Me = Au, Ni, Cu), но и с трансформацией атомной структуры кластера в целом. Поскольку основное внимание в данной работе посвящено исследованию изменений спектров электронов биметаллических кластеров при взаимодействии с водородом и сопоставлению полученных результатов с экспериментальными данными, происходящая при адсорбции трансформация атомной структуры внесет значительные возмущения в рассчитываемые плотности состояний. Для того чтобы этого избежать, взаимное расположение атомов металла в кластере до и после взаимодействия с водородом остается неизменным. Далее в статье положение адсорбированного атома водорода на кластере будем называть сайтом и обозначать буквой “s”.

Для кластеров с внедренным атомом проведены исследования двух сайтов адсорбции: на примесном атоме – s1 и соседнем с ним атоме – s2. Для янус-кластеров проведены исследования четырех сайтов адсорбции: два на интерфейсе – si и два на максимальном удалении от интерфейса, на “вершинах” – sv. Ниже подсистема сайта указывается в скобках, например: сайт на вершине меди – sv(Cu), на интерфейсе золота – si(Au), на внедренном атоме никеля – s1(Ni).

КВАНТОВОХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

На рис. 1 приведены кривые рассчитанных спроектированных плотностей d - и s -орбиталей и диаграммы энергетических уровней атомов однородных кластеров Au₁₃, Cu₁₃ и Ni₁₃ при адсорбции водорода. Согласно полученным данным атом

водорода взаимодействует с кластерами золота и меди со сдвигом плотности состояний d -орбиталей вниз относительно уровня Ферми (E_F), снижением плотности состояний s -орбиталей и образованием разрыхляющего состояния (рис. 1а, б). При взаимодействии с никелем такого не происходит, поскольку состояния вблизи уровня Ферми образованы в основном d -орбиталями (рис. 1в). Значения энергии связи для сайтов с разным числом центров S представлены в табл. 1. Как видно из таблицы, центр распределения плотности состояний d -орбиталей атомов Au и Cu расположены ниже уровня Ферми, а у атома Ni он практически лежит на уровне Ферми. Можно отметить, что для более легких атомов меди и никеля предпочтителен трехцентровый сайт адсорбции, в то время как для золота наиболее энергетически выгоден одноцентровый сайт.

Согласно предположению Норскова и Хаммера [26], существует взаимосвязь между химической активностью кластера и положением “центра тяжести” заполненных состояний его d -зоны. При расчете плотности состояний в биметаллических кластерах необходимо учитывать искажение атомной структуры, вызванное присутствием в них атомов разных типов. Биметаллический кластер может испытывать растяжение или сжатие в зависимости от атомного состава. При растяжении перекрытие атомных оболочек уменьшается, что приводит к сужению и сдвигу вверх распределения плотностей состояний относительно плотности состояний невозмущенного кластера. При сжатии перекрытие атомных оболочек, напротив, увеличивается, что приводит к расширению и сдвигу вниз распределения плотностей состояний.

Однако помимо трансформации атомной структуры в биметаллическом кластере возможно также перераспределение электронной плотности, что может привести к избыточному заряду на

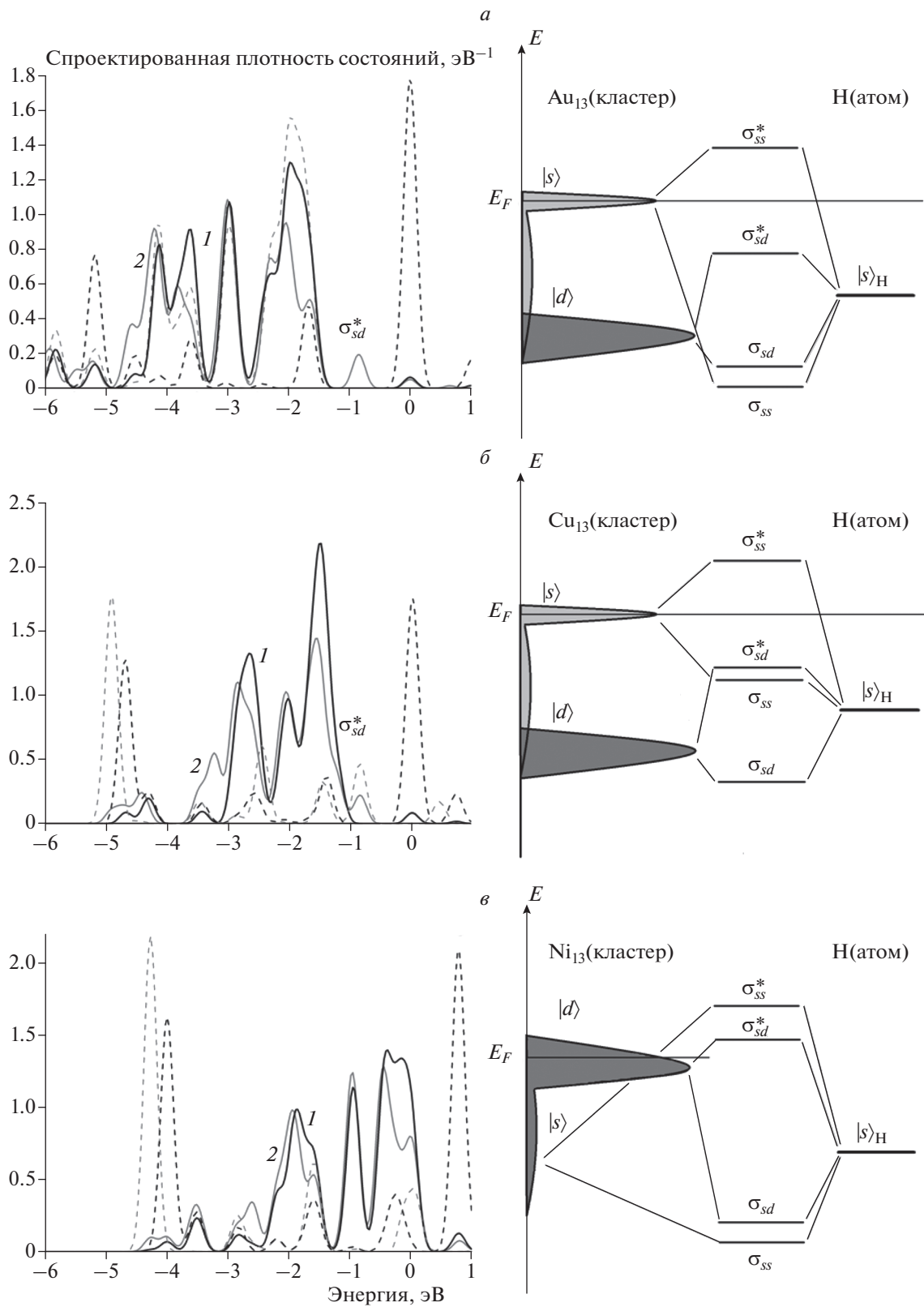


Рис. 1. Спроектированные плотности состояний *d*- и *s*-орбиталей атомов кластеров металлов при адсорбции атома Н и конфигурационные схемы адсорбционных комплексов: *a* – Au_{13} , *b* – Cu_{13} , *c* – Ni_{13} . На всех графиках: сплошные линии – плотность состояний *d*-орбиталей, штриховые линии – плотность состояний *s*-орбиталей; 1 (черная кривая) – плотность состояний до адсорбции атома Н, 2 (серая кривая) – плотность состояний после адсорбции атома Н, σ_{ss}/σ_{sd} – связывающая орбиталь, $\sigma_{ss}^*/\sigma_{sd}^*$ – разрыхляющая орбиталь полученного адсорбционного комплекса атома Н и кластера.

Таблица 2. Расчетные значения зарядов на внедренных атомах Au, Cu, Ni в кластерах Au₁₃, Cu₁₃ и Ni₁₃; e – заряд электрона

Атом\кластер	Au ₁₃	Cu ₁₃	Ni ₁₃
Au	0	-0.44e	-0.25e
Cu	+0.36e	0	-0.13e
Ni	+0.48e	+0.23e	0

Таблица 3. Разность между энергией связи сайта адсорбции атома водорода на поверхности биметаллических кластеров AuCu, AuNi, CuNi и энергией связи сайта адсорбции с тем же числом центров атома водорода на поверхности монометаллического кластера, ΔE_b

Кластер	Сайт	ΔE_b , эВ	Кластер	Сайт	ΔE_b , эВ	Кластер	Сайт	ΔE_b , эВ
Au ₇ Cu ₆	si(Au)	0.078	Au ₇ Ni ₆	si(Au)	0.051	Cu ₇ Ni ₆	si(Cu)	-0.134
	sv(Au)	0.068		sv(Au)	0.021		sv(Cu)	-0.153
	si(Cu)	-0.146		si(Ni)	0.004		si(Ni)	0.044
	sv(Cu)	-0.176		sv(Ni)	-0.027		sv(Ni)	0.071
Cu ₇ Au ₆	si(Au)	0.063	Ni ₇ Au ₆	si(Au)	0.038	Ni ₇ Cu ₆	si(Cu)	-0.145
	sv(Au)	0.075		sv(Au)	0.056		sv(Cu)	-0.161
	si(Cu)	-0.178		si(Ni)	-0.021		si(Ni)	0.055
	sv(Cu)	-0.021		sv(Ni)	0.013		sv(Ni)	0.067

некоторых атомах. Избыток или недостаток электронной плотности может повлиять на взаимодействие с атомом водорода неоднозначно, так как приводит к изменению уровня Ферми и трансформации атомной структуры. Анализ заселенности по Малликену показал, что в биметаллических кластерах атомы золота всегда заряжены отрицательно (Au⁻), а атомы никеля – положительно (Ni⁺). Атом меди приобретает отрицательный заряд в окружении атомов никеля (Cu⁻) и положительный заряд – в окружении атомов золота (Cu⁺). Наибольший заряд приобретает единственный внедренный атом (табл. 2).

На рис. 2 приведены кривые, иллюстрирующие рассчитанные спроектированные плотности состояний *d*- и *s*-орбиталей биметаллических кластеров Cu₇Au₆, Ni₇Au₆, Cu₇Ni₆. На рисунке показаны результаты адсорбции водорода на сайтах si трех кластеров из шести исследованных, поскольку качественные тенденции к изменению электронной структуры кластеров Au₇Cu₆ и Cu₇Au₆, Au₇Ni₆ и Ni₇Au₆, Cu₇Ni₆ и Ni₇Cu₆, соответственно, совпадают. В табл. 3 представлены величины изменения энергии связей сайтов адсорбции атома водорода на поверхности биметаллических кластеров и сайтов адсорбции с тем же числом центров атома водорода на поверхности монометаллического кластера. Согласно резонансной модели хемосорбции расширение распределения плотности состояний будет приво-

дить к уменьшению энергии связи, а сжатие, напротив, – к ее увеличению [27].

