

СОДЕРЖАНИЕ

Том 58, номер 4, 2022

Физико-химические процессы на межфазных границах

- Межфазные натяжения и размерная зависимость критической температуры доменной структуры сегнетоэлектриков типа смещения
Е. С. Зайцева, Ю. К. Товбин 339
- Динамика изменения скорости и механизма разрушения композиционного материала на основе углерода и керамики
Н. И. Сидняев 350
- Исследование адсорбции паров ацетона на микропористом углеродном адсорбенте методом кварцевкristаллического микровзвешивания
В. Н. Симонов, С. Д. Артамонова, А. А. Фомкин, А. В. Школин, И. Е. Меньщиков 361
- Исследование влияния содержания алюминия на радиационно-каталитическую активность алюмосиликата в процессе разложения воды
Т. Н. Агаев, С. З. Меликова, З. А. Мансимов, М. М. Тагиев 368
- Эффект поверхности металлической подложки на релаксационное поведение акрилового покрытия
Т. Р. Асламазова, В. В. Высоцкий, О. Ю. Графов, В. А. Котенев, Н. Ю. Ломовская 371
- Адсорбционно-структурные характеристики порошка алюминия, модифицированного формиатом марганца
А. В. Рябина, В. Г. Шевченко, В. Н. Красильников 380
- Жизненный цикл используемых при очистке природного газа силикагелевых адсорбентов
З. А. Темердашев, А. С. Костина, Э. Г. Рядно, А. М. Васильев, Л. В. Васильева, И. А. Колычев 388

Наноразмерные и наноструктурированные материалы и покрытия

- Пленочные композиты полистирол/бентонит/магнетит: структура и термическое поведение
О. В. Алексеева, А. В. Носков, С. С. Гусейнов, А. В. Агафонов 393
- ДСК и рентгеноструктурное исследование смеси алюминия с 50 мас. % оксида алюминия после пластического деформирования под высоким давлением
В. А. Жорин, М. Р. Киселев, А. А. Ширяев, В. А. Котенев 398
- Условия формирования пористых оксидных покрытий, подавляющих коронный разряд при передаче электричества по силовым высоковольтным проводам
А. И. Мамаев, В. А. Мамаева, А. Е. Рябиков, Ю. Н. Долгова 407
- Исследование биосовместимости наноструктурного покрытия на основе аморфного углерода и наночастиц золота на экспериментальной *in vivo* модели
С. В. Шкодкин, А. Я. Колпаков, М. Г. Ковалева, В. Н. Дмитриев, Е. Г. Пономарев, В. Ю. Нечипоренко, К. С. Шкодкин 414
- Влияние трансмембранного давления и диффузии эфирных субстанций на трансформацию структуры в полимерных пленках вида УПМ-100 и ПП-190
С. И. Лазарев, Ю. М. Головин, С. В. Ковалев, Д. Н. Коновалов, С. И. Котенев 421

Новые вещества, материалы и покрытия

- Температурная зависимость люминесцентных свойств парамагнитных копропорфиринатов ванадила и меди(II) в пленках полистирола
А. Ю. Чернядьев, А. Ю. Цивадзе 428

Модификация поверхности стекла силатранил-дигидропирановым гибридом: подход к новым комплексообразующим и био-функциональным материалам

Е. Н. Оборина, Н. В. Вчисло, Е. А. Верочкина, С. Н. Адамович

433

Влияние карбида хрома на коррозионное сопротивление плазменного покрытия NiCrBSi

А. Е. Балановский, Нгуен Ван Чьеу

442

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ
НА МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦАХ**

УДК 541.12+536.77

**МЕЖФАЗНЫЕ НАТЯЖЕНИЯ И РАЗМЕРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ
КРИТИЧЕСКОЙ ТЕМПЕРАТУРЫ ДОМЕННОЙ СТРУКТУРЫ
СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКОВ ТИПА СМЕЩЕНИЯ**© 2022 г. Е. С. Зайцева¹, Ю. К. Товбин¹, *¹Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,
Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия

*e-mail: tovbinyk@mail.ru

Поступила в редакцию 28.09.2021 г.

После доработки 30.03.2022 г.

Принята к публикации 05.04.2022 г.

Наличие границы домена меняет характер распределения компонентов системы приповерхностной области по сравнению с их распределением в объеме фазы, что делает общую систему неоднородной. Размерная зависимость критической температуры $T_{\text{crit}}(L)$, где L – размер стороны куба, обусловлена ограниченностью объема домена, когда вклад поверхности является существенным в термодинамические функции вещества. Для расчета поверхностных свойств межфазных границ и размерной зависимости $T_{\text{crit}}(L)$ доменной структуры сегнетоэлектриков типа смещения использована модель решеточного газа (МРГ). Возможность применения данной модели обусловлена представлением об двух-ямном потенциале для мобильного иона А в так называемой одно-ионной модели двухатомной кристаллической решетки типа АВ. МРГ описывает распределение ионов сегнетоэлектриков типа смещения с помощью представлений об эффективных парных энергетических параметрах межионного взаимодействия, определяемых по объемным свойствам кристалла. Зная эти параметры, МРГ позволяет перейти к описанию свойств сегнетоэлектриков смещения с учетом ограниченности размера домена. Расчет величин межфазных натяжений, и зависимости $T_{\text{crit}}(L)$ проведен в квазихимическом приближении с учетом коррелированного распределения соседних ионов. Рассмотрены температурные зависимости межфазных натяжений от взаимной ориентации соседних фаз. Получено, что зависимость $T_{\text{crit}}(L)$ уменьшается при уменьшении линейного размера кубического домена L . Обсуждается соответствие рассчитанной зависимости $T_{\text{crit}}(L)$ с экспериментальными данными.

Ключевые слова: молекулярно-статистическая теория, модель решеточного газа, квазибинарные системы, размерный фактор, критическая температура упорядочения

DOI: 10.31857/S0044185622040258

1. ВВЕДЕНИЕ

Объемные свойства сегнетоэлектриков изучаются более семидесяти лет [1–7]. При понижении температуры сегнетоэлектрики переходят в состояние спонтанной поляризации, которое связано с процессами упорядочения ионов в решетках многоатомных кристаллов, состоящих из двух, трех и более сортов атомов ионов. Процессы упорядочения ионов в сегнетоэлектриках традиционно разделяются на два типа в зависимости от механизма формирования упорядоченного состояния: смещение мягких подрешеток в поле потенциала жестких подрешеток (сегнетоэлектрики типа смещения) и перераспределение отдельных ионов между эквивалентными положениями вблизи других подрешеток (сегнетоэлектрики порядок-беспорядок). Соответственно, при понижении температуры ниже критической T_{crit} сегне-

тоэлектрики делятся на два типа в зависимости от типа реализуемого фазового перехода: смещения и порядок – беспорядок.

Поверхностные свойства и размерные зависимости сегнетоэлектриков изучаются порядка тридцати лет. Это изучение размерных эффектов началось с поиска критического размера толщины полимерных пленок. Было получено, что сегнетоэлектрические пленки обладают фазовым переходом до толщин порядка 1 нм. Этот переход является фазовым переходом первого рода, а также дополнительно был найден новый фазовый переход, который реализуется в поверхностных слоях пленок [8, 9].

Аналогичные фазовые переходы рассматривались в других сегнетоэлектрических наноструктурах, в частности в перовскитных (сегнетоэлектрики типа смещения) пленках [10, 11]. Много

внимания уделялось проводящим монокристаллам, допированным разными добавками, гетероструктурам на основе пленок BaTiO_3 (n -типа), проводящим композитам, и композитам на основе пористых металлических матриц с внедренными сегнетоэлектриками типа KNO_3 , NaNO_2 и другими (см. например, [12–20]). Во многом эти работы обусловлены прикладной направленностью в области физической электроники и к многочисленным электрофизическим приложениям. Поэтому следует также указать на работы, в которых более конкретно рассматриваются взаимосвязи между свойствами сегнетоэлектрических материалов с поверхностными процессами [21, 22], например, влияние химического состава окружающей среды на сегнетоэлектрические свойства пленок. Так в [21], было экспериментально продемонстрировано, что сегнетоэлектрические поверхности с противоположной полярностью по-разному адсорбируют молекулы. В работе [22] наблюдался обратный эффект – химическое окружение определяет ориентацию электрической поляризации пленки сегнетоэлектрика, как это обычно наблюдается под электрическим напряжением. В этом случае в системе вместо вариации электрического поля менялась величина давления окружающего газа (кислорода в [22]).

Также для перовскитов впервые были проведены эксперименты по определению критического размера отдельных частиц [23–29]. Аналогичные данные по композитам для сегнетоэлектриков типа порядок-беспорядок в пористых матрицах имеются в меньшем количестве (см. например, [30, 31]). Для отдельных наночастиц таких данных авторы не встретили.

Как правило, все эксперименты для сегнетоэлектриков [12–16, 30, 32–38] трактуются с позиции феноменологической теории Ландау [39–44], в которой отсутствует учет эффектов корреляции взаимодействующих частиц. Однако, для сегнетоэлектриков типа порядок – беспорядок часто используются более точные методы статистики, основанные на модели Изинга [3, 45, 46], которые традиционно применяются для других упорядоченных систем (сплавы, растворы, адсорбированные частицы и т.д.) [47–53]. Модель Изинга эквивалентна модели решеточного газа (МРГ) [45, 46, 54]. С помощью МРГ впервые было исследовано влияние размера ограниченного по объему домена на величину критической температуры T_{crit} упорядочения бинарного сплава АВ стехиометрического состава $A : B = 1 : 1$ [55, 56]. Согласно этой эквивалентности в работах [55, 56] эти результаты также относятся к исследованию на микроскопическом уровне влияния размера домена в сегнетоэлектриках типа порядок-беспорядок на величину критической температуры $T_{\text{crit}}(L)$, где L – сторона кубического домена. Было

получено, что уменьшение размера домена уменьшает критическую температуру T_{crit} , а также исследовано влияние внешнего поля на значения T_{crit} и учета эффекта не прямых корреляций. Привлечение МРГ к сегнетоэлектрикам порядок – беспорядок впервые позволило вывести анализ размерных эффектов в сегнетоэлектриках типа порядок – беспорядок с фазовым структурным переходом второго рода на уровень микроскопического анализа фазовых переходов первого рода [57].

В данной работе техника МРГ использована для расчета на микроскопическом уровне свойств межфазных границ внутри сегнетоэлектриков типа смещения и на их внешней границе с паром. Соответствующая модель сегнетоэлектрика типа смещения на основе МРГ предложена в работе [58]. Эта модель основана на концепции о двухъямном потенциале, в котором смещаются ионы мягкой подрешетки. Эти смещения отражают процесс перераспределения ионов, приводящих к появлению спонтанной поляризации сегнетоэлектрика, в рамках простейшей “одно-ионной модели” сегнетоэлектрика смещения АВ: распределения ионов мягкой подрешетки А происходят в поле жесткой подрешетки В [6].

Традиционно межионные взаимодействия описываются с помощью эффективных парных потенциалов или потенциалов электростатического взаимодействия [1–7]. При этом часто вводят представления, уменьшающие величину энергии кулоновского потенциала: используют понятия о долях ковалентности связей в ионных кристаллах (стр. 9 [2]) или о долях энергии деполяризации [2, 59] при формировании доменов: этот путь дает уменьшение энергии деполяризации на 2–3 порядка (стр. 100 [2]). Современные представления о расчете энергий межионных взаимодействий приводят к не менее проблемным построениям, поэтому в работе [58] были использованы эффективные парные потенциалы, определяемые по известным экспериментальным данным.

Расчет межионных распределений в данной работе проводится в квазихимическом приближении (КХП), учитывающем прямые корреляции между ионами. При использовании эффективных парных потенциалов требуется их нахождение по известным экспериментальным данным о каких-либо характеристиках. Часто для этой цели привлекают величину T_{crit} , что также использовано ниже. Энергетические параметры получаются при описании известной величины T_{crit} для объемной фазы [1, 7, 23] (раздел 2). Далее эта информация используется для расчета свойств межфазных границ (раздел 3) и для размерной зависимости $T_{\text{crit}}(L)$ в отдельных наночастицах (граница сегнетоэлектрик – паровая фаза) (раздел 4).

2. ОБЪЕМНАЯ ФАЗА

Одно-ионная модель сегнетоэлектрика соответствует стехиометрическому веществу АВ с двумя вложенными друг в друга подрешетками. Обозначим подрешетку с жесткими ионами В как подрешетку β (ее узлы располагаются в центре соответствующих одноименных ячеек β). Другая подрешетка относится к ячейкам с мобильными ионами А, которые находясь в двух-ямном потенциале, формируют две свои подрешетки α и γ , равноудаленных от центра ячейки f вдоль одной из осей системы – это ось поляризации. Подрешетка для ионов А состоит из двух подрешеток для локальных минимумов потенциала [58]. Каждый из узлов подрешеток α и γ может быть заполнен ионом А.

Реальная двухкомпонентная система дополнительно содержит вакансии. Общее число состояний занятости узлов решетки отвечает частицам $i = A, B, V$, где V – вакансии, а вся рассматриваемая решетка, состоящая из узлов трех подрешеток $\delta = \alpha, \beta$ и γ , каждая из которых представляет собой примитивную кубическую решетку ($z = 6$ – число ближайших соседних узлов одной и той же подрешетки; расстояние между узлами одной подрешетки отвечает постоянной решетки). Иными словами, на ячейках происходит упорядочивание компонентов А и В, а внутри ячеек с ионами А узлы α преимущественно заполнены частицами А, а узлы γ – вакансиями V. Такое упорядочивание отвечает смещениям в двух-ямном потенциале.

На рис. 1 показана схема подрешеток α (незакрашенные круги), β (закрашенные круги) и γ (кресты) в объемной фазе. На схеме отмечены расстояния r_x и r_y между центром ячейки с узлом β и центром ячейки с узлами α и γ вдоль оси x и оси y соответственно. Также на схеме обозначено расстояние $r_{\alpha\gamma}$ между узлами α и γ .

Выберем в качестве центральной ячейки ячейку f с узлами α и γ и присвоим этим узлам, принадлежащим к центральной ячейке, обозначения f_α и f_γ . Данную ячейку f окружают ячейки с единственным в них узлом β и ячейки g с узлами α и γ , которым присвоим обозначения g_α и g_γ .

Параметры взаимодействия между ионами АА и АВ на разных расстояниях между узлами подрешеток, $\delta = \alpha, \beta, \gamma$, задаются для каждой координационной сферы (к.с.). Будем учитывать взаимодействия в пределах постоянной решетки. Для узлов α и γ это отвечает взаимодействиям в пределах 4 к.с., $1 \leq \rho_\alpha, \rho_\gamma \leq 4$, для узлов β это взаимодействие в пределах 2 к.с., $1 \leq \rho_\beta \leq 2$. Для узла α ячейки f имеется следующее окружение ближайших соседей: в 1 к.с. узел γ с $z_{f_\alpha f_\gamma} = 1$ внутри ячейки f , во 2 к.с. узел β с $z_{f_\alpha \beta} = 4$, в 3 к.с. узел γ из со-

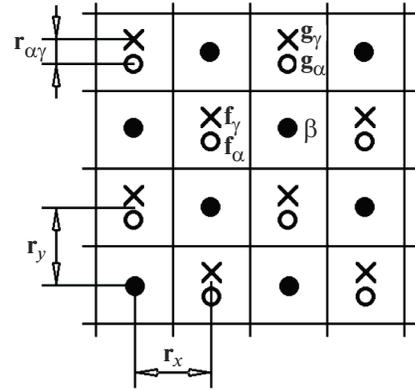


Рис. 1. Упорядоченная фаза одно-ионной модели с подрешетками α (незакрашенные круги), β (закрашенные круги) и γ (кресты).

седней ячейки g с $z_{f_\alpha g_\gamma} = 8$, в 4 к.с. узел α из соседней ячейки g с $z_{f_\alpha g_\alpha} = 12$. Аналогичное окружение имеет узел γ в силу симметричного положения с α относительно центра ячейки f . Для узла β имеется следующее окружение ближайших соседей: в 1 к.с. узел α и γ в соседней ячейке g с $z_{\beta g_\alpha} = 4$ и $z_{\beta g_\gamma} = 4$ соответственно, во 2 к.с. узел β с $z_{\beta \beta} = 12$.

Взаимодействия между ионами ВВ, $\epsilon_{\beta\beta}^{BB}$, и АВ, $\epsilon_{\delta\beta}^{AB}$, $\delta = \alpha, \gamma$, между ячейками задаются через потенциал типа Ми или Леннард–Джонса с потенциальными минимумами $\epsilon_{\delta\beta}^{BB}$ и $\epsilon_{\delta\beta}^{AB}$ соответственно. Взаимодействия между ближайшими ионами АА внутри одной ячейки выполняют роль блокировки их одновременного заполнения. Они задаются как произведение $\epsilon_{\delta\phi}^{AA} = k_{\delta\phi} \epsilon_{\delta\phi}^{AA}$, $\delta, \phi = \alpha, \gamma$, где коэффициенты $k_{\delta\phi}$ и потенциал $\epsilon_{\delta\phi}^{AA}$ представляют собой варьруемые параметры.

В исходной постановке для двухкомпонентной системы ($i = A, B, V$) локальная изотерма для узла $\delta = \alpha, \beta, \gamma$ в КХП запишется как

$$a_0^i P^i = \theta_\delta^i \Lambda_\delta^i / \theta_\delta^s, \quad (1)$$

$$\Lambda_\delta^i = \prod_\phi \left[\sum_{j=1}^s \hat{\theta}_{\delta\phi}^{ij} \exp\{\beta \epsilon_{\delta\phi}^{sj}\} / \theta_\delta^i \right]^{-z_{\delta\phi}},$$

$$\hat{\theta}_{\delta\phi}^{ij} \hat{\theta}_{\delta\phi}^{mj} = \hat{\theta}_{\delta\phi}^{il} \hat{\theta}_{\delta\phi}^{mj}, \quad \hat{\theta}_{\delta\phi}^{ij} = \theta_{\delta\phi}^{ij} \exp(-\beta \epsilon_{\delta\phi}^{ij}), \quad (2)$$

где $\beta = 1/(R_B T)$, R_B – газовая постоянная, ϕ – тип узлов, соседнего к узлу δ в пределах ρ_δ к.с., $\theta_{\delta\phi}^{ij}$ – вероятность нахождения пары частиц ij рядом, причем компонент i находится в узле δ , а компонент j находится в узле ϕ . Величины $a_0^i P^i$ фиксируют значения химических потенциалов компонентов i в объемной фазе. Величина P^i – равно-

весное давление компонента i , смысл величин констант Генри a_0^i подробно пояснен в работе [58].

В одно-ионной модели (однокомпонентной системе, $i = A, V$) рассматриваются только две подрешетки α и γ , смещенные относительно центров ячеек f , на которых располагаются частицы A и вакансии V . Заполнения подрешетки β в однокомпонентной системе не рассматриваются, а учитывается только влияние поля подрешетки β на состояние узлов α и γ в ячейках f [6, 58]. Взаимодействия между ионами A учитываются также в пределах постоянной решетки, и в отсутствии пар с узлами β у узлов α и γ рассматривается только 3 к.с., $1 \leq \rho_\alpha, \rho_\gamma \leq 3$, ближайших соседей. Для узла α ячейки f имеется следующее окружение ближайших соседей: в 1 к.с. узел γ с $z_{f\alpha f\gamma} = 1$ внутри ячейки f , во 2 к.с. узел γ и в 3 к.с. узел α с $z_{f\alpha g\gamma} = 8$ и $z_{f\alpha g\alpha} = 12$ соответственно между соседними ячейками f и g . Взаимодействия между одноименными компонентами A задаются как указано выше в двухкомпонентной системе ($i = A, B, V$) в виде $\epsilon_{\delta\phi}^{AA} = k_{\delta\phi} \epsilon^{AA}$, $\delta, \phi = \alpha, \gamma$.

Локальная изотерма для узла подрешетки δ , $\delta = \alpha, \gamma$, в КХП запишется как

$$a_\delta P^A = \frac{\theta_\delta}{1 - \theta_\delta} \prod_\phi (1 + t_{\delta\phi}^{AA} x_{\delta\phi}^{AA})^{z_{\delta\phi}}, \quad (3)$$

где a_δ – коэффициент Генри, $a_\delta = a_0 \exp\{\beta \epsilon^{AB} Q_\delta\}$, где параметр ϵ^{AB} совпадает по величине с аналогичной величиной в двухкомпонентной системе ($i = A, B, V$), Q_δ – коэффициент потенциала поля подрешетки β в узлах δ (внешнее поле одинаково влияет на ионы A в узлах α, γ , и оно опущено). В расчетах принималось $Q_\delta = 4$, что отвечает числу ближайших узлов подрешетки β для узлов ячейки f ($z_{\beta f} = 4$). Таким образом, основным отличием однокомпонентной системы ($i = A, V$) от двухкомпонентной ($i = A, B, V$) является то, что в двухкомпонентной системе взаимодействия между разноименными ионами A и B учитываются непосредственно через парные корреляторы $\theta_{\delta\phi}^{AB}$, а в однокомпонентной системе – через суммарный потенциал поля подрешетки β , $\epsilon^{AB} Q_\delta$, фигурирующий в коэффициенте Генри a_δ (при Q_{ext}).

Здесь функции $t_{\delta\phi}^{AA}$ означают условные вероятности нахождения ионов A на узлах δ рядом с узлом ϕ . Они умножаются на величины $x_{\delta\phi}^{AA} = \exp\{-\beta \epsilon_{\delta\phi}^{AA}\} - 1$, содержащие энергии $\epsilon_{\delta\phi}^{AA}$ на соответствующих расстояниях. Для рассматриваемой однокомпонентной системы ($i = A, V$) функции $t_{\delta\phi}^{AA}$ выражаются [53, 60] через локальные концентрации в виде

$$t_{\delta\phi}^{AA} = 2\theta_\delta^A / [\delta_{\delta\phi}^{AA} + b_{\delta\phi}^{AA}], \quad (4)$$

$$\text{где } \delta_{\delta\phi}^{AA} = 1 + x_{\delta\phi}^{AA} (1 - \theta_\delta^A - \theta_\phi^A), \quad b_{\delta\phi}^{AA} = \left\{ [\delta_{\delta\phi}^{AA}]^2 + 4x_{\delta\phi}^{AA} \theta_\delta^A \theta_\phi^A \right\}^{1/2}.$$

Все условные парных функции подчиняются нормировочным соотношениям: $\sum_{j=1}^s t_{\delta\phi}^{ij} = 1$ [60, 61]. Система уравнений вида (6) для обеих подрешеток α и γ замыкается равенством $\theta_f = \theta_{f\alpha} + \theta_{f\gamma}$. В расчетах варьировалась плотность ионов A в ячейках f или вакансий $\theta_f^V = 1 - \theta_f$ от $\theta_f^V = 10^{-3}$ до $\theta_f^V = 10^{-6}$.

На рис. 2 сравниваются кривые температурной зависимости локальных плотностей (рис. 2а) и химпотенциала компонента A (рис. 2б) при следующих параметрах: $k_{f\alpha f\gamma} = 20$ (1, 3–6), 25 (2), $k_{f\alpha g\gamma} = 3.5$ (1–2, 4–5), 8.5 (3, 6) и $k_{f\alpha g\alpha} = 0.4$ (1–3, 5–6), 0.1 (4), $\epsilon^{AB} = 2500$ (1–4, 6), 3500 (5) кал/моль при $\epsilon^{AA} = -250$ кал/моль. Кривая 6 построена для двумерной системы $d = 2$, являющейся плоским аналогом описанной выше трехмерной системы $d = 3$. Кривые 1–6 построены в рамках однокомпонентной системы ($i = A, V$).

Локальные плотности компонента A не зависят от силы взаимодействия с компонентом B на решетке β и от способа учета данного взаимодействия. Поэтому кривые на рис. 2а универсальны как для однокомпонентной системы ($i = A, V$), так и для двухкомпонентной системы ($i = A, B, V$).

Согласно рис. 2а, критическая температура растет с ростом коэффициентов $k_{f\alpha f\gamma}$, $k_{f\alpha g\gamma}$, характеризующих взаимодействие между ионами A на разных узлах α и γ , и с уменьшением $k_{f\alpha g\alpha}$, характеризующим взаимодействие между ионами A на одинаковых узлах α или γ . Кривые 1 и 5 совпадают, так как критическая температура, как и диаграмма в целом, не меняются с изменением ϵ^{AB} по причинам названным выше. Критическая температура сильно уменьшается с переходом к квадратной решетке, $d = 2$ (6).

На рис. 2б получили, что увеличение отталкивания между ионами A на любых узлах увеличивает химпотенциал A : кривые 2 и 3 лежат выше кривой 1, и наоборот: кривая 4 лежит ниже кривой 1. Увеличение притяжения между ионами A и B , ϵ^{AB} , уменьшает A : кривые 5 и 7 лежат ниже черной кривой 1. В двумерной системе $d = 2$ (6) химпотенциал A ниже, чем в соответствующей трехмерной $d = 3$ (3).

Кривые 1–6, построенные в рамках однокомпонентной системы ($i = A, V$), практически в точности отвечают аналогичным кривым, получаемым в рамках двухкомпонентной системы ($i = A, B, V$), благодаря тому, что задаваемая величина

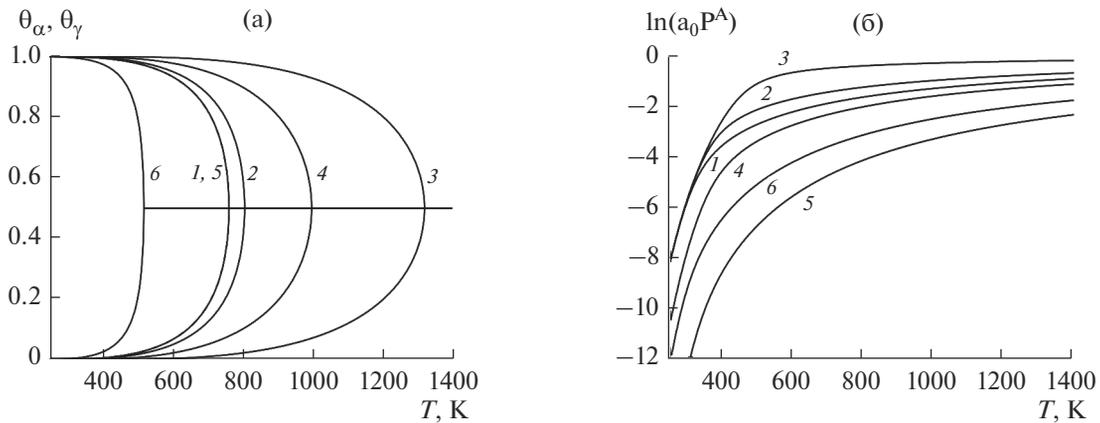


Рис. 2. Температурные зависимости (а) локальных плотностей и (б) химпотенциала компонента A для указанных в тексте параметров.

коэффициента потенциала поля подрешетки β , $Q_\delta = 4$, дает хорошую корреляцию результатов между одно- и двухкомпонентной системами.

Параметры: $d = 3$, $k_{f_\alpha f_\gamma} = 20$, $k_{f_\alpha g_\gamma} = 3.5$, $k_{f_\alpha g_\alpha} = 0.8$, $\varepsilon^{AA} = -253$ кал/моль, дают критическую температуру упорядочивания типа смещения для объема, равную 763 К, что равно экспериментальному значению для системы PbTiO_3 [23]. Данные параметры использовались ниже для характеристик межфазных границ раздела и размерной зависимости $T_{\text{crit}}(L)$ в наночастицах.

3. МЕЖФАЗНЫЕ ГРАНИЦЫ РАЗДЕЛА ФАЗ

Влияние границы раздела фаз распространяется внутрь фаз на ширину κ^* монослоев, что делает общую систему неоднородной. Число монослоев κ^* определяется из минимума свободной энергии системы [60, 61] – это формирует концентрационный профиль между фазами $1 \leq q \leq \kappa$, $\kappa = \kappa^* + 2$, где прибавляется по два монослоя от фаз: $q = 1$, κ – монослои фаз. Граница фазы определяется условием разупорядочения ионов A в своих ячейках ($\theta_\alpha^A = \theta_\gamma^A$) [58].

Можно выделить пять типов границ между фазами с разной ориентацией оси поляризации. На рис. 3 показаны схемы межфазных границ. Для рассматриваемой кубической геометрии системы возможно пять типов границ в зависимости от направления осей поляризации (смещения) в соседних фазах. Схемы на рис. 3 построены для переходной области шириной $\kappa = 6$, где $q = 1$ и 6 – монослои фаз. В ячейках помечены узлы α (о – круги) и γ (х – кресты). Геометрическое положение границы между фазами проходит между граничными монослоями $q = 3$ и 4 – на рис. 3 она отмечена вертикальной тройной линией.

Первые три типа (рис. 3а–3в) являются симметричными по своим свойствам относительно границы раздела фаз, проходящей между $q = 3$ и 4 , т.е. свойства переходной области по левую сторону от границы воспроизводят свойства переходной области по правую сторону от границы. Последние два типа (рис. 3г, 3д) характеризуются несимметричными свойствами переходной области относительно границы раздела фаз и являются комбинацией левой части 1-ого типа и правой части 2-ого и 3-его типов, соответственно.

Концентрационный профиль в переходной области рассчитывается по КХП уравнениям (это локальные изотермы для ионов A)

$$a_{q,k} P^A = \frac{\theta_{q,k}^A}{\theta_{q,k}^V} \prod_{(p,n)} \left[\sum_{j=A}^V t_{q,k;p,n}^{Aj} \exp\{-\beta \varepsilon_{q,k;p,n}^{Aj}\} \right]^{z_{q,k;p,n}}, \quad (5)$$

где (p, n) – номер монослоя, $q - 1 \leq p \leq q + 1$, и тип узла, $n = \alpha, \gamma$, соответственно, соседнего к узлу (q, k) ; $a_{q,k} = a_0 \exp\{\beta \varepsilon^{AB} Q_{q,k}\}$, как и выше $Q_{q,k} = 4$ – коэффициент потенциала поля подрешетки β в узлах (q, k) ; данный коэффициент общий для всех узлов ячеек f .

Из решения (5) получаем профиль локальных плотностей в узлах подрешеток α и γ , по которому рассчитывается среднее давление $\pi_{q,k}$ в узлах (q, k) :

$$\beta \pi_{q,k} V_0 = - \left[\ln \theta_{q,k}^V + \frac{1}{2} \sum_{(p,n)} z_{q,k;p,n} \ln \left(\theta_{q,k;p,n}^{VV} / (\theta_{q,k}^V \theta_{p,n}^V) \right) \right]. \quad (6)$$

На рис. 4 приведены профили локальных плотностей (рис. 4а) и внутренних давлений (рис. 4б) в узлах подрешетки α (сплошные кривые) и γ (пунктирные кривые) в переходных областях с границей 1-ого типа (кривая 1 с символами-квадратами), 2-ого типа (кривая 2 с символами-крутами), 3-его типа (кривая 3 с символами-треугольниками),

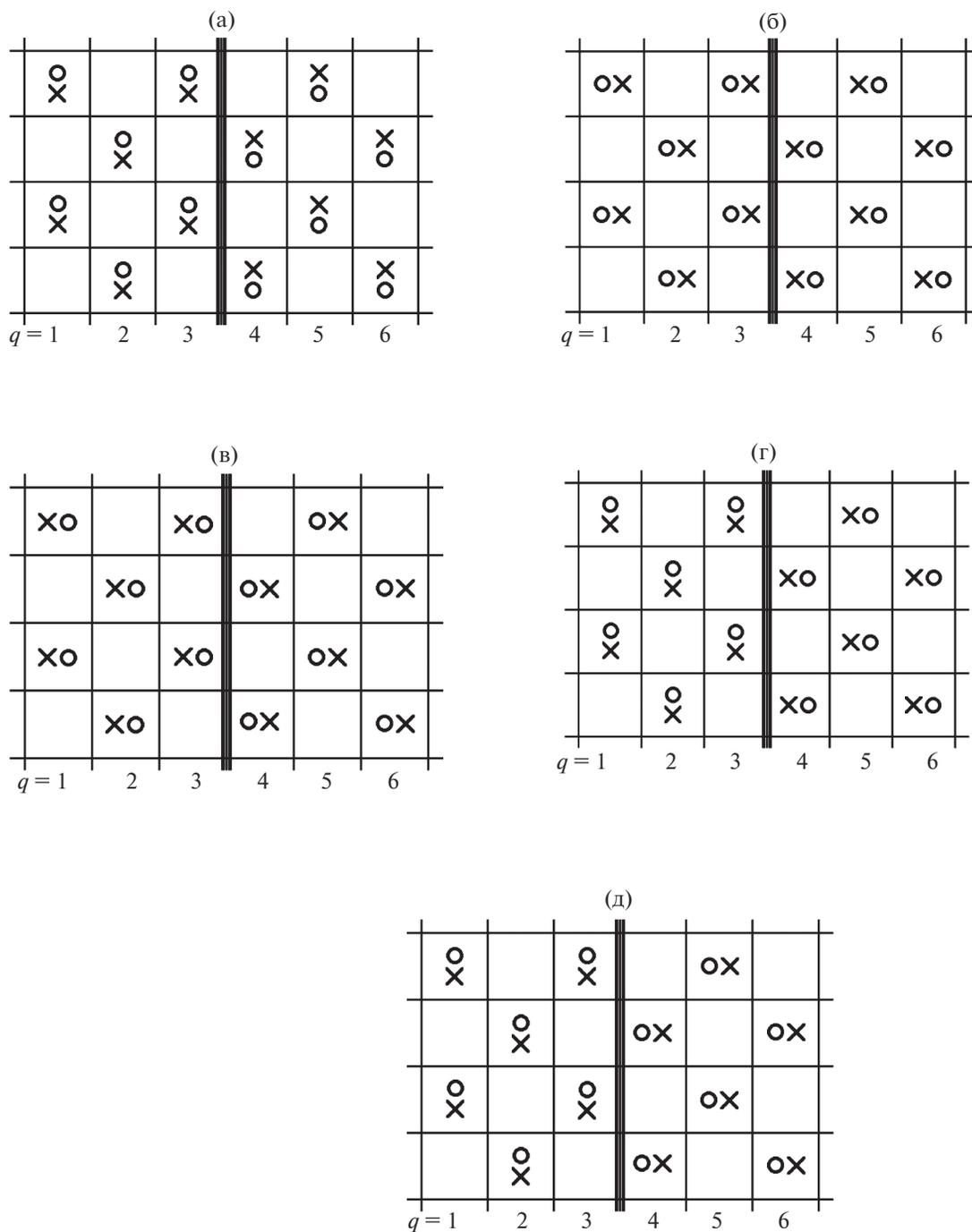


Рис. 3. Границы раздела фаз с разной ориентацией оси поляризации в соседних фазах: (а) тип 1: смещения в фазах в противоположные стороны вдоль границы раздела фаз, (б) тип 2: смещения в фазах в направлении к границе раздела фаз, (в) тип 3: смещения в фазах в направлении от границы раздела фаз, (г) тип 4: смещения в фазах вдоль разных осей: вдоль границы и к границе раздела фаз, (д) тип 5: смещениями в фазах вдоль разных осей: вдоль границы и от границы раздела фаз.