Расчет плотностей состояний показал, что изменения энергетических спектров в янус-кластерах AuCu и AuNi заключаются в расширении и сдвиге вниз по энергии плотности состояний атомов золота (рис. 2а, в). Распределение плотности состояний атомов меди, напротив, сужается и сдвигается вверх по энергии (рис. 2б). Плотность состояний атомов никеля практически не меняется (рис. 2г) по сравнению с этими же параметрами в соответствующих монометаллических кластерах. Очевидно, что поскольку равновесное расстояние между атомами Au больше, чем между атомами Cu и Ni, основная тенденция к изменению плотности состояний обусловлена трансформацией атомной структуры и заметней проявляется для атомов с заполненной *d*-оболочкой, Au и Cu. В янус-кластере CuNi плотность состояний атомов Cu и Ni не меняется существенно по сравнению с плотностями состояний в монометаллических Cu- и Ni-кластерах, поскольку равновесные расстояния между атомами Cu и Ni отличаются не сильно (рис. 2д, е).

Указанные тенденции к изменению плотности состояний в целом коррелируют с изменениями энергии связей сайтов адсорбции атома H на поверхности биметаллических кластеров и сайтов адсорбции с тем же числом центров атома H на поверхности монометаллического кластера, представленными в табл. 3. Согласно результатам расчетов,

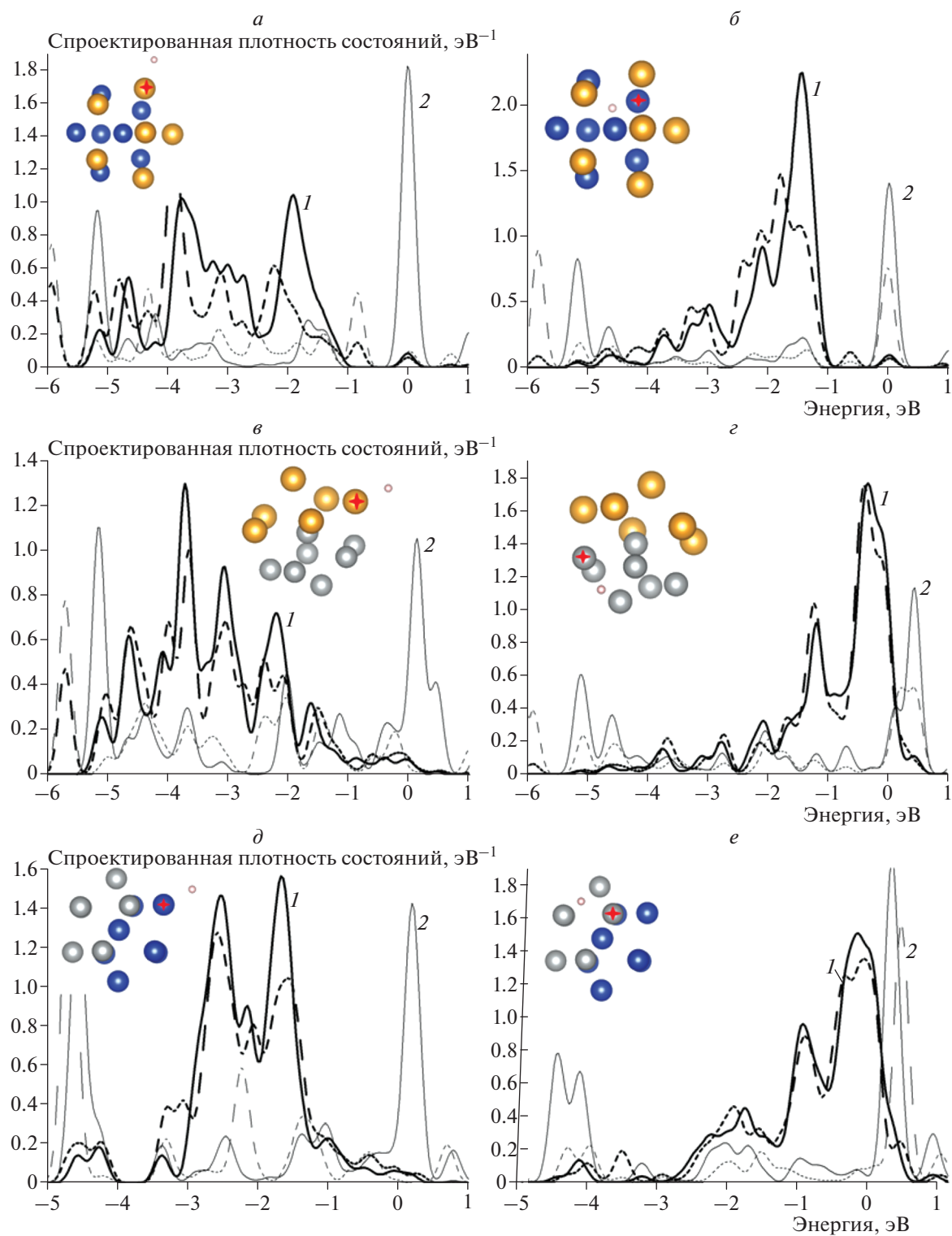


Рис. 2. Спроектированные плотности состояний d - и s -орбиталей атомов кластеров AuCu, AuNi и CuNi при адсорбции атома H для различных сайтов: *a* – сайт si(Au) кластера Cu_7Au_6 , *б* – сайт si(Cu) кластера Cu_7Au_6 , *в* – сайт si(Au) кластера Ni_7Au_6 , *г* – сайт si(Ni) кластера Ni_7Au_6 , *д* – сайт si(Cu) кластера Cu_7Ni_6 , *е* – сайт si(Ni) кластера Cu_7Ni_6 . На всех графиках: сплошные линии – до взаимодействия с атомом H, штриховые – после взаимодействия с атомом H; 1 (черная кривая) – плотность состояний d -орбиталей, 2 (серая кривая) – плотность состояний s -орбиталей. На вставках – атомные структуры кластеров биметаллов.

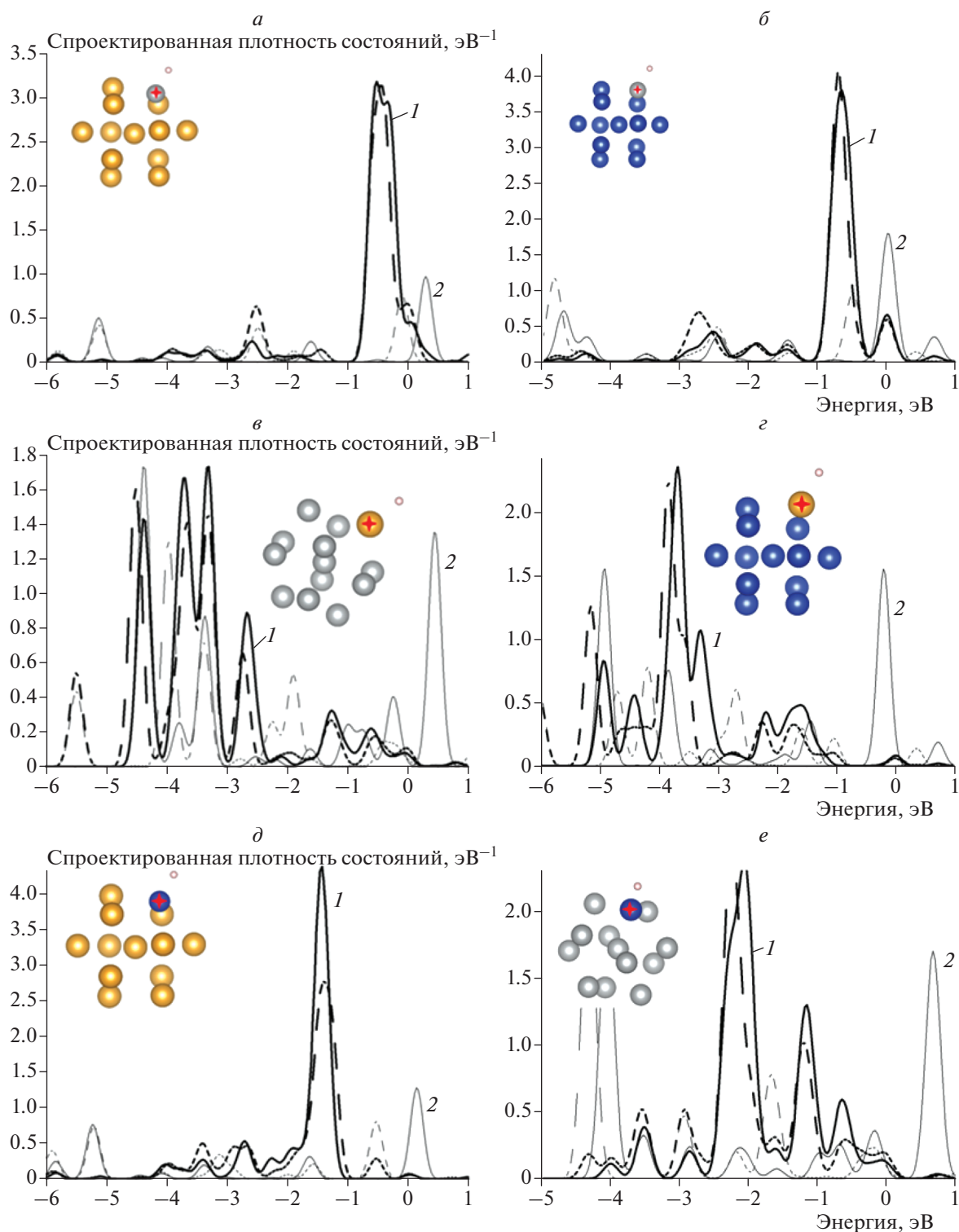


Рис. 3. Спроектированные плотности состояний d - и s -орбиталей атомов кластеров $\text{Au}_{12}\text{Ni}_1$, $\text{Cu}_{12}\text{Ni}_1$, $\text{Ni}_{12}\text{Au}_1$, $\text{Cu}_{12}\text{Au}_1$, $\text{Au}_{12}\text{Cu}_1$, $\text{Ni}_{12}\text{Cu}_1$ при адсорбции атома Н для различных сайтов: *a* – сайт $s1$ кластера $\text{Au}_{12}\text{Ni}_1$, *б* – сайт $s1$ кластера $\text{Cu}_{12}\text{Ni}_1$, *в* – сайт $s1$ кластера $\text{Ni}_{12}\text{Au}_1$, *г* – сайт $s1$ кластера $\text{Cu}_{12}\text{Au}_1$, *д* – сайт $s1$ кластера $\text{Au}_{12}\text{Cu}_1$, *е* – сайт $s1$ кластера $\text{Ni}_{12}\text{Cu}_1$. На всех графиках: сплошные линии – до взаимодействия с атомом Н, штриховые – после взаимодействия с атомом Н; 1 (черная кривая) – плотность состояний d -орбиталей, 2 (серая кривая) – плотность состояний s -орбиталей. На вставках – атомные структуры кластеров биметаллов.

энергия связи атома водорода на подсистеме Au уменьшается, а на подсистемах Cu и Ni увеличивается по сравнению с монометаллическими кластерами, что коррелирует с изменениями энергетических спектров под влиянием трансформации атомной структуры. В янус-кластере CuNi энергия связи атома H на медной подсистеме увеличивается, а на никелевой — уменьшается. Однако плотность состояний при этом практически неизменна. Видимо, в таком биметаллическом кластере с близкими значениями равновесных расстояний между атомами большую роль будет играть перераспределение электронной плотности. Действительно, согласно данным табл. 2, подсистема Cu приобретает отрицательный заряд, а подсистема Ni — положительный, что согласуется с изменениями энергии связей.