4-ого типа (кривая 4 с символами-ромбами), 5-ого типа (кривая 5 с символами-звездами). Профили построены для приведенной температуры $\tau = T/T_{cr} = 0.81$, где T_{cr} – критическая температура упорядочивания по типу смещения.

Верхние символы на сплошных кривых, выше примерно $\theta_q = 0.5$, относятся к узлам подрешетки α , а нижние символы на пунктирных кривых – к узлам подрешетки γ . Символы по центру около $\theta_q = 0.5$, на которых сходятся сплошные и пунк-

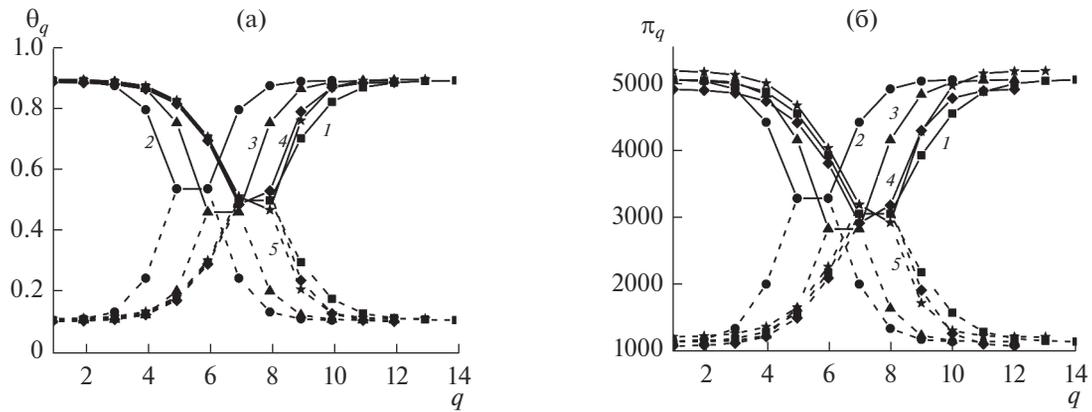


Рис. 4. Профили (а) локальной плотности и (б) внутренних давлений в межфазной переходной области с границами 1–5 типов (кривые 1–5 соответственно).

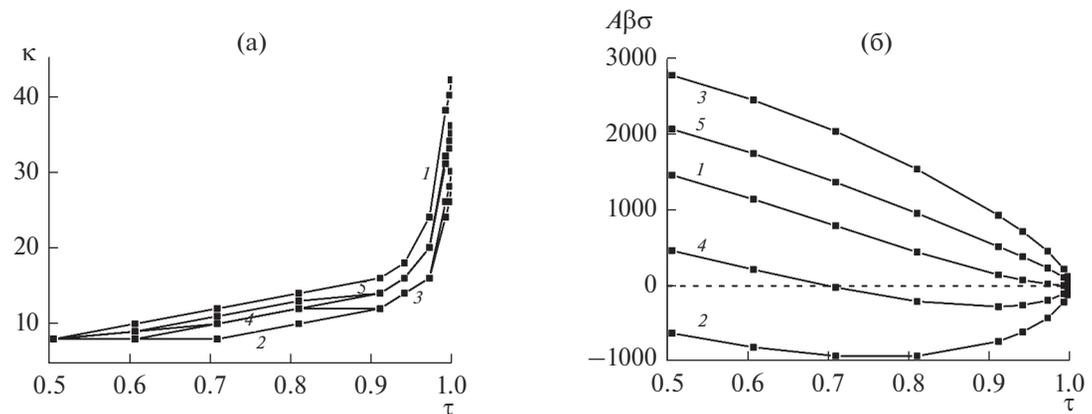


Рис. 5. Температурные зависимости (а) ширины межфазной области и (б) МН для границ 1–5 типов (кривые 1–5 соответственно).

тирные кривые, относятся к граничным монослоям, в которых имеет место разупорядочивание, в следствие чего плотности на подрешетках α и γ равны.

Профили кривых 1–3 на рис. 4 симметричны, так как симметрична структура решетки (см. рис. 3а–3в). Профиль 4 представляет собой комбинацию левой части профиля 1 и правой части профиля 2, подобно тому, как сама структура решетки складывается из правой и левой половин схем границ типа 1 и 2 соответственно (см. рис. 3г). Профиль 5 представляет собой комбинацию левой части профиля 1 и правой части профиля 3, подобно тому, как сама структура решетки складывается из правой и левой половин схем границ типа 1 и 3 соответственно (см. рис. 3д).

Межфазное натяжение (МН), σ , на межфазной границе рассчитывается как суммарное избыточное внутреннее давление в монослоях переходной области, $\pi_{q,k}$, по сравнению с внутренним давлением в фазе, $\pi_{1,k}$:

$$\sigma A = \sum_k \sum_{q=1}^k [\pi_{q,k} - \pi_{1,k}], \quad (7)$$

где A – площадь единичной поверхности (площадь ячейки).

На рис. 5 представлены температурные зависимости ширины межфазной переходной области k в числе монослоев (рис. 4а) и МН σ в безразмерных единицах (рис. 4б) для границ 1–5 типов (кривые 1–5 соответственно).

С ростом температуры ширина переходной области увеличивается для всех типов границ (рис. 5а). Согласно рис. 5а тип границ 1 (1) обладает наибольшей шириной межфазной области k . Также согласно рис. 4б, граница типа 1 (1) единственная имеет температурную зависимость МН, подобную температурной зависимости МН на границе системы плотная фаза – пар, т.е. зависимость монотонная с уменьшением скорости снижения МН с ростом температуры [57].

У 2-ого (2) и 3-его (3) типа границ ширина межфазной области (рис. 5а) наименьшая, а температурные зависимости МН (рис. 5б) практически симметричны друг к другу относительно кривой 1-ого типа границы (1). Кривая МН для 2-ого типа границы (2 на рис. 5б) полностью относится к отрицательным значениям (которые указывают на нестабильность данного типа границы в сформулированной схеме – смещения в соседних фазах направлены друг навстречу друг другу).

Значения ширины переходной области k и МН σ для 4-ого типа границы (4) представляют собой среднее между соответствующими значениями для 1-ого (1) и 2-ого (2) типа границ. При этом кривая МН для 4-ого типа границы (4 на рис. 5б) уходит частично в отрицательные значения. Значения ширины переходной области и МН для 5-ого типа границы (5) представляют собой среднее между соответствующими значениями для 1-ого (1) и 3-его (3) типа границ.

Приведенные зависимости отражают “изолированные” свойства типов границ между конкретными упорядоченными фазами. Эти величины не отражают свойств макро-образцов. В реальных материалах важную роль играет упаковка доменов в трехмерных макро-образцах [2]. Микроскопические модели указывают на специфику границ разных соседних фаз, которая должна учитываться при обсуждении реализуемых способов упаковок доменов.

4. РАЗМЕРНЫЙ ЭФФЕКТ

Формулировка граничных условий упорядоченных фаз позволяет ввести ограничение на объем домена твердой фазы и рассмотреть зависимость термодинамических функций домена от его размера по уравнениям [60, 61], модифицированным для учета смещений ионов A в двух-яном потенциале.

Будем рассматривать размерный эффект при условии, что на границе домена отсутствуют внешние связи, т.е. за пределами домена – вакуум. Используем для простоты приближенную модель, что все границы домена имеют вид 1-ого типа, т.е. смещение подрешеток от центра ячеек происходит вдоль границы домена. Кроме того, при описании размерного эффекта учтем усредненным способом различия в числах связей для ячеек, находящихся в “объеме”, на грани, на ребрах и в углах куба домена.

Для узлов в фазе (q, k) , $q = 1$, $k = \alpha, \gamma$, подсчитывается число внутренних “объемных” узлов $N_{1,k}^{(0)}$, число узлов, примыкающих к поверхности переходной области, т.е. “на грани куба”, $N_{1,k}^{(1)}$,

число узлов “на ребрах” $N_{1,k}^{(2)}$ и число узлов в углах куба $N_{1,k}^{(3)}$.

Для узлов, отвечающих объему, выписывается список его возможных соседей (p, n) , $1 \leq p \leq t_p$, во всех возможных положениях в объеме: внутри объема, на грани, на ребре и в углах. Для каждого варианта положения узла $q = 1$ (внутри объема, на грани, на ребре и в углах) выписываются соответствующие им числа $z_{1,k;p,n}^{(m)}$, $1 \leq p \leq t_p$, отвечающие их окружению. Затем для каждой пары $(q, k; p, n)$, $q = 1$, $1 \leq p \leq t_p$, проводится усреднение по числу пар:

$$\tilde{z}_{1,k;p,n} = \sum_{m=0}^3 z_{1,k;p,n}^{(m)} N_{1,k}^{(m)} / N_{1,k}, \quad N_{1,k} = \sum_{m=0}^3 N_{1,k}^{(m)}. \quad (8)$$

Аналогично для узлов в монослоях переходной области (q, k) , $2 \leq q \leq \kappa$, $k = \alpha, \gamma$, с учетом, что в них возможны только три положения: на грани, на ребре и в углах, т.е. k меняется от 1 до 3. Получаем:

$$\tilde{z}_{q,k;p,n} = \sum_{m=1}^3 z_{q,k;p,n}^{(m)} N_{q,k}^{(m)} / N_{q,k}, \quad N_{q,k} = \sum_{m=1}^3 N_{q,k}^{(m)}. \quad (9)$$

Для получения концентрационного профиля в переходной области на границе домена используется уравнение (5), где коэффициент Генри имеет вид $a_{q,k} = a_0 \exp\{\beta \epsilon^{AB} Q_{q,k}\} \exp\{\beta |\epsilon^{AA}| Q_{q,k}^*\}$, где $Q_{q,k} = 4 -$ коэффициент потенциала поля подрешетки β в узлах (q, k) , $Q_{q,k}^*$ – коэффициент потенциала внешнего поля на границе домена в узлах (q, k) , здесь $Q_{\text{ext}} = |\epsilon^{AA}| Q_{q,k}^*$, без детализации его природы (см. [58]). Результаты ниже получены при рассмотрении влияния внешнего поля на 4 монослоя переходной области у границы.

На рис. 6 показана зависимость критической температуры упорядочивания по типу смещения, T_{cr} , от размера частицы r в нм для вариантов (1–3) с отсутствием упорядочивания ионов A ($\theta_\alpha^A = \theta_\gamma^A$) и с их упорядочиванием ($\theta_\alpha^A \neq \theta_\gamma^A$) (4) в граничном монослое с внешним потенциалом $Q_{q,k}^* = 0$ (1, 4), 9 (2), –9 (3). На вставке рис. 6 показана зависимость критической температуры от величины потенциала внешнего поля $Q_{q,k}^*$ при 25 нм с разупорядочиванием (1) и упорядочиванием (2) в граничном монослое. Пунктирная линия на вставке расположена на уровне 763 К, что равно значению критической температуры $T_{\text{crit}}(\text{bulk})$ объемной фазы PbTiO_3 [7, 23]. Точками на рис. 6 представлены экспериментальные данные для системы PbTiO_3 [23].

Рисунок 6 показывает, что в целом модель качественно отражает основную тенденцию экспериментальных данных: величина $T_{\text{crit}}(L)$ для изолированной наночастицы уменьшается с уменьшением размера домена L (как и в случае сегнетоэлектриков порядок – беспорядок [55, 56]). Вариант разупорядоченного граничного монослоя (1) дает лучшее согласие с экспериментом, чем вариант упорядоченного граничного монослоя (2). Также согласие с экспериментом усиливается при увеличении величины вклада потенциала внешнего поля как с сильным притяжением $Q_{q,k}^* = 9$ (2) или с сильным отталкиванием $Q_{q,k}^* = -9$ (3). Аналогичный результат влияния внешнего поля был получен ранее для сегнетоэлектриков порядок – беспорядок [55, 56]: как положительные, так и отрицательные значения Q_{ext} увеличивают диапазон уменьшения $T_{\text{crit}}(L)$ с уменьшением размера домена L .

Таким образом, несмотря на упрощенный характер использованной модели (все грани куба являются границами первого типа и усредненный характер учета разных вкладов границ, ребер и вершин куба) модель позволяет выйти на качественное описание эксперимента по размерной зависимости $T_{\text{crit}}(L)$.

Здесь важно также обсуждение самой экспериментальной размерной зависимости, которая влияет на качество интерпретации экспериментальных данных. Самая верхняя точка авторов превышает объемное значение $T_{\text{crit}}(\text{bulk})$ примерно на 3° . Это либо неточность экспериментальной методики, либо более сложный характер поведения зависимости $T_{\text{crit}}(L)$. Эксперимент указывает на очень резкое возрастание $T_{\text{crit}}(L)$ с ростом L , причем основной эффект роста проявляется при изменении размера на 10 нм.

Хотя, в целом, можно говорить о монотонном возрастании $T_{\text{crit}}(L)$ с увеличением размера образца. Однако более детальное рассмотрение указывает, что из шести точек с $T_{\text{crit}}(L) < T_{\text{crit}}(\text{bulk})$ две пары точек (или из пяти пар точек) имеют отрицательный наклон кривой. Если к этому добавить “отрицательный наклон” верхней точки $T_{\text{crit}}(L)$ по отношению к $T_{\text{crit}}(\text{bulk})$, то это также же может указывать на недостаточную точность измерений, либо на более сложный характер обсуждаемого эффекта в зависимости от конкретных условий измерений. Часто это связано с сильной неравновесностью материала, и, в частности, с насыщенностью кислородными вакансиями [62].

Наконец, учитывая, что учет непрямых корреляций сдвигает рассчитанные кривые $T_{\text{crit}}(L)$ вправо в область больших величин L [56] (в сторону экспериментальных точек), можно сделать вывод о качественном соответствии модели, поз-

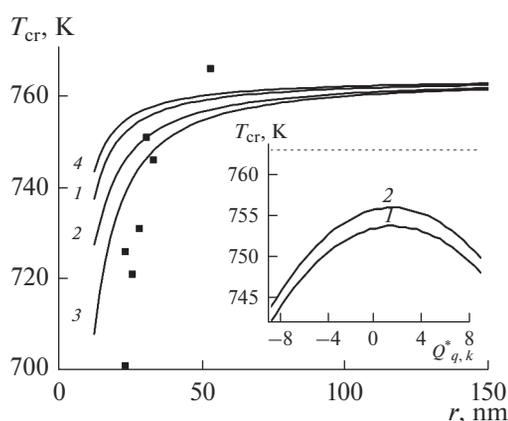


Рис. 6. Размерная зависимость критической температуры упорядочивания $T_{\text{crit}}(L)$ по типу смещения для упрощенной модели ограниченной по размеру наночастицы (параметры в тексте). Точки – эксперимент для системы PbTiO_3 [23]. Вставка: влияние внешнего поля $Q_{q,k}^*$ на $T_{\text{crit}}(L)$ для разупорядоченного (1) и упорядоченного (2) граничного монослоя.

воляющей описывать размерные эффекты сегнетоэлектриков типа смещения, и эксперимента. Здесь дополнительно следует учитывать отличия по геометрии реальных наночастиц (и их размерную неоднородность) от формы идеального куба, рассмотренного в расчетах, и возможность изменения величин энергетических параметров модели, определенных по объемной фазе. Перечисленные вопросы по самим экспериментальным данным также указывают на необходимость более целенаправленного изучения данного вопроса.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выполнен первый микроскопический расчет по новой модели для сегнетоэлектрика типа смещения на основе существования двух-ямного потенциала для мягкой подрешетки ионов A в бинарном стехиометрическом сегнетоэлектрике AB [58]. В работе разработан алгоритм расчета микроскопических распределений ионов в кристаллической решетке и свойств сегнетоэлектриков типа смещения для простейшей одно-ионной модели на основе разработок [61]. Расчет проводится по математическим моделям МРГ. Расчет величин межфазных натяжений, и зависимости $T_{\text{crit}}(L)$ проведен в квазихимическом приближении с учетом коррелированного распределения соседних ионов.

Модель является феноменологической – она использует эффективные энергетические парные параметры, соответствующие величине критической температуры упорядочения в объемной фазе, для оценок поверхностных и размерных вкладов в

поведении характеристик сегнетоэлектриков типа смещения. С ее помощью можно проводить широкий спектр численных исследований характеристик неоднородных сегнетоэлектриков типа смещения, обсуждаемых в работе [58]. Простейшие примеры расчета межфазных натяжений и $T_{\text{crit}}(L)$, приведенные в данной работе, демонстрируют ее возможности, которые недоступны существующим подходам по микроскопическому описанию свойств сегнетоэлектриков в теории феноменологической теории [39–44] и ее современных вариантах [37, 62].

Полученные результаты для локальных микроскопических систем указывают на необходимость построения более конкретной модели границ раздела упорядоченных фаз и границ твердое–пар, как и совместного включения разных факторов (неоднородности системы, деформаций решетки и т.д.) для выхода на реальный эксперимент. Однако уже приведенные примеры указывают на перспективность нового подхода.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований (№ 44.2).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Иона Ф., Ширане Д. Сегнетоэлектрические кристаллы. М.: Мир, 1965. 556 с.
2. Сонин А.С., Струков Б.А. Введение в сегнетоэлектричество. М.: Высшая школа, 1970. 272 с.
3. Вакс В.Г. Введение в микроскопическую теорию сегнетоэлектриков. М.: Наука, 1973. 327 с.
4. Блинец Р. Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики. Динамика решетки. М.: Мир, 1975. 398 с.
5. Лайнс М., Гласс А. Сегнетоэлектрики и родственные им материалы. М.: Мир, 1981.
6. Струков Б.А., Леванюк А.П. Физические основы сегнетоэлектрических явлений в кристаллах. М.: Наука, 1983. 240 с.
7. Вевцев Ю.Н., Политова Е.Д., Иванов С.А. Сегнето-иантисегнетоэлектрики семейства титаната бария. М.: Химия, 1985. 256 с.
8. Блинов Л.М., Фридкин В.М., Палто С.П., Буне А.В., Даубен П.А., Дюшарм С. // УФН 2000. Т. 170. № 3. С. 247.
9. Кочервинский В.В. // Высокомолекулярные соединения. Серия Б. 2005. Т. 47. № 3. С. 542.
10. Фридкин В.М. // УФН. 2006. Т. 176. № 2. С. 206.
11. Фридкин В.М., Дюшарм С. // УФН. 2014. Т. 184. № 6. С. 646.
12. Барышников С.В., Чарная Е.В., Мередилина Т.А., Милинский А.Ю., Гойхман А.Ю., Максимова К.Ю. // ФТТ. 2015. Т. 57. № 2. С. 375.
13. Мередилина Т.А., Барышников С.В., Стукова Е.В. // Известия РАН. Серия физическая. 2016. Т. 80. № 9. С. 1326.
14. Stukova E.V., Astapova E.S., Vanina E.A. // Rare Metals. 2009. V. 28. P. 637.
15. Барышников С.В., Чарная Е.В., Стукова Е.В., Милинский А.Ю., Тен С. // Физика твердого тела. 2010. Т. 52. Вып. 7. С. 1347.
16. Baryshnikov S.V., Tien C., Charnaya E.V., Lee M.K., Michel D., Böhlmann W., Stukova E.V. // Ferroelectrics 2008. V. 363. P. 177.
17. Emelianov N.A. // European Physical J. Applied Physics. 2015. V. 69. № 1. P. 10401.
18. Семенов А.А., Дедык А.И., Мильников И.Л., Пахомов О.В., Богачев Ю.В., Князев М.Н., Павлова Ю.В., Белявский П.Ю. // ФТТ. 2015. Т. 57. № 3. С. 523.
19. Tumarkin A., Gagarin A., Altyinnikov A., Gaidukov M., Odinetis A., Razumov S.V., Kozurev A. // Thin Solid Films. V. 593. 2015. P. 189.
20. Shaw T.M., Trolrier-McKinstry S., McIntyre P.C. // Ann. Rev. Mater. Sci. 2000. V. 30. P. 263.
21. Li D., Zhao M.H., Garra J., Kolpak A.M., Rappe A.M., Bonnell D.A., Vohs J.M. // Nature Materials. 2008. V. 7. P. 473.
22. Wang R.V., Fong D.D., Jiang F., Highland M.J., Fuoss P.H., Thompson C., Kolpak A.M., Eastman J.A., Streiffer S.K., Rappe A.M., Stephenson G.B. // Phys. Rev. Lett. 2009. V. 102. P. 047601.
23. Ishikawa K., Yoshikawa K., Okada N. // Phys. Rev. B. 1988. V. 37. P. 5852.
24. Jiang B., Peng J.L., Bursill L.A., Zhong W.L. // J. Appl. Phys. 2000. V. 87. P. 3462.
25. Zhong W.L., Jiang B., Zhang P.L., Ma J.M., Cheng H.M., Yang Z.H., Li L.X. // J. Phys.: Condens. Matter. 1993. V. 5. P. 2619.
26. Uchino K., Sadanaga E., Hirose T. // J. Am. Ceram. Soc. 1989. V. 72. P. 1555.
27. Tsunekawa S., Ito S., Mori T., Ishikawa K., Li Z.-Q., Kawazoe Y. // Phys. Rev. B. 2000. V. 62. P. 3065.
28. Liu C., Zou B., Rondinone A.J., Zhang Z.J. // J. Am. Ceram. Soc. 2001. V. 123. P. 4344.
29. O'Brien S., Brus L., Murray C. B. // J. Am. Ceram. Soc. 2001. V. 123. P. 12085.
30. Трюхан Т.А., Стукова Е.В., Барышников С.В. // Известия Самарского научного центра Российской академии наук, Физика и электроника. Т. 12. № 4. 2010. С. 97.
31. Рогазинская О.В., Миловидова С.Д., Сидоркин А.С., Чернышев В.В., Бабичева Н.Г. // ФТТ. 2009. Т. 51. Вып. 7. С. 1430.
32. Bratkovsky A.M., Levanyuk A.P. // Phys. Rev. Lett. 2000. V. 84. P. 3177.
33. Bratkovsky A.M., Levanyuk A.P. // Phys. Rev. B. 2001. V. 63. P. 132103.
34. Bratkovsky A.M., Levanyuk A.P. // Phys. Rev. B. 2002. V. 66. P. 184109.
35. Bratkovsky A.M., Levanyuk A.P. // Phys. Rev. Lett. 2005. V. 94. 107601.
36. Bratkovsky A.M., Levanyuk A.P. // Integr. Ferroelectrics. 2006. V. 84. P. 3.
37. Чандра П., Литтлвуд П.Б. // Физика сегнетоэлектриков. Современный взгляд. Под редакцией Рабе К.М., Ана Ч.Г., Трискона Ж.-М. Москва БИНОМ. Лаборатория знаний 2015. С. 84–134.

38. *Лихтенштейгер С., Даубер М., Трискон Ж.-М.* // Физика сегнетоэлектриков. Современный взгляд. Под редакцией Рабе К.М., Ана Ч.Г., Трискона Ж.-М. Москва БИНОМ. Лаборатория знаний 2015. С. 346.
39. *Ландау Л.Д.* // Сбор. научн. тр. М.: Наука, 1969. Т. 1. С. 97.
40. *Ландау Л.Д.* // Сбор. научн. тр. М.: Наука, 1969. Т. 1. С. 123.
41. *Ландау Л.Д.* // Сбор. научн. тр. М.: Наука, 1969. Т. 1. С. 234.
42. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* // Сбор. научн. тр. М.: Наука, 1969. Т. 1. С. 128.
43. *Гуфан Ю.М.* Структурные фазовые переходы. М.: Наука, 1982. 304 с.
44. *Толедано Ж.-К., Толедано П.* Теория Ландау фазовых переходов. М.: Мир, 1994. 462 с.
45. *Хилл Т.* Статистическая механика. М.: Изд-во иностр. лит., 1960. (Hill T.L. Statistical Mechanics. Principles and Selected Applications. N.Y.: McGraw–Hill Book Comp.Inc., 1956.)
46. *Хуанг К.* Статистическая механика. М.: Мир, 1966. 520 с. (Huang K. Statistical Mechanics. New York–London: Wiley, 1966)
47. *Кривоглаз А.М., Смирнов А.А.* Теория упорядочивающихся сплавов. М.: ГИФМЛ, 1958. 388 с.
48. *Мута Т., Такаги Ю.* Теория явления упорядочения в сплавах. М.: ИЛ, 1959.
49. Робертс М., Макки Ч. Химия поверхности раздела металл – газ. М.: Мир, 1981. 539 с.
50. *Мозольков А.Е., Федянин В.К.* Дифракция медленных электронов поверхностью. М.: Энергоиздат, 1982. 144 с.
51. *Товбин Ю.К., Челнокова О.В.* // ЖФХ 1989. Т. 63. № 9. С. 2556.
52. *Товбин Ю.К.* // ДАН СССР. 1984. Т. 277. № 4. С. 917.
53. *Товбин Ю.К.* Теория физико-химических процессов на границе газ–твердое тело. М.: Наука, 1990. 288 с.
54. *Кубо Р.* Статистическая механика. М.: Мир, 1967. 452 с.
55. *Зайцева Е.С., Товбин Ю.К.* // ЖФХ 2020. Т. 94. № 6. С. 951.
56. *Зайцева Е.С., Товбин Ю.К.* // ЖФХ 2021. Т. 95. № 10. С. 1481.
57. *Товбин Ю.К.* Малые системы и основы термодинамики. М.: Физматлит, 2018. 404 с. (Tovbin Yu.K. Small systems and fundamentals of thermodynamics. Boca Raton, Fl.: CRC Press, 2019.)
58. *Товбин Ю.К.* // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2022. Т. 58. № 3. С. 227.
59. *Жирнов В.А.* // ЖЭТФ 1958. Т. 38. С. 1175.
60. *Товбин Ю.К.* // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2020. Т. 56. № 4. С. 339.
61. *Зайцева Е.С., Товбин Ю.К.* // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2020. Т. 56. № 5. С. 451.
62. *Паруч П., Джамарчи Т., Трискон Ж.-М.* // Физика сегнетоэлектриков. Современный взгляд. Под редакцией Рабе К.М., Ана Ч.Г., Трискона Ж.-М. Москва БИНОМ. Лаборатория знаний 2015. С. 382.

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ
НА МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦАХ**

УДК 658.26:621.1

**ДИНАМИКА ИЗМЕНЕНИЯ СКОРОСТИ И МЕХАНИЗМА РАЗРУШЕНИЯ
КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ
УГЛЕРОДА И КЕРАМИКИ**

© 2022 г. Н. И. Сидняев*

*Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана,
2-я Бауманская, 5, стр. 1, Москва, 105005 Россия***e-mail: Sidnyaev@yandex.ru*

Поступила в редакцию 22.09.2021 г.

После доработки 14.03.2022 г.

Принята к публикации 05.04.2022 г.

Представлены результаты исследований разрушения композиционных материалов, где основное внимание уделяется окрестности точки торможения, так как максимум теплового потока приходится на ее окрестность. Показана сильная зависимость вязкости расплава от температуры, которая приводит к необходимости совместного решения уравнения движения пленки и уравнения сохранения энергии. Постулируется, что учет нестационарности прогрева для полимерных материалов имеет принципиальное значение прежде всего потому, что при равных с другими теплозащитными материалами скоростях уноса массы оплавливающие покрытия имеют большее время установления квазистационарного режима. Сдвигающие силы (трение и градиент давления) в целом слабее возрастают с изменением режима течения в пограничном слое, чем коэффициент теплообмена. Проведен анализ основных закономерностей разрушения полимерных материалов. Показано, что скорость уноса существенно зависит от энтальпии торможения газового потока. Результаты численных расчетов, показывают, что процесс неравновесного уноса массы может быть рассчитан инженерными методами.

Ключевые слова: тепловой поток, оплавление, унос масс, теплопроводность, полимер, скорость, газ

DOI: 10.31857/S0044185622040210

1. ВВЕДЕНИЕ

Последние исследования теплозащитных материалов четко разделяют понятия теплостойкости и термостойкости. Теплостойкость – это та предельная температура, по достижении которой, например, полимер теряет свою прочность под действием той или иной нагрузки [1–3]. Под термостойкостью понимается предельная температура, при которой начинаются химические изменения в полимере, отражающиеся на его свойствах, т.е. происходит термическая или термохимическая деструкция полимера [4–7].

Структура полимера во многом определяет его свойства. Полимеры с линейной структурой, как, например, полиэтилен, полистирол, политетрафторэтилен, полиметилметакрилат и др., при нагревании до температуры плавления не теряют своих пластических свойств [3]. При дальнейшем повышении температуры они плавятся и затем цепь макромолекулы постепенно распадается на отдельные звенья. Ввиду того что молекулярная масса конечных продуктов разложения много меньше массы полимера, они в отличие от поли-

мера находятся при температуре разложения в газовой фазе [8–10]. Примером реакции деструкции может служить разложение фторопласта-4, начиная с 670 К: $(C_2F_4)_n$ (фторопласт-4) $\rightarrow nC_2F_4$ (тетрафторэтилен), а термодеструкция – разложение полиэтилена начиная с 570 К: $(CH_2)_n \rightarrow (CH_2)_{n_1} + (CH_2)_{n_2} + \dots$, где n_1 , n_2 и т. д. в среднем равны 50, т. е. средняя молекулярная масса продуктов распада близка к 700.

Процесс термической деструкции полимеров представляет собой совокупность гомогенных и гетерогенных химических реакции и фазовых превращений, сопровождающихся обычно поглощением тепла и потерей массы за счет выделения летучих продуктов разложения [11–14]. Как известно, все химические реакции делятся на гомогенные, протекающие в объеме, и гетерогенные, протекающие на поверхности раздела между фазами [15–18]. Оба типа реакций характеризуются своей скоростью, зависимость которой от концентрации веществ описывается степенным законом (закон действующих масс):

$$-\frac{\partial \rho_A}{\partial \tau} = K \rho_A^\alpha \rho_B^\beta \dots \quad (1)$$

Здесь α , β стехиометрические коэффициенты веществ A и B . Скорость реакции пропорциональна произведению концентрации реагирующих веществ в соответствующих степенях. Константа скорости реакции K зависит от температуры в соответствии с законом Аррениуса:

$$K = L \exp\left(-\frac{E}{RT}\right), \text{ моль/с}, \quad (2)$$

где L – предэкспонентный множитель, моль/с; R – универсальная газовая постоянная, кДж/моль К; T – температура реагирующих веществ, К; E – энергия активации реакции, кДж/моль, определяемая обычно из эксперимента. В химической кинетике показатели при концентрациях могут не соответствовать стехиометрическим коэффициентам, т.е. числу молекул данного вещества, участвующих в реакции. При гетерогенной деструкции, протекающей с выделением газообразных продуктов, которые диффундируют из зоны реакции к внешней поверхности материала, а затем десорбируют во внешнюю среду, скорость разложения будет определяться скоростями трех процессов: скоростью химической реакции; скоростью отвода газообразных продуктов из зоны реакции и скоростью их десорбции с внешней поверхности [14–17]. Скорость процесса в целом всегда определяется наиболее медленными его стадиями, при невысоких давлениях десорбция газа происходит гораздо быстрее, чем два первых процесса, т.е. скорость разложения будет определяться скоростью собственно химической реакции и скоростью диффузии газообразных продуктов внутри материала. В том случае, если лимитирующей стадией процесса является диффузия, кажущаяся кинетика реакции будет описываться уравнениями диффузии и, следовательно, не будет отражать скорости собственно химической реакции. В этом случае говорят, что процесс протекает в диффузионной области. Чаще всего он описывается уравнением реакции первого порядка, так как скорость диффузии прямо пропорциональна концентрации вещества в объеме [3]. В диффузионной области кинетика процесса не имеет ничего общего с истинной кинетикой гетерогенных химических реакций. Если скорость химической реакции значительно меньше скорости диффузии, то скорость процесса в целом будет определяться скоростью собственно химической реакции. В этом случае говорят, что процесс протекает в кинетической области и описывается уравнением химической кинетики той реакции, которая протекает на поверхности. Для полимеров скорость деструкции в общем случае определяется только кинетикой процесса разложения, которая зависит от интенсивности тепло-

вого воздействия. Обычно полагают, что во всем температурном диапазоне деструкции зависимость скорости разложения от температуры и массы материала описывается уравнением такого же вида, что и уравнение для скорости гомогенной химической реакции:

$$-\frac{\partial \rho}{\partial \tau} = Kf(\rho) = g. \quad (3)$$

Функция $f(\rho)$ характеризует механизм разложения вещества и чаще всего задается в виде простой степенной зависимости: $f(\rho) = \rho^n$, где n – порядок реакции. Учитывая это выражение и соотношение (1), (2), получаем кинетическое уравнение процесса термического разложения в виде

$$g = -\frac{\partial \rho}{\partial \tau} = K \exp\left(\frac{E}{RT}\right) \rho^n. \quad (4)$$

Согласно кинетическому уравнению плотность материала ρ на внешней поверхности уменьшается за счет термодеструкции, при этом соответственно уменьшается и g . В пределе ρ должно стремиться к нулю. На практике этого не наблюдается, что связано, вероятно, с резким уменьшением вязкости расплава термопластов с температурой $\mu = K(T)^{-n}$, где $n = 15-30$, и заполнением пустот полимера, находящегося в вязкотекучем состоянии. Продукты деструкции покидают материал путем диффузии, но плотность вещества в зоне разложения в результате подтекания расплавленного полимера остается примерно постоянной. Нетрудно показать, что чем выше температура, тем сильнее зависимость концентрации реагирующего вещества от времени, т.е. продолжительность реакции уменьшается с ростом температуры.

2. ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Физическим прототипом данной расчетной модели является процесс оплавления кристаллических материалов при интенсивном нагреве высокоскоростным потоком [1–5]. В самом характере нагрева четко различаются два периода. В первом температура поверхности монотонно возрастает, пока не достигнет температуры разрушения. На этом отрезке задача ничем не отличается от рассмотренных в работах [6–9]. В частности, с их помощью легко рассчитать время достижения начала разрушения поверхности, а также профиль температуры в теле, который сформируется к этому моменту. Достигнув температуры разрушения, кристаллические вещества плавятся и практически мгновенно сносятся в виде тончайшей жидкой пленки набегающим потоком газа. Небольшие толщины пленки расплава на кристаллических телах обусловлены низкой вязкостью расплава. Предполагается, что температура

внешней поверхности пленки практически не отличается от температуры разрушения поверхности, соответствующей внутренней границе пленки расплава. Как температура разрушения, так и сопровождающий его тепловой эффект остаются постоянными во всем интересующем практику диапазоне тепловых потоков. В работах [10–12] установлено, что при уносе массы с образованием жидкой фазы для достижения высокой эффективности охлаждения вязкость жидкости должна быть большой. Гидродинамическое поведение таких высоковязких жидкостей часто является неньютоновским, что означает, что коэффициент вязкости зависит от касательного напряжения. Ньютоновская жидкость – вязкая жидкость, подчиняющаяся в своем течении закону вязкого трения Ньютона, то есть касательное напряжение и градиент скорости в такой жидкости линейно зависимы. Коэффициент пропорциональности между этими величинами известен как вязкость. Течение неньютоновских жидкостей не подчиняется закону Ньютона и ее вязкость зависит от градиента скорости. Обычно такие жидкости сильно неоднородны и состоят из крупных молекул, образующих сложные пространственные структуры. Чем быстрее происходит внешнее воздействие на взвешенные в жидкости макромолекулы связующего вещества, тем выше ее вязкость. Из-за наличия большого градиента температуры внутри слоя жидкости, образующегося на поверхности разрушающегося материала, решение данной задачи в изотермической постановке может привести к большим неточностям [12], поэтому необходимо одновременно интегрировать всю систему уравнений жидкого слоя, состоящую из уравнений неразрывности, движения и энергии, с учетом зависимости коэффициента вязкости от температуры и касательного напряжения.

Существующие в настоящее время теории уноса массы пренебрегают неньютоновскими эффектами [2, 14, 15]; поэтому цель настоящего исследования состоит в том, чтобы изучить условия, при которых упрощенная теория остается справедливой, а также исследовать отклонения от обычных характеристик процесса уноса массы в тех случаях, когда неньютоновские эффекты становятся значительными [16]. Ради простоты, расчеты процесса уноса массы проводятся в окрестности критической точки, где неньютоновское поведение жидкости обусловлено как поверхностным трением, так и градиентом давления [13]. Поведение оплавленной жидкости связано со структурными изменениями, происходящими при ее движении. Так, например, в случае полимера при больших касательных напряжениях происходит временная предпочтительная ориентация длинных молекул в направлении, параллельном направлению набегающего потока. Под

воздействием приложенных касательных напряжений могут разорваться макромолекулы в стеклокерамике, такие, как комплексы SiO_4 в кремнеземистых керамических материалах.

3. ВЛИЯНИЕ СОСТАВА МАТЕРИАЛА НА ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И МЕХАНИЗМ ПРОГРЕВА И РАЗРУШЕНИЯ

Существуют два наиболее распространенных, способа построения композиционных теплозащитных материалов. В первом несущий каркас образуется переплетенными тугоплавкими волокнами, а связующая компонента не позволяет волокнам наполнителя скользить друг относительно друга. Во втором случае конструктивной основой являются соты из стеклопластика или металла, а их внутренний объем заполняется смесью органической смолы, пористых микрошариков и микроволокон.

Второй тип теплозащитных систем хорошо работает в условиях длительного нагрева с умеренным силовым воздействием потока. Поэтому его целесообразно использовать, например, в пилотируемых спускаемых космических аппаратах. Напротив, первый тип композиционных теплозащитных материалов хорошо противостоит сверхвысоким тепловым и динамическим нагрузкам, но обладает меньшей эффективностью при длительном нагреве умеренной интенсивности. Учитывая огромное разнообразие композиционных теплозащитных материалов, не представляется возможным описать процесс их нестационарного нагрева и разрушения какой-то одной схематической моделью. В связи с этим мы ограничимся иллюстрацией общего подхода к исследованию этих процессов, а для определенности в процессе изложения будем ориентироваться на стеклопластики на фенолформальдегидной смоле как на типичного и наиболее распространенного представителя армированных композиционных теплозащитных материалов.

Что касается второго типа композиционных теплозащитных материалов (на основе сотовых конструкции), то механизм их разрушения, как правило, подобен разрушению материалов разлагающегося типа и ниже анализироваться не будет.

Сначала рассмотрим теплофизические свойства композиционных теплозащитных материалов. При комнатной температуре их можно считать, если известны теплофизические свойства и массовые доли составляющих. Так, для стеклопластиков с массовым содержанием смолы $\varphi_{\text{см}}$ плотность ρ_0 связана с плотностями наполнителя $\rho_{\text{н}}$ и связующего $\rho_{\text{см}}$ соотношением:

$$1/\rho_0 = (\varphi_{\text{см}}/\rho_{\text{см}}) + (\varphi_{\text{н}}/\rho_{\text{н}}); \quad \varphi_{\text{н}} = 1 - \varphi_{\text{см}}. \quad (5)$$

Аналогично теплоемкость c_0 описывается уравнением:

$$c_0 = \varphi_{\text{см}} c_{\text{см}} + (1 - \varphi_{\text{см}}) c_{\text{н}}. \quad (6)$$

Если материал имеет начальную пористость, то при расчете результирующих теплофизических свойств ее можно учесть, если соответствующим образом изменить теплофизические характеристики одной из компонент, например, связующего. При расчете коэффициента теплопроводности λ_0 определяющим параметром является не массовая доля компонент, а их объемное содержание, которое связано с массовой долей через отношение плотности смеси к плотности данной компоненты $X_{\text{см}} = (\varphi_{\text{см}} \rho_0) / \rho_{\text{см}}$, $X_{\text{н}} = (\varphi_{\text{н}} \rho_0) / \rho_{\text{н}}$. В первом приближении коэффициент теплопроводности композиционного материала можно представить в виде суммы: $\lambda_0 = \lambda_{\text{см}} X_{\text{см}} + \lambda_{\text{н}} X_{\text{н}}$.

Однако в действительности особенности структуры композиционного материала могут привести к значительным отличиям в величине коэффициента теплопроводности. На основании обработки экспериментальных данных для расчета теплопроводности стеклопластиков рекомендуется следующая формула:

$$\lambda_0 = \lambda_{\text{см}} \left[\frac{(1 - X_{\text{н}}) \lambda_{\text{см}} / \lambda_{\text{н}} + (1 + X_{\text{н}})}{(1 + X_{\text{н}}) \lambda_{\text{см}} / \lambda_{\text{н}} + (1 - X_{\text{н}})} \right]. \quad (7)$$

Соответствующим образом могут быть рассчитаны и другие тепло-физические свойства. Так, вязкость расплавленного стекла, в котором находятся твердые частички примесей (например, углерода), будет тем сильнее отличаться от вязкости чистого стекла μ_{SiO_2} , чем больше объемное содержание примесей $X_{\text{н}}$:

$$\mu / \mu_{\text{SiO}_2} = \exp \left[\frac{2.5 X_{\text{н}}}{1 - 1.35 X_{\text{н}}} \right]. \quad (8)$$

При малых $X_{\text{н}}$ формула (8) переходит в известное соотношение Эйнштейна для вязкости суспензии.

С ростом температуры не только изменяются теплофизические свойства материала, в нем начинают протекать определенные физико-химические процессы, для расчета которых необходимы соответствующие методы расчета. Так, в условиях интенсивного нагрева стеклопластик нагревается как однородный материал всего лишь до 400 К, после чего в нем происходит первое физико-химическое превращение – испарение влаги. По степени влияния на механизм разрушения этот процесс не может конкурировать с большинством других физико-химических превращений, среди которых особое место занимает термическое разложение связующего. Начинаясь при температурах порядка 550 К, разложение ор-

ганического связующего не только сопровождается поглощением тепла, но, главное, приводит к образованию значительных масс газообразных продуктов. При этом в материале появляется большое число полостей и каналов, через которые летучие компоненты из зоны разложения просачиваются (фильтруются) к внешней нагреваемой поверхности. Стенки пор или внутренних каналов состоят из спеченных и частично разрушенных волокон наполнителя, между которыми распределены твердые частички кокса – второго конечного продукта термического разложения органического связующего.

Газообразные продукты разложения в процессе их фильтрации через вышележащий нагретый слой подвергаются дальнейшему разложению до низкомолекулярных, устойчивых компонент типа CO или H₂, причем возможно осаждение на стенках пор тонкого налета пиролитического углерода. При высоких температурах (выше 1700 К) молекулы стекла и углерода (как пиролитического, так и кокса) могут вступать в химическое взаимодействие друг с другом непосредственно в твердой фазе, продуктом этой реакции являются как газообразные, так и новые твердые компоненты [13–15].

Для построения модели нестационарного прогрева композиционного материала необходимо знать температурные интервалы, в которых протекают важнейшие физико-химические превращения твердой фазы (термическое разложение связующего, гетерогенное взаимодействие компонент и т.д.). Температурный интервал реакции можно установить, располагая данными по ее кинетике или уравнением, описывающим скорость изменения плотности материала. Допустим, что для всех реакций в твердой фазе внутри композиционного материала можно использовать уравнение аррениусовского типа:

$$\frac{dh}{d\tau} = (\Gamma - h)^n B \exp\left(-\frac{E}{RT}\right); \quad h = 1 - \frac{\rho}{\rho_0}. \quad (9)$$

Здесь через $h(T, \tau)$ обозначена доля газообразных продуктов реакции, а через Γ – максимально возможное содержание этих продуктов в общей массе прореагировавшего вещества. Если говорить о процессе коксования, то величина Γ непосредственно связана с коксовым числом K и является функцией температуры $\Gamma(T) = 1 - K$.

Параметры n (порядок реакции), B (предэкспонентный множитель) и E (энергия активации) определяются экспериментально.

Интеграл кинетического уравнения (3) при постоянной температуре записывается в следующем виде (для $n = 1$):

$$h = \Gamma(T) \left\{ 1 - \exp \left[-B\tau \exp \left(-\frac{E}{RT} \right) \right] \right\}. \quad (10)$$

Отсюда следует, что время достижения заданной начальной концентрации быстро уменьшается с ростом температуры T :

$$\tau_{\text{инд}} = \left(\ln \frac{\Gamma(T)}{\Gamma(T) - h_n} \right) B^{-1} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right); \quad (11)$$

$$h_n \leq \Gamma(T).$$

Это время принято называть индукционным периодом реакции. Если принять в первом приближении, что зависимость $\tau_{\text{инд}}(T)$ не зависит от характера изменения температуры во времени $T(\tau)$, то мы получаем возможность связать температуру начала реакции T_n , при которой концентрация газообразных продуктов $h = h_n$, с темпом нагрева $b = (\partial T / \partial \tau)$. В частности, если внутри температурного интервала протекания реакции принять темп изменения температуры постоянным $b = \text{const}$, то интересующие нас величины связаны соотношением:

$$b = \frac{B(T_n - T_{\text{нач}})}{\ln[\Gamma(T_n) / (\Gamma(T_n) - h_n)]} \exp\left(-\frac{E}{RT_n}\right). \quad (12)$$

Здесь $T_{\text{нач}}$ — значение температуры, при котором индукционное время реакции (11) равно бесконечности или, другими словами, это нижний температурный предел начала реакции.

Интересно отметить, что при реакции взаимодействия окислов с углеродом $T_{\text{нач}}$ оказывается определенным образом связанным с температурой плавления окисла (рис. 1). Следовательно, начало восстановления окисла углеродом обусловлено прежде всего термической устойчивостью окисла [1–3]. Известно, что реакции в твердой фазе обычно носят сложный, многостадийный характер, вследствие чего кинетические константы реакции в разных условиях нагрева могут отличаться. Однако экспериментальные данные ограничены случаем нагрева при постоянной температуре внешней среды и притом весьма противоречивы [4–6]. Наиболее полное исследование процесса восстановления молекулы двуокиси кремния SiO_2 углеродом проведено в работе [1]. При этом показано, что процесс протекает по следующей схеме:



Хотя при меньших температурах в качестве промежуточного продукта может образовываться карбид кремния. При стехиометрическом соотношении компонент скорость взаимодействия зависит от величины поверхности соприкосновения углерода и стекла, вследствие чего в реальных стеклопластиках она может в несколько раз снизиться. Экспериментальные данные [4] дают два набора кинетических констант соответственно

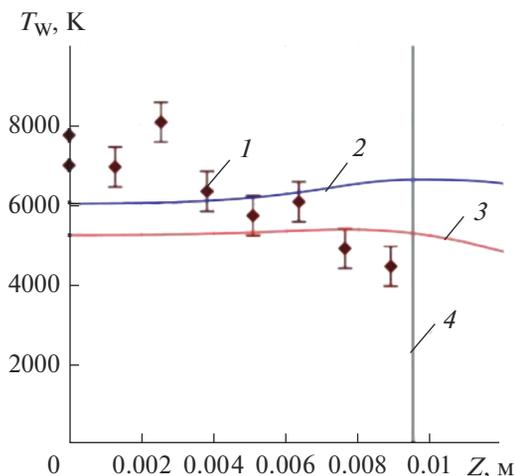


Рис. 1. Сравнение температуры вдоль критической линии каталитической стенки с расчетными результатами: 1 — экспериментальные данные; 2 — равновесное течение; 3 — неравновесного течения; 4 — состояние от критической точки.

для максимальной и минимальной скоростей взаимодействия:

$$\begin{aligned} (E/R)_1 &= 32720 \text{ К}; & B_1 &= 5 \times 10^6 \text{ с}^{-1}; \\ (E/R)_2 &= 27750 \text{ К}; & B_2 &= 9 \times 10^3 \text{ с}^{-1}. \end{aligned} \quad (14)$$

Исходя из этих данных, с помощью уравнения (12) нетрудно показать, что реакция восстановления стекла, (13) при увеличении темпа нагрева быстро смещается и область высоких температур. В случае квазистационарного разрушения темп нагрева можно связать со скоростью линейного перемещения поверхности разрушения v_∞ . Используя для этой цели первое уравнение (7) и решая его совместно с уравнением кинетики реакции (9), можно определить температуру $T^* = T_w$ и скорость при которых концентрация углерода, перешедшего в газообразную окись CO , достигнет 0,1 (рис. 2).

Видно, что уменьшение коэффициента теплопроводности $a = \lambda / \rho c$ или увеличение скорости разрушения v_∞ , приводит к смещению температурного интервала реакции в область более высоких температур T^* . При заданной скорости разрушения v_∞ замена первого набора кинетических параметров, соотношение (8)–(14), вторым приводит к смещению температуры начала реакции на 300–1000 К.

За счет частичного протекания реакции гетерогенного восстановления стеклокерамики углеродом состав поверхностного слоя стеклопластика может несколько отличаться от исходного. Кроме того, при взаимодействии с набегающим газовым потоком различные составляющие мате-

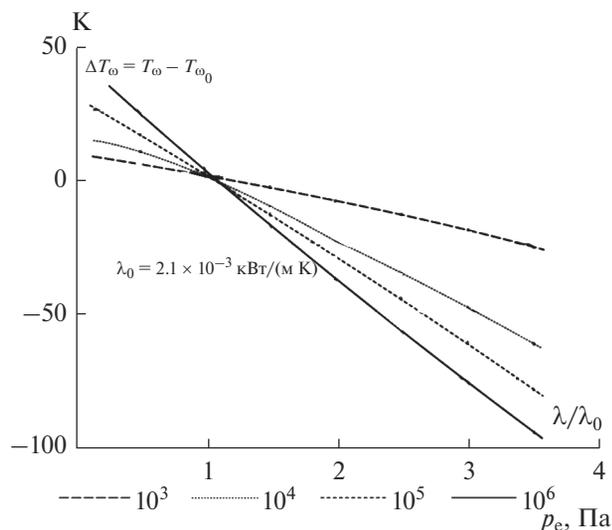


Рис. 2. Зависимость квазистационарных значений температуры поверхности и скорости уноса массы от теплофизических свойств композиционного материала (влияние λ , где индекс 0 соответствует основному варианту).

риала могут разрушаться с неодинаковыми скоростями. Поэтому при рассмотрении композиционных теплозащитных материалов важно выделить так называемый определяющий механизм разрушения, понимаем такую последовательность протекания взаимосвязанных физико-химических процессов, которая в итоге приводит к выходу всех компонент — продуктов разрушения с единой скоростью.

У композиционных материалов такой определяющий механизм, как правило, связан с поведением какой-либо одной компоненты, массовое содержание которой в материале достаточно велико и которая в состоянии образовать механически прочный каркас в условиях интенсивного внешнего теплового воздействия. Скорости разрушения всех остальных компонент оказываются зависящими от скорости уноса массы определяющей компоненты, хотя в свою очередь через химические и тепловые связи они могут известным образом повлиять на величину последней [16]. Проследим это на примере гипотетической композиции — механической смеси кварцевого стекла и углерода: $\text{SiO}_2 + \text{C}$. Очевидно, что при малом содержании углерода определяющей компонентой будет стекло, которое, оплаваясь, будет уносить с собой твердые частички углерода. Возможность гетерогенного взаимодействия компонент или поверхностного выгорания углерода будет тем меньше, чем меньше доля химически активной поверхности по отношению к полной поверхности частичек стекла. Вязкость расплава композиционного материала в соответствии с формулой (8) будет непрерывно возрастать по ме-

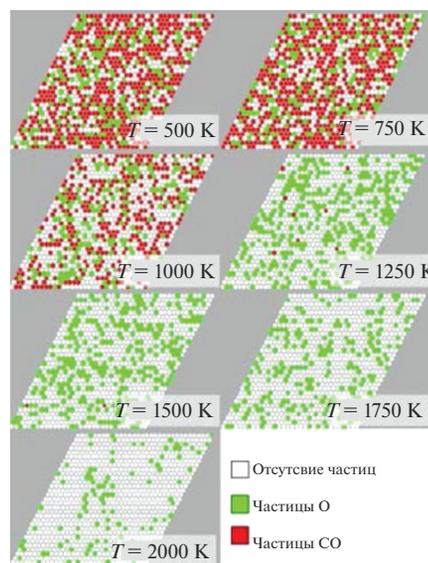


Рис. 3. Характер изменения скорости и механизма разрушения композиционного материала на основе углерода и стекла от весового содержания углерода φ_c .

ре увеличения доли примесей, соответственно скорость уноса массы должна уменьшаться. Схематически это положение иллюстрируется на рис. 3. Однако при уменьшении доли расплава и с ростом температуры поверхности одновременно должна возрастать роль химических процессов и прежде всего прямого восстановления двуокиси кремния углеродом. Это увеличит скорость уноса массы.

Рассмотрим другой предельный вариант — смесь углерода с небольшими добавками SiO_2 . В диффузионном режиме окисления скорость уноса массы такой композиции должна определяться соотношением: $\varphi_c G_{\Sigma} = 12/16 (\alpha/c_p)_{\omega} \tilde{c}_{O,e}$.

Необходимо отметить, что уменьшение доли углерода приводит к резкому возрастанию G_{Σ} . При добавлении в углерод стекла, вероятно, нельзя считать, что оно по мере выгорания частиц углерода беспрепятственно сносится потоком. Очевидно, что при некоторой минимальной концентрации φ_{SiO_2} наличие стекла приведет к замедлению горения, так как поверхность углерода будет обволакиваться пленкой расплава. Можно предположить, что переход от одного определяющего механизма разрушения (плавления стекла) к другому (горение углерода) происходит не скачком, а через некоторую последовательность промежуточных состояний, причем начало перехода, вероятно, зависит от режима внешнего обтекания. Многочисленные экспериментальные исследования, как тепловые, так и прочностные, показали, что оптимальная массовая концентрация стекла в армированных композиционных ма-

териалах на органическом связующем составляет $\varphi_{\text{SiO}_2} \approx 0.6-0.8$. С точки зрения механизма разрушения такое соотношение компонент указывает на определяющую роль стекла, однако процессы химического взаимодействия компонент могут в определенных случаях внести свои коррективы.

4. НЕСТАЦИОНАРНЫЙ ПРОГРЕВ КОМПОЗИЦИОННОГО ТЕПЛОЗАЩИТНОГО МАТЕРИАЛА

Схематический разрез разрушающегося стеклопластика проведен на рис. 4. На поверхности покрытия может существовать пленка расплавленного стекла с распределенными в ней твердыми частицами разрушенного коксового остатка. Далее лежит сравнительно толстый пористый слой обугленной (прококсованной) смолы, поддерживаемой стеклянными волокнами. Еще глубже в материале находится зона разложения, в которой происходит пиролиз органической связки до смеси летучей g и твердой s компонент. Наконец, подложку теплозащитного слоя составляет однородный материал, в котором еще не начались физико-химические превращения. В зависимости от условий обтекания расход жидкой фазы в пленке расплава может быть весьма значительным, с другой стороны, возможны случаи, когда расплав будет полностью испаряться. В любом случае будем предполагать, что пленка расплава достаточно тонкая и не препятствует просачиванию через нее пузырьков газообразных продуктов разрушения.

Частицы кокса практически являются чистым углеродом, поэтому при температуре плавления стекла они остаются твердыми. Растекающаяся пленка стекла “взламывает” пористую структуру прококсованного слоя и уносит частицы кокса с собой. В свою очередь последние влияют на течение расплава, балластируя пленку и увеличивая ее эффективную вязкость в соответствии с уравнением (8).

Исходя из этого, математическое описание задачи об оплавлении стеклопластика практически не отличается от описания аналогичной задачи для однородного стекла. Основную трудность представляет расчет нестационарного прогрева, поскольку заранее неизвестно, на какой глубине внутри покрытия находится источник образования газов, которые затем фильтруются по пористым каналам в направлении к внешней поверхности [17].

Неопределенность размеров и формы пор затрудняет расчет внутреннего теплообмена между газообразными продуктами разложения и твердой фазой. Однако, учитывая высокие температуры, можно допустить, что радиационный и конвективный теплообмен в порах настолько интен-

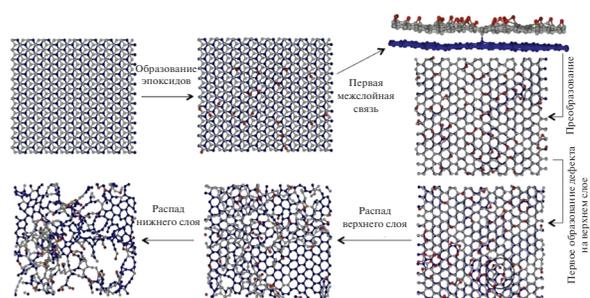


Рис. 4. Модель разрушающегося композиционного материала.

сивны, что можно принять гипотезу о местном температурном равновесии. Предположим также, что физико-химические свойства всех компонент газообразных продуктов разложения одинаковы и что гидравлическим сопротивлением пористой среды можно пренебречь. Тогда в окрестности точки торможения затупленного тела уравнение сохранения; энергии можно представить следующим образом:

$$(\rho c)_{\Sigma} \left(\frac{\partial T}{\partial \tau} + v \frac{\partial T}{\partial y} \right) = \frac{\partial}{\partial y} \left(\lambda_{\Sigma} \frac{\partial T}{\partial y} \right) - c_g G_g \frac{\partial T}{\partial y} - Q^*. \quad (15)$$

Это уравнение отличается членом, учитывающим наличие пленки расплава, тем самым нормальная компонента скорости $v = v(y, \tau)$ оказывается переменной. С другой стороны, в отличие от уравнения сохранения энергии в однородных оплавливаемых материалах в рассматриваемом случае учтены термическое разложение связующего с тепловым эффектом Q^* и фильтрация с расходом G_g газообразных продуктов разложения, имеющих коэффициент теплоемкости G_g .

Особенностью композиционных материалов является переменная пористость по толщине прогретого слоя. Если определить пористость Π как отношение свободного объема, занятого газом, к полному объему материала, а массовую пористость Π_m как отношение массы образовавшегося газа к полной массе материала (стеклопластика), то эффективные значения теплопроводности и теплоемкости можно представить следующими приближенными соотношениями:

$$\begin{aligned} \lambda_{\Sigma} &= (1 - \Pi) \lambda_s + \Pi \lambda_g; \\ (\rho c)_{\Sigma} &= (1 - \Pi_m) (\rho c)_s + \Pi_m (\rho c)_g, \end{aligned} \quad (16)$$

причем каждое слагаемое — теплопроводность твердой фазы λ_s и газа λ_g , а также произведения плотности на теплоемкость твердой фазы $(\rho c)_s$ и газа $(\rho c)_g$ могут изменяться с температурой. Поскольку плотность газа ρ_g много меньше плотно-

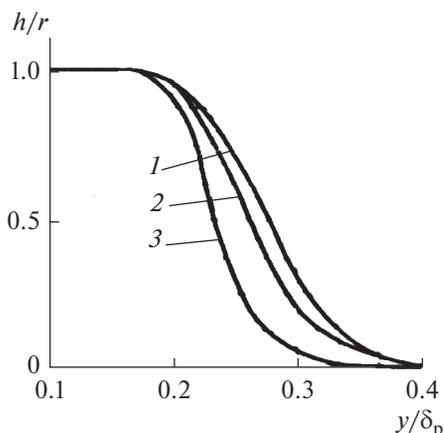


Рис. 5. Изменение доли газообразных продуктов термического разложения смолы. 1 – $E = E_0/2$, $B = B_0$, 2 – $E = E_0$, $B = B_0$, 3 – $E = E_0$, $B = 100B_0$, $\frac{E_0}{R} = 23150$ К; $B_0 = 10^6$ с⁻¹; δ_T – глубина прогрева.

сти твердого вещества, а их теплоемкости сравнимы по величине, то вторым слагаемым в выражении для $(\rho c)_\Sigma$ можно пренебречь. Исходя из общей схемы твердофазных реакций, формула (9), уравнение сохранения массы в зоне термического разложения записывается в следующем виде:

$$\frac{\partial h}{\partial \tau} + v_\infty \frac{\partial h}{\partial y} = B(\Gamma - h)^n \exp\left(-\frac{E}{RT}\right); \quad 0 \leq h \leq \Gamma. \quad (17)$$

Следует обратить внимание на то, что в данном уравнении используется линейная скорость разрушения v_∞ , поскольку зоны плавления и коксования связующего никогда не совпадают, так как эти процессы протекают в разных температурных интервалах. Уравнения массового расхода газообразных продуктов разложения согласно принятой схеме разрушения записываются в следующем виде:

внутри зоны термического разложения

$$G_g(\tau, y) = \varphi_{cm} \rho_o \int_0^y \frac{\partial h}{\partial \tau}, \quad \Pi = \frac{\varphi_{cm} \rho_o}{\rho_c} \left[1 - (1 - h) \frac{\rho_{cm}}{\rho_c} \right] \quad (18)$$

внутри прококсованного слоя $(\partial G_g / \partial y) = 0$ или $G_g = \text{const}(\tau)$.

Поглощение тепла при разложении связующего определяется как

$$Q^* = \frac{\varphi_{ст} \rho_o \Delta H^*}{\Gamma} B(\Gamma - h)^n \exp\left(-\frac{E}{RT}\right). \quad (19)$$

Соответственно объемная пористость Π , массовая пористость Π_m и плотность твердой фазы ρ_c связаны с массовой долей газообразных продуктов реакции h следующими соотношениями:

$$\Pi = \frac{\varphi_{cm} \rho_o}{\rho_{cm}} \left[1 - (1 - h) \frac{\rho_{cm}}{\rho_c} \right]; \quad (20)$$

$$\Pi_m \approx \varphi_{cm} h; \quad \rho_c = \rho_o (1 - \varphi_{cm} h),$$

где ρ_{cm} – начальная плотность смолы (органического связующего); φ_{cm} – ее массовая доля в композиционном материале, а ρ_c – плотность конечного продукта разложения смолы – углерода. Если первое граничное условие (в глубине неразложившегося материала, т.е. при $y \rightarrow \infty, h \rightarrow 0$) для уравнения (17) не вызывает сомнений, то второе, на внешней поверхности, требует некоторых пояснений. В процессе нестационарного нагрева величина h может принимать любое из значений в пределах от 0 до Γ . Если, однако, учесть, что диапазоны температур, в которых происходят плавление и разложение, отличаются, то можно принять, что при $y = 0, v_\infty \frac{\partial h}{\partial y} = 0$. Последнее условие многократно подтверждено конкретными расчетами для композиционных материалов.

Полезно детально анализировать процессы, протекающие и топком слое, прилегающем к поверхности, и определяющие скорость линейного разрушения стеклопластика (разрушение в данном случае включает в себя плавление и гетерогенное взаимодействие углерода со стеклом), в данной работе ограничимся рассмотрением связи между распространением тепла и термическим разложением связующего. Численное интегрирование уравнений (15)–(17) совместно с уравнениями течения пленки расплава позволяет установить влияние кинетических констант реакции разложения смолы на параметры разрушения. В качестве граничных условий, характеризующих внешнее обтекание, приняты постоянные значения температуры и давления торможения, что соответствует условиям сравнительных стендовых испытаний теплозащитных материалов. Прежде всего следует отметить, что в условиях нестационарного прогрева изменение доли газообразных продуктов термического разложения $h(y)$ в основном определяется предэкспонентным множителем B . Действительно, как видно из рис. 5, при изменении отношения E/R от 11575 до 23150 К форма и протяженность профиля $h(y)$ остаются практически неизменными. Увеличение B приводит к интенсификации разложения в узкой зоне коксования. Оба кинетических параметра оказывают существенное влияние на расположение зоны разложения относительно профиля температуры (рис. 6).

Определим температуру коксования T^* как температуру, при которой доля газообразных продуктов разложения $h(T)$ составит половину своего максимального значения Γ . Можно установить наглядную зависимость этой температуры

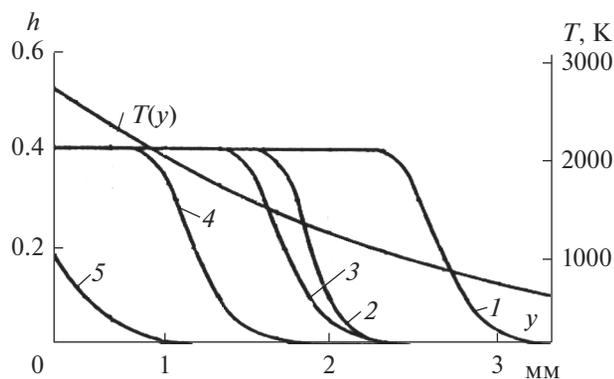


Рис. 6. Относительное положение профиля температуры и профили содержания газообразных продуктов h при нестационарном разрушении стеклопластиков. 1 – $E = E_0/2$, $B = B_0$, 2 – $E = E_0$, $B = 100B_0$, 3 – $E = 0.8E_0$, $B = B_0$, 4 – $E = E_0$, $B = B_0$, 5 – $E = E_0$, $B = 0.01B_0$, $\frac{E_0}{R} = 23150$ К; $B_0 = 10^6$ с $^{-1}$.

от заданных кинетических констант и времени. Здесь $\tau_{v,q}$ – время установления постоянной скорости перемещения поверхности разрушения однородного стеклообразного материала.

Анализ численных результатов показывает, что температура коксования T^* не является постоянной, она несколько уменьшается со временем до своего стационарного значения, определяемого константами кинетики разложения. Интересно отметить, что одно и то же значение T^* соответствует двум парам значений (E/R) и B , причем отклонение энергии активации примерно на 20% (варианты 1 и 2) равносильно изменению предэкспонентного множителя на два порядка (варианты 1 и 4). При постоянном множителе B температура коксования T^* почти пропорциональна заданному значению E/R (строки 1 и 2).

Специальные расчеты показали, что при прочих равных параметрах изменение теплового потока и теплофизических свойств материала достаточно слабо отразилось на величине температуры коксования T^* .

Рисунок 7 иллюстрирует характер изменения скорости термического разложения во времени. Результаты численных расчетов нестационарного оплавления стеклообразных материалов показали, что из всех физических параметров, входящих в дифференциальные уравнения и граничные условия, на ход зависимости скорости уноса массы от времени $G_\Sigma(\tau)$ влияют лишь теплопроводность материала и его плотность. Изменение всех остальных параметров приводит лишь к отличиям в установившихся значениях скорости оплавления G_Σ и температуре поверхности T_w . Представленные на рис. 7 величины с индексом 0 при-

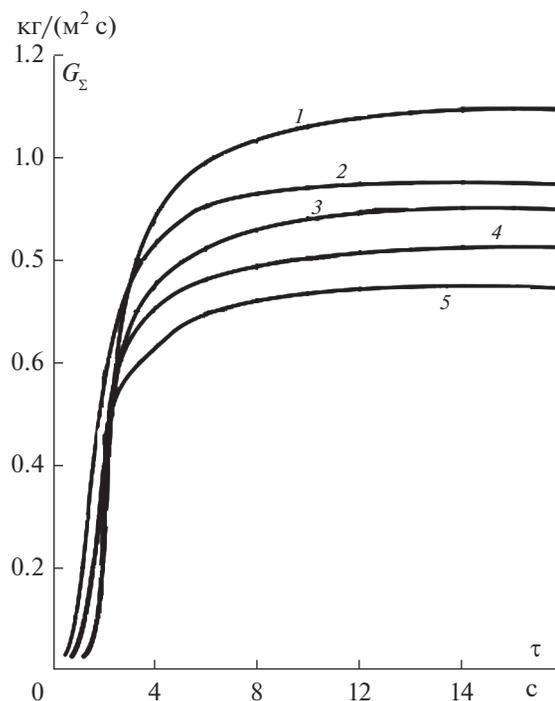


Рис. 7. Неравномерная скорость разложения композиционных материалов с различной теплопроводностью. 1 – $\lambda = 2\lambda_0$; 2 – переменная теплопроводность; 3 – $\lambda = 1.2\lambda_0$; 4 – основной расчетный вариант; 5 – $\lambda = 0.8\lambda_0$.