При адсорбции водорода плотность состояний в янус-кластерах AuCu и AuNi качественно изменяется так же, как и в монометаллических кластерах. Происходит сдвиг плотности состояний *d*-орбиталей вниз по энергии и снижение плотности состояний *s*-орбиталей в околофермиевской области для атомов золота (рис. 2а, в) и меди в кластере AuCu (рис. 2б), при этом энергетический спектр атомов никеля не меняется (рис. 2г). В янус-кластере CuNi плотность состояний атомов Ni (рис. 2е) и атомов Cu в кластере CuNi (рис. 2д) практически не меняется. Полученные результаты моделирования коррелируют с результатами СТМ/СТС-экспериментов [20–22, 28]. Согласно им, после экспозиции в водороде наблюдалось снижение проводимости туннельного контакта для подсистемы Au в биметаллическом покрытии AuNi, причем вольт-амперные характеристики подсистемы Ni не менялись. При экспозиции в водороде биметаллического покрытия AuCu происходило снижение проводимости подсистем и золота и меди. На проводимость структуры CuNi экспозиция в водороде не оказывала заметного влияния.

На рис. 3 приведены кривые рассчитанных спроектированных плотностей состояний *d*- и *s*-орбиталей биметаллических кластеров Au₁₂Ni₁, Cu₁₂Ni₁, Ni₁₂Au₁, Cu₁₂Au₁, Au₁₂Cu₁, Ni₁₂Cu₁. Для краткости показаны результаты адсорбции атома H на сайтах s1, поскольку изменения энергетических спектров на сайте s2 практически аналогичны изменениям в соответствующих монометаллических кластерах. Ниже представлены изменения энергии связей сайтов адсорбции атома водорода на поверхности биметаллических кластеров и сайтов адсорбции с тем же числом центров атома водорода на поверхности монометаллического кластера:

Кластер	Au ₁₂ Ni ₁	Cu ₁₂ Ni ₁	Cu ₁₂ Au ₁	Ni ₁₂ Au ₁	Au ₁₂ Cu ₁	Ni ₁₂ Cu ₁
ΔE_b , эВ	0.170	0.069	0.079	0.013	-0.024	-0.137

Поскольку на единственном замещенном атоме в биметаллическом кластере накопление заряда больше, можно предположить отклонения от резонансной модели хемосорбции.

Действительно, расчеты показали, что плотность состояний атома Ni⁺ сдвинута вниз (рис. 3а, б) и энергия связи с атомом H меньше, чем в монометаллическом кластере. Как можно заключить, здесь проявляется влияние заряда, при доминирующей трансформации атомной структуры плотность состояний должна была сдвигаться вверх по энергии. Плотность состояний внедренного атома Au⁻ сдвинута вниз по энергии (рис. 3в, г) и энергия связи с атомом H меньше, чем в монометаллическом кластере, что говорит о преобладающем по-прежнему влиянии трансформации атомной структуры. Энергия связи внедренного атома Cu с атомом H всегда больше, чем в монометаллическом кластере, при этом плотность состояний атома Cu⁺ в окружении атомов Au сдвигается вверх по энергии (рис. 3д), что указывает на преобладающее влияние трансформации атомной структуры, а плотность состояний атома Cu⁻ в окружении атомов Ni сдвигается вниз по энергии (рис. 3е), что может быть связано с влиянием заряда.

ВЫВОДЫ

Для определения взаимосвязи изменений атомной и электронной структур наночастиц биметаллов и их адсорбционных свойств в данной работе с помощью ТФП-моделирования исследовано взаимодействие атома водорода с кластерами биметаллов AuNi, AuCu, CuNi. Установлено, что:

1. Изменения электронной структуры кластеров биметаллов зависят как от трансформации атомной структуры кластера, так и от переноса заряда между атомами кластера.
2. Преобладающий фактор при изменении электронной структуры обусловлен элементарным составом кластеров и разностью равновесных межатомных расстояний монометаллических кластеров.
3. В кластерах, содержащих атомы с большой разностью равновесных межатомных расстояний, а именно AuCu, AuNi, основное влияние оказывает трансформация атомной структуры.
4. В кластерах CuNi межатомные расстояния отличаются незначительно, поэтому изменения адсорбционных свойств, главным образом, связаны с переносом заряда между атомами кластера.
5. Результаты численного моделирования коррелируют с данными экспериментов по адсорбции атома водорода на биметаллических структурированных на наноровне покрытиях AuNi, AuCu, CuNi, выполненными с помощью методик сканирующей туннельной микроскопии/спектроскопии.

Все расчеты выполнены с использованием ресурсов Межведомственного суперкомпьютерного центра РАН (МСЦ РАН).

Работа выполнена в рамках государственного задания (номер госрегистрации темы АААА-А20-120013190076-0), а также при финансовой поддержке Российским фондом фундаментальных исследований (грант № 18-03-00060).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Liu W.Z., Xu X.J., Wang Y.J. et al.* // Chin. Sci. Bull. 2010. V. 55. № 4–5. P. 373.
2. *Sharma R.P., Raut S.D., Jadhav V.V. et al.* // Mater. Lett. 2019. V. 237. P. 165.
3. *Ling X.Y., Yan R.X., Lo S. et al.* // Nano Res. 2014. V. 7. № 1. P. 132.
4. *Khan S.B., Rahman M.M., Akhtar K. et al.* // Plos One. 2014. V. 9. № 10. P. 7.
5. *Zhou G., Zhu J., Chen Y.J. et al.* // Electrochim. Acta. 2014. V. 123. P. 450.
6. *Свиридова Т.В., Антонова А.А., Бойков Е.В. и др.* // Хим. физика. 2013. Т. 32. № 4. С. 29.
7. *Матвеева В.Г., Степачёва А.А., Шиманская Е.И. и др.* // Хим. физика. 2019. Т. 38. № 11. С. 77.
8. *Билалов Т.Р., Гумеров Ф.М., Габитов Ф.Р.* // Сверхкритич. флюиды. 2018. Т. 13. № 2. С. 40.
9. *Gross A.* // Top. Catal. 2006. V. 37. № 1. P. 29.
10. *Яржемский В.Г., Дьяков Ю.А., Изотов А.Д. и др.* // Журн. неорган. химии. 2019. Т. 64. № 10. С. 1057.
11. *Яржемский В.Г., Казарян М.А., Дьяков Ю.А. и др.* // Там же. 2017. Т. 62. № 1. С. 69.
12. *Яржемский В.Г., Изотов А.Д., Казарян М.А. и др.* // ДАН. 2015. Т. 462. № 1. С. 55.
13. *Yuan D.W., Wang Y., Zeng Z.* // J. Chem. Phys. 2005. V. 122. № 11. P. 11.
14. *Ranjan P., Chakraborty V.* // J. Nanopart. Res. 2020. V. 22. № 2. P. 11.
15. *Nigam S., Sahoo S.K., Sarkar P. et al.* // Chem. Phys. Lett. 2013. V. 584. P. 108.
16. *Ma L., Laasonen K., Akola J.* // J. Phys. Chem. C. 2017. V. 121. № 20. P. 10876.
17. *Montejo-Alvaro F., Rojas-Chavez H., Herrera-Rivera R. et al.* // Physica E. 2020. V. 118. P. 6.
18. *Baraiya B.A., Mankad V., Jha P.K.* // Spectrochim. Acta A. 2020. V. 229. P. 8.
19. *Ayodele O.B., Cai R.S., Wang J.G. et al.* // ACS Catal. 2020. V. 10. № 1. P. 451.
20. *Дохликowa Н.В., Колченко Н.Н., Гришин М.В. и др.* // Рос. Нанотехнол. 2016. Т. 11. № 1-2. С. 17.
21. *Гатин А.А., Гришин М.В., Дохликowa С.В. и др.* // Рос. Нанотехнол. 2018. Т. 13. № 9–10. С. 3.
22. *Гришин М.В., Гатин А.К., Дохликowa Н.В. и др.* // Рос. Нанотехнол. 2016. Т. 11. № 11–12. С. 49.
23. *Giannozzi P., Andreussi O., Brumme T. et al.* // J. Phys. Condens. Matter. 2017. V. 29. № 46. P. 30.
24. *Ozaki T., Kino H.* // Phys. Rev. B. 2004. V. 69. № 19. P. 19.
25. *Assadollahzadeh B., Schwerdtfeger P.* // J. Chem. Phys. 2009. V. 131. № 6. P. 11.
26. *Hammer B., Norskov J.K.* // Adv. Catal. 2000. V. 45. P. 71.
27. *Hammer B., Norskov J.K.* // Surf. Sci. 1996. V. 359. № 1–3. P. 306.
28. *Гришин М.В., Гатин А.К., Дохликowa Н.В. и др.* // Хим. физика. 2019. Т. 38. № 1. С. 3.

ВЛИЯНИЕ СПОНТАННЫХ ФЛУКТУАЦИЙ НА ВОЗНИКНОВЕНИЕ И РАЗВИТИЕ ТУРБУЛЕНТНОСТИ. 2. ОСОБЕННОСТИ ЭВОЛЮЦИИ НЕУСТОЙЧИВОЙ СИСТЕМЫ

© 2022 г. И. В. Лебедь*

Институт прикладной механики Российской академии наук, Москва, Россия

*E-mail: lebed-ivl@yandex.ru

Поступила в редакцию 09.03.2021;
после доработки 27.04.2021;
принята в печать 20.05.2021

Уравнения многомоментной гидродинамики привлечены для изучения процесса искажения регулярных режимов течения в задаче обтекания покоящейся сферы. Исследуется влияние спонтанных флуктуаций, которые постоянно присутствуют в среде независимо от внешнего воздействия. Показано, что поведение неустойчивой системы является зеркальным отражением ее поведения в режиме устойчивости. Изменение направления эволюции системы, потерявшей устойчивость, исключает возможность участия спонтанных флуктуаций в возникновении и развитии турбулентности. Таким образом, эта ответственность полностью ложится на неупорядоченные возмущения, появляющиеся в среде за счет внешнего воздействия. При отсутствии неупорядоченных возмущений спонтанные флуктуации обеспечивают выполнение законов сохранения в системе, потерявшей устойчивость. Однако спонтанные флуктуации не в состоянии исказить ламинарную картину течения в следе за сферой.

Ключевые слова: неустойчивость, спонтанные флуктуации, турбулентность.

DOI: 10.31857/S0207401X22040045

ВВЕДЕНИЕ

Настоящая работа посвящена исследованию влияния спонтанных флуктуаций на возникновение и развитие турбулентности. Уравнения многомоментной гидродинамики привлечены для численного моделирования хаотического искажения регулярных режимов течения в задаче обтекания покоящейся сферы. В первой части исследования [1] детерминистические уравнения многомоментной гидродинамики дополнены стохастическими членами, ответственными за спонтанные флуктуации. Проведен учет вклада спонтанных флуктуаций в парную энтропию системы. Показано, что потеря устойчивости течения сопровождается качественным изменением поведения спонтанных флуктуаций.