няты в качестве “эталонных” и соответствуют параметрам и результатам основного варианта расчета, а диапазон изменения теплофизических свойств выбран с учетом их реальных отклонений.

Полимерные материалы отличаются от других покрытий большим разнообразием физических свойств (вязкости, плотности, теплопроводности и т.д.). Поэтому представляет интерес вопрос о влиянии этих свойств или их отклонения от заданных “эталонных” значений на основные параметры оплавления: суммарную скорость уноса массы G_Σ и температуру разрушающейся поверхности T_w . В расчетах предполагалось, что теплоемкость и плотность разных рецептур может отличаться в 2–2.5 раза: $1000 \leq \rho \leq 2250$ кг/м 3 ; $1.00 \leq c \leq 2.5$ кДж/(кг К). Несколько сильнее может отличаться коэффициент теплопроводности. С ростом температуры он начинает резко увеличиваться, причем тем сильнее, чем прозрачнее материал для теплового излучения. Например, у кварцевого стекла величина эффективного коэффициента теплопроводности может увеличиться по сравнению с табличным при 273 К в 5–7 раз. Еще сильнее может изменяться вязкость расплава $\mu(T)$. Известно, что добавление в кварцевое стекло даже 10–20% примесей (Al_2O_3 , VaO и т.д.) может на несколько порядков изменить аб-

солютное значение вязкости расплава, а также характер зависимости вязкости от температуры. Результаты численных расчетов нестационарного оплавления стеклообразных материалов показали, что из всех физических параметров, входящих в дифференциальные уравнения и граничные условия, на ход зависимости скорости уноса массы от времени $G_{\Sigma}(\tau)$ влияют лишь теплопроводность материала (рис. 6, 7) и его плотность. Изменение всех остальных параметров приводит лишь к отличиям в установившихся значениях скорости оплавления G_{Σ} и температуре поверхности T_{ω} . Расчетами показано, что при определении скорости оплавления можно пренебречь зависимостью теплоемкости от температуры, а использовать ее среднеинтегральное значение \bar{c} , которое вычисляется как

$$\bar{c} = (T_{\omega} - T_0) = \int_{T_0}^{T_{\omega}} c(T) dT.$$

Это обстоятельство намного упрощает анализ, поскольку при температурах поверхности выше 2300 К теплоемкости \bar{c} почти всех стеклообразных материалов отличаются не более чем на 25%. Хотя скорость уноса массы G_{Σ} и температура поверхности T_{ω} слабо зависят от плотности материала ρ , для толщины унесенного слоя, определяемой интегральным соотношением:

$$S(\tau) = \int_0^{\tau} (G_{\Sigma}/\rho) d\tau = \int_0^{\tau} v_{\infty} d\tau$$

отличие в плотностях может оказаться решающим, так как линейная скорость оплавления v_{∞} при прочих равных параметрах обратно пропорциональна величине ρ .

С началом разрушения внешней поверхности на этот процесс накладывается перемещение внутренних изотерм вместе с поверхностью, в результате чего расход газообразных продуктов разложения стремится к своему квазистационарному значению

$$G_g|_{\tau \rightarrow \infty} = \varphi_{cm} p_0 \Gamma v_{\infty}, \quad (21)$$

определяемому только скоростью перемещения внешней поверхности. При этом важно отметить два обстоятельства. Первое то, что максимум скорости $G_g(\tau)$ может значительно превышать квазистационарное значение, определяемое уравнением (21). И второе: этот максимум наступает до того, как существенную роль начинает играть поверхностное разрушение. Тем самым оказывается возможным разделение внутренних и поверхностных физико-химических превращений по крайней мере в тех случаях нестационарного нагрева, когда температура разрушения существенно превосходит температуру коксования T^* .

В этом случае при анализе нестационарного разрушения можно использовать зависимости $G_{\Sigma}(T_{\omega})$ вычисленные или измеренные при квазистационарном разрушении, когда справедливо уравнение (21). Сравнение вариантов, приведенных на рис. 5, 6 показывает, что уменьшение энергии активации (E/R) или увеличение множителя B приводит к росту максимального значения расхода газов G_g . При этом, одновременно происходит уменьшение температуры коксования T^* , а следовательно, увеличивается роль фильтрационных процессов в переносе тепла внутри теплозащитного покрытия. Именно этим объясняется влияние кинетических констант (E/R) и B на скорость уноса массы G_{Σ} и температуру поверхности T_{ω} [5]. В частности, при уменьшении T^* зависимость $G_{\Sigma}(\tau)$ смещается вниз как на участке нестационарного прогрева, так, и в зоне установившегося процесса. Это равносильно увеличению теплоемкости однородного стеклообразного материала. Температура поверхности чувствительна к изменению кинетических констант лишь на участке неустановившегося прогрева, тогда как ее квазистационарное значение оказывается для всех вариантов близким к значению этой температуры для однородного стекла.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Необходимо отметить, что полная модель разрушения полимерных материалов достаточно сложна. Сильная зависимость вязкости расплава от температуры приводит к необходимости совместного решения уравнения движения пленки и уравнения сохранения энергии. При этом последнее приходится интегрировать по всей глубине прогрева конденсированной фазы, ибо у стеклообразных материалов нет фиксированной температуры плавления. Температурный профиль в пленке расплава определяет такие чисто внутренние процессы в теплозащитном материале, как термическое разложение смолы, фильтрация газообразных продуктов коксования, гетерогенное взаимодействие наполнителя и связующего. Учет нестационарности прогрева для полимерных материалов имеет принципиальное значение прежде всего потому, что при равных с другими теплозащитными материалами скоростях уноса массы оплавливающиеся покрытия имеют большее время установления квазистационарного режима. Кроме того, внутри пленки расплава и в прогретом слое у стеклопластиков возможно резкое увеличение эффективного коэффициента теплопроводности за счет переноса тепла излучением поверхности. Необходимо отметить что, экспериментальные исследования разрушающихся материалов в основном ограничены условиями обтекания с постоянными параметрами

рами газовых потоков. Результаты расчетов нестационарного оплавления стеклообразных материалов показали, что из всех физических параметров, входящих в уравнения и граничные условия, на ход зависимости скорости уноса массы от времени влияют лишь теплопроводность материала и его плотность. Поэтому дополнительно изучен вопрос о влиянии этих свойств или их отклонения от заданных “эталонных” значений на основные параметры оплавления: суммарную скорость уноса массы и температуру разрушающейся поверхности. В расчетах предполагалось, что теплоемкость и плотность разных концентраций может отличаться в 2–3 раза. Коэффициент теплопроводности с ростом температуры начинает резко увеличиваться, причем тем сильнее, чем прозрачнее материал для теплового излучения. У кварцевого стекла величина эффективного коэффициента теплопроводности может увеличиться по сравнению с табличным при 273 К в 5–7 раз.

Еще сильнее может изменяться вязкость расплава. Результаты расчетов оплавления стеклообразных материалов показали, что из всех физических параметров, входящих в дифференциальные уравнения и граничные условия, на ход зависимости скорости уноса массы от времени влияют лишь теплопроводность материала и его плотность. Изменение всех остальных параметров приводит лишь к отличиям в установившихся значениях скорости оплавления и температуре поверхности.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сидняев Н.И. Обзор методик исследования обтекания гиперзвуковым потоком газа тел с разрушающимся покрытием // Теплофизика и аэромеханика. 2004. Т. 11. № 4. С. 501–522.
2. Каданов Л.П. Распространение лучистой энергии внутри аблирующего тела // Теплопередача. 1961. Т. 83. № 2. С. 147–160.
3. Сидняев Н.И. Обтекание гиперзвуковых летательных аппаратов в условиях поверхностного разрушения. М.: Физматлит, 2017. 302 с.
4. Сидняев Н.И., Белкина Э.В. О влиянии гиперзвукового потока на скорость оплавления теплозащитной поверхности в условиях разрушения // Новые огнеупоры. 2020. № 1. С. 20–27. <https://doi.org/10.17073/1683-4518-2020-1-20-27>
5. Горский В.В., Полежаев Ю.В. Тепло- и массообмен на поверхности стеклографитовых материалов в высокотемпературном газовом потоке // Механика жидкости и газа. 1972. № 6. С. 71–87.
6. Сидняев Н.И. Исследование аэродинамических характеристик тел вращения с проницаемым наконечником при обтекании гиперзвуковым потоком // Прикладная механика и техническая физика. 2007. Т. 48. № 2. С. 12–20.
7. Горский В.В., Запривода А.В. О применении полной термохимической модели разрушения углерода к задаче разрушения углепластика в условиях нестационарного нагрева // ТВТ. 2014. Т. 52. № 2. С. 240.
8. Гришин А.М., Парашин А.Д., Якимов А.С. Термохимическое разрушение углепластика при многократном импульсном нагружении // ФГВ. 1993. Т. 29. № 1. С. 87.
9. Sidnyaev N.I. Numerical solution of the problem of gas efflux from a closed volume into atmosphere // Technical physics letters. 2005. V. 31. № 1. P. 17–24.
10. Гофман А.Г., Гришин А.М. Теоретическое исследование термохимического разрушения графита в высокоэнтальпийном воздухе // ПМТФ. 1984. № 4. С. 107.
11. Бейкер Р.Л. Влияние неравновесных химических процессов на сублимацию графита // РТК. 1977. Т. 15. № 10. С. 21.
12. Gupta R.N., Yoss J.M., Thompson R.A., Lee K.P. A review of reaction rates and thermodynamic and transport properties for an 11-species air model for chemical and thermal non-equilibrium calculations to 30e000 K. NASA-RP-1232, 1990.
13. Anna A., Boyd I. D., Colombo V., Ghedini E., Sanibondi P., Boselli M., Gherardi M. Computational Modeling of Surface Catalysis for Graphite Exposed to High-Enthalpy Nitrogen Flow. NATOAVT-199/RSM-0029, 2012.
14. Сидняев Н.И. Исследование теплообмена в пограничном слое при обтекании азотом каталитической графитовой стенки // Теплофизика и аэромеханика. 2020. Т. 27. № 2(122). С. 201–212.
15. Основы теории полета космических аппаратов / В.С. Авдучевский, Б.М. Антонов, Н.А. Анфимов и др.; под ред. Нариманова Г.С. и Тихонравова М.К. М.: Машиностроение, 1972. 607 с.
16. Андрейчук О.Б., Малахов Н.Н. Тепловые испытания космических аппаратов. М., Машиностроение, 1982. 143 с.
17. Sidnyaev N.I. Study of heat and mass transfer for hypersonic flow past a complex body of revolution // Thermophysics and Aeromechanics. 2006. V. 13. № 1. P. 2–12.

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ
НА МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦАХ**

УДК 54.08

**ИССЛЕДОВАНИЕ АДСОРБЦИИ ПАРОВ АЦЕТОНА
НА МИКРОПОРИСТОМ УГЛЕРОДНОМ АДСОРБЕНТЕ МЕТОДОМ
КВАРЦЕКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО МИКРОВЗВЕШИВАНИЯ****© 2022 г. В. Н. Симонов^{1, 2, *}, С. Д. Артамонова¹, А. А. Фомкин¹,
А. В. Школин¹, И. Е. Меньщиков¹**¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН (ИФХЭ), Ленинский проспект, 31, корп. 4, Москва 119071 Россия²Национальный исследовательский ядерный университет “Московский инженерно-физический институт”, Каширское ш., 31, Москва, 115409 Россия**e-mail: simonov.valer@yandex.ru*

Поступила в редакцию 15.03.2022 г.

После доработки 30.03.2022 г.

Принята к публикации 05.04.2022 г.

Разработаны требования к микропористой структуре углеродного адсорбента для селективной адсорбции паров ацетона – газового маркера сахарного диабета. Показано, что наиболее перспективными являются адсорбенты с шириной микропор 0.8–1.2 нм. Изготовлен адсорбционный кварцекристаллический сенсор паров ацетона с концентрацией до 150 ppт на основе активированного угля марки AP-1, способный стать приборной основой неинвазивной идентификации сахарного диабета. Минимальный порог чувствительности сенсора в рабочем диапазоне паров ацетона в выдыхаемом воздухе 0–20 ppт при времени регистрации 3 мин составляет 0.19 ppт.

Ключевые слова: сенсоры, активированные угли, ацетон, сахарный диабет**DOI:** 10.31857/S0044185622040222**ВВЕДЕНИЕ**

Разработка неинвазивных методов контроля уровня глюкозы в крови, позволяющих отслеживать состояние больного сахарным диабетом, является чрезвычайно важной областью исследований [1]. Одним из таких возможных методов является анализ содержания паров ацетона в выдыхаемом воздухе [2]. Известно довольно много подобных устройств. Однако в подавляющем большинстве случаев они имеют те или иные недостатки. Среди этих недостатков можно выделить невысокую надежность, большой разброс показаний и длительное время измерений [3]. В некоторых случаях на подготовку пробы может затрачиваться от 10 до 20 мин [4].

Критическое значение объемной концентрации паров ацетона, соответствующее опасному содержанию сахара в крови, лежит в зависимости от индивидуальных показаний больного в пределах 2–5 ppт, а диапазон значений концентрации практически не превышает 15 ppт. Указанные характеристики являются отправными для данной работы, направленной на возможность разработки сенсора уровня глюкозы в крови человека по содержанию паров ацетона в выдыхаемом воздухе.

При этом рассматривается простейший конструктивный вариант, когда анализируется замкнутый объем ацетоноазотной смеси, имитирующей выдыхаемый воздух. В качестве сенсоров выделяются адсорбционные кварцекристаллические сенсоры (АКС), содержащие пьезоэлемент (ПЭ) в форме пластины, к которой прикреплен активный к ацетону адсорбент [5–8].

Подавляющее большинство АКС работают на ПЭ, использующих сдвиговую по толщине пластины моду колебаний. При этом в качестве адсорбента, как правило, используется полимерная пленка, технология нанесения которой проста и хорошо отработана [7, 8]. Чувствительность таких сенсоров зачастую недостаточна для определения критической концентрации паров ацетона в выдыхаемом воздухе. Другой существенный недостаток ПС на полимерных пленочных адсорбентах заключается в их низкой селективности по отношению к другим газообразным компонентам, присутствующим в выдыхаемом воздухе. В особенности это актуально в отношении паров воды.

В то же время существует целый класс адсорбентов, выпускаемых промышленностью в значительных объемах, хорошо изученных и имеющих высокоселективные адсорбционные свойства. На-

пример, изотермы активных углей обладают высокой крутизной в области микроконцентраций летучих органических соединений (ЛОС), а активность таких адсорбентов по отношению к парам воды при концентрациях ниже ~40% пренебрежимо мала [9, 10].

Задачей данной работы являлось определение условий применимости активных углей в качестве чувствительных элементов АКС паров ацетона в выдыхаемом воздухе больных сахарным диабетом. Она решается путем определения параметров адсорбента, обеспечивающих достаточно высокую адсорбционную способность, и применением оригинальной конструкции сенсора [11].

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Для селективного улавливания паров ацетона из воздуха необходимо выполнение условия превышения дифференциальной мольной теплоты адсорбции целевого компонента (ацетона) над теплотой адсорбции основных компонентов выдыхаемого воздуха на активных углях: азота (~8.3 кДж/моль) и кислорода (~8.0 кДж/моль) [12, 13]. Теплота адсорбции ацетона C_3H_6O (~40 кДж/моль) [14] значительно превосходит теплоту адсорбции азота и кислорода. В связи с этим для оптимизации пористой структуры адсорбента с целью повышения избирательной адсорбции ацетона провели моделирование на основе теории объемного заполнения микропор (ТОЗМ) адсорбции ацетона на ряде модельных пористых углеродных адсорбентов со щелевидной микропористой структурой. В расчетах использовали термическое уравнение адсорбции Дубинина–Радушкевича (ДР) [15].

$$a = a_0(T) \exp\left[-(A/E)^2\right], \quad (1)$$

где a – адсорбция, определяемая как полное содержание адсорбата в микропорах; $a_0(T) = W_0 \rho_l$ – предельная величина адсорбции паров ацетона при давлении p , равном давлению насыщенного пара p_s ; W_0 – удельный объем микропор адсорбента; ρ_l – плотность жидкого ацетона при температуре опыта; $E = \beta E_0$ – характеристическая энергия адсорбции пара ацетона, E_0 – стандартная характеристическая энергия адсорбции по бензолу, $\beta = P/P_0$ – коэффициент аффинности, определяемый по отношению парадоров ацетона P и стандартного пара бензола P_0 при температурах кипения; $A = RT \ln(p_s/p)$ – дифференциальная мольная работа адсорбции, p_s – давление насыщенного пара ацетона; p – давление равновесной фазы, R – универсальная газовая постоянная.

В ТОЗМ связь между эффективной полушириной микропор x_0 (нм) и характеристической энергией адсорбции стандартного пара бензола E_0 (кДж/моль) для щелевидной модели микропор определяется уравнением связи [16]:

$$x_0 = 12/E_0. \quad (2)$$

Для реальных адсорбентов с ростом объема микропор W_0 поры становятся более широкими, x_0 – растет, а характеристическая энергия адсорбции E падает. Таким образом, на изобарных кривых зависимости адсорбции ацетона от ширины микропор в изотермических условиях должен быть максимум адсорбционной активности, определяющий оптимальную пористую структуру адсорбента при адсорбции ацетона. В работе в качестве модельной структуры использовали кристалл графита, в котором последовательное выгорание слоев гексагонального углерода при активации углеродного адсорбента приводит к образованию щелевидных микропор разной ширины [17]. В качестве объекта исследования выбрана наиболее технологически возможная микропористая структура адсорбента, поры в которой разделены двухслойными углеродными стенками. В модели микропор для анализа выбраны структуры с выгоранием последовательно одного из пяти (АУ1:5), двух из шести (АУ2:6) и так далее до семи (АУ7:11) выгоревших слоев углерода.

Ограничение количества выгоревших слоев связано с предельной шириной микропор по классификации М.М. Дубинина – не более 3.0–3.2 нм [16]. В таких микропорах процесс адсорбции осуществляется по механизму объемного заполнения. Структурно-энергетические характеристики (СЭХ) таких адсорбентов, рассчитанные по ТОЗМ, представлены в табл. 1.

Используя СЭХ модельных адсорбентов (табл. 1), на основе ТОЗМ по уравнению ДР (1) рассчитали адсорбцию ацетона в изобарных условиях. Результаты проиллюстрированы на рис. 1, на котором можно видеть рост адсорбции ацетона с увеличением давления. При малых давлениях ($p < 2000$ Па) с ростом ширины микропор X_0 на изобарах наблюдается максимум адсорбции, обусловленный антибатным влиянием на адсорбцию двух факторов: рост адсорбции вследствие увеличения объема микропор и ослабление адсорбции за счет уменьшения характеристической энергии адсорбции ацетона. Такой подход был использован при анализе адсорбции метана на микропористых активных углях [18].

Как следует из рис. 1, в изотермических условиях максимум адсорбционной активности с ростом давления сдвигается в область более широких пор. На рис. 2 представлена зависимость положения этого максимума от давления. Экстраполяция зависимости (рис. 2) в область рабочих значений давления 0–150 рртм (0–3.8 Па) показывает, что адсорбционная активность адсорбента максимальна при ширине микропор вблизи (0.8–1.2) нм или в среднем ~1.0 нм. Адсорбент с такими порами обеспечивает максимальную адсорбцию аце-

Таблица 1. Характеристики пористой структуры модельных адсорбентов со щелевидными микропорами, разделенными двухслойными углеродными стенками (АУ), рассчитанные по ТОЗМ

Структура	АУ 1:5	АУ 2:6	АУ 3:7	АУ 4:8	АУ 5:9	АУ 6:10	АУ 7:11
Удельный объем микропор W_0 , $\text{см}^3 \text{г}^{-1}$	0.35	0.57	0.79	1.01	1.23	1.45	1.67
Эффективная ширина микропор X_0 , Å	5.3	8.6	12.0	15.3	18.7	22.0	25.4
Характеристическая энергия адсорбции бензола E_0 , кДж моль^{-1}	45.5	27.8	20.0	15.7	12.8	10.9	9.5
Характеристическая энергия адсорбции ацетона E , кДж моль^{-1}	35.3	21.7	15.6	12.2	10.0	8.5	7.3
Плотность адсорбента с микропорами ρ_{ad} , г см^{-3}	1.51	1.14	0.91	0.76	0.649	0.568	0.50

тона и может быть эффективно использован в адсорбционных сенсорах ацетона в выдыхаемом воздухе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Адсорбент

В данной работе в качестве микропористого углеродного адсорбента для АКС использовали микропористый углеродный адсорбент АР-1 производства АО «Сорбент» (г. Пермь, Россия). СЭХ адсорбента АР-1 определяли по изотерме адсорбции паров бензола при температуре 293 К на оригинальной адсорбционной вакуумной установке весового типа, изготовленной в ИФХЭ РАН [19, 20]. В табл. 2 представлены результаты расчета СЭХ адсорбента АР-1. На основании полученных

данных (табл. 2, рис. 1) можно сделать заключение, что адсорбент АР-1 с эффективной шириной микропор $X_0 = 0.98 \text{ нм}$ отвечает условию максимальной селективной адсорбции ацетона в модельной структуре АУ2-6 и может быть использован для обнаружения ацетона в выдыхаемом воздухе.

Адсорбат

В работе использовали ацетон ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$) марки ЧДА с чистотой по паспорту 99.9%. По данным [21] ацетон обладает следующими физико-химическими характеристиками: молекулярная масса $M = 58.079 \text{ г/моль}$; нормальная температура кипения $T_0 = 329.22 \text{ К}$; температура тройной точки 178.5 К ; критическая температура $T_c = 508 \text{ К}$; критическое давление $p_c = 4.76 \text{ МПа}$; критическая плотность $\rho_c = 273 \text{ кг/м}^3$.

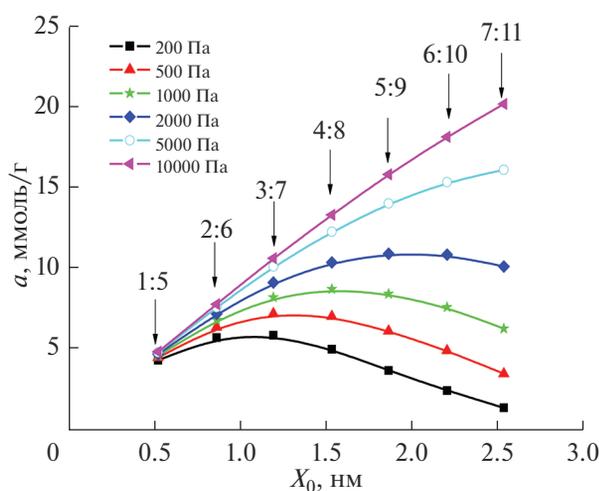


Рис. 1. Зависимость адсорбции ацетона ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$) на модельных углеродных адсорбентах с микропорами, разделенными двухслойными углеродными стенками, от ширины микропор X_0 при температуре $T = 298 \text{ К}$ в изобарных условиях.

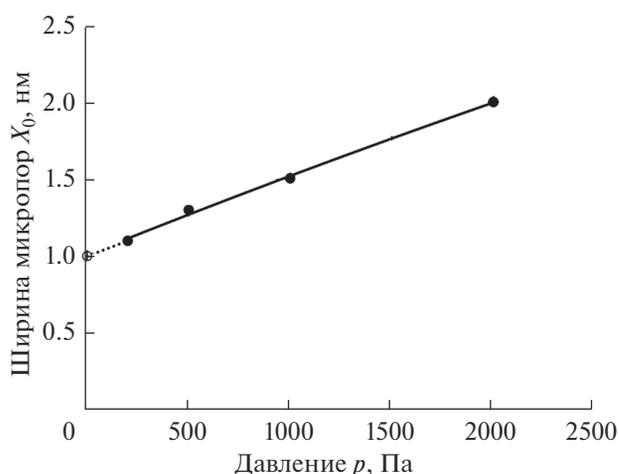


Рис. 2. Зависимость оптимальной ширины микропор X_0 от давления паров ацетона p при максимальной адсорбционной активности на микропористом углеродном адсорбенте АР-1 при температуре $T = 298 \text{ К}$.

Таблица 2. Структурно-энергетические характеристики микропористого углеродного адсорбента AP-1

Удельный объем микропор, W_0 , см ³ /г	0.59
Стандартная характеристическая энергия адсорбции бензола, E_0 , кДж/моль	24.30
Средняя эффективная полуширина микропор: x_0 , нм	0.49
Удельная поверхность, $S_{БЭТ}$, м ² /г	1147

Методика исследования

Частицу активного угля с размерами $3 \times 0.5 \times 0.8$ мм наклеивали на торец кварцевого резонатора с номинальной частотой 200 кГц, изготовленный в ООО “Пьезо” (Россия). ПЭ резонатора имел форму прямоугольной пластины размерами $23 \times 3.5 \times 0.7$ мм (рис. 3). Присоединение адсорбента к ПЭ осуществлялось 2-компонентным эпоксидным клеем “Секунда” (Россия). Внешний вид АКС представлен на рис. 3, где 1 – ПЭ; 2 – гранула углеродного адсорбента, приклеенная к ПЭ 1; 3 – держатель ПЭ.

Экспериментальные исследования характеристик сенсоров проводили на стенде, схема которого представлена на рис. 4. В качестве анализируемого газа использовали ацетоназотную смесь. Диапазон концентраций смеси задавали в пределах от 1 до 150 ppm. Необходимую концентрацию смеси формировали в баллоне 1 для подготовки газовой смеси (рис. 4) объемом ~3 л, который при открытых кранах 2 сначала продували азотом из баллона 3. Затем краны закрывали, и в баллон 1 микрошприцем 4 через мембрану 5 впрыскивали необходимый объем насыщенных паров ацетона или жидкий ацетон, который, испаряясь, образовывал смесь нужной концентрации. Для пассивного термостатирования сенсора баллон 1 был обернут в тепловую изоляцию 6. Сенсор 7 был соединен линией связи 8 с микропроцессором 9 и компьютером 10. Контролирование давления в баллоне 3 проводили с помощью манометра редуктора 11, а температуру в баллоне 1 – с исполь-

зованием кварцевого датчика температуры (КДТ) 12, расположенного вблизи АКС.

Измерение частоты, динамического сопротивления и добротности сенсора осуществлялось непрерывно до и после подачи ацетона в баллон процессором 5, а затем записывалось и выводилось на монитор компьютера через равные промежутки времени. Система измерения на основе микропроцессора 9 была описана в работах [22, 23]. В качестве КДТ использовали кварцевый преобразователь температуры ПТК-3МЦ с порогом чувствительности ± 0.005 К и погрешностью ± 0.05 К (СКТБ ЭлПА, г. Углич, Россия).

Результаты и их обсуждение

При исследовании характеристик АКС исходили из того, что его использование в приборе, измеряющем концентрацию паров ацетона в выдыхаемом воздухе, может проходить в режиме, когда в момент начала процесса измерения в память процессора записывается начальное “нулевое” значение частоты АКС, соответствующее отсутствию паров ацетона. Это снижает до нуля погрешности, связанные с нестабильностью нулевых показаний из-за временного дрейфа (старения сенсора) или температуры. Погрешность АКС при подобном режиме работы состояла в основном из погрешности, вызванной флуктуациями частоты (порог чувствительности), а также под воздействием изменения окружающей температуры за время измерения концентрации паров

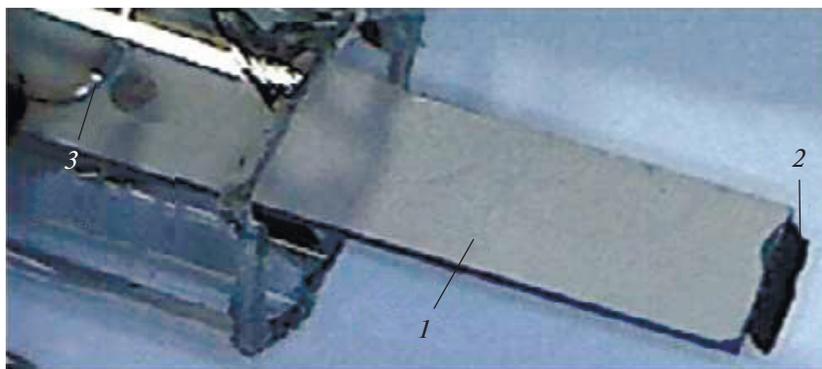


Рис. 3. Адсорбционный кварцекристаллический сенсор ацетона. 1 – ПЭ, 2 – адсорбент, 3 – держатель ПЭ.

ацетона. Очевидно, что старением за время измерения (несколько минут) можно пренебречь.

Для определения порога чувствительности сенсора его выдерживали в условиях температурного режима с дрейфом температуры со скоростью не более ± 0.1 К/мин, используя показания КДТ. На первом этапе измеряли флуктуацию частоты δf_s в среде азота в течение 10 мин путем нескольких (10–12) последовательных замеров с интервалом 10–15 с, продолжая контролировать температуру в баллоне с сенсором. Затем вычисляли отклонения частоты от среднего значения (за вычетом обусловленного влиянием измеренного посредством КДТ дрейфа температуры). Величина отклонения по модулю не превышала 0.015 Гц.

На втором этапе было проведено исследование степени влияния клея на характеристики сенсоров. Для этого на один из торцов сенсора наносили клей и измеряли адсорбцию клею паров ацетона. Величина адсорбции оказалась примерно в 100 раз меньше адсорбции активированным углем, т.е. влияние клея на характеристики сенсоров оказалось пренебрежимо малым. Далее исследовали такие параметры сенсоров, как коэффициент преобразования, статическую и динамическую характеристики процессов адсорбции.

Известно, что переходные процессы адсорбции паров ацетона при концентрациях в единицы и десятки ppm занимают время от нескольких часов до нескольких суток [14]. В то же время, в связи с тем, что время получения информации о содержании сахара в крови в данный момент должно быть достаточно коротким, практический интерес представляют процессы измерения длительностью не более нескольких минут. Тем не менее, для более глубокого представления о кинетике процессов исследовано изменение частоты сенсора Δf от времени t в течение 60 мин. с момента впрыска паров ацетона в баллон с сенсором. На рис. 5 представлены зависимости изменения частоты сенсора Δf от времени t для концентраций паров ацетона от 3.3 до 150 ppm. Ход кривых (рис. 5) близок к экспоненциальному характеру. Но скорость адсорбции зависит от концентрации C паров ацетона. Поэтому при малых C изменение частоты Δf , будучи относительно невелико и находясь на начальном участке экспоненты, практически пропорционально времени. С возрастанием C изменение частоты увеличивается, но скорость изменения снижается. Происходит отклонение от линейной зависимости и в дальнейшем изменение частоты практически прекращается.

Зависимость Δf от C для различных значений времени регистрации t приведены на рис. 6 ($t = 60$ мин) и рис. 7 ($t = 1, 2, 3$ мин).

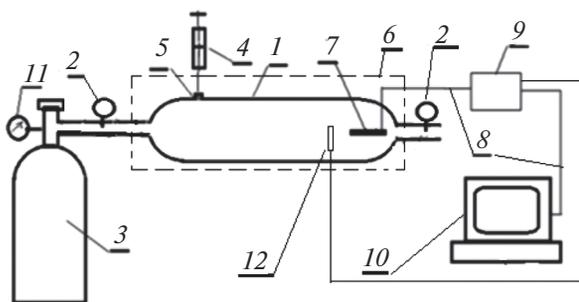


Рис. 4. Стенд для испытания сенсоров. 1 – баллон для подготовки газовой смеси, 2 – краны, 3 – баллон с сухим азотом, 4 – микрошприц, 5 – мембрана, 6 – тепловая изоляция, 7 – сенсор, 8 – линия связи, 9 – микропроцессор, 10 – компьютер, 11 – редуктор, 12 – кварцевый датчик температуры.

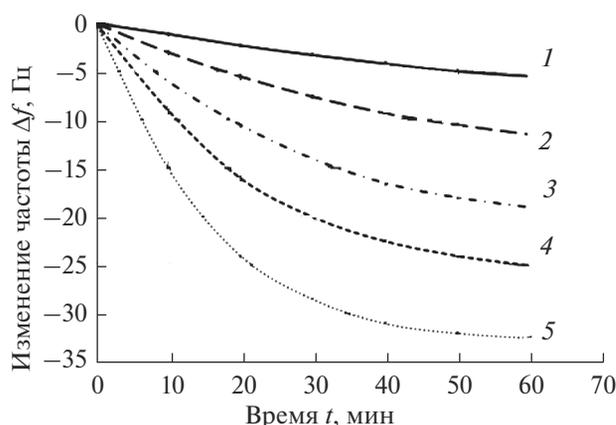


Рис. 5. Изменение частоты сенсора Δf от времени t для различных концентраций паров ацетона: 1 – 3.3 ppm, 2 – 11 ppm, 3 – 27.5 ppm, 4 – 55 ppm, 5 – 150 ppm.

Зависимости при малых t представляют особый интерес, поскольку именно такие t приемлемы для медицинских приборов, особенно индивидуального пользования.

Порог чувствительности сенсора $\delta C = \delta f_s / S$ для $t = 1$ мин составил $\delta C = 0.94$ ppm, для 2 и 3 мин соответственно 0.3 и 0.2 ppm.

Для надежного контроля порогового значения концентрации в 2 ppm наиболее подходят режимы длительностью 2–3 мин. Им соответствует порог чувствительности соответственно 0.32 и 0.19 ppm.

Поскольку в течение времени измерения могут происходить изменения окружающей температуры, мы проанализировали влияние температуры на изменение Δf частоты сенсора. Для этого сенсор, находящийся в баллоне с азотом, помещали в термокамеру, температуру в которой медленно (со скоростью не более 0.05 К/мин) изме-

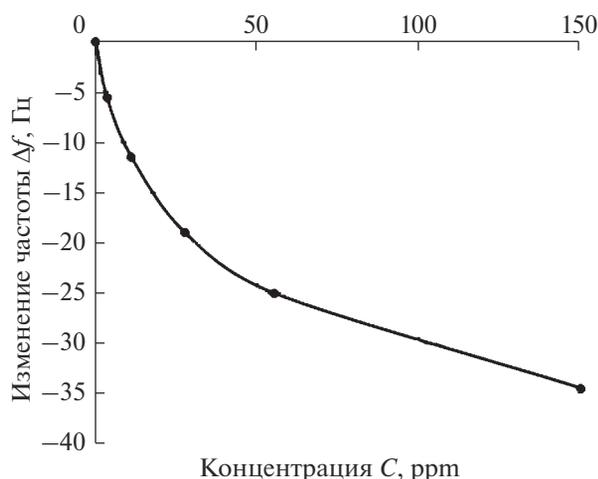


Рис. 6. Зависимость изменения частоты Δf сенсора от концентрации паров ацетона C при $t = 60$ мин.