В разд. 1 исследования формулируются общие представления о спонтанных флуктуациях и обсуждаются характерные особенности поведения неустойчивой системы, являющегося зеркальным отражением ее поведения в режиме устойчивости. Исследуется также воздействие зеркального отраженного характера эволюции неустойчивой системы на вероятность возникновения спонтанной флуктуации. В разд. 2 уравнения многомоментной гидродинамики, в которых учитывается

вклад спонтанных флуктуаций, интегрируются численно в режиме неустойчивости. Обсуждение полученных результатов проводится в разд. 3.

1. МОДЕЛИРОВАНИЕ СПОНТАННЫХ ФЛУКТУАЦИЙ

Неупорядоченные возмущения возникают набегающем потоке за счет внешнего воздействия. Движущаяся жидкая частица приносит возникающие перед сферой неупорядоченные возмущения в зону закручивания за сферой. В отличие от неупорядоченных возмущений спонтанные флуктуации существуют в каждой точке среды постоянно, независимо от внешнего воздействия. Пусть $N_{\delta V}$ есть число частиц, содержащихся в выделенном элементе объема газа δV , $N_{\delta V} \gg 1$. Частицы пересекают границы выделенного элемента объема за счет самопроизвольного (спонтанного) хаотического движения. В результате величина $N_{\delta V}$ флуктуирует около своего среднего по ансамблю значения $\langle N_{\delta V} \rangle$ [2]:

$$N_{\delta V} = \langle N_{\delta V} \rangle + \delta N_{\delta V}^{(s)}$$

Здесь $\delta N_{\delta V}^{(s)}$ есть спонтанная флуктуация числа частиц в выделенном объеме $\langle N_{\delta V} \rangle$. Среднее квадратичное отклонение $\left[\left\langle \left(\delta N_{\delta V}^{(s)} \right)^2 \right\rangle \right]^{1/2}$ является мерой интенсивности спонтанной флуктуации:

$$\left\langle \left(\delta N_{\delta V}^{(s)} \right)^2 \right\rangle = \langle N_{\delta V}^2 \rangle - \langle N_{\delta V} \rangle^2.$$

В состоянии статистического равновесия [3]

$$\Delta N_{\delta V} = \frac{\left\langle \left(\delta N_{\delta V}^{(s)} \right)^2 \right\rangle^{1/2}}{\langle N_{\delta V} \rangle} = \langle N_{\delta V} \rangle^{-1/2}. \quad (1.1)$$

Определим коэффициент K_s как отношение характерной величины спонтанной флуктуации скорости течения $\delta U^{(s)}$ к характерной скорости течения U , $K_s = |\delta U^{(s)}|/U \ll 1$. Пусть L_h является характерным пространственным масштабом, на котором скорость течения изменяется в порядке своей величины, а L_h/U — характерным временным масштабом изменения скорости течения. Тогда $K_s L_h$ является характерным пространственным масштабом изменения спонтанной флуктуации скорости течения, а $\tau_{s1} = K_s L_h/U$ — характерным временным масштабом ее изменения.

В соответствии с представлениями из работы [4] каждую из измеряемых гидродинамических величин: плотность числа частиц n , скорость течения U , температуру T , тензор напряжений p_{ij} и тепловой поток q , следует дополнить составляющей, ответственной за спонтанные флуктуации, — $\delta n^{(s)}$, $\delta U^{(s)}$, $\delta T^{(s)}$, $\delta p_{ij}^{(s)}$, $\delta q^{(s)}$ соответственно. Уравнения сохранения для гидродинамических величин, дополненных спонтанными флуктуациями, представлены в [4]. Уравнения сохранения выполняются в том случае, если каждая из флуктуаций $\delta n^{(s)}$, $\delta U^{(s)}$, $\delta T^{(s)}$, $\delta p_{ij}^{(s)}$, $\delta q^{(s)}$ пропорциональна K_s , а $K_s L_h$ и τ_{s1} являются характерными масштабами изменения спонтанных флуктуаций.

Спектральный метод решения уравнений многомоментной гидродинамики позволяет представить каждую гидродинамическую величину в терминах безразмерных коэффициентов \hat{C}_i . Коэффициенты \hat{C}_i находятся из решения системы уравнений (1.1) из [1]. В докритическом диапазоне $\text{Re} < \text{Re}_0^*$ стационарное решение $\hat{C}_i^{(0)}$, $i = 1, \dots, 20$, этой системы устойчиво. Возникающие малые отклонения от стационарного решения $\hat{C}_i^{(0)}$ (регулярные и хаотические) распадаются. В результате малые отклонения дают пренебрежимо малый вклад в распределения гидродинамических величин.

Качественно иной порядок имеет место в за- критическом диапазоне $\text{Re} > \text{Re}_0^*$. Пересечение критического значения числа Рейнольдса Re_0 сопровождается ростом малых отклонений. Растущая регулярная флуктуация $\delta \hat{C}_i^{r(0)}$ достигает порядка величины стационарного решения $\hat{C}_i^{(0)}$. Ансамбль Гиббса распадается. После потери устойчивости решение $\hat{C}_i^{(0)}$ уже не может удовлетворить законам сохранения числа частиц, импульса и энергии. При отсутствии неупорядоченных возмущений выполнение законов сохранения обеспечивается за счет спонтанных флуктуаций. Система уравнений многомоментной гидродинамики (1.1) из [1] дополняется членами, ответственными за эволюцию спонтанных флуктуаций. Таким образом, уравнения для спонтанных флуктуаций решаются совместно с уравнениями для регулярных коэффициентов. Для выполнения уравнений сохранения поведение во времени и в пространстве спонтанных флуктуаций должно подстраиваться под поведение главных гидродинамических величин. Таким образом, в зоне закручивания в следе за сферой спонтанные флуктуации будут вести себя во времени и в пространстве вполне определенным образом в соответствии с законами сохранения.

В разд. 1 из [1] вклад спонтанных флуктуаций учтен в коэффициентах \hat{C}_i . Пропорциональный коэффициенту $\hat{C}_{20}^{(0)}$ член доминирует в распределении скорости течения в следе за сферой (см. уравнение (3.9) из [5]). Поэтому спонтанную флуктуацию скорости течения следует интерпретировать в терминах спонтанной флуктуации $\delta \hat{C}_{20}^{s(0)}$. В соответствии с уравнением (1.5) из [1] $\delta U^{s(0)} = U_0 \text{Re} \delta \hat{C}_{20}^{s(0)}$, тогда $K_s = \text{Re} |\delta \hat{C}_{20}^{s(0)}|$. Подставим распределения измеряемых гидродинамических величин (уравнения (4.4)–(4.10) из [6]), дополненные спонтанными флуктуациями, в уравнения сохранения из [4]. Уравнения сохранения выполняются в том случае, если

$$|\delta \hat{C}_i^{s(0)}| \sim K_s, \quad i = 1, \dots, 19. \quad (1.2)$$

Таким образом, коэффициент K_s будет одно- временно характеризовать как интенсивность спонтанных флуктуаций скорости течения, так и интенсивность спонтанных флуктуаций остальных измеряемых гидродинамических величин. Наряду с локальным коэффициентом K_s определим осредненный во времени и в пространстве коэффициент $\bar{K}_s = \text{Re} |\delta \hat{C}_{20}^{s(0)}|$.

Моделируя эволюцию спонтанной флуктуации, положим, что в некоторый момент времени флуктуация $\delta \hat{C}_{20,i}^{s(0)}$, $i = r, \theta$, мгновенно появляется

в каждой элементарной ячейке среды объемом δV в следе за сферой. Дальнейшее поведение спонтанной флуктуации $\delta \hat{C}_{20,i}^{s(0)}$ описывается уравнением сохранения импульса (1.11) из [1]. Решение этого уравнения раскрывает поведение во времени возникшей мгновенно спонтанной флуктуации $\delta \hat{C}_{20,i}^{s(0)}$. В отличие от неупорядоченных возмущений спонтанные флуктуации возникают в каждой ячейке зоны закручивания за счет самопроизвольного хаотического движения частиц. Поэтому существует единственный интервал времени τ_{s2} , соответствующий как поочередному возникновению, так и распаду спонтанной флуктуации в ячейке. Характерный интервал $\tau_{s2} = \tau_{s2}(t)$ определяется характерным временем изменения регулярной флуктуации в соответствии с уравнением сохранения импульса:

$$\frac{1}{\tau_{s2}} = \left| \frac{\partial \delta C_{20}^{r(0)}}{\partial t} \frac{1}{\delta C_{20}^{s(0)}} \right|. \quad (1.3)$$

В соответствии с представляемой моделью эволюция спонтанной флуктуации $\delta \hat{C}_{20,i}^{s(0)}$, мгновенно возникшей в некоторый начальный момент $t = 0$, протекает на отрезке времени τ_{s2} . Следующая спонтанная флуктуация $\delta \hat{C}_{20,i}^{s(0)}$ возникает в ячейке также мгновенно в момент времени $t = \tau_{s2}$. Эволюция следующей спонтанной флуктуации также протекает в соответствии с уравнением (1.11) из [1]. Это уравнение решается на каждом отрезке времени τ_{s2} независимо от результата решения этого уравнения в предшествующий отрезок времени.

Представим спонтанную флуктуацию $\delta \hat{C}_{20,i}^{s(0)}$, $i = r, \theta$, в виде

$$\delta \hat{C}_{20,i}^{s(0)}(t, \mathbf{x}) = \pm \left| \delta \hat{C}_{20}^{s(0)} \right| + \Delta \hat{C}_{20,i(n)}^{s(0)}(t). \quad (1.4)$$

Пусть осредненная флуктуация $\delta \hat{C}_{20}^{s(0)}$ крайне слабо изменяется на масштабе, соответствующем размеру ячейки δl , $(\delta l)^3 \sim \delta V$. Положим, что в каждой точке n -ячейки спонтанная флуктуация $\Delta \hat{C}_{20,i(n)}^{s(0)}$ имеет одно и то же значение. То есть флуктуация $\Delta \hat{C}_{20,i(n)}^{s(0)}$ моделируется функцией, которая постоянна внутри каждой ячейки. Случайная величина $\Delta \hat{C}_{20,i(n)}^{s(0)}$ мгновенно появляется в ячейке в некоторый начальный момент времени $t = 0$. Номер ячейки n определяет ее место в пространстве, $n = n(\mathbf{x})$. Таким образом, пространственное распределение флуктуации $\Delta \hat{C}_{20,i(n)}^{s(0)}$ из уравнения (1.4) моделируется гистограммой в каждый момент времени t .

Решение уравнения сохранения импульса позволит отыскать некоторые статистические свойства стохастических флуктуаций $\delta \hat{C}_{20,i}^{s(0)}$. Простота представленной модели исключает необходимость нахождения других статистических свойств флуктуаций.

В соответствии с представлениями, заложенными во времена Л. Больцмана [7], вероятность появления системы в некотором состоянии прямо пропорциональна объему W , который это состояние системы занимает в Γ -пространстве:

$$P_{dir} = A_{dir} W. \quad (1.5)$$

В уравнении (1.5) A_{dir} есть некоторая постоянная, $6N$ -мерное Γ -пространство является фазовым пространством всех N частиц, составляющих систему. В соответствии с постулатом (1.5) вероятность появления системы в некотором состоянии возрастает с увеличением объема, занимаемого этим состоянием в Γ -пространстве. Соотношение, устанавливающее связь между объемом W и энтропией системы S , имеет вид [7]

$$k \ln W = S. \quad (1.6)$$

Уравнение (1.6) справедливо как для энтропии Больцмана S_B , так и для определенной в работе [8, Гл.6] парной и одночастичной энтропии системы – S_p и S_1 соответственно. Подстановка уравнения (1.6) в уравнение (1.5) приводит к выражению для вероятности, которое А. Эйнштейн впервые применил к исследованию флуктуаций [3]:

$$P_{dir} = A_{dir} \exp(S/k). \quad (1.7)$$

При формулировке постулата (1.5) и определения (1.6) не использовались какие-либо ограничения. Поэтому постулат (1.5) и определение (1.6) могут быть применены как для ансамбля систем (ансамбля Гиббса), так и для отдельной системы. При этом система может находиться как в состоянии статистического равновесия, так и в неравновесном состоянии. Система может оказаться в некотором состоянии как за счет спонтанной флуктуации, так и в результате внешнего воздействия. Внешнее воздействие способно повлиять на процесс спонтанного возникновения некоторого состояния системы – оно может внести поправку в уравнение (1.7).

Пусть некоторая система пребывает в состоянии статистического равновесия. В этом случае

$$S = \bar{S}^{(Eq)} + \delta S^{s(Eq)}. \quad (1.8)$$

Здесь $\bar{S}^{(Eq)}$ – средняя по ансамблю энтропия системы, находящейся в состоянии статистического равновесия; $\delta S^{s(Eq)}$ – спонтанная флуктуация энтропии $\bar{S}^{(Eq)}$. Последняя обладает максимально возможным значением [3], поэтому состояние ста-

статистического равновесия исключает возможность появления положительно определенной спонтанной флуктуации энтропии, т.е. $\delta S^{s(Eq)}/k < 0$. Подставим уравнение (1.8) в уравнение (1.7). Тогда получаем

$$P_{dir}(\delta S^{s(Eq)}) = A_{dir}^{(Eq)} \exp\left(\frac{\delta S^{s(Eq)}}{k}\right), \quad \frac{\delta S^{s(Eq)}}{k} < 0; \quad (1.9)$$

здесь

$$A_{dir}^{(Eq)} = A_{dir} \exp\left(\frac{\bar{S}^{(Eq)}}{k}\right).$$

В соответствии с уравнением (1.9) ненормированная вероятность возникновения спонтанной флуктуации энтропии уменьшается по мере роста абсолютной величины флуктуации $|\delta S^{s(Eq)}/k|$.

В отсутствие внешнего воздействия система находится в состоянии статистического равновесия. Внешнее воздействие, кратковременное или постоянное, переводит систему в неравновесное состояние. Пусть внешнее воздействие вынуждает твердую сферу радиуса a двигаться равномерно и прямолинейно через неподвижный газ со скоростью U_1 , намного меньшей скорости звука. Число Рейнольдса Re_1 соответствует движению сферы со скоростью U_1 . В условиях квазиизолированности описание системы может проводиться без учета взаимодействия этой системы с окружающей средой [4]. Пусть сфера внезапно останавливается в момент времени $t = t^{(l)}$. Тогда к моменту времени $t = t^{(h)}$ система перейдет из неравновесного состояния в состояние статистического равновесия. В момент времени $t^{(l)}$ система имеет среднее по ансамблю значение энтропии $\bar{S}(Re_1)$, к моменту времени $t^{(h)} > t^{(l)}$ средняя по ансамблю энтропия системы станет равной $\bar{S}^{(Eq)}$. Учитывая уравнение (1.7), получаем

$$P_{dir}(\delta S^s(Re_1)) = A_{dir}^{(l)} \exp\left\{\frac{\delta S^s(Re_1)}{k}\right\}, \quad (1.10)$$

$$\delta S^s(Re_1) = S - \bar{S}(Re_1);$$

здесь

$$A_{dir}^{(l)} = A_{dir} \exp\left\{\frac{\bar{S}(Re_1)}{k}\right\}, \quad \bar{S}(Re_1) < \bar{S}^{(Eq)}.$$

В соответствии с уравнением (1.10) вероятность положительно определенной спонтанной флуктуации $\delta S^s(Re_1) > 0$ превалирует над вероятностью отрицательно определенной спонтанной флуктуации $\delta S^s(Re_1) < 0$. Флуктуация $\delta S^s(Re_1) > 0$ средней по ансамблю энтропии $\bar{S}(Re_1)$ стремится направить

систему к состоянию статистического равновесия.

Менее вероятная флуктуация $\delta S^s(Re_1) < 0$ энтропии $\bar{S}(Re_1)$ стремится направить систему в противоположную сторону. В соответствии с уравнением (1.10) спонтанная флуктуация $\bar{S}^{(Eq)} - \bar{S}(Re_1) > 0$ имеет максимальную вероятность. Эта флуктуация возникает в гидродинамическом масштабе времени, обладающем порядком величины $t^{(h)} - t^{(l)}$. Пространственный масштаб флуктуации $\bar{S}^{(Eq)} - \bar{S}(Re_1) > 0$ превосходит радиус сферы a . Отметим, что само понятие спонтанной флуктуации энтропии $\bar{S}(Re_1)$ теряет смысл на гидродинамическом масштабе [2].

Пусть в любой момент $t < t^{(l)}$ внешнее воздействие поддерживает систему в неравновесном стационарном состоянии, обладающем энтропией $\bar{S}(Re_1) < \bar{S}^{(Eq)}$. Внешнее воздействие препятствует движению системы в направлении состояния статистического равновесия. Таким образом, внешнее воздействие исключает (или значительно уменьшает) вероятность появления положительно определенной спонтанной флуктуации $\delta S^s(Re_1) > 0$, т.е. внешнее воздействие искажает уравнение (1.10). Внешнее воздействие вынуждает систему находиться в том или ином состоянии. Поэтому понятие вероятности появления системы в том или ином состоянии за счет спонтанной флуктуации теряет смысл. Таким образом, уравнение (1.10) становится некорректным при наличии внешнего воздействия.

Начиная со времени $t = t^{(l)}$, прямые уравнения описывают перевод системы в состояние статистического равновесия из состояния, имеющего энтропию $\bar{S}(Re_1)$. Изменим в момент времени $t = t^{(h)}$ — скорости всех частиц на противоположные по знаку величины. В этом случае к моменту времени $t = 2t^{(h)}$ система вернется в исходное неравновесное состояние, которое она имела в момент времени $t^{(l)}$. Отметим, что возвращение в неравновесное состояние возможно лишь при полной изоляции системы. Переход из равновесного состояния в неравновесное описывается обратными уравнениями. Й. Лошмидт привел этот пример в своем диспуте с Л. Больцманом [8, Гл.7].

Таким образом, в устойчивой системе при отсутствии внешнего воздействия прямые уравнения гидродинамики описывают переход от состояния с меньшей энтропией $\bar{S}(Re_1)$ к состоянию с большей энтропией $\bar{S}^{(Eq)}$, т.е. ведут систему в направлении состояния статистического равновесия. В отсутствие внешнего воздействия обратные уравнения описывают крайне маловероятный пере-

ход из состояния с большей энтропией $\bar{S}^{(Eq)}$ в состояние с меньшей энтропией $\bar{S}(Re_1)$, т.е. уведат систему из состояния статистического равновесия.

Пусть внешнее воздействие вынуждает твердую сферу двигаться равномерно и прямолинейно через неподвижный газ со скоростью $U_2 > U_1$. Движение сферы с более высокой скоростью $U_2 > U_1$ соответствует более низкому значению энтропии $\bar{S}(Re_2) < \bar{S}(Re_1)$. В устойчивом стационарном режиме для достижения более низкого значения энтропии $\bar{S}(Re_2) < \bar{S}(Re_1)$ необходимо усилить внешнее воздействие, т.е. требуется дополнительное внешнее воздействие. Пусть система после достижения критического значения энтропии $\bar{S}(Re_0^*) < \bar{S}(Re_2)$ теряет свою устойчивость. После потери устойчивости происходит самопроизвольное удаление системы от состояния статистического равновесия. Таким образом, движение в направлении уменьшения энтропии происходит без всякого дополнительного внешнего воздействия. Процесс удаления от состояния статистического равновесия потерявшей устойчивость системы описывается прямыми уравнениями гидродинамики. В момент времени $t = t_*$ решение прямых уравнений гидродинамики обрывается, однако в окрестности точки обрыва имеется решение обратных уравнений гидродинамики, которое ведет систему в направлении состояния статистического равновесия [9].

Таким образом, поведение неустойчивой системы является зеркальным отражением ее поведения в режиме устойчивости. Устранение внешнего воздействия сопровождается приближением состояния устойчивой системы к состоянию статистического равновесия. Напротив, состояние неустойчивой системы удаляется от состояния статистического равновесия без какого-либо дополнительного воздействия. Оба эти процесса описываются прямыми уравнениями гидродинамики. В отсутствие внешнего воздействия крайне маловероятный переход от статистического равновесия к устойчивому неравновесию описывается обратными уравнениями гидродинамики. Напротив, в режиме неустойчивости обратные уравнения гидродинамики ведут систему в направлении статистического равновесия.

Пусть внешнее воздействие вынуждает твердую сферу двигаться равномерно и прямолинейно через неподвижный газ со скоростью U_3 . Пусть число Рейнольдса Re_3 соответствует движению сферы со скоростью U_3 . Пусть энтропия $\bar{S}(Re_3)$ не превосходит энтропию критического состояния системы, $\bar{S}(Re_3) < \bar{S}(Re_0^*)$. В этом случае рассматриваемая система неустойчива.

Уравнение (1.10) для вероятности спонтанной флуктуации должно быть переформулировано для системы, потерявшей устойчивость. Учитывая зеркально отраженное поведение неустойчивой системы, находим

$$P_{rev}(\delta S^s(Re_3)) = A_{rev}^{(3)} \exp\left\{-\frac{\delta S^s(Re_3)}{k}\right\}, \quad (1.11)$$

$$\delta S^s(Re_3) = S - \bar{S}(Re_3) - \delta S^r(Re_3);$$

здесь

$$A_{rev}^{(3)} = A_{rev} \exp\left\{-\frac{\bar{S}(Re_3) + \delta S^r(Re_3)}{k}\right\},$$

$$\bar{S}(Re_3) < \bar{S}(Re_0^*).$$

В уравнении (1.11) A_{rev} есть некоторая постоянная, $\delta S^r(Re_3)$ – регулярная флуктуация средней по ансамблю энтропии $\bar{S}(Re_3)$. Регулярная флуктуация $\delta S^r(Re_3) = \delta S^r(Re_3, t)$ обеспечивает зависимость энтропии от времени в задаче с независимыми от времени граничными условиями. В соответствии с уравнением (1.11) вероятность отрицательно определенной спонтанной флуктуации $\delta S^s(Re_3) < 0$ превалирует над вероятностью положительно определенной флуктуации $\delta S^s(Re_3) > 0$. Спонтанная флуктуация $\delta S^s(Re_3) < 0$ энтропии $\bar{S}(Re_3)$ направляет систему прочь от состояния статистического равновесия. Менее вероятная флуктуация $\delta S^s(Re_3) > 0$ энтропии $\bar{S}(Re_3)$ стремится повести систему в направлении состояния статистического равновесия. Спонтанная флуктуация $\delta S_{(*)}^s(Re_3) = \delta S_{(*)}^r(Re_3) < 0$ имеет максимальную вероятность; здесь регулярная флуктуация $\delta S_{(*)}^r(Re_3) = \delta S^r(Re_3, t = t_*)$ соответствует моменту времени $t_* = t_*(Re)$ обрыва решения прямых уравнений многомоментной гидродинамики. Эта флуктуация возникает в гидродинамическом масштабе времени t_h (в задаче обтекания сферы $t_h = Re/a/2U_0$). Пространственным масштабом спонтанной флуктуации $\delta S_{(*)}^s(Re_3)$ является величина $l_h \geq a$. Как и в устойчивом случае, само понятие спонтанной флуктуации теряет смысл в гидродинамическом масштабе. Как и ранее, уравнение (1.11) становится некорректным при появлении дополнительного внешнего воздействия.