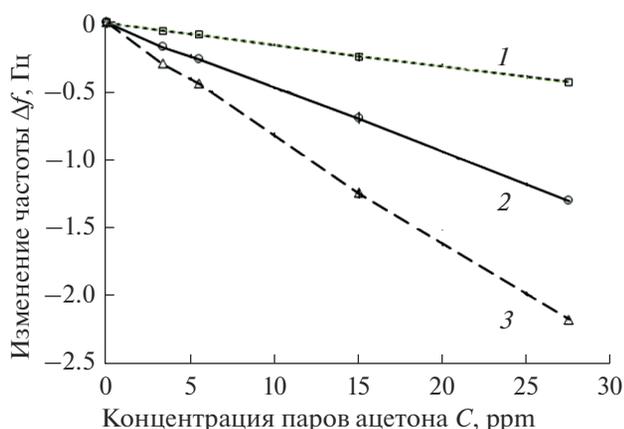


Рис. 7. Зависимость изменения частоты Δf сенсора от концентрации паров ацетона C при различных t : 1 – 1 мин, 2 – 2 мин, 3 – 3 мин.

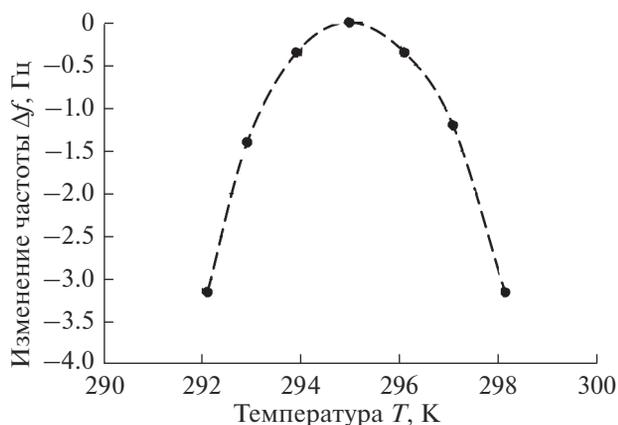


Рис. 8. Зависимость изменения частоты сенсора Δf от температуры T .

няли в диапазоне от 292 до 298 К. Результаты измерений представлены на рис. 8.

Зависимость изменения частоты от температуры (рис. 8) с погрешностью ± 0.05 Гц описывается полиномом 2-ой степени, что совпадает с температурно-частотной характеристикой кварцевых резонаторов продольных колебаний, на одном из типов которых реализован сенсор:

$$\Delta f(T) = -K_t(T - 295)^2, \quad (3)$$

где $K_t = 0.35$ (Гц/К²) – коэффициент 2-го порядка температурной чувствительности сенсора.

В соответствии с (3) температурную погрешность $\delta C(T)$ сенсора рассчитывали по формуле

$$\delta C(T) = \Delta f(T)/S_k = -K_t(T - 295)^2/S_k, \quad (4)$$

где S_k – коэффициенты преобразования рабочей характеристики сенсора в зависимости от времени регистрации ($k = 1, 2, 3$).

Используя зависимость (4), можно рассчитать требования к режиму изменения температуры сенсора, чтобы $\delta C(T)$ не превысило значение, соответствующее допустимой погрешности. Для выполнения требования $\delta C(T) < 0.2$ ppm ограничения по нестабильности температуры сенсора составят для $t = 2$ и $t = 3$ мин соответственно 0.2 и 0.16 К. Такие условия могут быть реализованы посредством пассивного термостатирования.

Таким образом, суммарная погрешность из-за основных источников нестабильности сенсора – фазовой и температурной – составит величину на уровне менее 0.5 ppm.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработаны требования к микропористой структуре углеродного адсорбента для селективной адсорбции ацетона – газового маркера сахарного диабета из ацетоноазотной смеси. На основе ТОЗМ показано, что наиболее активными адсорбентами для адсорбции паров ацетона являются адсорбенты с шириной микропор 0.8–1.2 нм, в частности, активированный уголь AP-1. Разработан и изготовлен кварцекристаллический сенсор паров ацетона на основе этого угля. Проведены испытания сенсора в диапазоне 0–150 ppm, которые показали, что максимальное значение порога чувствительности сенсора при закончившихся адсорбционных процессах может достигать значений менее сотых долей ppm. Однако практической реализации этих исключительных возможностей препятствует большая инерционность адсорбции при малых концентрациях (менее 100 ppm).

Для определения концентрации паров ацетона в выдыхаемом воздухе для идентификации сахарного диабета предлагается использовать изменение частоты АКС через 2–3 мин после вве-

дения анализируемой смеси, что в сочетании с пассивным термостатированием обеспечивает измерение паров ацетона с погрешностью не более ± 0.5 ppm.

Работа выполнена в ИФХЭ им. А.Н. Фрумкина РАН в соответствии с государственным заданием. Проект № 122011300053-8; планом Научного совета РАН по физической химии, тема № 20-03-460-01, а также в Национальном исследовательском ядерном университете “МИФИ” в соответствии с инициативным планом исследовательской работы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мезенцева М.А., Букрина Т.А. Неинвазивные методы измерения сахара в крови. Труды VI Научно-практической конференции “Информационно-измерительная техника и технологии”. Томск. 2015.
2. Атутов С.Н., Данилина Н.А., Микерин С.Л. и др. // Автометрия. 2014. Т. 50. № 4. С. 107.
3. Roberts K., Jaffe A., Verge Ch. et al // J. Diabetes Sci. and Technol. 2012. V. 6. Issue 3. P. 659.
4. Horváth I., Hunt J., Barnes P.J. // Eur. Respir. J. 2005. V. 26. P. 523.
5. Малов В.В. Пьезорезонансные датчики. М.: Энергоатомиздат, 1989.
6. Lucklum R., Hauptmann P. // Anal Bioanal Chem. 2006. V. 384. P. 667.
7. Cao I Z., Murayama K., Aoki K. // Anal. Chim. Acta. 2001. V. 448. P. 47.
8. Russell S.P., Weinkauff D.H. // Polymer. 2001. V. 42. P. 2827.
9. Ramirez D., Qi Sh., Rood M. et al. // Environ. Sci. Technol. 2005. V. 39. P. 5864.
10. Cal M.P. // Dis. of D. Ph.: <http://hdl.handle.net/2142/22021>
11. Фомкин А.А., Симонов В.Н. // Пьезорезонансный сенсор микроконцентрации веществ // Патент РФ № 2722975. Госреестр изобретений РФ, 05.06.2020.
12. Потапов С.В., Фомкин А.А., Сеницын В.А. и др. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2010. Т. 46. № 5. С. 445.
13. Кузнецова Т.А., Толмачев А.М., Крюченкова Н.Г. и др. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2013. Т. 49. № 4. 339.
14. Кельцев Н.В. Основы адсорбционной техники. М.: Химия, 1984.
15. Дубинин М.М. Адсорбция и пористость. М.: ВАХЗ, 1972.
16. Dubinin M.M. Carbon, **23**(4): 373–380, 1985.
17. Яковлев В.Ю., Фомкин А.А. // Коллоидный журн. 2009. Т. 71. № 6. 860.
18. Меньщиков И.Е., Фомкин А.А., Школин А.В. и др. // Известия АН. Сер. Хим. 2018. Т. 67. № 10. С. 1814.
19. Фомкин А.А., Регент Н.И., Сеницын В.А. // Изв. АН. Сер. хим. 2000. № 6. 1018.
20. Shkolin A.V., Fomkin A.A. // Measurement Techniques. 2018. V. 61. № 4. P. 3951.
21. Варгафтик Н.Б. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. М.: Наука, 1972.
22. Симонов В.Н., Фомкин А.А., Власов Д.А. // Измерительная техника. 2016. № 10. С. 65.
23. Симонов В.Н., Власов Д.А. // Измерительная техника. 2019. № 3. С. 71.

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ
НА МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦАХ**

УДК 541.14:543.422

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СОДЕРЖАНИЯ АЛЮМИНИЯ
НА РАДИАЦИОННО-КАТАЛИТИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ
АЛЮМОСИЛИКАТА В ПРОЦЕССЕ РАЗЛОЖЕНИЯ ВОДЫ**© 2022 г. Т. Н. Агаев¹, С. З. Меликова¹, *, З. А. Мансимов¹, М. М. Тагиев²¹Институт радиационных проблем НАН Азербайджана, ул. Б. Вагабзаде 9, Баку, AZ1143 Азербайджан²Институт физики НАН Азербайджана, пр. Г. Джавида, 131, Баку, AZ1143 Азербайджан

*e-mail: sevinc.m@rambler.ru

Поступила в редакцию 02.07.2021 г.

После доработки 23.03.2022 г.

Принята к публикации 05.04.2022 г.

Исследовано влияние содержания алюминия в составе алюмосиликата на его радиационно-каталитическую активность в процессе радиолитического разложения воды при различных температурах. Выявлено, что при малых содержаниях алюминия наступает стационарная область и в этой области наблюдается увеличение радиационно-каталитической активности в 2.5 раза по сравнению с исходным силикагелем. Установлено, что только определенная часть алюминия введенная в состав алюмосиликата играет роль радиационно-каталитически активных центров в процессе разложения воды.

DOI: 10.31857/S0044185622040039

ВВЕДЕНИЕ

Формирование структуры алюмосиликатных систем придает им особые поверхностные физико-химические свойства, которые представляют большой интерес в области радиационного катализа и радиационного материаловедения. Многие из этих свойств являются функцией состава, структуры и условий предварительной обработки алюмосиликатных систем [1–5]. Анализ литературного материала показывает, что алюмосиликатные системы являются одними из перспективных катализаторов в области радиационно-каталитического превращения веществ [6–8]. Установлено, что алюминиевые акцепторные центры играют роль радиационно-каталитически активных центров разложения воды [9]. Взаимосвязанное изучение влияния содержания алюминия на радиационно-каталитическую активность и процессы накопления неравновесных носителей заряда в алюмосиликате представляет большой интерес при разработке научных основ подбора катализатора для радиолитических процессов превращения веществ. Алюмосиликатные системы могут быть использованы так же, как модельные системы изучения закономерностей радиационно-каталитического действия и поверхностных радиационных процессов в зависимости от состава и поверхностных акцепторных свойств соединений.

С этой целью в данной работе исследовано влияние содержания Al в составе алюмосиликата

на его радиационно-каталитическую активность в процессе разложения воды при различных температурах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

С целью выявления закономерностей влияние содержания алюминия на радиационно-каталитическую активность и вклада алюминиевых акцепторных центров в процессе разложения воды синтезированы алюмосиликаты с различным содержанием алюминия. Алюмосиликат синтезировали взаимодействием свежесажженного геля, полученного путем гидролиза SiCl_4 с раствором сернокислого алюминия в кислой среде [10]. Избытки Cl^- и SO_4^{2-} отмывали дистиллированной водой. Полученные гидрогели высушивали сначала при 323, а затем при 393 К. Термообработку образцов проводили в воздушной среде при 873 К в течение 48 ч. Содержание атомов Al в составе Al–Si варьировали от 10 до 70% относительно атомов Si. Содержание алюминия в составе синтезированных алюмосиликатов определено химическим методом по [10]. Удельную поверхность полученных образцов определяли методом БЭТ по адсорбции N_2 . Она изменялась в интервале $S = 280\text{--}296 \text{ м}^2/\text{г}$. Радиационно-каталитическое и радиационно-термокаталитическое разложение воды проводили в статических условиях в кварцевых ампулах объемом $V = 0.25\text{--}0.3 \text{ см}^3$ по методике

Таблица 1. Влияние содержания алюминия на радиационно-термокаталитическую активность алюмосиликата при радиолитизе воды

Образец катализатора	Содержание алюминия в составе катализатора C_{Al} , %	$G(H_2)$, мол./100 эВ
Исходный силикагель	0	2.05
Алюмосиликат	10	2.75
»	24	3.40
»	37	3.85
»	63 и 67	3.85

[8]. Радиационные и радиационно-термические процессы проводили на изотопном источнике ^{60}Co . Мощность поглощенной дозы гамма-излучения определяли химическими-ферросульфатным методом [11]. Образцы катализаторов в ампулах подвергали термообработке при 873 К попеременно 1 ч в воздухе $P = 10^{-3}$ Па в течение 8 ч, затем термовакуумировали при $P = 10^{-3}$ Па в течение 2 ч. Адсорбцию паров воды проводили в объемно-адсорбционной установке. Продукты радиолитиза анализировали хроматографически на "Agilent-7890".

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Исследована кинетика накопления молекулярного водорода при радиационно-каталитическом разложении воды при степени заполнения воды $\Theta = 1$ при $T = 300$ К. Кинетические кривые накопления молекулярного водорода при радиационно-каталитическом разложении воды при $T = 300$ К приведены на рис. 1. На основе кинетических кривых определены скорости образования и радиационно-химические выходы молекулярного водорода. Зависимость $G(H_2)$ от содержания алюминия в составе алюмосиликата приведена на рис. 2.

Как видно на рисунке, в зависимости $G(H_2)$ от C_{Al} стационарная область наблюдается при ма-

лых содержаниях алюминия ($C_{Al} = 10\%$) и в этой области значений C_{Al} наблюдается увеличение радиационно-каталитической активности в 2.5 раза по сравнению с исходным силикагелем. Это свидетельствует о том, что только определенная часть Al, введенная в состав алюмосиликата, играет роль радиационно-каталитически активных центров в процессе разложения воды.

С целью выявления закономерностей влияния температуры на радиационно-термокаталитические активности синтезированных образцов в процессе разложения воды исследована кинетика накопления молекулярного водорода при $T = 723$ К. Установлено, что при этой температуре исследованные образцы алюмосиликата обладают термокаталитической активностью в процессе разложения воды [8]. На рис. 3 приведена зависимость $G_{общ}(H_2)$ определенного по значению $W_p(H_2)$ от плотности паров воды (ρ_{H_2O}) в реакционной среде для образцов с различным содержанием Al. Как видно на рисунках, зависимость описывается выражением:

$$G(H_2) = kb\rho_{H_2O}/(1 + b\rho_{H_2O}),$$

где k – кажущаяся константа скорости радиационно-каталитического разложения воды; b – константа адсорбционного равновесия; ρ_{H_2O} – плотность паров воды. Как видно из рис. 3 во всех

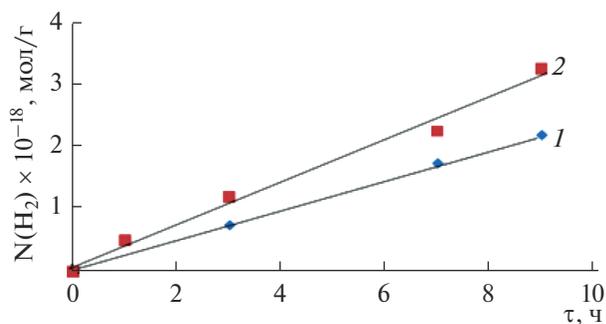


Рис. 1. Кинетика накопления молекулярного водорода при радиационно-каталитическом разложении воды в присутствии алюмосиликатов с различным содержанием алюминия при $T = 300$ К, 1 – 10.5%, 2 – 24.1% Al.

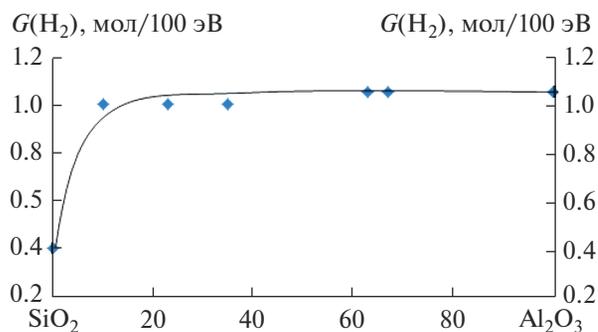


Рис. 2. Зависимость радиационно-химического выхода молекулярного водорода $G(H_2)$ при разложении воды в системе Al–Si от содержания алюминия в составе катализатора, $T = 300$ К, $D = 0.30$ Гр/с.

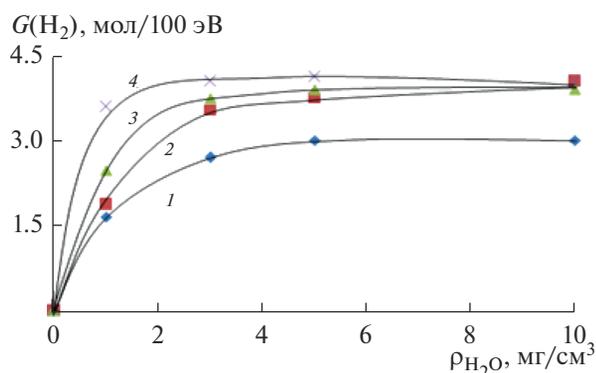


Рис. 3. Зависимость радиационно-химического выхода молекулярного водорода при радиационно-термокаталитическом разложении воды от плотности паров воды в присутствии Al–Si с содержанием Al: 1 – 10.5; 2 – 37.3; 3 – 55.1; 4 – 63.2 и 68.7%, $T = 723$ К, $D = 0.30$ Гр/с.

зависимостях в области значений $\rho_{H_2O} \geq 5$ мг/см³ наблюдается стационарная область. Зависимость $G(H_2)$ от содержания алюминия в составе алюмосиликата приведена в табл. 1.

Как видно из табл. 1, что введение в состав силикагеля алюминия вызывает увеличение радиационно-термокаталитической активности в процессе разложения воды.

Наблюдаемые закономерности влияния содержания алюминия на радиационно-каталитическую и радиационно-термокаталитическую активности в процессе разложения воды и на электроноакцепторные свойства поверхности алюмосиликата [1] свидетельствуют о том, что электроноакцепторные центры – координационно ненасыщенные Al^{3+} (к.н. Al^{3+}) являются центрами радиационно-каталитического разложения воды [3]. Адсорбция молекул воды на электроноакцепторные центры к.н. Al^{3+} приводит к деформации электронной структуры воды, которая в конечном итоге может привести к их распаду [3].

При радиационно-термокаталитическом процессе разложения воды выход водорода увеличивается примерно в 2.5 раза, а стационарная область в зависимости $G(H_2)$ от C_{Al} смещается к области больших значений C_{Al} по сравнению с радиационно-каталитическим процессом разложения воды. На основании полученных нами результатов можно сделать заключение о том, что на поверхности алюмосиликатных систем имеются различные по силе льюисовские кислотные центры. Незначительная их часть является сильными центрами и участвует в процессе радиационно-каталитического разложения воды при 300 К. С увеличением температуры до 723 К спектр льюисовских кислотных центров, принимающих участие в процессе радиационно-каталитического разложения воды, расширяется. Повышение тем-

пературы приводит к активации менее активных льюисовских центров.

Таким образом, радиационно-каталитические действие алюмосиликата в процессе получения H_2 из воды заключается в переносе энергии от катализаторов к молекулам воды посредством неравновесных носителей заряда. Перенос энергии от катализатора к адсорбированным молекулам воды осуществляется на алюминиевых акцепторных центрах алюмосиликата, поэтому радиационно-каталитическая активность алюмосиликатных систем является функцией содержания алюминия в их составе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лунина Е.В., Захарова М.Н. Электроноакцепторные свойства поверхности алюмосиликатов, полученных нанесением оксида алюминия на силикагель // Кинетика и катализ. 1989. Т. 30. В. 5. С. 1143–1147.
2. Захарова М.Н. Акцепторные свойства ионов алюминия на поверхности оксида алюминия и алюмосиликатов. Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук. Москва. 1988. С. 20.
3. Зюбин А.С., Литинский А.О., Хайкина Е.А. Неэмпирические модельные расчеты индексов кислотности и основности поверхностных групп SiO_2 , Al/SiO_2 и $\gamma-Al_2O_3$ // Изв. АН СССР. Серия: Химическая. 1987. № 6. С. 1211–1215.
4. Казанский В.Б. Теория брэнстедовской кислотности кристаллических и аморфных алюмосиликатов // Кинетика и катализ. 1982. Т. 23. В. 6. С. 1334–1347.
5. Чукин Г.Д., Смирнов Б.В., Малевич В.И. Формирование структуры аморфного алюмосиликатного катализатора и его льюисовских кислотных центров // Кинетика и катализ. 1988. Т. 29. № 3. С. 706–712.
6. Гарибов А.А., Агаев Т.Н., Мирзоев М.Н. Радиолиз воды в присутствии уранил-силиката // Журн. физической химии. 2015. Т. 89. № 10. С. 1676–1681.
7. Агаев Т.Н., Мансимов З.А., Меликова С.З. Гетерогенный радиолиз воды в присутствии радий-силиката // Вопросы атомной науки и техники: Сер. “Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение”. 2016. № 4. С. 26–31.
8. Гарибов А.А., Велибекова Г.З., Агаев Т.Н. и др. Закономерности переноса энергии при гетерогенном радиолизе воды в присутствии аморфного алюмосиликата // Химия высоких энергий. 1990. Т. 24. № 3. С. 204–209.
9. Пельменчиков А.Г., Сенченя И.Н., Жидомиров Г.М., Казанский В.Б. Квантовохимическое исследование льюисовских кислотных центров алюмосиликатов // Кинетика и катализ. 1983. Т. 24. № 1. С. 223–229.
10. Дзисько В.А. Основы методов приготовления катализаторов, Новосибирск. Наука. 1983. С. 46.
11. Пикаев А.К. Дозиметрия в радиационной химии. М.: 1975. С. 312.

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ
НА МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦАХ**

УДК 541.(64+24):539.199

**ЭФФЕКТ ПОВЕРХНОСТИ МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ ПОДЛОЖКИ
НА РЕЛАКСАЦИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ АКРИЛОВОГО ПОКРЫТИЯ****© 2022 г. Т. Р. Асламазова¹, *, В. В. Высоцкий¹, О. Ю. Графов¹,
В. А. Котенев¹, Н. Ю. Ломовская¹**¹*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
Ленинский пр., 31, корп. 4, Москва, 119071 Россия***e-mail: t.aslamazova@yandex.ru*

Поступила в редакцию 25.02.2022 г.

После доработки 30.03.2022 г.

Принята к публикации 05.04.2022 г.

Проведен анализ влияния поверхности необработанной и отожженной медной подложки на диссипативный процесс α -релаксации, протекающий в высокоэластичном акриловом полимере. Анализ основан на сопоставлении структурного состояния и элементарного состава металлической поверхности, исследованного с применением физико-химических методов, с интенсивностью пиков внутреннего трения, температурой стеклования и упругостью сополимера. Проведена корреляция характеристик поверхностного слоя с упругими свойствами полимера.

Ключевые слова: поверхность, металл, полимер, температура стеклования, локальные диссипативные процессы, топография, отжиг

DOI: 10.31857/S0044185622040064**ВВЕДЕНИЕ**

Латексные полимерные пленкообразующие акриловые составы представляют большой интерес при приготовлении покрытий на металлических поверхностях различного назначения, так как они нетоксичны и пожаробезопасны, а пленки из них обладают влагопроницаемостью, что способствует поступлению к поверхности металла водорастворимых ингибиторов, препятствующих протеканию коррозионных процессов [1].

При этом готовые защитные акриловые покрытия, локализованные на металлических подложках, должны соответствовать физико-химическим и физико-механическим характеристикам, отвечающим требуемому для грунтового покрытия качеству [2–6].

В работах [7, 8] показано влияние металлических подложек на физико-химические и физико-механические свойства полимеров. Была выявлена возможность анализировать эффект поверхностных характеристик металлических поверхностей на их свойства с привлечением метода динамической релаксационной спектроскопии. Релаксационные исследования проводились с учетом физико-химических свойств поверхности металлов, характеризующих высокими значениями поверхностной энергии (σ), которые существенно зависят от примесных и легирующих элементов в их составе, и латексных пленкообразующих полимерных ак-

риловых пленок, характеризующихся низкими значениями σ .

Такое соотношение поверхностных характеристик обеспечивает хорошие адгезионные свойства полиакрилатов [5, 6]. В процессе высыхания латекса на металлической поверхности происходит освоение свободных зон поверхности, что сопровождается снижением свободной поверхностной энергии в результате термодинамически неминуемой адсорбции полимера. Поверхностно-активные элементы полимерного материала стремятся покрыть все свободные зоны металлической поверхности, внедряясь в ее дефектные участки.

Авторы работ [7, 8] исследуют эффект металлической подложки на релаксационное поведение полимерных покрытий, в рамках которого рассматриваются упругие свойства с точки зрения взаимодействия полимер-металл с учетом их энергетических характеристик. Обнаружена корреляция поверхностной энергии металла с упругостью полиакриловых полимеров, локализованных на его поверхности, что предположительно обусловлено взаимодействием функциональных групп полимера с поверхностными окисными соединениями металла.

Важно отметить, что конфигурация кристаллов в поверхностном слое металла может различаться параметрами кристаллической решетки.

В теоретических работах [9, 10], посвященных оценке поверхностной энергии металлов, ее расчет основывается на рассмотрении конфигурации кристаллов в поверхностном слое, различающейся параметрами кристаллической решетки. В зависимости от них площади соприкосновения всех граней металла различаются и могут обусловить образование вакансий, сопровождающееся их перемещением с поверхности кристалла в объем. Поэтому для расчета поверхностной энергии σ в работах [11–15] учитывалось число граней, ограничивающих вакансионные полости в объеме и на поверхности кристалла.

Различие в типе кристаллической решетки металлических подложек может определить специфические свойства поверхности металла, на которой формируется окисная пленка, в т.ч. значение поверхностной энергии и взаимодействие поверхности с низкоэнергетическим полимерным материалом [11–16]. Это может проявляться в толщине окисных пленок, образующихся на поверхности металлов, которая составляет на железе 1.5–15 нм и на алюминии 5–20 нм [16]. В связи с этим ожидается, что структурное состояние металлической поверхности является важным фактором в проявлении ее эффекта на физико-химические и физико-механические свойства полимера.

С целью подтверждения влияния поверхностных характеристик металлической поверхности на физико-механические свойства пленкообразующего полимера в данной работе изучено протекание диссипативных процессов в композитных системах полиакрилат-металлическая подложка, в качестве которой была использована медная фольга до и после отжига при высокой температуре в вакууме. Исследование проводилось с учетом поверхностной энергии обоих компонентов композита. Структурное состояние и элементарный состав поверхностного слоя металла до и после температурной обработки исследовано с привлечением разнообразных физико-химических методов (сканирующей микроскопии, рентгеноструктурного анализа и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для исследования был привлечен эластичный пленкообразующий латексный акрилатный полимер с температурой стеклования ($T_{ст}$) 5°C.

Концентрация латекса составляет 30%.

Поверхностное натяжение латекса, соответствующее поверхностной энергии полимера, измерено с привлечением метода методом отрыва кольца. Поверхностное натяжение латексного полимера составляло 27 дин/см.

В качестве металлической поверхности использовали медную фольгу толщиной ~0.1 мм,

представляющую собой сплав М1, содержащий в своем составе 99.9% основного металла и прочих примесей, количество которых не выходит за рамки ~0.5%.

В качестве термообработанной медной фольги была использована фольга поликристаллической отожженной меди марки М1к (ГОСТ 859-2014) с содержанием меди 99.95%. Отжиг проводили при $T = 400^\circ\text{C}$ в течение 1 ч в вакууме 10^{-2} мм рт. ст.

Поверхностное натяжение медной поверхности составляет ~1100 дин/см согласно работам [11–16].

Подготовку поверхности фольги для исследований с привлечением сканирующей микроскопии проводили следующим образом. Медную фольгу промывали при перемешивании в этиловом спирте в течение 8 ч при комнатной температуре с последующей сушкой до постоянного веса.

Электронные микрофотографии поверхности необработанной и отожженной меди получены с привлечением сканирующего электронного микроскопа Quanta650.

Свойства металлической поверхности, коррелирующие с параметрами кристаллической решетки [11–15], характеризовали с привлечением метода рентгеновского рассеяния и дифракции, позволяющего сопоставить на спектрах дифракции расщепление на атоме меди исходной необработанной и отожженной меди. Для этого был проведен рентгеноструктурный анализ химического состояния медной фольги с использованием дифрактометра малоуглового рассеяния Saxsess (Австрия) с доступным угловым диапазоном (2θ) от 0.1° до 40° , экспозиция от 1 до 120 мин; CuK_{α_1} -излучение ($\lambda = 1.542 \text{ \AA}$).

Элементарный состав поверхностного слоя металлических подложек необработанной и отожженной меди проводили с применением метода рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии РФЭС на спектрофотометре Омикрон (Германия) [17]. Спектры РФЭС получены при облучении металла пучком рентгеновских лучей с регистрацией зависимости количества испускаемых электронов от энергии связи.

На основании этого анализируется химическое состояние поверхности медной фольги до и после термоотжига.

Поверхность металлической фольги перед нанесением полимера предварительно очищали выдерживанием в этиловом спирте при комнатной температуре в течение 8 ч. Затем на подложку наносился латексный полимер с последующим высушиванием до постоянного веса. Толщина полимерного слоя на подложках составляла 0.01 мм.

Спектры внутреннего трения и температурно-частотные зависимости снимались в температурном интервале от -100 до $+100^\circ\text{C}$ с применением

динамического релаксационного метода [18–21], который позволяет получать развертку свободно затухающего колебательного процесса, протекающего в исследуемом композите при импульсном возбуждении на горизонтальном крутильном маятнике, устройство которого подробно описано в работе [22].

Размер образцов, использованных при снятии спектров внутреннего трения и температурно-частотных зависимостей, составлял $6 \times 0.5 \text{ см}^2$, что составляло площадь контакта металл-полимер 3 см^2 .

Из-за высокой мягкости и липкости использованного высокоэластичного полиакрилата исследование спектров внутреннего трения $\lambda = f(T)$ проводили с использованием твердых подложек из необработанной и термообработанной медной фольги, которые служат в качестве формообразующей подсистемы и материал которых может реагировать на внешнее воздействие в гораздо более широком температурно-частотном интервале исследования упруго.

Оценка диссипативных потерь на спектрах $\lambda = f(T)$, вызываемых формообразующими материалами, проводили с целью выяснения независимой реакции полимера на внешнее воздействие.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

С целью подтверждения влияния физико-химических и физико-механических свойств металлической поверхности на адгезионные и релаксационные свойства пленкообразующего полимера изучено протекание диссипативных процессов в композитных системах полимер-металл, в которых формообразующей подсистемой является металлическая подложка, а высокоэластичный полимер — исследуемым компонентом, с привлечением динамического релаксационного метода [18–21].

Такое рассмотрение композита основано на том, что исследуемая система может быть представлена как совокупность подсистем, различающихся по своему отклику на механическое воздействие, и следовательно, по физико-механическим характеристикам. Получить спектр внутреннего трения высокоэластичного полимера, пленка на основе которого характеризуется малой толщиной и высокой липкостью, возможно только в том случае, когда исследуемая система содержит агрегатную формообразующую несущую подсистему, у которой упругие характеристики проявляются в максимально широком температурном интервале, превышающем соответствующие температурные интервалы для модифицирующих структурно-кинетических подсистем [23–25]. Кроме того, надо учитывать, что формообразующая несущая подсистема (метал-

лическая фольга) отвечает за появление фона диссипативных потерь на спектре внутреннего трения. Поэтому потери в этой подсистеме должны быть постоянными во всей области температур исследования и по интенсивности проявления значительно меньшими, чем диссипативные потери в полимере.

Пики диссипативных потерь, наблюдаемые в различных температурных областях спектра, отражают локальную подвижность определенных структурно-кинетических единиц той или иной подсистемы в переходном процессе от неравновесного термодинамического и механического состояния в равновесное. Наиболее четкое представление об изменении интенсивности пиков диссипативных потерь в области температуры стеклования спектра внутреннего трения актуально, так как это отражает локальную подвижность основных структурно-кинетических единиц подсистемы в переходном процессе от стеклообразного в высокоэластичное состояние.

Учитывая, что подвижность одних структурных элементов системы относительно других является диссипативным процессом, т.е. сопровождается рассеянием части энергии внешнего воздействия в данной системе, степень этой подвижности можно использовать как характеристику диссипативного процесса. Отсюда следует, что диссипативные процессы (или внутреннее трение) присущи всем агрегатным и фазовым состояниям исследуемой системы.

В качестве металлической поверхности использовали исходную и отожженную медную фольгу. Поверхностные свойства и структурное состояние поверхности исследовано с применением различных физико-химических методов.

На рис. 1 представлены микрофотографии поверхности меди, полученные при различном масштабировании от 500 нм до 50 мкм с применением метода сканирующей микроскопии. Неоднородность поверхности, наблюдаемая при увеличении 50 мкм, характеризуется особенностями промышленного проката металла при его формировании и сохраняется после отжига фольги.

При большем увеличении до 500 нм на микрофотографии поверхности исходной медной фольги обнаруживается равномерная сплошность металла с включением, скорее всего, фрагментов легирующих элементов, тогда как на микрофотографии поверхности отожженной меди обнаруживается уплотненные образования медных фрагментов с соответствующими включениями этих элементов, а также появление межконгломератных пустот, что можно обнаружить уже при увеличении 1 мкм.

Такое изменение структурного состояния поверхности (появление уплотненных группировок металлических частиц) подтверждается также данными рентгеноструктурного анализа, свиде-

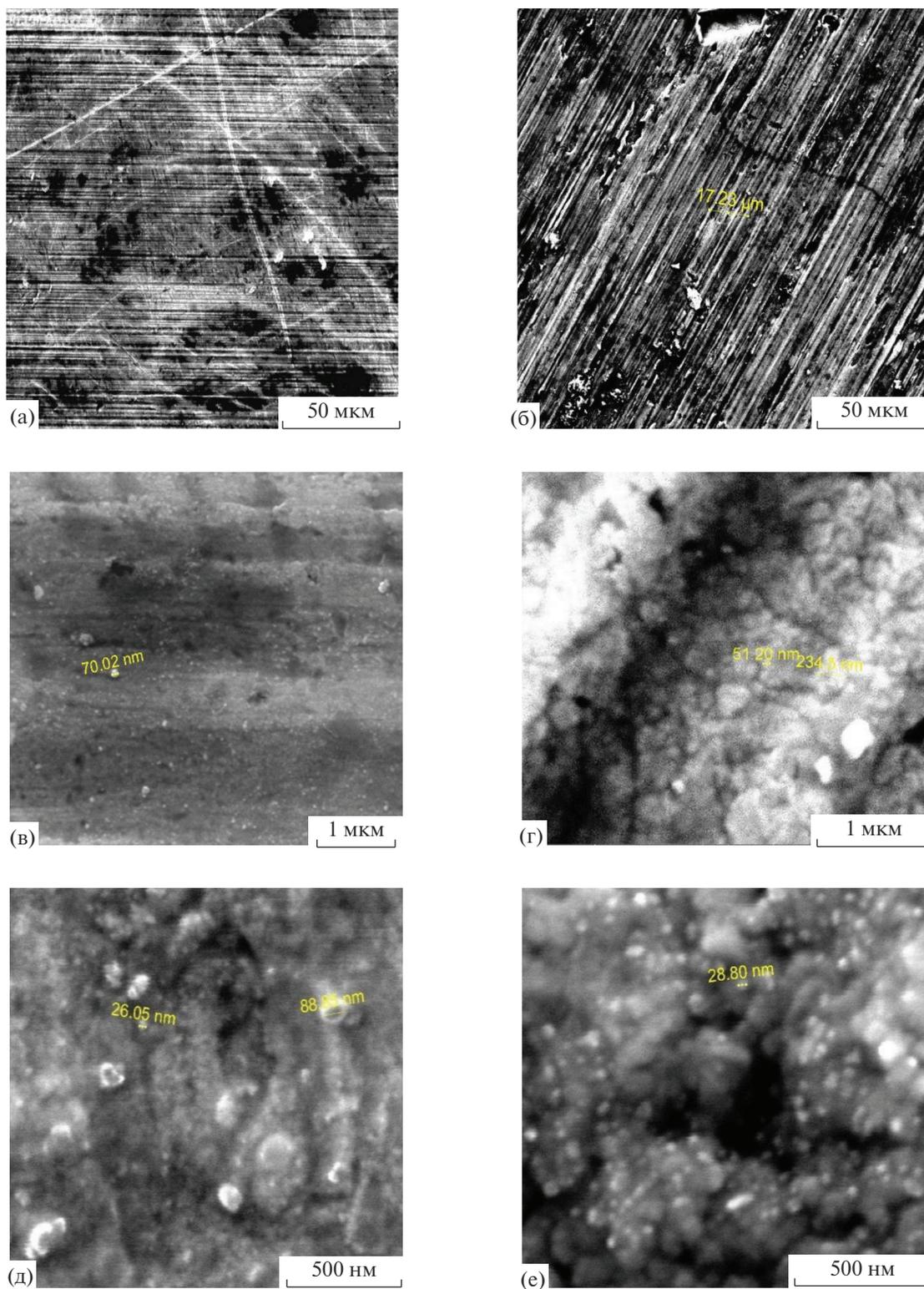


Рис. 1. Микрофотографии поверхности медной фольги по данным сканирующей микроскопии: без обработки (а, в, д) после отжига (б, г, е). Масштаб: а, б – 50 мкм; в, г – 1 мкм; д, е – 500 нм.

Таблица 1. Элементарный состав поверхностного слоя необработанной и отожженной меди по данным РФЭС

Металл	Элементарный состав поверхностного слоя						
	Peak name	EB/eV	Area/cps eV	Sens. fact	Norm. area	Quant./at %	
Медь необработанная	C1s CH ₂ CH ₂	284.97	55887.045	0.296	188807.58	48.13	71.28
	C1s C–O	286.4	19470.317	0.296	65778.101	16.77	
	C1s O–C=O	288.7	7412.7429	0.296	25043.050	6.28	
	N1s atm. ads.	400.31	3000.8318	0.477	6291.0520	1.6	1.6
	O1s Oxides	530.9	828.15667	0.711	1164.7773	0.3	22.54
	O1s Hydroxides	531.88	27978.658	0.711	39351.136	10.03	
	C1s C–O	532.7	22249.522	0.711	31293.280	7.98	
	C1s H ₂ O	533.6	11806.798	0.711	16605.905	4.23	
	Cl2p Cl(–)	199.4	1236.5630	0.77	1605.9260	0.41	0.41
	Ca2p CaO	347.71	855.78108	1.634	523.73383	0.13	0.13
	Cu2p3 Cu(0)/Cu ₂ O	932.5	654.26924	3.198	204.58700	0.05	4.03
	Cu2p3 CuO	933.9	6774.2841	3.198	2118.2877	0.54	
	Cu2p3 Cu(OH) ₂	935.25	21904.460	3.198	6849.4246	0.54	
	Cu2p3 Sat. Cu(II)	941.3	14434.588	3.198	4513.6300	1.15	
Cu2p3 Sat. Cu(II)	944.58	6732.3526	3.198	2105.1759	0.54		
Медь отожженная	Peak name	EB/eV	Area/cps eV	Sens. fact	Norm. area	Quant./at %	
	C1s CH ₂ CH ₂	285	45983.576	0.296	155349.92	44.73	62.56
	C1s C–O	286.4	12412.472	0.296	41934.030	12.07	
	C1s O–C=O	288.8	5916.2561	0.296	19987.351	5.76	
	N1s atm. ads.	400.21	1408.4041	0.477	2952.6236	0.85	0.85
	O1s Oxides	530.83	4852.2187	0.711	6824.4988	1.97	28.85
	O1s Hydroxides	531.88	42088.414	0.711	59196.082	17.04	
	C1s C–O	532.7	15312.581	0.711	21536.682	6.2	
	C1s H ₂ O	533.6	8995.0463	0.711	12651.260	3.64	
	P2p MeHPO ₄ /MeH ₂ PO ₄	133.55	2998.8494	0.412	7278.7608	2.1	2.1
	Cu2p3 Cu(0)/Cu ₂ O	932.75	3591.6315	3.198	1123.0867	0.32	2.38
	Cu2p3 CuO	933.65	10071.007	3.198	3149.1579	0.91	
	Cu2p3 Cu(OH) ₂	935.4	6801.7178	3.198	2123.8661	0.61	
	Cu2p3 Sat. Cu(II)	941.25	3488.0274	3.198	1090.6902	0.31	
Cu2p3 Sat. Cu(II)	944.4	2555.8595	3.198	799.20562	0.23		
Zn2p3	1022.49	37904.244	3.354	11301.205	3.25	3.25	

тельствующими о росте центров расщепления (дифракции) на отдельных участках отожженной меди по сравнению с исходной медной фольгой.

В табл. 1 представлен элементарный состав поверхностного слоя необработанной и отожженной меди, полученный с использованием РФЭС метода. Таблица включает в себя название пика (Peak name); положение пика (Eb – binding energy), которая выражается как энергия связи в эВ; интегральная площадь пика после вычитания фона (Area/cps); коэффициент чувствительности (Sens.

factor); нормализованная площадь (Norm. area); количество в атомных процентах по химической связи и элементу в целом (Quant./at. %).

1s and 2p соответствуют электронным уровням, из которых выбираются электроны при облучении.

В РФЭС-методе состояния химических элементов (C, O, Cl и т.д.) определяются по положению максимумов на РФЭС-спектрах. Так, к примеру приведенный в таблице углерод 1s уровня обозначен как C1s. Справа от этих уровней указа-

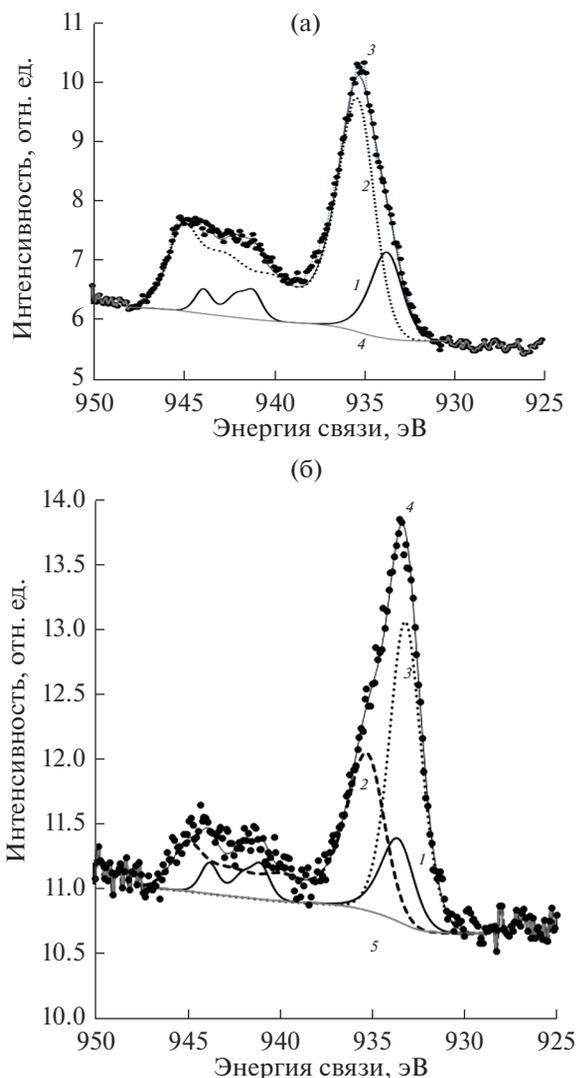


Рис. 2. (а) РФЭ-спектры меди $\text{Cu}2p_{3/2}$: 1 – CuO ; 2 – $\text{Cu}(\text{OH})_2$; 3 – суммарная экспериментальная кривая; 4 – фоновая кривая. (б). РФЭ-спектры отожженной меди $\text{Cu}2p_{3/2}$: 1 – CuO ; 2 – $\text{Cu}(\text{OH})_2$; 3 – суммарная экспериментальная кривая; 4 – $\text{Cu}_2\text{O} + \text{Cu}$; 5 – фоновая кривая.

ны связи наиболее близкие к пикам с учетом их положения.

Как также следует из табл. 1, поверхностный слой медных фольг содержит оксидные и гидроксидные соединения меди одно- и двухвалентного состояния. Кроме того, он обогащен углеродсодержащими соединениями.

Данные таблицы показывают то, что поверхностный слой отожженной меди обогащен кислородсодержащими окисными соединениями в большей степени, чем исходная медная фольга. В исходной и отожженной меди суммарное содержание соединений CuO и Cu_2O составляет 0.59 и 1.24 ат. %, а содержание кислорода в соста-

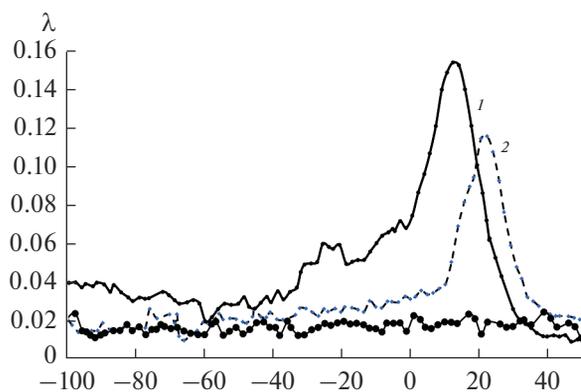


Рис. 3. Спектр внутреннего трения полимера, локализованного на необработанной (кривая 1) и отожженной (кривая 2) медной подложке; формообразующей медной подсистеме (кривая 3).

ве оксидов/гидроксидов 22.54 и 28.85% соответственно. Это позволяет говорить о большей поверхностной активности отожженной меди к акриловому полимеру по сравнению с необработанной медью. Это позволяет говорить о большей поверхностной активности отожженной меди к акриловому полимеру по сравнению с необработанной медью.

РФЭ-спектры наглядно демонстрируют изменение содержания кислородсодержащих соединений меди после ее отжига, представленное на рис. 2а, 2б.

Как следует из рис. 2, помимо роста содержания окиси и гидроокиси меди, подтверждаемого увеличением интенсивности соответствующих кривых, на РФЭ-спектре отожженной меди обнаруживается также окись одновалентной меди.

На рис. 3 представлены спектры внутреннего трения латексного полимера в составе композита с участием медных подложек различной предварительной обработки в температурном интервале от -100 до $+50^\circ\text{C}$.

Спектр внутреннего трения $\lambda = f(T)$ обоих полимерных пленок характеризуется интенсивным пиком диссипативных α -потерь при температурах от -2 до $+40^\circ\text{C}$ (рис. 3а), который ответственен за структурную подвижность макроцепей. Интенсивность пика внутреннего трения полимера снижается при изменении его локализации на исходной медной фольге к отожженной меди, что коррелирует с уплотнением поверхности металла и соответственно концентрации активных центров металла в последнем случае, сопровождающимися снижением подвижности макроцепей.

Помимо основного пика диссипативных процессов α -релаксации, ниже температуры стеклования от -30 до -2°C обнаружены локальные

диссипативные процессы гораздо меньшей интенсивности.

Наблюдаемые диссипативные процессы малой интенсивности ($\lambda_{\infty_{\max}} \gg \lambda_{c_{r_{\max}}}$), ($\lambda_{\infty_{\max}} \gg \lambda_{\beta_{\max}}$) условно обозначены как C_r и β – пики потерь. Диссипативные C_r и β потери характеризуют подвижность полимерных сегментов (β) и мелких структурно-кинетических элементов локально-упорядоченных подсистем (C_r). Они отсутствуют на спектре потерь полимера, локализованного на отожженной медной подложке, что также может быть следствием снижения подвижности полимерных фрагментов на ее поверхности.

Как следует из спектров на рис. 3, температура, соответствующая пику диссипативных потерь α -релаксации полимера, локализованного на исходной и отожженной медной подложках, и характеризующая его температуру стеклования, равна 13.5 и 21.7°C соответственно. Смещение пика, соответствующего процессу α -релаксации, в положительную температурную область может указывать на снижение эластичности полимера и на то, что релаксационное поведение полимера зависит от структурного состояния поверхности, претерпевающего изменение при отжиге металла. Такая обработка металла сопровождается ростом концентрации атомов на поверхности металла и содержания в нем примесей, и соответственно изменением диссипативной подвижности макроцепей вблизи поверхности контакта.

На рис. 3 представлено также сопоставление потерь в композитной системе с участием формообразующей подсистемы и самой формообразующей подсистемы. Видно, что потери в формообразующей медной подсистеме постоянны во всей области температур исследования и по интенсивности проявления значительно меньше, чем диссипативные потери в исследуемом полимере в области температуры стеклования.

Оценка дефекта модуля, характеризующего неупругость полимерного материала, проведена на основе анализа температурно-частотной зависимости в температурном интервале от -100 до $+100$ °C в режиме свободных затухающих крутильных колебаний при частоте ν на горизонтальном крутильном маятнике [18–21].

На рис. 4 представлены температурно-частотные зависимости диссипативных процессов в композите полимер-медная подложка вблизи температуры стеклования.

Для исключения вклада подложек на рис. 4 представлены температурно-частотные зависимости, наблюдаемые для медной формообразующей подсистемы (кривая 3). Расположение фоновой кривой, соответствующей температурно-частотной зависимости формообразующей подсистемы, подложка не влияет на характер темпе-

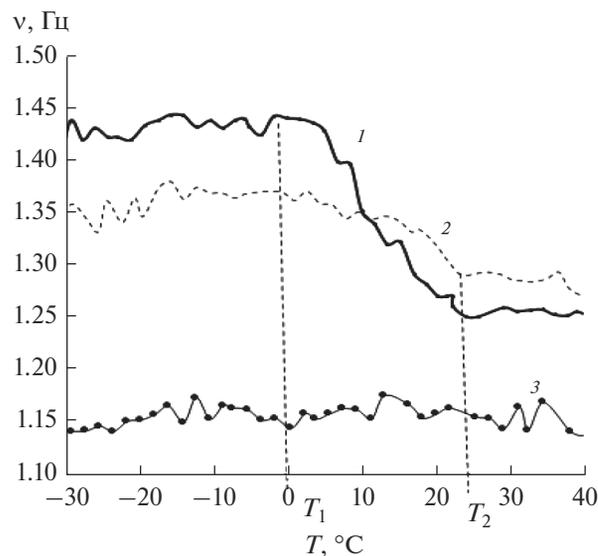


Рис. 4. Температурно-частотные зависимости в полимере, локализованном на исходной (кривая 1) и отожженной медной подложке (кривая 2); формообразующей медной подсистемы (кривые 3).

ратурно-частотной зависимости в композите во всей температурной области от -100 до $+50$ °C и по интенсивности значительно слабее по сравнению с диссипативными процессами в исследуемом полимере.

Как следует из рис. 4, диссипативный процесс внутреннего трения в полимерах, локализованных на металлической подложке, имеет релаксационный механизм, о чем свидетельствует резкое падение модуля сдвига G в области его температуры стеклования исследуемых композитных систем.

Резкое снижение модуля сдвига в обоих случаях указывает на нарушение сшивки релаксационной структуры и существенное изменение дефекта модуля ΔG , который оценивается по отрезку, отсекаемому касательными к кривой температурной зависимости частоты колебательного процесса. Удельное значение дефекта модуля ΔG , отнесенное к одному температурному градусу, пропорционально соотношению $(\nu_2 - \nu_1)/(T_2 - T_1) = \Delta\nu/\Delta T$, где ν_1 , ν_2 – значения частоты колебательного процесса, соответствующие окончанию и началу спада кривых зависимости при температурах T_1 и T_2 [23–25]. Значение дефекта модуля было рассчитано из данных рис. 4 на температурном отрезке в 24°.

В табл. 2 сопоставлены физико-химические и физико-механические свойства исследованного полимера, локализованного на исходной и отожженной медной фольге. Удельные значения дефекта модуля полимера, рассчитанные на основе экспериментально полученных зависимостей рис. 4, снижаются при его локализации на ото-

Таблица 2. Физико-химические и физико-механические свойства полимера, локализованного на исходной и отожженной медной подложке, в области температуры стеклования

Фольга	λ_{\max}	$T_{\lambda_{\max}}, ^\circ\text{C}$	ΔG
Медь исходная	0.15	13.5	0.0083
Медь отожженная	0.12	21.7	0.0025

жженной подложке в сравнении с исходной медной подложкой, что коррелирует с внутреннем трением рис. 3 и температурно-частотными зависимостями рис. 4.

Снижение дефекта модуля свидетельствует о росте упругости (снижении высокоэластичности) полимера с изменением структурного состояния поверхности медной подложки, достигаемого при отжиге металла.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Из полученных данных следует, что структурное состояние и элементарный состав поверхностного слоя металла, также как его поверхностная активность, оказывает существенное влияние на релаксационное поведение полимера, локализованного на его поверхности.

С использованием метода сканирующей микроскопии показано, что поверхностный слой медной фольги изменяется при термообработке при высокой температуре, в результате которой формируется уплотнение металлических частиц и межконгломератные пустоты, сопровождающееся увеличением концентрации атомов меди на отдельных участках.

С использованием РФЭС метода установлен элементарный состав поверхностного слоя обеих фольг, свидетельствующий об увеличении кислородсодержащих соединений (оксидов/гидроксидов) меди, что вызывает большую активность поверхности отожженной подложки к акриловому полимеру.

С использованием динамического релаксационного метода получены спектры внутреннего трения высокоэластичного полимера, локализованного на необработанной и отожженной поверхности металла.

Спектры характеризуются интенсивным пиком диссипативных α -потерь при температурах, ответственным за структурную подвижность макроцепей. Интенсивность пика снижается от исходной к отожженной меди, что коррелирует с уплотнением ее поверхности и концентрации активных центров отожженной меди, проявляясь в снижении подвижности макроцепей в приповерхностном слое.

Помимо диссипативных α -потерь, наблюдаются диссипативные потери гораздо меньшей интенсивности в композите на основе полимернеобработанная медная фольга, характеризующие подвижность полимерных сегментов и мелких структурно-кинетических элементов локально-упорядоченных подсистем. Они отсутствуют на спектре потерь полимера, локализованного на отожженной медной подложке, что также может быть следствием снижения подвижности полимерных фрагментов на ее поверхности.

Обнаружено смещение температуры стеклования полимера, локализованного на поверхности отожженной меди, в положительную температурную область, что коррелирует со снижением его эластичности и зависимостью релаксационного поведения полимерного материала от структурного состояния поверхностного слоя металла. Термообработка металла при высокой температуре сопровождается ростом концентрации металлических частиц на поверхности подложки, изменяя подвижность макроцепей полимера вблизи поверхности контакта.

Диссипативный процесс внутреннего трения в полимерах, локализованных на металлической подложке, имеет релаксационный механизм, о чем свидетельствует резкое падение модуля сдвига в области его температуры стеклования исследуемых композитных систем.

Значение дефекта модуля полимера снижается при его локализации на отожженной подложке, коррелируя со значением внутреннего трения и характером температурно-частотных зависимостей, свидетельствует о росте упругости (снижении высокоэластичности) полимера в сравнении с полимером, локализованным на исходной медной фольге.

Работа выполнена при финансовой поддержке РАН, тема 008-2019-0010 “Физикохимия функциональных материалов на основе архитектурных ансамблей металл-оксидных наноструктур, многослойных наночастиц и пленочных нанокомпозитов”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Антикоррозионная защита / Козлов Д.Ю. Екатеринбург: ООО “ИД “Оригами”, 2013. 440 с.
2. Асламазова Т.Р., Котенев В.А., Ломовской В.А., Цивадзе А.Ю. Влияние металлического наполнителя на релаксационные процессы в полиакрилатах // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2020. Т. 56. № 5. С. 499–508.
3. Асламазова Т. Р., Котенев В. А., Ломовская Н.Ю., Ломовской В. А., Цивадзе А. Ю. Влияние порошка цинка на диссипативные процессы в латексном полимере. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2020. Т. 56. № 6. С. 625–631.

4. *Асламазова Т. Р., Котенев В. А., Ломовская Н. Ю., Ломовской В. А., Цивадзе А. Ю.* Эффект дисперсности металлических и металлосодержащих наполнителей на неупругость композитных полимеров. // *Физикохимия поверхности и защита материалов.* 2021. Т. 57. № 4. С. 417–424.
5. *Кербер М. Л., Виноградов В. М., Головкин Г. С. и др.* Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технологии. Под ред. Берлина А. А. СПб.: Профессия, 2008. 560 с.
6. *Елисеева В. И.* Полимерные дисперсии. М.: Химия, 1980. 295 с.
7. *Асламазова Т. Р., Котенев В. А., Ломовская Н. Ю., Ломовской В. А., Цивадзе А. Ю.* Диссипативные процессы в акриловом полимера, локализованном на металлических подложках // *Физическая химия.* А. 2022. Т. 96. № 5. С. 1–6.
8. *Асламазова Т. Р., Котенев В. А., Ломовская Н. Ю.* Эффект металлической поверхности на эластичность полимерных пленок // *Физикохимия поверхности и защита материалов.* 2022. Т. 58. № 2. С. 207–215.
9. *Кунин Л. Л.* Поверхностные явления в металлах. М., 1955.
10. *Миссол В.* Поверхностная энергия раздела фаз в металлах. М., 1978.
11. *Егоров С. Н.* Расчет поверхностной энергии металлов в твердом состоянии // *Известия вузов. Северо-Кавказский регион. Технические науки.* 2003. № 3. С. 132–134.
12. Поверхностная энергия разных материалов. Серия обучающих материалов об адгезии // *Наука об адгезии.* 3МРоссия. www.3mrussia.com.
13. *Олешко В. С., Пиговкин И. С.* Оперативное определение поверхностной энергии металлических деталей авиационной техники // *Интернет-журнал "Науковедение".* 2016. Т. 8. № 3. (май–июнь). <http://naukovedenie.ru>.
14. *Ferrante J., Smit J. R.* Теория адгезионных эффектов перекрытия биметаллических интерфейсов // *Phys. Rev.* 1972. В6. № 3. Р. 875–887.
15. *Кобелева Р. М., Гельчинский Б. Р., Ухов В. Ф.* К расчету поверхностной энергии металлов в модели дискретного положительного заряда // *Физика металлов и материаловедения.* 1978. Т. 48. № 1. С. 25–32.
16. *Вакилов А. Н., Потерин Р. В., Прудников В. В.* Расчет адгезионных характеристик металлов и их расплавов // *Физика металлов и материалов.* 1995. Т. 79. № 4. С. 13–22.
17. *Нефедов В. И.* Рентгеноэлектронная спектроскопия химических соединений. М.: Химия, 1984. 256 с.
18. *Бартенев Г. М., Ломовской В. А., Ломовская Н. Ю.* Влияние термодеструкции на стеклование и спектры времен релаксации полиметилметакрилата // *Высокомолекулярное соед.* 1994. Т. 36. № 9. С. 1529–1535.
19. *Тагер А. А.* Физикохимия полимеров (Физическая химия полимеров). М.: Научный мир, 2007. 545 с.
20. *Ломовской В. А., Абатурова Н. А., Ломовская Н. Ю., Хлебникова О. В., Галушко Т. В.* Релаксационные явления в ацетилцеллюлозе // *Материаловедение.* 2010. № 1. С. 29–34.
21. *Валишин А. А., Горшков А. А., Ломовской В. А.* Процессы релаксации и их спектры в жидких стеклах // *Изв. РАН.* 2011. Т. 46. № 2. С. 299–310.
22. *Ломовской В. А.* Устройство для исследования локальных диссипативных процессов в твердых материалах различной химической природы, состава и структуры // *Научное приборостроение.* 2019. Т. 29. № 1. С. 33–46.
23. *Ломовской В. А.* Спектры внутреннего трения и диссипативная подвижность элементов агрегатов и модифицирующих подсистем. Часть 1 // *Материаловедение.* 2007. № 2. С. 3–12.
24. *Ломовской В. А.* Спектры внутреннего трения и диссипативная подвижность элементов агрегатов и модифицирующих подсистем. Часть 2 // *Материаловедение.* 2007. № 3. С. 3–12.
25. *Ломовской В. А.* Спектры внутреннего трения и диссипативная подвижность элементов агрегатов и модифицирующих подсистем. Часть 3 // *Материаловедение.* 2007. № 4. С. 3–11.

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ
НА МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦАХ**

УДК 533.583.2:544.478.32

**АДСОРБЦИОННО-СТРУКТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОРОШКА
АЛЮМИНИЯ, МОДИФИЦИРОВАННОГО ФОРМИАТОМ МАРГАНЦА**© 2022 г. А. В. Рябина¹, *, В. Г. Шевченко¹, В. Н. Красильников¹¹ФГБУН Институт химии твердого тела УрО РАН,
ГСП-145, Первомайская, 91, Екатеринбург, 620219 Россия

*e-mail: anna-ryabina@yandex.ru

Поступила в редакцию 25.10.2021 г.

После доработки 28.02.2022 г.

Принята к публикации 10.03.2022 г.

Экспериментально, при температуре 78 К, изучена адсорбция азота на порошке алюминия марки АСД-4, а также на синтезированном порошке: АСД-4–2% Мп. Представлены результаты исследования адсорбционно-структурных особенностей взаимодействия ультрадисперсного порошка алюминия с формиатом марганца в частности морфология и фазовый состав продуктов взаимодействия, рассчитана удельная поверхность и пористость порошков. Обсуждаются особенности изотерм адсорбции исследуемых образцов до и после модификации с точки зрения соответствия их определенному типу согласно рекомендациям Международного союза по теоретической и прикладной химии (IUPAC), а также определенному виду пористости, что необходимо для понимания области их дальнейшего применения. Изотерма адсорбции модифицированного порошка соответствует мезопористой системе. Показано, что структура адсорбента, его агрегатное состояние определяют вид изотерм адсорбции и принадлежность к определенному типу. Введение модификатора увеличило адсорбционную активность порошка алюминия. Удельная поверхность модифицированного образца выросла до 20 м²/г, тогда как удельная поверхность порошка АСД-4 до модификации формиатом марганца составляла 0.7 м²/г.

Ключевые слова: удельная поверхность, пористость, гистерезис

DOI: 10.31857/S0044185622040180

ВВЕДЕНИЕ

Известно, что одним из наиболее распространенных легирующих компонентов в сплавах алюминия является марганец. Являясь переходным металлом, марганец имеет определенные особенности в строении – нестроенность *d*-оболочки. Электронное строение атомов характеризуется наличием двух *s*-электронов и пяти *d*-электронов, в связи с чем, максимальная степень окисления атомов может достигать +7. Марганец наиболее активный окислитель в высшей степени окисления. Это и определяет многие свойства и влияет на характер взаимодействия с другими металлами, в частности с алюминием [1].

Согласно диаграмме состояния, взаимодействие марганца с алюминием происходит по эвтектическому типу. Максимальная растворимость марганца в алюминиевой матрице равна 1.95% при температуре эвтектики [2–13]. Марганец, имея меньший атомный радиус, чем алюминий, растворяясь в алюминии, сжимает его решетку. Марганцевые интерметаллиды образующиеся в результате распада твердого раствора

марганца в алюминии, более мелки и благодаря этому имеют более развитую поверхность, а наличие свободных валентностей на поверхности электронных катализаторов определяет, прежде всего, его адсорбционные свойства. Вероятной причиной такого расслоения является склонность к сегрегации катионов Мп³⁺, что следует из различий энергий связи между атомами алюминия и марганца и энергий связи между чистыми компонентами. Предполагается, что это происходит за счет кооперативного эффекта Яна–Теллера [14, 15]. Эффект Яна–Теллера чаще всего встречается в октаэдрических комплексах переходных металлов. Основная причина эффекта Яна–Теллера – это наличие молекулярных орбиталей, которые являются как вырожденными, так и не полностью занятыми.

Присутствие марганца в количестве десятых долей % (0.2–1%) во многих деформируемых сплавах, приводя к образованию дисперсных включений марганцевых интерметаллидов и изменяя величину и форму рекристаллизованных зерен, обуславливает повышение прочностных характеристик на 61 кгс/мм². Марганец в сплаве

образует с алюминием твердый раствор, что изменяет энергетическое состояние элементарной ячейки кристаллической решетки металла, повышает его химическую и термодинамическую устойчивость [1, 16, 17]. Марганец, являясь переходным металлом, способствует увеличению сил межатомной связи. Поскольку в межатомных связях принимают участие не только внешние s -электроны, но и более связанные электроны внутренних уровней. Величина межатомных сил связи может быть оценена по многим физическим свойствам, в том числе и температуре плавления. Температура плавления марганца 1245°C , для алюминия 660°C . Марганец, упрочняя сплавы с алюминием, способствует устойчивости зон Гринье–Престона что отражено на диаграмме состояния. В работе [18] показано, что катализаторы на основе оксидов марганца проявляют различные термическую стойкость и средство к кислороду при высоких температурах. Например, оксид марганца(II) плавится при 1840°C , оксид марганца(II, III) Mn_3O_4 – при 1564°C , а марганцевый ангидрид Mn_2O_7 – при $5-9^{\circ}\text{C}$. Соединения марганца высоко активны в окислительно-восстановительных реакциях, и, в частности, в процессах дожигания [19, 20]. Благодаря чему оксиды Al–Mn используются как катализаторы полного окисления CO и углеводородов [21–24].

Придание определенных свойств материалу путем его модифицирования является актуальной задачей. Известно, что модификатор может находиться на поверхности, в приповерхностном слое или в объеме [25]. Особый интерес представляет модифицирование поверхности порошков алюминия с использованием добавок оксидов переходных металлов. Так модифицирование порошка алюминия формиатами переходных металлов представлено в работе [26]. В работе исследовано влияние малых добавок оксидов марганца, железа, кобальта и никеля на окисление порошка алюминия марки АСД-4 при нагревании в воздушной среде. Показано что оксиды, образовавшиеся на поверхности порошка алюминия, при модификации порошка формиатами Mn, Fe, Co, Ni влияют на интенсивность его окисления. Так, при модификации поверхности оксидом железа наблюдается значительное ускорение окисления алюминия, что связано с образованием в процессе нагрева частиц алюминия жидкой фазы двойного оксида FeAlO_3 . Для взаимодействия оксида алюминия с оксидом марганца характерно образование шпинели имеющей более высокую температуру плавления (выше 1900°C).

Удельная поверхность, являясь величиной обратно пропорциональной размеру частиц, составляющих твердое тело, и структура адсорбента дают возможность понять механизм адсорбции газа на металле и реакции, протекающие на по-

верхности и в объеме адсорбента. В настоящей работе приведены результаты изучения морфологии частиц исходного порошка АСД-4 и модифицированного формиатом марганца, а также адсорбционные характеристики этих порошков.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В эксперименте использовали модифицированный порошок алюминия марки АСД-4 с содержанием активного металла $98.7 \pm 0.5\%$, полученный методом распыления расплавленного металла азотом. Способ модификации подробно описан в работе [26]. Порошок АСД-4 в количестве 9.8 г смешивали с 20 мл горячего (80°C) водно-глицеринового раствора, содержащего 0.655 г модификатора $\text{Mn}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Полученную смесь сначала нагревали на электроплите для удаления компонентов растворителя, а затем отжигали в муфельной печи при температуре 350°C , необходимой для полного разложения формиата марганца с образованием оксидов [26]. Концентрация марганца в покрытии при пересчете на металл составляла 2 мас. %.

Адсорбционные измерения проводили на адсорбционном анализаторе Gemini VII 2390 (США) принцип действия которого основан на адсорбции и десорбции газа на внешней и внутренней поверхностях (в порах) исследуемых образцов дисперсных и пористых веществ и материалов при температуре жидкого азота. Азот является наиболее широко распространенным газом, который используют для определения площади поверхности: он химически инертен к поверхности твердого тела, форма его молекулы близка к сферической, он показывает точные результаты в области значений относительного давления $P/P_s = 10^{-3}-0.999$. Диапазон измерения этим методом удельной поверхности от 0.01 до 4000 $\text{m}^2/\text{г}$, погрешность измерения не более 5% . Удельную поверхность, определяли методом БЭТ, площадь поверхности микропор и площадь внешней поверхности – сравнительным методом t -графика. Адсорбционный и десорбционный кумулятивный объем пор, средние адсорбционный и десорбционный диаметры пор, дифференциальное распределение объема мезопор по диаметрам рассчитывали методом Барретта–Джойнер–Халенды (ВЖН).