Перепишем уравнение (1.11) в терминах объема W , который состояние системы занимает в Γ -пространстве. Тогда получим,

$$P_{rev} = A_{rev} W^{-1}. \quad (1.12)$$

В соответствии с уравнением (1.12) вероятность появления неустойчивой системы в некотором состоянии обратно пропорциональна объему W который это состояние занимает в Γ -пространстве.

2. РАСЧЕТ ВКЛАДА СПОНТАННЫХ ФЛУКТУАЦИЙ

Следуя изложенному в разд. 1, будем интерпретировать спонтанные флуктуации скорости течения $\delta U^{s(0)}$ в терминах спонтанных флуктуаций $\delta \hat{C}_{20}^{s(0)}$. В соответствии с уравнением (1.5) из [1] $\delta U^{s(0)} = U_0 \operatorname{Re} \delta \hat{C}_{20}^{s(0)}$, тогда $K_s = \operatorname{Re} \left| \delta \hat{C}_{20}^{s(0)} \right|$ и $\bar{K}_s = \operatorname{Re} \left| \delta \hat{C}_{20}^{s(0)} \right|$. Оценим порядок величины членов системы уравнений (1.1) из [1]. Оказывается, что левая часть этой системы, $\partial \hat{C}_i^{r(0)} / \partial \hat{t}$, $i = 1, \dots, 19$, $\partial \operatorname{Re} \hat{C}_{20}^{(0)} / \partial \hat{t}$, по абсолютной величине обладает порядком регулярной флуктуации $\left| \delta \hat{C}_i^{r(0)} \right|$, $i = 1, \dots, 19$. $\operatorname{Re} \left| \delta \hat{C}_{20}^{r(0)} \right|$. Учитывая уравнения (1.12) и (1.13) из [1] приведем уравнение (1.11) из [1] к безразмерному виду. Пусть абсолютная величина любой из спонтанных флуктуаций $\delta \hat{C}_i^{s(0)}$, $i = 5, 6, 7, 19, 23, \dots, 26$, $\delta \hat{C}_{i,kl}^{s(0)}$, $i = 5, 6, 7, 8, 9, 18, 19, 27, \dots, 33$, значительно меньше абсолютной величины регулярной флуктуации $\delta \hat{C}_i^{r(0)}$, $i = 1, \dots, 19$, $\operatorname{Re} \delta \hat{C}_{20}^{r(0)}$. В этом случае третий член левой части уравнения (1.11) из [1] значительно меньше первого члена. Тогда это уравнение упрощается:

$$\begin{aligned} \delta \hat{C}_{20,i}^{s(0)}(t_{in} + \tau_{s2}^{(1)}, \mathbf{x}) &= \delta \hat{C}_{20,i}^{s(0,g)}(t_{in}, \mathbf{x}) - \\ &- \delta \hat{C}_{20}^{r(0)}(t_{in} + \tau_{s2}^{(1)}) + \delta \hat{C}_{20}^{r(0)}(t_{in}). \end{aligned} \quad (2.1)$$

В уравнении (2.1) спонтанная флуктуация $\delta \hat{C}_{20,i}^{s(0,g)}(t_{in}, \mathbf{x})$ разыгрывается случайным образом в момент времени t_{in} в каждой n -ячейке ($n = n(\mathbf{x})$) около своего среднего значения $\pm \left| \delta \hat{C}_{20}^{s(0)} \right|$ с разбросом, равным $\left| \delta \hat{C}_{20}^{s(0)} \right|$. В уравнении (2.1) интервал времени $\tau_{s2}^{(1)} = \tau_{s2}^{(1)}(t)$ определяется из уравнения (1.3) в момент времени $t = t_{in}$:

$$\left(\tau_{s2}^{(1)} \right)^{-1} = \left| \left(\partial \delta C_{20}^{r(0)} / \partial t \right) \left(1 / \delta C_{20,i}^{s(0,g)} \right) \right|_{t=t_{in}}.$$

Суммарное значение регулярной и спонтанной флуктуаций $\delta \hat{C}_{20,i}^{rs(0)}$ в момент времени $t_{in} + \tau_{s2}^{(1)}$ в каждой n -ячейке принимает вид

$$\begin{aligned} \delta \hat{C}_{20,i}^{rs(0)}(t_{in} + \tau_{s2}^{(1)}, \mathbf{x}) &= \\ &= \delta \hat{C}_{20}^{r(0)}(t_{in} + \tau_{s2}^{(1)}) + \delta \hat{C}_{20,i}^{s(0)}(t_{in} + \tau_{s2}^{(1)}, \mathbf{x}). \end{aligned} \quad (2.2)$$

На следующем шаге спонтанная флуктуация $\delta \hat{C}_{20,i}^{s(0,g)}(t_{in} + \tau_{s2}^{(1)}, \mathbf{x})$ разыгрывается около своего среднего значения в момент времени $t_{in} + \tau_{s2}^{(1)}$. Пошаговый процесс повторяется. На $(l+1)$ -шаге спонтанная флуктуация $\delta \hat{C}_{20,i}^{s(0,g)}(t_{in} + t_{s2}^{(l)}, \mathbf{x})$ разыгрывается случайным образом в момент времени $t_{in} + t_{s2}^{(l)}$ около своего среднего значения $\pm \left| \delta \hat{C}_{20}^{s(0)} \right|$ с разбросом, равным $\left| \delta \hat{C}_{20}^{s(0)} \right|$; здесь $t_{s2}^{(l)} = \tau_{s2}^{(1)} + \tau_{s2}^{(2)} + \dots + \tau_{s2}^{(l)}$. Эволюция спонтанной флуктуации $\delta \hat{C}_{20,i}^{s(0,g)}(t_{in} + t_{s2}^{(l)}, \mathbf{x})$ управляется уравнением (1.11) из [1]. В соответствии с этим уравнением к моменту времени $t_{in} + t_{s2}^{(l+1)}$

$$\begin{aligned} \delta \hat{C}_{20,i}^{s(0)}(t_{in} + t_{s2}^{(l+1)}, \mathbf{x}) &= \delta \hat{C}_{20,i}^{s(0,g)}(t_{in} + t_{s2}^{(l)}, \mathbf{x}) - \\ &- \delta \hat{C}_{20}^{r(0)}(t_{in} + t_{s2}^{(l+1)}) + \delta \hat{C}_{20}^{r(0)}(t_{in} + t_{s2}^{(l)}). \end{aligned} \quad (2.3)$$

В уравнении (2.3)

$$\begin{aligned} t_{in} + t_{s2}^{(l+1)} &= t_{in} + \tau_{s2}^{(1)} + \dots + \tau_{s2}^{(l+1)}, \\ \left(\tau_{s2}^{(l+1)} \right)^{-1} &= \left| \left(\partial \delta C_{20}^{r(0)} / \partial t \right) \left(1 / \delta C_{20,i}^{s(0,g)} \right) \right|_{t=t_{in} + t_{s2}^{(l)}}. \end{aligned}$$

К моменту времени $t_{in} + t_{s2}^{(l+1)}$ суммарный вклад регулярной и спонтанной флуктуаций $\delta \hat{C}_{20,i}^{rs(0)}$, $i = r, \theta$, в каждой n -ячейке достигнет величины

$$\begin{aligned} \delta \hat{C}_{20,i}^{rs(0)}(t_{in} + t_{s2}^{(l+1)}, \mathbf{x}) &= \\ &= \delta \hat{C}_{20,i}^{r(0)}(t_{in} + t_{s2}^{(l)}, \mathbf{x}) + \delta \hat{C}_{20,i}^{s(0)}(t_{in} + t_{s2}^{(l+1)}, \mathbf{x}) + \\ &+ \delta \hat{C}_{20}^{r(0)}(t_{in} + t_{s2}^{(l+1)}) - \delta \hat{C}_{20}^{r(0)}(t_{in} + t_{s2}^{(l)}). \end{aligned} \quad (2.4)$$

В соответствии с уравнением (2.3) положительно определенные спонтанные флуктуации $\delta \hat{C}_{20,i}^{s(0,g)}(t_{in} + t_{s2}^{(l)}, \mathbf{x}) > 0$ нарастают, в то время как отрицательно определенные спонтанные флуктуации $\delta \hat{C}_{20,i}^{s(0,g)}(t_{in} + t_{s2}^{(l)}, \mathbf{x}) < 0$ затухают. Пошаговый процесс завершается при обрыве решения $\hat{C}_i^{(0)}$, $i = 1, \dots, 20$, в момент $t = t_*$.

В стационарном случае нелинейная алгебраическая система уравнений (1.1) из [1] двадцатого порядка имеет решение $\hat{C}_i^{(0)}$, $i = 1, \dots, 20$. Пусть $\delta \hat{C}_i^{(0)}$ есть некоторое отклонение от решения $\hat{C}_i^{(0)}$: $\hat{C}_i^{(0)} = \hat{C}_i^{(0)} + \delta \hat{C}_i^{(0)}$. Зададим отклонение $\delta \hat{C}_i^{(0)}$ одного из коэффициентов, а именно коэффициента $\hat{C}_{19}^{(0)}$. Замена линейного уравнения $\hat{C}_{19} = 0$ стацио-

нарной системы (1.1) из [1] на уравнение $\hat{C}_{19} = \delta\hat{C}_{19}^{(0)}$ позволяет определить отклонения $\delta\hat{C}_i^{(0)}$, $i = 1, \dots, 18, 20$ всех остальных коэффициентов [5]. Полученное отклонение от стационарного решения $\hat{C}_i^{(0)}$ может быть приравнено спонтанной флуктуации решения $\hat{C}_i^{(0)}$ в некоторый начальный момент времени $t = 0$: $\delta\hat{C}_i^{(0)} = \delta\hat{C}_i^{s(0)}(t = 0)$, $i = 1, \dots, 20$.

Для оценки величины спонтанной флуктуации $\delta\hat{C}_{19}^{s(0)}(t = 0)$ рассчитаем $\Delta N_{\delta V}$ из уравнения (1.1). При расчете использованы следующие параметры: $n_0 = 2 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$, $\delta l = 10^{-2} \text{ см}$ для $v_0 = 10^2 \text{ см}^3$, тогда $\Delta N_{\delta V} = 2 \cdot 10^{-7}$ (использованное значение n_0 соответствует плотности воздуха при нормальных условиях [7]). В разд. 1 установлено, что единый коэффициент K_s может быть использован для оценки величины спонтанных флуктуаций всех измеряемых гидродинамических величин. Оценим величину K_s , используя рассчитанное значение $\Delta N_{\delta V}$: $K_s \sim \Delta N_{\delta V}$. Использование термодинамического соотношения (1.1) дает оценку снизу для K_s . Тогда в соответствии с уравнением (1.2) $\delta\hat{C}_{19}^{s(0)}(t = 0) \sim \Delta N_{\delta V}$. Решение системы двадцатого порядка позволяет рассчитать спонтанные флуктуации $\delta\hat{C}_i^{s(0)}(t = 0)$, $i = 1, \dots, 18, 20$.

Положим, что в каждой n -ячейке следа за сферой спонтанная флуктуация имеет рассчитанное значение $\delta\hat{C}_i^{s(0)}(t = 0)$, $i = 1, \dots, 20$. Используем $\delta\hat{C}_i^{s(0)}(t = 0)$ для расчета спонтанной флуктуации парной энтропии $\delta\hat{S}_p^{s(0,2)}$, определяемой уравнением (2.4) из [1]. При расчете использованы следующие параметры: $Re = 400$, $Ma^2 = 10^{-7}$. Расчеты показывают, что безразмерная парная энтропия $\delta\hat{S}_p^{s(0,2)}(t = 0)/k$ является величиной, значительно превосходящей единицу: $n_0 v_0 Ma^4 \delta\hat{S}_p^{s(0,2)}(t = 0) \gg 1$. Оказывается, что $\delta\hat{S}_p^{s(0,2)}(t = 0) > 0$ для $\delta\hat{C}_{20}^{s(0)}(t = 0) > 0$, $\delta\hat{S}_p^{s(0,2)}(t = 0) < 0$ для $\delta\hat{C}_{20}^{s(0)}(t = 0) < 0$.

Высокое значение безразмерной парной энтропии $\delta\hat{S}_p^{s(0,2)}(t = 0)/k$ обеспечивает асимметрию возникновения спонтанных флуктуаций разных знаков. А именно, вероятность P_{rev} появления в каждой n -ячейке следа за сферой отрицательно определенной спонтанной флуктуации $\delta\hat{C}_{20,i}^{s(0)}(t = 0) < 0$ подавляюще велика по сравнению с вероятностью

появления положительно определенной спонтанной флуктуации $\delta\hat{C}_{20,i}^{s(0)}(t = 0) > 0$ в соответствии с уравнением (1.11). Случайный розыгрыш спонтанных флуктуаций в следе за сферой допускает поочередное появление в ячейке как отрицательно, так и положительно определенных флуктуаций. Однако высокое значение парной энтропии $\delta\hat{S}_p^{s(0,2)}(t = 0)/k$ обеспечивает подавляюще высокую вероятность появления в следе за сферой только отрицательно определенных спонтанных флуктуаций.

Согласно уравнению (2.1), положительно определенная спонтанная флуктуация $\delta\hat{C}_{20,i}^{s(0,g)}(t_{in}, \mathbf{x}) > 0$, $i = r, \theta$, растет, а отрицательно определенная спонтанная флуктуация $\delta\hat{C}_{20,i}^{s(0,g)}(t_{in}, \mathbf{x}) < 0$ затухает в любой n -ячейке зоны закручивания. Отождествим момент появления спонтанной флуктуации $\delta\hat{C}_{20}^{s(0)}(t = 0)$ с моментом времени $t = t_{in}$. Следуя уравнению (1.11), исключим возможность появления положительно определенной флуктуации в любой n -ячейке. В результате находим, что к моменту времени $t_{in} + \tau_{s2}^{(1)}$ возникающая в момент $t = t_{in}$ отрицательно определенная спонтанная флуктуация $\delta\hat{C}_{20,i}^{s(0,g)}(t_{in}, \mathbf{x}) < 0$ исчезает: $\delta\hat{C}_{20,i}^{s(0)}(t_{in} + \tau_{s2}^{(1)}, \mathbf{x}) = 0$. Тогда в соответствии с уравнением (2.2) суммарный вклад регулярной и спонтанной флуктуаций $\delta\hat{C}_{20,i}^{rs(0)}(t_{in} + \tau_{s2}^{(1)}, \mathbf{x})$ в момент времени $t_{in} + \tau_{s2}^{(1)}$ в любой n -ячейке определяется вкладом регулярной флуктуации $\delta\hat{C}_{20}^{r(0)}(t_{in} + \tau_{s2}^{(1)})$:

$$\delta\hat{C}_{20,i}^{rs(0)}(t_{in} + \tau_{s2}^{(1)}, \mathbf{x}) = \delta\hat{C}_{20}^{r(0)}(t_{in} + \tau_{s2}^{(1)}), \quad i = r, \theta.$$

В ходе дальнейшего пошагового процесса примем во внимание, что вероятность появления положительно определенной спонтанной флуктуации в любой n -ячейке среды пренебрежимо мала. В соответствии с уравнением (2.3) возникающая в момент времени $t_{in} + t_{s2}^{(l)}$ отрицательно определенная спонтанная флуктуация $\delta\hat{C}_{20,i}^{s(0,g)}(t_{in} + t_{s2}^{(l)}, \mathbf{x}) < 0$ исчезает к моменту времени $t_{in} + t_{s2}^{(l+1)}$. Тогда в соответствии с уравнением (2.4) суммарный вклад регулярной и спонтанной флуктуаций $\delta\hat{C}_{20,i}^{rs(0)}(t_{in} + t_{s2}^{(l+1)}, \mathbf{x})$ в момент времени $t_{in} + t_{s2}^{(l+1)}$ в любой n -ячейке определяется вкладом регулярной флуктуации $\delta\hat{C}_{20}^{r(0)}(t_{in} + t_{s2}^{(l+1)})$: $\hat{C}_{20,i}^{rs(0)}(t_{in} + t_{s2}^{(l+1)}, \mathbf{x}) = \hat{C}_{20}^{r(0)}(t_{in} + t_{s2}^{(l+1)})$, $i = r, \theta$. Таким образом, спонтанные флуктуации вносят пренебрежимо малый вклад в зависимость от времени коэффициента $\hat{C}_{20}^{(0)}$ (уравнение (1.3) из [1]) в системе, потерявшей устойчивость.

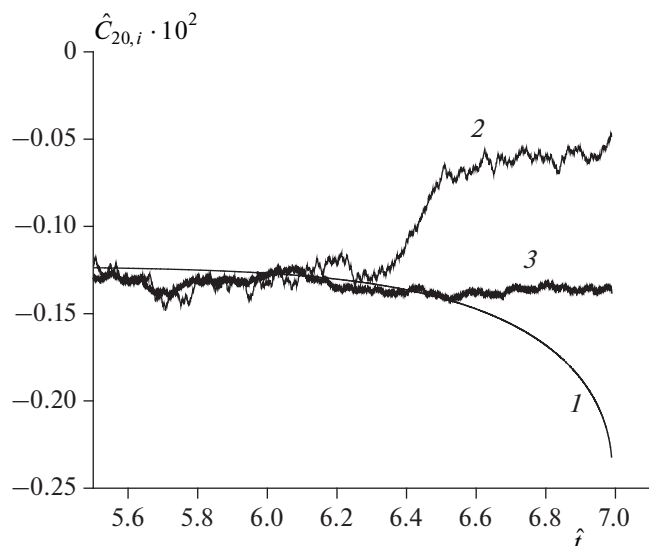


Рис. 1. Поведение во времени коэффициентов, ответственных за спонтанные флуктуации и неупорядоченные возмущения, $Re = 400$, $t = (Re a/2U_0)\hat{t}$. Кривая 1 определяет зависимость от времени коэффициента $\delta\hat{C}_{20,\theta}^{rs(0)}$. Кривая 2 определяет зависимость от времени коэффициента $\delta\hat{C}_{20,r}^{rd(0)}$ для $\bar{K}_d = 0.4\%$. Кривая 3 определяет зависимость от времени коэффициента $\delta\hat{C}_{20,\theta}^{rd(0)}$ для $\bar{K}_d = 0.04\%$.

Кривая 1 на рис. 1 задает эволюцию коэффициента $\delta\hat{C}_{20,i}^{rs(0)}(t, \mathbf{x})$, $i = r, \theta$, в некоторой точке \mathbf{x} следа за сферой. В каждой точке \mathbf{x} эволюция коэффициента $\delta\hat{C}_{20,i}^{rs(0)}(t, \mathbf{x})$ строго следует эволюции коэффициента $\delta\hat{C}_{20}^{r(0)}(t)$. Такое поведение коэффициента $\delta\hat{C}_{20,i}^{rs(0)}(t, \mathbf{x})$ не зависит от величины коэффициента \bar{K}_s , задающего интенсивность спонтанных флуктуаций. Поведение коэффициента $\delta\hat{C}_{20,i}^{rs(0)}(t, \mathbf{x})$, ответственного за спонтанные флуктуации, качественно отличается от поведения коэффициента $\delta\hat{C}_{20,i}^{rd(0)}(t, \mathbf{x})$, $i = r, \theta$, ответственного за неупорядоченные возмущения (кривые 2 и 3 на рис. 1). Расчет кривых 2 и 3 проведен в соответствии с методом, изложенным в разд. 2 из [10]. Кривой 2 соответствует высокое значение коэффициента турбулентности $\bar{K}_d = 0.4\%$. Кривая 3 рассчитана при $\bar{K}_d = 0.04\%$. Расхождение значений коэффициентов $\delta\hat{C}_{20,i}^{rd(0)}(t, \mathbf{x})$ в разных точках следа за сферой \mathbf{x} сильно зависит от величины коэффициента турбулентности \bar{K}_d , достигая основного порядка величины при $\bar{K}_d = 0.4\%$. Сильное расхождение создает турбулентную картину течения в зоне закручивания за сферой (см. рис. 3 из

[10]). Расхождение значений коэффициентов $\delta\hat{C}_{20,i}^{rd(0)}(t, \mathbf{x})$ в разных точках следа крайне незначительно при $\bar{K}_d = 0.04\%$. Такое поведение коэффициентов крайне слабо искажает ламинарную картину течения (см. рис. 1 из [11]).

При отсутствии неупорядоченных возмущений закон сохранения импульса (1.11) из [1] выполняется за счет составляющих, ответственных за спонтанные флуктуации. Однако спонтанные флуктуации не в состоянии исказить ламинарную картину течения в следе за сферой. Картина течения, потерявшего устойчивость, будет полностью определяться регулярными составляющими скорости течения $\mathbf{U}(t, \mathbf{x})$ (уравнение (1.4) из [1]).

3. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ данных эксперимента позволяет сделать заключение, что поведение неустойчивой системы является зеркальным отражением ее поведения в режиме устойчивости. Действительно, при устранении внешнего воздействия состояние устойчивой системы устремляется в направлении статистического равновесия. Напротив, состояние системы, потерявшей устойчивость, без какого-либо дополнительного внешнего воздействия устремляется в противоположном направлении, прочь от состояния статистического равновесия. Прямые уравнения гидродинамики описывают оба процесса. В отсутствие внешнего воздействия крайне маловероятный переход от статистического равновесия к устойчивому неравновесному состоянию описывается обратными уравнениями гидродинамики. Напротив, в режиме неустойчивости обратные уравнения гидродинамики ведут систему в направлении статистического равновесия.