Морфологию частиц анализировали на растровом электронном микроскопе JEOL JSM-6390LA с энергодисперсионным рентгеновским анализатором (EDS). Фазовый состав исследуемых образцов до и после эксперимента определяли методом рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре Shimadzu XRD-6000 ($\text{CuK}\alpha$ -излучение ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$)) с использованием банка

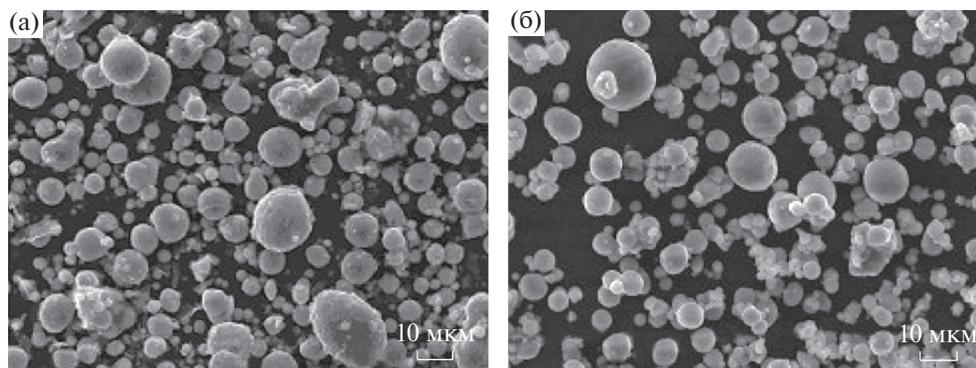


Рис. 1. Морфология частиц порошка АСД-4 (а) и АСД-4 + 2% Mn (б).

картотеки стандартов JCPDS. Диапазон углов сканирования от 1° до 100° и скоростью сканирования 1 град/мин.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Электронно-микроскопическое исследование порошка АСД-4 и АСД-4 + 2% Mn показало, что порошки в основном состоят из сферических частиц правильной формы (рис. 1) с примерно одинаковым средним размером частиц около 5–7 мкм.

Порошок АСД-4 + 2% Mn (рис. 1б) представляет собой сферические частицы, имеющие на поверхности небольшие частицы металлического порошка мелких фракций, состав которых, в пределах погрешности элементного анализа, практически совпадает с результатами анализа крупных частиц. На микрофотографиях порошков видны мелкие пушинки на частицах. Возможно электростатическое взаимодействие между частицами порошков, препятствующее более плотной усадке порошкообразных частиц.

Энергодисперсионным анализом установлено равномерное распределение формиата марганца по поверхности АСД-4. Количественное определение элементного состава в разных точках образца показало наличие, наряду с алюминием и марганцем, некоторого количества кислорода.

На рис. 2 представлены изотермы адсорбции образцов АСД-4 (а) и АСД-4 + 2% Mn (б). Сила адсорбционного взаимодействия поверхности адсорбента с парами адсорбата оценивалась по характеру начального участка экспериментальной изотермы адсорбции в мономолекулярной области.

Удельная поверхность образца АСД-4 составляет $0.7 \text{ м}^2/\text{г}$, удельная поверхность АСД-4 модифицированного марганцем возросла до $20 (19.7907 \pm 0.5565) \text{ м}^2/\text{г}$. Образец Al–2% Mn, согласно рекомендациям Международного союза по теоретической и прикладной химии (IUPAC) [27–29] относится к мезопористому телу и соот-

ветствует 4 типу по классификации БДТ, изотерма образца АСД-4 относится ко 2 типу. Образец АСД-4 обладает малой удельной поверхностью и небольшим объемом пор. Форма изотермы согласуется с представлением о системе рыхло упакованных непористых частиц с размерами порядка нескольких микрон. Изотермы адсорбции во всех наших случаях обратимы в мономолекулярной области. Адсорбционная связь азота с поверхностью у образца АСД-4 слабее, чем Al–2% Mn, что выражается уменьшением наклона изотермы в начальной области (рис. 2а). Адсорбционная ветвь образца Al–2% Mn выпуклая при малых относительных давлениях.

В том случае, когда о пористой структуре исследуемого образца ничего заранее неизвестно, то следует проводить полный анализ, включающий установление наличия различных типов пор, а также их характеристик. Согласно теории предложенной Л.В. Радужкевичем, А.П. Карнауховым [30] сферические частицы в адсорбентах упакованы в структуры с координационным числом 8, 6, 4 и т.п. Поры в таких адсорбентах и катализаторах представляют зазоры между частицами скелета и зависят от числа взаимных касаний, формы и размера частиц. Капиллярная конденсация проходит в зазорах этих упаковок. Однако в реальных телах в силу наличия взаимодействия между частицами не может быть строго правильной упаковки и наряду с возможной упорядоченной структурой с различными координационными числами имеются структуры полнейших упаковок. Узкая петля гистерезиса у образца АСД-4 связана с наличием некоторого количества более узких зазоров между частицами, способных вызвать капиллярную конденсацию, не только вокруг мест контакта частиц, но и в объеме горл или во всем объеме этих зазоров.

После образования монослоя, в образце Al–2% Mn начинаются одновременно процессы полимолекулярной адсорбции и капиллярной конденсации, а за пределами второго или третьего слоя

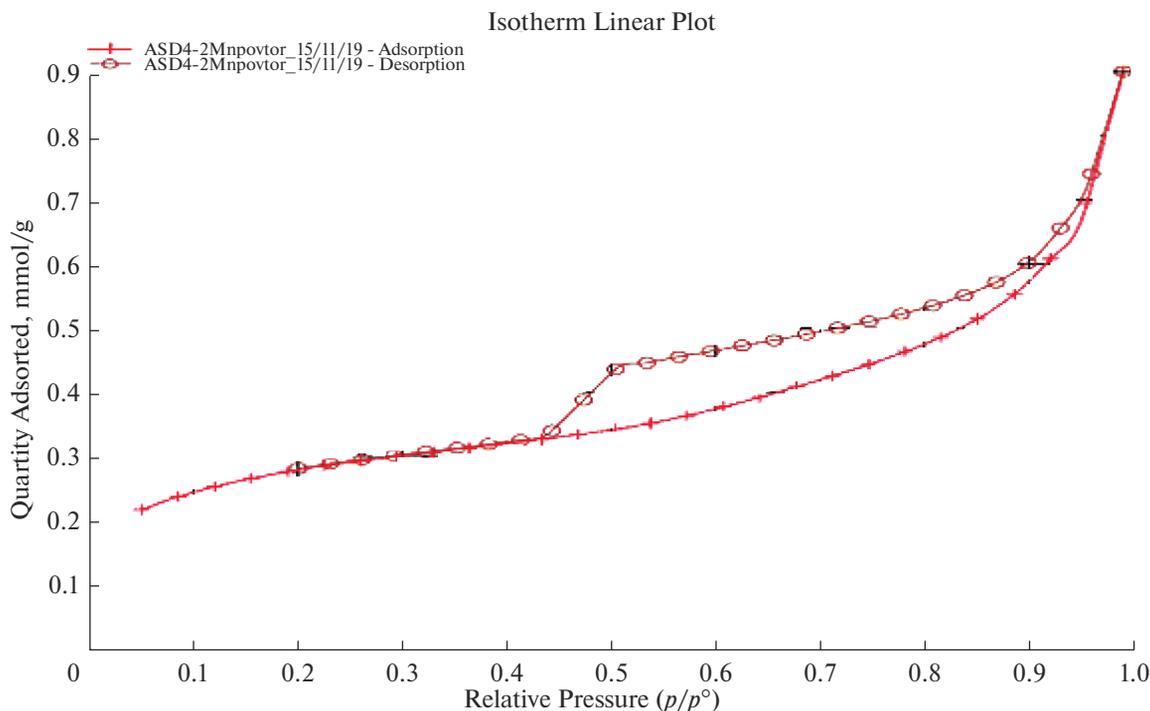


Рис. 2. Изотермы адсорбции образцов АСД-4 (а) и Al–2% Mn (б).

процесс адсорбции протекает преимущественно по механизму капиллярной конденсации. Изотерма адсорбции в области больших относительных давлений круто поднимается вверх. Такой рост адсорбции, несомненно, вызван процессом необратимой капиллярной конденсации паров в широких порах адсорбента близких размеров. Гистерезис соответствует второму этапу капиллярной конденсации. Первый этап капиллярной конденсации связан с адсорбцией вокруг мест контакта частиц и протекает обратимо.

Согласно классификации предложенной Де Буром [31] образец АСД-4 имеет петлю гистерезиса типа Н1. Такая петля характерна для пористой структуры образованной сферическими частицами близкого размера с однородной упаковкой. Петля гистерезиса модифицированного образца соответствует типу Н4 [31] характеризуется вертикальной адсорбционной ветвью, расположенной вблизи давления насыщения, и крутой десорбционной ветвью в области промежуточных давлений (0.5–0.8). Этот тип гистерезиса может быть вызван открытыми с обоих концов капиллярами, имеющими трубчатую форму с различной конфигурацией поперечного сечения и небольшой разброс радиусов по величине. Также согласно классификации Де Бура петли гистерезиса такой формы могут указывать на наличие микропор. К развитию некоторого объема микропор привело, вероятно, удаление физически адсорбированной воды при термообработке об-

разца АСД-4 + 2% Mn, что подтверждается также данными ДТА и ТГ [26], а также некоторой потерей массы после процесса дегазации. Согласно [27–29] уравнение БЭТ в упрощенном виде выглядит следующим образом:

$$\frac{Pa}{Va(Po - Pa)} = \frac{1}{VmC} + \frac{C - 1}{VmC} \frac{Pa}{Po}, \quad (1)$$

где: Pa – равновесное давление, мм рт. ст., Po – давление насыщения адсорбируемого газа, над образцом при температуре охлаждающей бани, мм рт. ст., Va – объем, адсорбированный при давлении Pa , см³, C – константа, выражающая энергию адсорбции, Vm – объем газа, соответствующий образованию мономолекулярного слоя, см³, Pa/Po – относительное давление адсорбции. Энергетическая константа C уравнения БЭТ также может характеризовать наличие микропористости в системе [27–29]. Согласно допущениям принятым авторами теории БЭТ:

$$C \cong e^{(Q-QL)/RT}, \quad (2)$$

где $Q-QL$ – чистая теплота адсорбции равная разности изостерической теплоты адсорбции и теплоты конденсации чистого адсорбата в жидкость.

Значения константы C уравнения БЭТ которая экспоненциально связана с энергией мономолекулярной адсорбции равна 50 для образца АСД-4, для АСД-4 + 2% Mn она составила 86. Согласно этим данным, в образце АСД-4 отсутству-

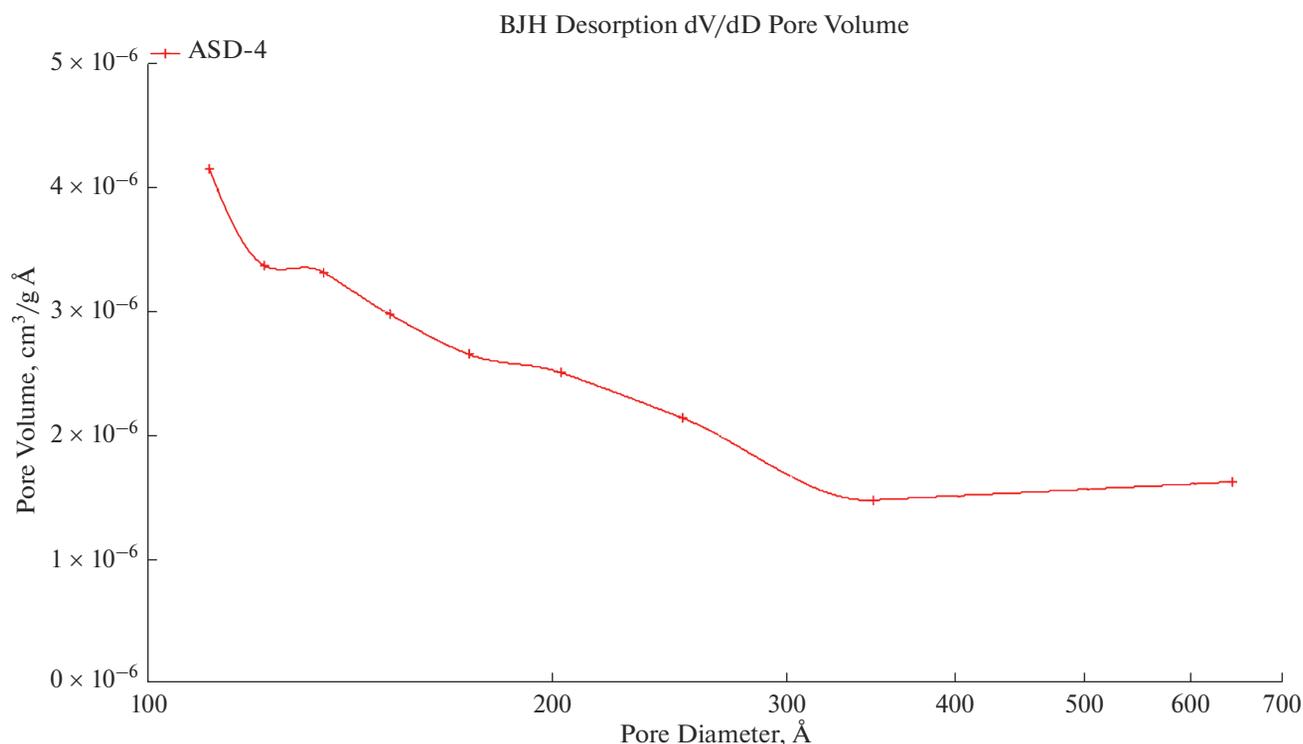


Рис. 3. Дифференциальная кривая распределения объема пор по их эффективным диаметрам АСД-4.

ет микропористость, поскольку константа C лежит в интервале $80 > C > 50$ [27]. Что также подтверждает слабое взаимодействие адсорбат–адсорбент в мономолекулярной части изотермы.

Оценим объем микропор для АСД-4 + 2% Мп с помощью метода t-Plot предложенного Де Буrom [32]. Сравнительный метод Де Бура позволяет судить о наличии пор того или иного типа (микро, мезо, макро). T -метод позволяет определить объем микропор и площадь микропор по изотерме адсорбции газа без необходимости измерения части изотермы, заполняющей микропоры при низком давлении, и применяется в диапазоне многослойной адсорбции. Толщина пленки рассчитывалась согласно уравнению Гаркинса–Юра: $t = [13.99/(0.034 - \lg(P/P_0))]^{0.5}$. Так при относительном давлении $P/P_0 = 0.050$ толщина пленки составила 3.2429 Å. Для $P/P_0 = 0.36$ толщина пленки составила 5.44 Å. Площадь микропор составила 5.9638 м²/г, внешняя площадь поверхности 13.8269 м²/г. Для модифицированного образца содержащего некоторое количество микропор на ряду с мезопорами, описываемого изотермой 4 типа с петлей гистерезиса, предшествуют три процесса: заполнение мономолекулярного слоя, где наиболее активно взаимодействие адсорбат–адсорбент, затем идет заполнение пор большего размера и процесс капиллярной конденсации, описываемый модифицированным уравнением

Томсона–Кельвина выражающим математическую зависимость между радиусом кривизны мениска жидкости в капиллярах и давлением пара адсорбата [33, 34]:

$$d = \frac{4\sigma V_m}{RT \ln(P_s/P)}, \quad (3)$$

где σ – поверхностное натяжение жидкости, пар которой адсорбируется, V_m – молярный объем жидкого азота, T – температура кипения азота (77 К), P_s/P – относительное давление азота, d – диаметр пор по Кельвину. С помощью уравнения Томсона–Кельвина были построены дифференциальные кривые распределения объема пор по их эффективным диаметрам (рис. 3, 4).

Согласно графику АСД-4 адсорбент или вообще не имеет пористой структуры, или радиусы пор настолько велики, что адсорбция происходит как на “открытой” поверхности. Величина адсорбции незначительна, однако такие поры оказывают существенное влияние на скорость процесса, выполняя функцию транспортных каналов. Объем пор 0.002231 см³/г, средний диаметр пор 169.878 Å.

Для образца прошедшего модификацию характерно узкое распределение пор по размерам и большая удельная поверхность. Объем пор 0.028250 см³/г, средний диаметр пор: 75.835 Å. После модификации система является монодис-

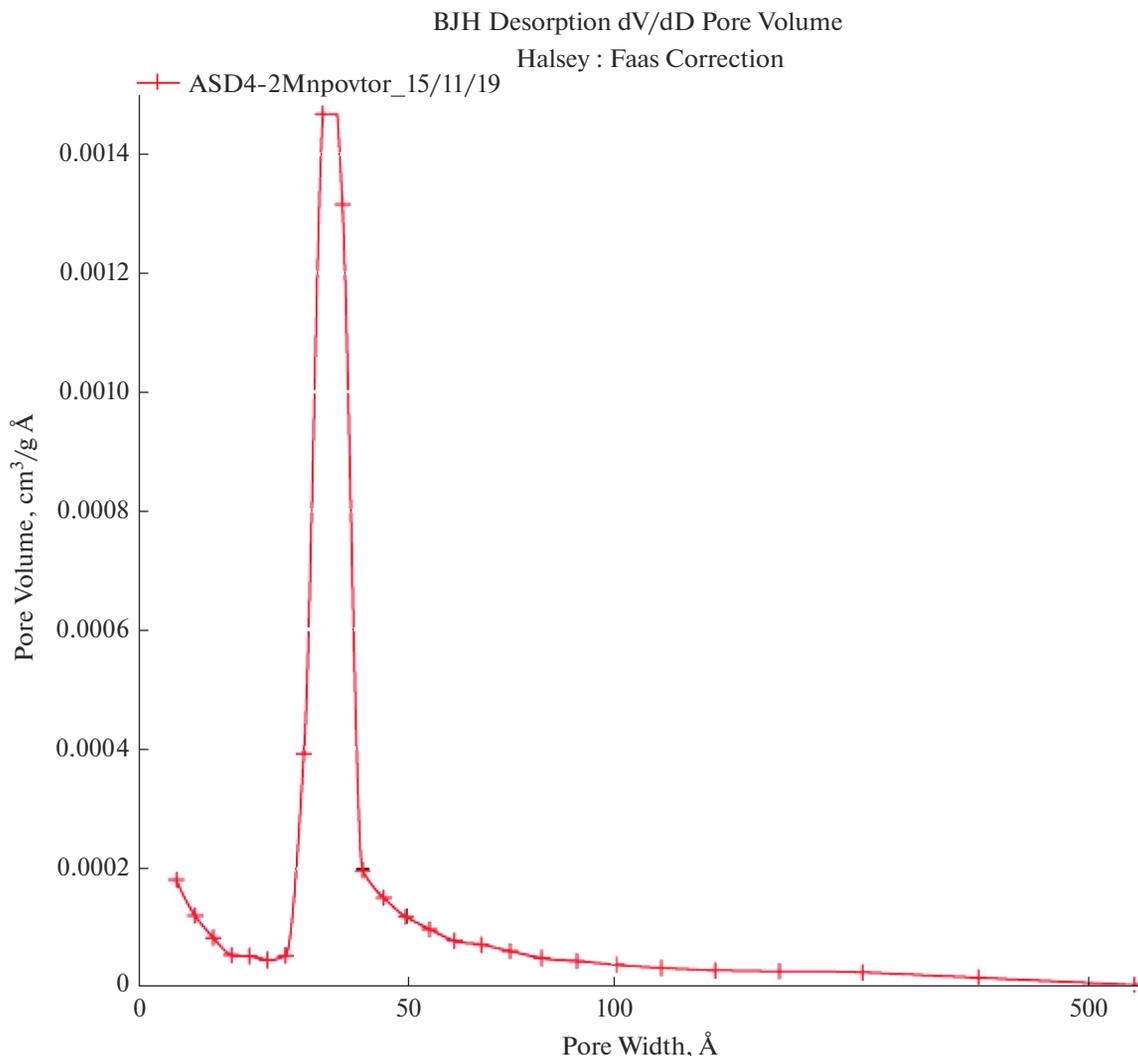


Рис. 4. Дифференциальная кривая распределения объема пор по их эффективным диаметрам АСД-4 + 2% Мп.

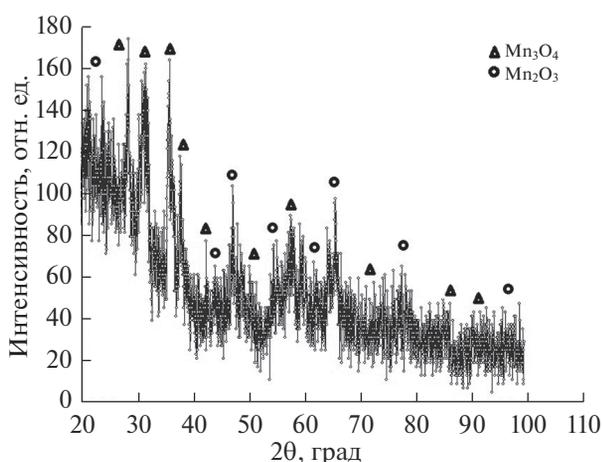


Рис. 5. Рентгенограмма формиата марганца, отожженного при температуре 350°C на воздухе [26].

перной с одним четким пиком; в исходном образце АСД-4 полимодальное распределение.

Увеличение адсорбционной способности модифицированного порошка связано с характером разложения модификатора на поверхности частиц алюминия.

Согласно дифракционным данным термическое разложение формиата марганца на воздухе сопровождается образованием двух фаз: основной Mn_3O_4 и примеси Mn_2O_3 [26] (рис. 5). При этом характер дифракционной кривой продуктов разложения свидетельствует об очень малом размере частиц, что хорошо видно на рис. 6.

Микроструктура исходного АСД-4 и модифицированного формиатом марганца, по данным рентгенофазового анализа, представлена лишь фазой металлического алюминия (рис. 7). Это связано с небольшим количеством модификатора, а

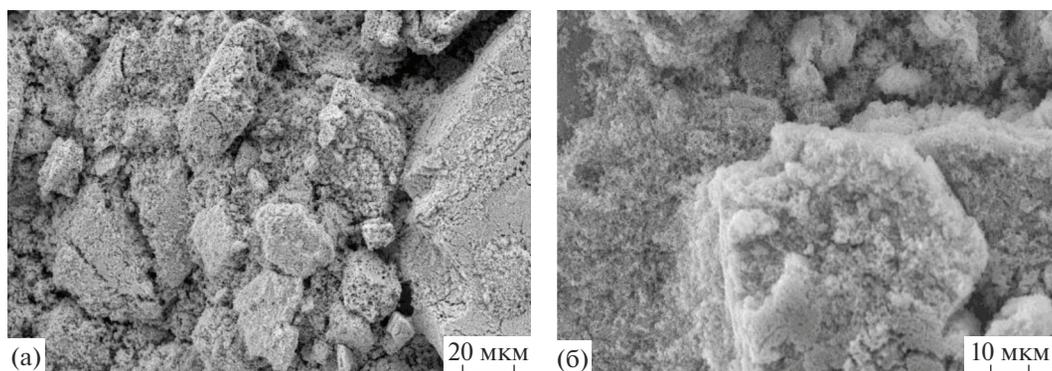


Рис. 6. Морфология частиц продукта термического разложения формиата марганца после нагревания при 350°C в воздушной среде.

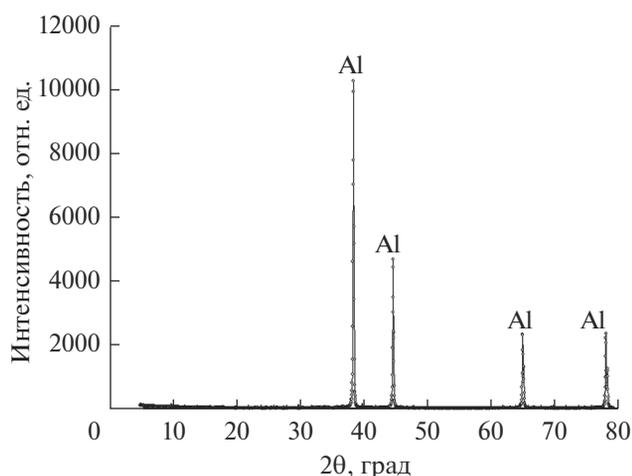


Рис. 7. Дифрактограмма образца АСД-4 + 2% Mn.

также малым размером оксидных фаз образующих модифицированный слой на поверхности частиц. Однородность кристаллической структуры образцов дает мало отличающиеся по величинам межплоскостные расстояния и относительные интенсивности [35].

ВЫВОДЫ

Исследование структурных особенностей порошков до и после модификации показало, что в результате модификации порошка АСД-4 формиатом марганца в концентрации 2% произошло увеличение удельной поверхности. Поверхностное модифицирование формиатом позволило преобразовать поверхностный и приповерхностный слой носителя. В результате чего появились новые адсорбционные центры. Характер разложения модификатора на поверхности частиц алюминия повлиял на увеличение адсорбционной способности модифицированного порошка.

Вычисление удельной поверхности модифицированного образца по методу БЭТ составило 20 м²/г и *t*-методом Де Бура 14 м²/г. Как видно полученные данные отличаются, что может говорить об адсорбции, как на внешней поверхности, так и в микропорах. Поскольку активность и селективность адсорбента влияет на динамику адсорбции, и на скорость протекания адсорбционных процессов, важно иметь не только информацию об удельной поверхности образца, но и о разновидности пор адсорбента, также важна природа поверхности, поскольку активирование порошка меняет адсорбционную способность, что имеет большое значение для дальнейшей области применения.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в соответствии с гос. заданием АААА-А19-119031890028-0.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Елагин В.И. Легирование деформируемых алюминиевых сплавов переходными металлами. М.: Металлургия, 1975. 246 с.
2. Мондольфо Л.Ф. Структура и свойства алюминиевых сплавов / Перевод с английского. М.: Металлургия, 1979. 483 с.
3. Диаграммы состояния металлических систем. Под ред. Агеева Н.В. М.: ВИНТИ, Вып. 1955–1995 гг.
4. Лякишев Н.П. Диаграммы состояния двойных металлических систем. М.: Машиностроение, 1996–2000 г.
5. Эллиот Р.П. Структуры двойных сплавов / Перевод с английского. М.: Металлургия, 1970. Т. 1. С. 448. Т. 2. С. 445.
6. Добаткин В.И., Елагин В.И., Федоров В.М. Быстро закристиализованные алюминиевые сплавы. М.: ВИЛС, 1995. 341 с.
7. Lijun Zhang, Yong Dua, Ingo Steinbach et al. // Acta Mater. 2010. V. 58. P. 3664.

8. *Воронцова Л.А.* Алюминий и алюминиевые сплавы в электротехнических изделиях. М.: Энергия, 1971. 224 с.
9. *Квасов Ф.И., Фридляндер И.Н.* Промышленные алюминиевые сплавы / Справочник. М.: Металлургия, 1984. 527 с.
10. *Хансен М., Андерко К.* Структура двойных сплавов / Перевод с английского. М.: Металлургия, 1979. 637 с.
11. *Toropova L.S., Eskin D.G., Kharakterova M.L., Dobatkina T.V.* Advanced Aluminum Alloys Containing Scandium. Structure and Properties // Gordon and Breach Science Publishers, 1998. P. 175.
12. *Phillips H.W.L.* Annotated equilibrium diagrams of some aluminium alloys systems // Monograph and report series. The institute of metals. London. 1959. № 25. P. 121.
13. Yucel Birol // Scripta Mater. 2009. V. 60. P. 5.
14. *Минкин В.И., Симкин Б.Я., Миняев Р.М.* Теория строения молекул. Издательство Феникс. Ростов-на-Дону, 1997.
15. *Bulavchenko O.A., Tsybulya S.V., Gerasimov E.Yu. et al.* // Z. Kristallogr. Proc. 2011. V. 226. № 1. P. 325.
16. Алюминий. Свойства и химическое металловедение / Справочник. Под ред. Хэтча Ож. (пер. с англ.) М.: Металлургии, 1989. 423 с.
17. *Ведь М.В., Сахненко Н.Д., Андрощук Д.С. и др.* // Двигатели внутреннего сгорания 2014. № 2. С. 73.
18. *Ведь М.В., Сахненко Н.Д.* // Коррозия: материалы, защита. 2007. № 10. С. 36.
19. Каталитические свойства веществ / Справочник Под. ред. Ройтера В.А. Киев: Наукова думка, 1975. 1464 с.
20. *Чагунава В.Т.* Марганцевые катализаторы для некоторых реакций. Тбилиси: Мецниереба, 1969. 186 с.
21. *Kapteijn F., Singoredjo L., Andreini A., Moulijn J.A.* // Appl. Catal. 1994. В 3. P. 173.
22. *de la Pena O'Shea V.A., Alvarez-Galvan M.C., Fierro J.L.G., Arias P.L.* // Appl. Catal. 2005. В 57. P. 191.
23. *Цырульников П.Г., Сальников В.С., Дроздов В.А. и др.* // Кинетика и катализ. 1991. Т. 32. № 2. С. 439.
24. *Carno J., Ferrandon M., Bjornbom E., Jaras S.* // Appl. Catal. A. 1997. V. 155. № 2. P. 265.
25. Химия привитых поверхностных соединений / Под ред д. х. н. Лисичкина Г.В. Москва. Физматлит, 2003. 592 с.
26. *Шевченко В.Г., Красильников В.Н., Еселевич Д.А. и др.* // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2019. Т. 55. № 1. С. 25.
27. *Грег С., Синг К.* Адсорбция. Удельная поверхность. Пористость / Пер. с англ. 2-е изд. М.: Мир, 1984. 306 с.
28. *Sing K.S.W., Everett D.H., Hall R.A.W. et al.* // Pure and Applied Chemistry. 1985. V. 57. № 4. P. 603. <https://doi.org/10.1351/pac198254112201>
29. *Thommes M., Kaneko K., Neimark A.V. et al.* // Pure Appl. Chem. 2015. V. 87. № 9–10. P. 1051. <https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>
30. *Карнаухов А.П.* Адсорбция. Текстура дисперсных и пористых материалов / Новосибирск: Наука. Сиб. предприятие РАН, 1999. 470 с.
31. *Lippens B.C., de Boer J.H.* // J. Catal. 1965. V. 4. № 3. P. 319.
32. *deBoer J.H., Lippens B.C., Linsen B.G. et al.* // J. Colloid Interface Sci. 1966. V. 21. № 4. P. 405.
33. Экспериментальные методы в адсорбции и молекулярной хроматографии. / Под ред. Киселева А.В. и Древинга В.П. М.: Издательство МГУ, 1973. 448 с.
34. *Авгуль Н.Н., Джигит О.М., Киселев А.В.* // ЖФХ. 1955. Т. 29. С. 316.
35. *Ковба Л.М.* Рентгенография в неорганической химии. Изд.-во МГУ, 1991. 254 с.
36. *Рембиндер П.А.* Поверхностные явления в дисперсных системах / Коллоидная химия. Избранные труды. М.: Наука, 1978. 368 с.

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ
НА МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦАХ**

УДК 54-183

**ЖИЗНЕННЫЙ ЦИКЛ ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ПРИ ОЧИСТКЕ ПРИРОДНОГО
ГАЗА СИЛИКАГЕЛЕВЫХ АДсорБЕНТОВ**

© 2022 г. З. А. Темердашев¹, *, А. С. Костина¹, Э. Г. Рядно¹, А. М. Васильев¹,
Л. В. Васильева¹, И. А. Колычев²

¹Кубанский государственный университет,
ул. Ставропольская, 149, Краснодар, 350040 Россия

²Краснодарский ЛПУМГ филиал ООО “Газпром трансгаз Краснодар”,
ул. Дзержинского, 36, Краснодар, 350051 Россия

*e-mail: temza@kubsu.ru

Поступила в редакцию 21.10.2021 г.

После доработки 20.01.2022 г.

Принята к публикации 27.01.2022 г.

Работа посвящена исследованию жизненного цикла силикагелевых адсорбентов марки АСМ, используемых при очистке природного газа, а также установлению факторов, оказывающих влияние на их каталитическую активность, в условиях конверсии метанола в диметиловый эфир. Методами рентгенофлуоресцентного, рентгенофазового, синхронного термического анализа и низкотемпературной адсорбции азота установлены элементный и фазовый состав, удельная поверхность и объем пор промышленных адсорбентов, изучены взаимосвязи с их каталитической активностью. Изучены зависимости выхода диметилового эфира от времени работы адсорбентов на установках подготовки газа к транспорту. Показано, что фазовое состояние исходных, отработанных и регенерированных адсорбентов не меняется в процессе их эксплуатации. Установлено снижение термокatalитической активности адсорбента в условиях конверсии метанола в диметиловый эфир во времени в процессе работы установок подготовки газа к транспорту, что обусловлено снижением значений их удельной поверхности и удельного объема пор, а также накоплением различных органических компонентов (турбинного масла) и серы.

Ключевые слова: природный газ, силикагелевый адсорбент, конверсия метанола, диметиловый эфир, старение адсорбентов

DOI: 10.31857/S0044185622040234

ВВЕДЕНИЕ

При добыче, сборе и подготовке природного газа к транспортировке в стволах скважин, магистральных газотранспортных системах могут образоваться газовые гидраты, ухудшающие или делающие невозможным транспорт газа [1, 2]. Среди множества способов предупреждения гидратообразования на газодобывающих предприятиях России в условиях низких температур наиболее распространено ингибирование метанолом по причине его низкой стоимости и высокой эффективности. Несмотря на это, применение метанола имеет и отрицательные свойства – его высокая токсичность и пожароопасность [3, 4]. Как вариант его утилизации можно рассматривать возможность образования менее токсичного диметилового эфира (ДМЭ) за счет конверсии метанола в присутствии катализатора (оксида алюминия) в составе промышленных адсорбентов в установках подготовки газа к транспорту (УПГТ) [5].