Во времена Л. Больцмана, после создания H -теоремы, разгорелась дискуссия о ее справедливости. Оппоненты Больцмана привели примеры процессов, которые невозможно проинтерпретировать в терминах H -теоремы. Больцман признал возражения оппонентов. Однако он указал оппонентам на то, что процессы, представленные ими, крайне маловероятны. По Больцману, его уравнение описывает абсолютное большинство процессов, происходящих в природе [8, Гл. 7]. Время показало, что эволюция устойчивой системы протекает в соответствии с представлениями Больцмана. Качественно иной порядок возникает после потери системой устойчивости. Развитие системы как в направлении приближения к статистическому равновесию, описываемом обратными уравнениями многомоментной гидродинамики, так и в направлении удаления от статистического равновесия, описываемом прямыми уравнениями, идет с одинаковой вероятностью. То есть оба направления эволюции системы становятся равновероятными.

Периодическая смена направлений эволюции предотвращает распад системы.

Критерий эволюции Гленсдорфа–Пригожина характеризует поведение устойчивой системы, стремящейся к равновесному состоянию [12]. В соответствии с этим критерием скорость изменения энтропии системы уменьшается по мере приближения к состоянию равновесия. Зеркально отраженный характер эволюции неустойчивой системы нашел свое выражение в критерии эволюции (2.9), (2.10) из [1]. Сформулированный критерий эволюции характеризует поведение неустойчивой системы, стремящейся прочь от состояния равновесия. В соответствии с этим критерием система стремится максимально быстро удалиться от равновесного состояния.

Критерий эволюции Гленсдорфа–Пригожина демонстрирует свойства найденных решений уравнений гидродинамики. При поиске решений уравнений гидродинамики никакой необходимости в привлечении этого критерия не возникает. На критерий эволюции (2.9), (2.10) из [1] возложена более ответственная задача. В соответствии с ним выбирается направление эволюции системы. То есть расчет распределений гидродинамических величин, характеризующих потерявшую устойчивость систему, невозможен без привлечения этого критерия.

Численное интегрирование показало, что решения детерминистических уравнений (уравнений классической гидродинамики Навье–Стокса и уравнений многомomentной гидродинамики) успешно воспроизводят регулярные режимы обтекания твердой сферы (устойчивые и неустойчивые) [5, 13]. Однако детерминистические уравнения не в состоянии воспроизвести турбулентные картины течения [14–16]. Это является причиной интереса к исследованию влияния стохастических факторов на возникновение и развитие турбулентности, а именно неупорядоченных возмущений и спонтанных флуктуаций. Возможность исследования влияния последних достигается путем введения стохастических составляющих в детерминистические уравнения [10, 11, 17].

Неупорядоченные возмущения возникают в среде за счет внешнего воздействия. В экспериментах по обтеканию сферы интенсивность неупорядоченных возмущений в набегающем потоке не превышает десятых долей процента. Для интерпретации турбулентности в терминах неупорядоченных возмущений необходимо понимание причин роста их интенсивности в турбулентном следе за сферой. Проведенное исследование показало, что причиной роста интенсивности неупорядоченных возмущений в зоне закручивания за сферой является распад ансамбля Гиббса, наступающий после потери системой устойчивости. Турбулентная картина возникает в результате хаотического

движения когерентных структур, искаженных разросшимися неупорядоченными возмущениями [10, 11, 17].

При докритических значениях числа Рейнольдса $Re < Re_0^*$ решение системы уравнений многомomentной гидродинамики (1.4) из [10] стационарно и устойчиво. Это решение соответствует всему ансамблю систем (ансамблю Гиббса). Возникающие неупорядоченные возмущения затухают в некотором масштабе, который значительно меньше масштаба изменения гидродинамических величин.

Качественно иная картина имеет место после достижения критического значения числа Рейнольдса Re_0^* . При $Re > Re_0^*$ решение уравнений многомomentной гидродинамики теряет свою устойчивость, приобретая зависимость от времени. Ансамбль Гиббса распадается. В потерявшей устойчивость зоне закручивания каждое регулярное решение системы (1.4) из [10] повело себя сугубо индивидуально. Перестало существовать некоторое среднее решение, пригодное для интерпретации всех изначально близких регулярных решений. Такое поведение решений получило название эффекта бабочки Лоренца [18]. Потерявшее устойчивость решение не удовлетворяет законам сохранения числа частиц, импульса и энергии.

Учет неупорядоченных возмущений обеспечивает выполнение законов сохранения. В соответствии с представлениями из работы [4] уравнения сохранения дополнялись членами, ответственными за неупорядоченные возмущения. В работах [10, 11, 17] система уравнений для неупорядоченных возмущений решалась совместно с системой уравнений для регулярных коэффициентов. Таким образом, независимость в поведении неупорядоченных возмущений исчезла. В зоне закручивания неупорядоченные возмущения будут вести себя во времени и в пространстве вполне определенным образом в соответствии с законами сохранения. Отрицательно определенные неупорядоченные возмущения по-прежнему затухали, в то время как положительно определенные – нарастали. Это различие в поведении и неравномерность возникновения положительно и отрицательно определенных неупорядоченных возмущений привело к накоплению возмущений в зоне закручивания.

Изменение в поведении неупорядоченных возмущений, в свою очередь, привело к качественному изменению регулярной картины течения в зоне закручивания. Перемещаясь по материальной линии, жидкая частица испытывала как хаотические изменения направления своего движения, так и хаотические изменения модуля скорости движения. В отличие от регулярных материальных линий искаженные материальные линии хаотически пересекались в зоне закручивания. Хаотическое движение жидкой частицы по искаженным неупорядоченными возмущениями пересекающимся матери-

альным линиям создавало турбулентную картину течения как в зоне закручивания (рис. 3 из [10]), так и в вихревых кольцах, которые периодически отделялись от зоны закручивания и устремлялись вниз по потоку (рис. 7, 8 из [17]).

В отличие от неупорядоченных возмущений спонтанные флуктуации существуют в среде постоянно. Гидродинамическая величина флуктуирует около своего среднего по ансамблю значения за счет самопроизвольного хаотического движения частиц среды. В устойчивой зоне закручивания спонтанные флуктуации возникают и затухают в некотором масштабе времени, значительно уступающем характерному времени изменения гидродинамических величин.

Качественно иная картина имеет место после достижения критического значения числа Рейнольдса Re_0 . В неустойчивом следе за сферой спонтанные флуктуации будут вести себя во времени и в пространстве вполне определенным образом в соответствии с уравнением сохранения импульса. А именно, спонтанные флуктуации должны подстраивать свое поведение во времени и в пространстве под поведение гидродинамических величин. Таким образом, при отсутствии внешнего воздействия выполнение законов сохранения в потерявшем устойчивость течения обеспечивается спонтанными флуктуациями.

В отличие от неупорядоченных возмущений, которые доставляются жидкой частицей в зону закручивания, спонтанные флуктуации появляются самопроизвольно в каждой точке закручивания. Поэтому существует единственный интервал времени τ_{s2} (уравнение (1.3)), соответствующий как возникновению, так и распаду спонтанной флуктуации в неустойчивом следе за сферой. В соответствии с представленной моделью (см. разд. 1) спонтанная флуктуация появляется мгновенно случайным образом в каждой точке x неустойчивого следа за сферой в масштабе времени τ_{s2} . Дальнейшая эволюция спонтанной флуктуации скорости течения управляется законом сохранения импульса. Согласно уравнению (2.3) положительно определенные спонтанные флуктуации $\delta\hat{C}_{20,i}^{s(0)} > 0$ нарастают, в то время как отрицательно определенные спонтанные флуктуации $\delta\hat{C}_{20,i}^{s(0)} < 0$ затухают.

В соответствии с представлениями, существующими со времен Л. Больцмана, вероятность спонтанной флуктуации пропорциональна объему, который эта флуктуация занимает в Γ -пространстве. Оказывается, что в устойчивой неравновесной системе вероятность появления положительно определенной спонтанной флуктуации превалирует над вероятностью появления отрицательно определенной флуктуации (уравнение (1.10)). Зеркально отраженный характер эволюции неустойчивой системы кар-

динально изменяет этот порядок. В неустойчивой системе вероятность появления отрицательно определенной спонтанной флуктуации начинает превалировать над вероятностью появления положительно определенной флуктуации (уравнение (1.11)).

Проведенный расчет показал, что в каждой точке x следа за сферой вероятность появления отрицательно определенной спонтанной флуктуации подавляюще велика по сравнению с вероятностью появления положительно определенной спонтанной флуктуации (см. разд. 2). В соответствии с уравнением (2.3) отрицательно определенная спонтанная флуктуация $\delta\hat{C}_{20,i}^{s(0)} < 0$ успеет полностью исчезнуть в масштабе времени τ_{s2} . Тогда при отсутствии внешнего воздействия картина течения, потерявшего устойчивость, полностью определяется регулярными составляющими скорости течения $U(t, x)$. То есть постоянно присутствующие в реальной физической системе спонтанные флуктуации не в состоянии исказить ламинарную картину течения, потерявшего устойчивость. Таким образом, ответственность за возникновение и развитие турбулентности полностью ложится на неупорядоченные возмущения, возникающие в среде за счет внешнего воздействия.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лебедь И.В. // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 1. С. 77.
2. Liboff R.L. Introduction to the theory of kinetic equations. N.Y.: Willey, 1969.
3. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Статистическая физика Ч. 1. М.: Наука, 1978.
4. Лифшиц Е.М., Питаевский Л.П. Статистическая физика Ч. 2. М.: Наука, 1978.
5. Лебедь И.В. // Хим. физика. 1997. Т. 16. № 7. С. 72.
6. Lebed I.V. // Open J. Fluid Dynam. 2014. V. 4. P. 163.
7. Коган М.Н. Динамика разреженного газа. М.: Наука, 1967.
8. Lebed I.V. The foundations of multimoment hydrodynamics, Part 1: ideas, methods and equations. N.Y.: Nova Science Publishers, 2018.
9. Лебедь И.В. // Хим. физика. 1998. Т. 17. № 3. С. 25.
10. Киселев А.Ф., Лебедь И.В. // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 9. С. 80.
11. Киселев А.Ф., Лебедь И.В. // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 1. С. 79.
12. Glandsdorff P., Prigogine I. Thermodynamic Theory of Structure, Stability, and Fluctuations. N.Y., Wiley, 1971.
13. Лебедь И.В. // Хим. физика. 2014. Т. 33. № 4. С. 1.
14. Лебедь И.В., Уманский С.Я. // Хим. физика. 2007. Т. 26. № 1. С. 65.
15. Лебедь И.В., Уманский С.Я. // Хим. физика. 2012. Т. 31. № 2. С. 70.
16. Lebed I.V. // J. Adv. Phys. 2016. V. 12. P. 5460.
17. Kiselev A.Ph., Lebed I.V. // Chaos, Solitons, Fractals. 2021. V. 142. № 110491. P. 1.
18. Schuster H.G. Deterministic chaos. Weinheim: Physik Verlag, 1984.