УПГТ из общего потока сырого технологического газа удаляют воду и углеводороды C₅₊ посредством их адсорбции на модифицированных оксидом алюминия силикагелевых адсорбентах различных марок. В условиях работы УПГТ также происходит конверсия находящегося в общем потоке сырого технологического газа метанола в ДМЭ. Из промышленно используемых адсорбентов наиболее широко для этих целей применяются силикагелевый микропористый влагостойкий АСМ ВС, силикагелевый водостойкий BASF KC-Trockenperlen WS, адсорбент на основе оксида алюминия НИАП-АОС, а также адсорбенты основного слоя – силикагелевый микропористый АСМ и силикагелевый BASF KC-Trockenperlen H. После насыщения силикагелевых адсорбентов водой и тяжелыми углеводородами проводится их регенерация при 280–290°C потоком природного газа. При эксплуатации адсорбентов меняются их физико-химические свойства [6],

что отрицательно сказывается на возможность их повторного использования.

Снижение каталитической активности применяемых в УПГТ промышленных адсорбентов в конверсии метанола в ДМЭ может зависеть от ряда факторов – степени кристалличности и закоксовывания поверхности адсорбентов, а также сорбции на них других компонентов. J. Вoon и др. [7] показали, что активность катализатора на основе $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в рассматриваемых процессах снижается с увеличением их степени кристалличности.

Причиной дезактивации обладающих повышенной кислотностью катализаторов переработки природного газа может быть закоксовывание адсорбентов в результате термических превращений алканами и олефинами при температурах выше 300°C [8–10]. Загрязнителем применяемых при очистке природного газа компанией ООО “Газпром трансгаз Краснодар” промышленных адсорбентов также является аэрозоль турбинного масла ТП-22С [11]. Входящие в состав масла антиокислительные, антикоррозионные и деэмульгирующие присадки загрязняют адсорбент и практически не удаляются в процессе его высокотемпературной регенерации.

Целью настоящей работы является выявление и изучение факторов, оказывающих влияние на каталитическую активность силикагелевых адсорбентов марки АСМ в условиях конверсии метанола в ДМЭ, и изучение их жизненного цикла при очистке природного газа.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объекты исследований, материалы и реактивы.

Объектами исследования были свежие и отработанные промышленные образцы силикагелей марки АСМ, СТО 61182334-004-2011 (ООО “Салаватский катализаторный завод”), применяемые при очистке природного газа компанией ООО “Газпром трансгаз Краснодар”.

Кинетику термокatalитических процессов изучали с использованием модельной смеси азота и метанола, х. ч., ГОСТ 6995-77 (АО “ВЕКТОН”), которую подавали в реактор генератором азота LCMS 30-1 (Dominic Hunter), обеспечивающим стабильность содержания метанола в подаваемой смеси во времени. Регенерацию отработанных образцов проводили ацетоном, ч. д. а. ГОСТ 2603-79 (АО “ЭКОС-1”).

Методы исследования адсорбентов. Порометрические характеристики исследуемых адсорбентов (удельную поверхность и удельный объем пор) проводили на анализаторе удельной поверхности “Сорбтометр-М” (ЗАО “КАТАКОН”) методом низкотемпературной адсорбции азота по адсорбционным кривым.

Кристалличность адсорбентов марки АСМ изучали на рентгеновском дифрактометре XRD-7000 (Shimadzu). Условиями съемки были использование медной рентгеновской трубки и Ni-фильтра, рабочее напряжение 40 кВ , сила тока 30 мА , сцинтилляционный детектор, щели DS–D1, SS–S1, RS–0.3, диапазон сканирования 2θ от 3° до 45° с шагом 0.02° , скорость съемки $1^\circ/\text{мин}$. Расчет степени кристалличности проводили по способу [12].

Факт загрязнения адсорбентов сорбиравшимися на них различными компонентами устанавливали методом синхронного термического анализа на приборе STA-409 PC LUXX (Netzsch). Исследования проводили в платиновых тиглях при линейном нагреве образцов со скоростью $10^\circ/\text{мин}$ в атмосферах воздуха и аргона в интервале температур $30\text{--}1000^\circ\text{C}$.

Элементный состав исследуемых адсорбентов устанавливали на энергодисперсионном спектрометре EDX-8000 Shimadzu. Для этого готовили таблетки смешением измельченного образца адсорбента с органическим связующим Wax (BGL Lab, Германия) в соотношении $2 : 1$ с последующим прессованием. Условия рентгенофлуоресцентного анализа (РФА): рентгеновская трубка с родиевым анодом, атмосфера – вакуум, коллиматором 10 мм , Si(Li)-детектор. Каналы детектирования: C-Sc, Al-U, время экспозиции 100 с .

Регенерацию отработанных адсорбентов проводили методом непрерывной экстракции сорбированных компонентов ацетоном. Образец массой 3 г помещали в аппарат Сокслета, в котором проводили экстракцию в течение 5 ч . Затем адсорбенты сушили 3 ч в условиях регенерации при 290°C до постоянной массы.

Кинетика термокatalитических превращений метанола. Каталитические испытания адсорбентов в конверсии метанола проводили на экспериментальной установке проточного типа в температурном диапазоне $120\text{--}290^\circ\text{C}$ при атмосферном давлении. Все образцы перед проведением эксперимента сушили до постоянной массы, помещали в активную зону трубчатого кварцевого реактора, в который со скоростью $1200\text{ мл}/\text{мин}$ из поглотителя Рихтера подавали газовый поток азота, насыщенный метанолом с концентрацией $197 \pm 3\text{ мг}/\text{л}$. Аналитический контроль протекающих процессов осуществляли анализом газовой среды до и после реактора.

Анализ продуктов термокatalитических превращений метанола проводили на газовом хроматографе “Кристалл-2000 М” с пламенно-ионизационным детектором. Условия хроматографического разделения: кварцевая капиллярная колонка $50\text{ м} \times 0.32\text{ мм} \times 0.50\text{ мкм}$ с привитой фазой FFAP, температура колонки – 70°C , температура детектора – 230°C , температура испарителя – 200°C ,

Таблица 1. Содержание оксида алюминия и порометрические характеристики исследуемых адсорбентов марки АСМ

Время работы адсорбента на установках подготовки газа к транспорту, мес.	$C_{Al_2O_3}, \%$	Удельная поверхность, m^2/g		Удельный объем пор, cm^3/g	
		отр.*	рег.**	отр.*	рег.**
4	4.2 ± 0.3	617	568	0.29	0.28
6	4.3 ± 0.4	601	550	0.29	0.28
9	4.2 ± 0.4	590	533	0.28	0.27
21	4.3 ± 0.3	577	529	0.28	0.28
33	4.2 ± 0.4	505	500	0.28	0.27
0	4.2 ± 0.4	697		0.33	

* Отр. – отработанные адсорбенты марки АСМ.

** Рег. – регенерированные ацетоном адсорбенты марки АСМ.

скорость газа-носителя (азота) – 20 см/с, расход водорода – 25 мл/мин, расход воздуха – 250 мл/мин.

потока азота 1200 мл/мин (концентрация метанола 197 ± 3 мг/л) (рис. 2).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Влияние продолжительности работы адсорбентов на порометрические характеристики изучали на образцах силикагеля марки АСМ, отработавших различное время в УПГТ адсорбционного типа, а также регенерированных ацетоном в аппарате Сокслета. Данные по содержанию оксида алюминия, а также порометрические характеристики исследованных образцов приведены в табл. 1.

Порометрические характеристики исследуемых адсорбентов марки АСМ показывают (табл. 1), что с увеличением времени работы на УПГТ от 4 до 33 мес. происходило снижение удельной поверхности адсорбентов с 697 (исходный) до 505 (отработавший 33 мес.) m^2/g . Такое снижение удельной поверхности может снизить каталитическую активность силикагелей в конверсии метанола в ДМЭ, которая определяется состоянием связанных с алюминием поверхностных гидроксильных групп [13]. Удельный объем пор также снижался с 0.33 до 0.28 cm^3/g по отношению ко всем отработавшим от 4 до 33 мес. адсорбентам. Можно отметить, что удельная поверхность и удельный объем пор регенерированных адсорбентов не менялись после их регенерации.

Рентгенофазовые исследования показали, что свежий, отработанный и регенерированный адсорбент марки АСМ рентгеноаморфны, о чем свидетельствует широкое плато на дифрактограммах образцов в области углов дифракции от 10° до 40° (2θ) (рис. 1). Степень кристалличности всех образцов до и после регенерации ацетоном не превышала 0.3%.

Промышленные адсорбенты очистки природного газа в условиях конверсии метанола в ДМЭ исследовали в процессе “старения” [14]. Выход ДМЭ изучали в проточном реакторе при атмосферном давлении в температурном диапазоне $160\text{--}290^\circ C$ и скорости насыщенного метанолом

Каталитическая активность адсорбентов в конверсии метанола в ДМЭ снижалась с увеличением времени работы УПГТ. После регенерации ацетоном адсорбентов отработавшие 4 и 6 мес. образцы повышали выход ДМЭ на 7–10 мас. %, а конверсию метанола – на 10–15 мас. %. Отработавшие 9, 21 и 33 мес. адсорбенты после регенера-

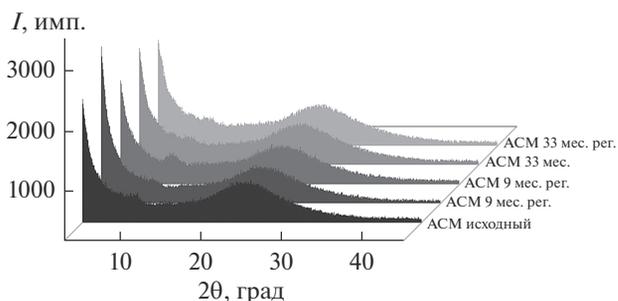


Рис. 1. Дифрактограммы исходных, отработанных и регенерированных ацетоном адсорбентов марки АСМ.

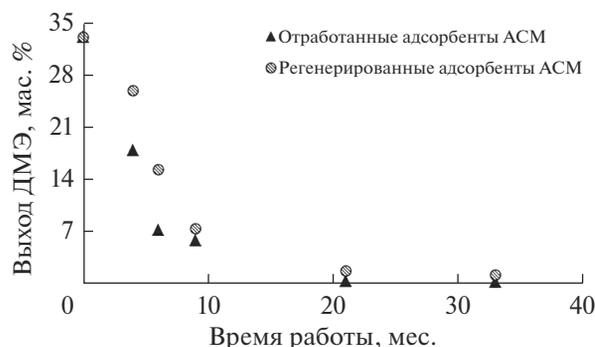


Рис. 2. Выход ДМЭ в зависимости от времени работы адсорбента АСМ на УПГТ (мас. %) при скорости насыщенного метанолом потока азота 1200 мл/мин и температуре $290^\circ C$.

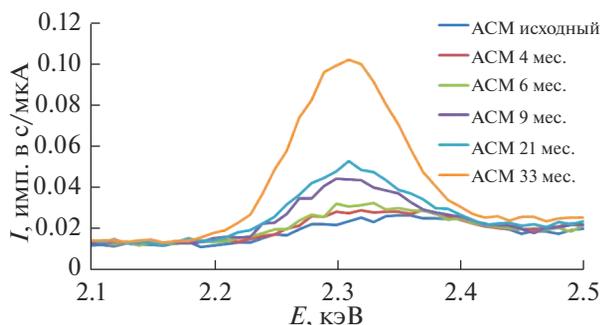


Рис. 3. Рентгенофлуоресцентные спектры (пик SKα) адсорбентов марки АСМ с различным временем работы на УПГТ.

ции ацетоном практически не повышают выход ДМЭ (1–2 мас. %).

Снижение каталитической активности адсорбентов обусловлено, по-видимому, загрязнением адсорбентов компонентами органического происхождения, включая аэрозоль турбинного масла ТП-22С, попадающий в систему очистки газа через уплотнители нагнетателей газоперекачивающих агрегатов [11]. По данным рентгенофлуоресцентного анализа одним из основных загрязните-

лей является также сера, накапливающаяся на адсорбентах в процессе эксплуатации и не удаляющаяся при температуре регенерации адсорбера 290°С. Динамика ее накопления от исходного до отработавшего 33 мес. адсорбента приведена на рис. 3.

Методами синхронного термического анализа изучили исходные и промежуточные образцы адсорбента марки АСМ с целью изучения процессов, приводящих к снижению каталитической активности силикагелей (рис. 4, 5).

Образцы силикагелей марки АСМ (исходный, отработавшие 9 и 33 мес.) при нагреве теряли адсорбированную воду при 90–122°С в атмосфере воздуха с потерей массы 10–15% (рис. 4). Диссоциация и удаление органических компонентов с отработанных адсорбентов сопровождалось тремя экзотермическими эффектами при 200–650°С, которые свидетельствовали об окислении “органики” кислородом воздуха. В атмосфере аргона удаление сорбированных органических компонентов протекает без окислительных процессов (рис. 5). Остаточные массы исходного, отработавших 9 и 33 мес. адсорбентов после термолиза в инертной среде составили 81.71, 83.70 и 84.81%, соответственно.

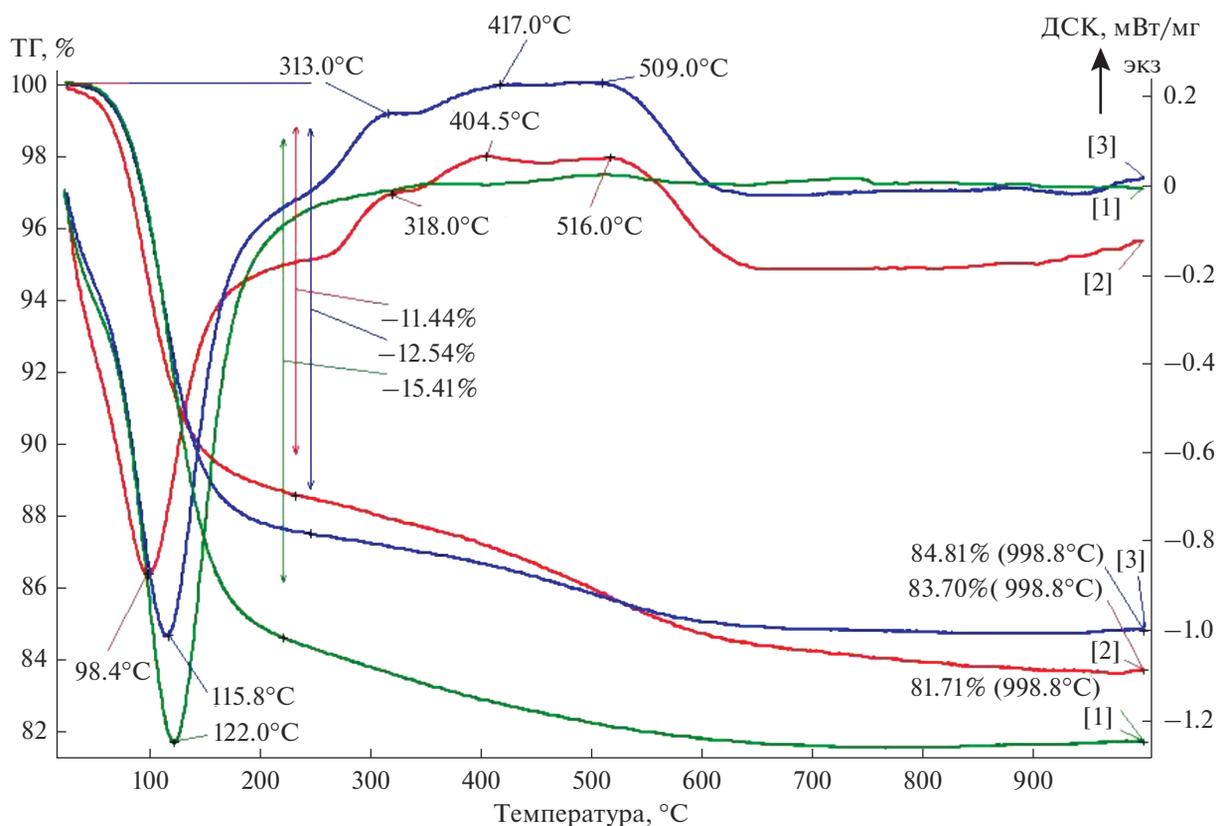


Рис. 4. Термограммы исходного и отработавших 9 и 33 мес. адсорбентов марки АСМ в атмосфере воздуха: — АСМ исходный, — АСМ 9 мес., — АСМ 33 мес.

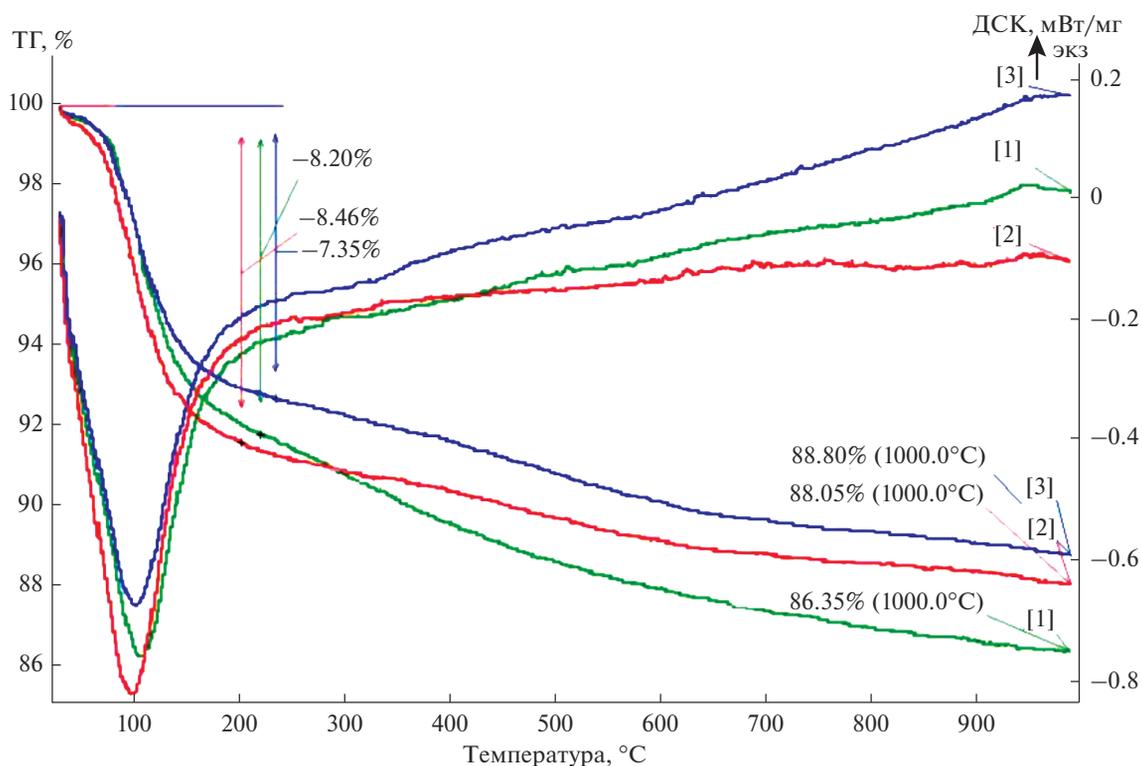


Рис. 5. Термограммы исходного и отработавших 9 и 33 месяцев адсорбентов марки АСМ в атмосфере аргона: — АСМ исходный, — АСМ 9 мес., — АСМ 33 мес.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Каталитическая активность силикагелевых адсорбентов марки АСМ (исходных, отработавших в УПГТ и регенерированных ацетоном) изучена на лабораторной установке проточного типа при атмосферном давлении, установлена зависимость концентрации диметилового эфира от времени работы силикагелей в адсорбционных колоннах. Конверсия метанола и выход диметилового эфира снижаются при постоянстве фазового (аморфного) состояния и степени кристалличности силикагелевых адсорбентов в УПГТ. Накопление в образцах адсорбентов компонентов органического происхождения (турбинного масла ТП-22С) и серы привело к снижению удельной поверхности образцов и блокировке каталитических центров. Отработавшие 4 и 6 мес. и регенерированные ацетоном адсорбенты повышают свою каталитическую активность и выход ДМЭ на 7–10 мас. %, а отработавшие 9, 21 и 33 мес. — 1–2 мас. %.

Исследования проводились в рамках выполнения госзадания Минобрнауки РФ, проект № FZEN-2020-0022, с использованием научного оборудования ЦКП “Эколого-аналитический центр” Кубанского госуниверситета.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Bozorgian A.* // *Advanced J. Chemistry-Section B.* 2020. V. 2. № 3. P. 91.
2. *Yang M., Zhao J., Zheng J.-N. et al.* // *Appl. Energy.* 2019. Vol. 256. ID 113878.
3. *Бессонова Н.С.* // *Научно-технические проблемы совершенствования и развития систем газозерго-снабжения.* 2019. № 1. С. 70.
4. *Porgar S., Saleh Fekr S., Chiassi M. et al.* // *South African J. Chemical Engineering.* 2018. № 26. P. 1.
5. *Catizzone E., Migliori M., Aloise A. et al.* // *J. Chem.* 2019. V. 2019. P. 2.
6. *Темердашев З.А., Руденко А.В., Колычев И.А. и др.* // *Экология и промышленность России.* 2020. Т. 24. № 8. С. 17.
7. *Boon J., van Kampen J., Hoogendoorn R. et al.* // *Catal. Commun.* 2019. V. 119. P. 22–27.
8. *Nazarova G., Ivashkina E., Ivanchina E. et al.* // *Fuel Process. Technol.* 2020. V. 200. ID 106318.
9. *Pinilla-Herrero I., Olsbye U., Marquez-Alvarez C. et al.* // *J. Catal.* 2017. Vol. 352. P. 191.
10. *Gao S., Xu S., Wei Y. et al.* // *J. Catal.* 2018. V. 367. P. 306.
11. *Иванова Ю.А., Темердашев З.А., Колычев И.А. и др.* // *Аналитика и контроль.* 2020. Т. 24. № 3. С. 195.
12. *Klug H.P., Alexander L.E.* *X-Ray Diffraction Procedures For Polycrystalline and Amorphous Materials /* Mellon Institute of Science, Carnegie-Mellon University. Second Edition, 1974. 993 p.
13. *Osman A.I., Abu-Dahrieh J.K.* // *Catal. Lett.* 2018. V. 148. № 4. P. 1236.
14. *Темердашев З.А., Костина А.С., Руденко А.В. и др.* // *Журн. прикладной химии.* 2021. Т. 94. № 5. С. 570.

**НАНОРАЗМЕРНЫЕ И НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ
МАТЕРИАЛЫ И ПОКРЫТИЯ**

УДК 544.777:536.6

**ПЛЕНОЧНЫЕ КОМПОЗИТЫ ПОЛИСТИРОЛ/БЕНТОНИТ/МАГНЕТИТ:
СТРУКТУРА И ТЕРМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ**© 2022 г. О. В. Алексеева¹, А. В. Носков¹, *, С. С. Гусейнов¹, А. В. Агафонов¹¹Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, Россия

*e-mail: avn@isc-ras.ru

Поступила в редакцию 12.02.2020 г.

После доработки 23.12.2021 г.

Принята к публикации 11.01.2022 г.

Методом механического диспергирования получены композиционные пленочные материалы полистирол/бентонит/магнетит. Пленки охарактеризованы с помощью оптической микроскопии и рентгеноструктурного анализа. Термическое поведение исследовано методом дифференциальной сканирующей калориметрии в температурном интервале 40–140°C. Выявлена немонотонная зависимость температуры стеклования композита от концентрации модифицирующей добавки. Предложено объяснение полученных экспериментальных результатов с использованием модели конфигурационной энтропии.

Ключевые слова: композиты, полистирол, бентонит/магнетит, дифференциальная сканирующая калориметрия, температура стеклования

DOI: 10.31857/S0044185622040052**ВВЕДЕНИЕ**

В настоящее время важнейшей задачей физической химии и материаловедения является совершенствование методов получения и исследование свойств многофункциональных материалов на основе полимеров. Эффективный способ решения этой проблемы — это модификация полимерной матрицы путем введения неорганических микро- и наночастиц различной природы [1–4].

Особый интерес для исследований представляют оксиды металлов, такие как магнетит Fe₃O₄, характеризующийся развитой удельной поверхностью, высокими по сравнению с другими оксидами железа магнитными характеристиками. Полимеры, допированные этими частицами, существенно изменяют свои исходные характеристики, приобретая улучшенные физико-механические, электрические, тепловые свойства, и могут найти практическое применение в качестве сорбентов, датчиков, катализаторов, мембран и т.д.

Одним из методов получения композитов полимер/магнетит является введение оксидов железа в полимер путем диспергирования. Однако при этом велика вероятность агломерации частиц магнетита, что может привести к неравномерному распределению наполнителя в полимерной матрице. Для стабилизации магнитных частиц могут быть использованы глинистые минералы, такие как монтмориллонит и бентонит [5].

Текстурные и физико-химические свойства этих алюмосиликатов обусловлены высокой удельной поверхностью, наличием в их структуре обменных катионов, гидроксильных групп и адсорбированных молекул воды. Следует отметить также их химическую стабильность, нетоксичность и низкую стоимость.

Важнейшее направление исследований глинистых материалов связано с перспективами их использования в качестве наполнителей полимерных матриц для получения композитов. При этом необходимо отметить, что значительный интерес у исследователей вызывают двухкомпонентные системы, такие как бентонит/магнетит [6].

Среди высокомолекулярных соединений, которые наиболее часто используются при синтезе композиционных материалов, можно выделить полистирол (ПС). Это нетоксичный, термопластичный, влагостойкий и морозостойкий полимер, широко применяющийся в различных областях промышленности, включая упаковку, бытовую электронику и материалы медицинского назначения. Однако для правильной эксплуатации изделий и материалов на основе ПС необходимо учитывать особенности его термического поведения. А именно, при температуре меньшей температуры стеклования (T_g) полимер находится в стеклообразном (кристаллическом) состоянии и ведет себя как пластик. В то же время, при $T > T_g$ полистирол переходит в высокоэластическое со-

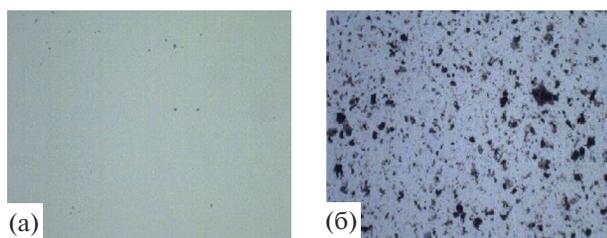


Рис. 1. Морфология поверхности пленки: (а) ПС; (б) композит ПС/бентонит/магнетит (3 мас. % наполнителя).

стояние и изделие легко изменяет форму при механическом воздействии. Поэтому для практического использования материалов на основе ПС необходимы сведения об их температуре стеклования, что свидетельствует об актуальности исследований влияния природы и концентрации наполнителя на термическое поведение композита.

В настоящей работе получены образцы композиционных пленок полистирол/бентонит/магнетит с концентрацией наполнителя в интервале от 0.1 до 5 мас. % и изучено влияние состава композита на характеристические температуры релаксационного перехода из стеклообразного состояния в высокоэластическое.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Композиционные пленочные материалы были получены с использованием атактического полистирола ($M_n = 1.4 \times 10^5$, $M_w/M_n = 1.64$, “Aldrich”, Germany) и бентонита (“Sigma-Aldrich”, USA), модифицированного магнетитом.

Для получения магнетизированной глины был приготовлен водный раствор, содержащий хлорид и сульфат железа при молярном соотношении Fe^{3+}/Fe^{2+} , равном 2 : 1, и бентонит был диспергирован в этом растворе с использованием ультразвуковой ванны. Для осаждения магнетита на поверхности и в порах глины к полученной смеси медленно добавляли раствор аммиака (25%) до достижения pH 11 при интенсивном перемешивании. Полученный бентонит/магнетит представлял собой пористый порошок темно-коричневого цвета.

Композиционные пленочные материалы ПС/бентонит/магнетит были получены методом механического диспергирования частиц магнетизированной глины в матрице полистирола. Для этого растворы ПС и ПС с добавками бентонит/магнетита в о-ксилоле готовили гравиметрически с последующим перемешиванием на магнитной мешалке со скоростью 180 об./мин в течение 72 ч до получения однородного геля. Затем полученные растворы (концентрация ПС в растворах – 17 мас. %) поливали на тефлоновую под-

ложку и высушивали под вакуумом при комнатной температуре. Содержание магнитной глины в полимерном композите варьировали от 0.1 до 5 мас. %.

Поверхностная морфология пленок исходного полистирола и композитов ПС/бентонит/магнетит была исследована с использованием оптического микроскопа DMBA 310 (Motic, Spain).

Рентгеноструктурный анализ магнетизированной глины, а также пленочных материалов ПС и ПС/бентонит/магнетит был проведен и на рентгеновском дифрактометре ДРОН-УМ1 (излучение CuK_{α} , $\lambda = 0.154$ нм, монохроматизированное Zr-фильтром), модернизированным для работы с веществами в аморфном и поликристаллическом состояниях, в диапазоне углов $2\theta = 3–40$ град. Ускоряющее напряжение – 40 кВ; сила тока – 40 мА; скорость сканирования – 1 град/мин.

Исследования термического поведения пленок исходного ПС и композитов ПС/бентонит/магнетит проводили с помощью дифференциального сканирующего калориметра DSC 204 F1 (“Netzsch”, Germany). Образцы пленок толщиной 40–50 мкм и диаметром 5 мм помещали в запрессованный алюминиевый тигель с проколотой крышкой. Масса пленок составляла 3–4 мг.

ДСК измерения проводили в потоке аргона (40 мл/мин) по следующей схеме. Первый этап: нагрев от комнатной температуры до 140°C и охлаждение до 10°C со скоростью 10 град/мин. Второй этап: изотермический режим в течение 5 мин и нагрев до 140°C со скоростью 10 град/мин. Образцом сравнения был пустой алюминиевый тигель. Значения характеристических температур получены на основе данных второго нагрева. Измерения проводили относительно базовой линии, полученной для двух пустых тиглей при аналогичной программе нагрева и охлаждения. Для каждого образца было проведено три параллельных ДСК измерений. Калибровка калориметра была выполнена в соответствии с работой [7].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для оценки поверхностной морфологии и кристаллической структуры пленок исходного ПС и композитов ПС/бентонит/магнетит были использованы методы оптической спектроскопии и рентгеноструктурного анализа.

Как видно из рис. 1а, поверхность немодифицированного полимера характеризуется однородной структурой. В то же время на снимках поверхности композита можно видеть отдельные агломераты частиц наполнителя различной формы и размеров (рис. 1б).

На рис. 2а, 2б представлены рентгеновские дифрактограммы магнетизированной глины, а также пленочных материалов ПС и ПС/бентонит/магнетит (3 мас. % наполнителя). Дифрактограмма

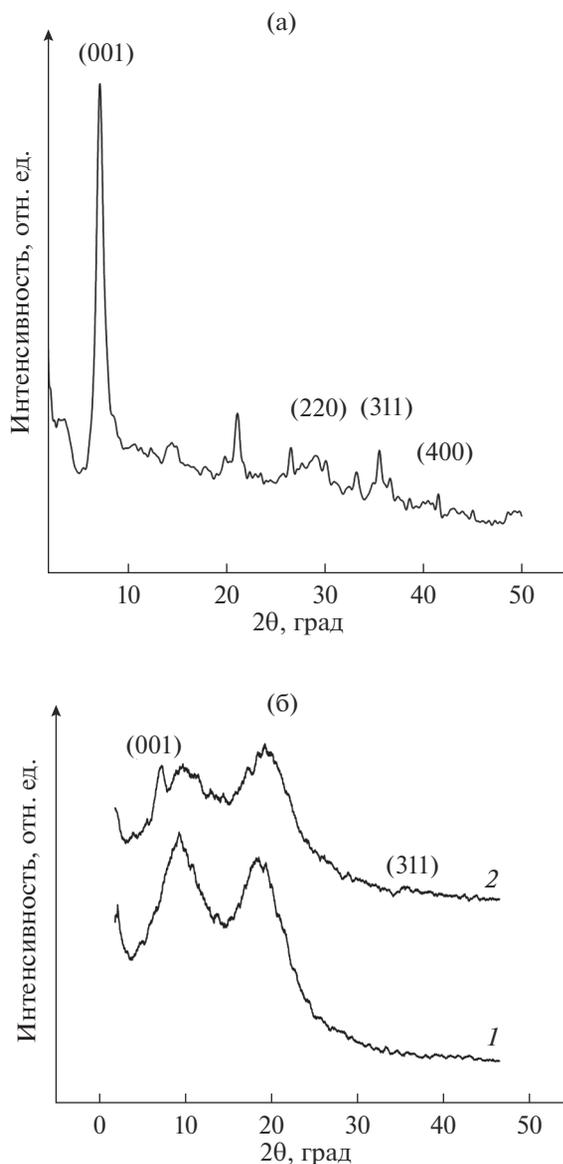


Рис. 2. Рентгеновские дифрактограммы образцов: (а) бентонит/магнетит; (б) ПС (1); ПС/бентонит/магнетит (2).

порошка бентонит/магнетит содержит ярко выраженные рефлексы при $2\theta = 7.8^\circ, 30.2^\circ, 35.6^\circ, 43.2^\circ$ (рис. 2а). Согласно международной базе рентгеновских и дифракционных данных (JCPDS), эти рефлексы соответствуют кристаллографической плоскости (001) бентонита и плоскостям (220), (311), (400) магнетита.

Кривые ДСК для пленок ПС, полученные при первом и втором нагреве, приведены на рис. 3. Как видно, в случае первого нагрева на термограмме в температурном интервале 65–90°C наблюдается эндотермический пик, по-видимому, связанный с удалением остатков о-ксилола из пленки. Этот пик отсутствует при проведении по-

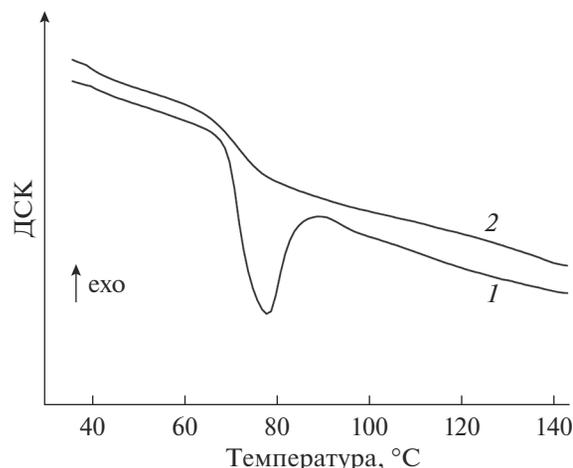


Рис. 3. ДСК кривые ПС пленок, полученные в первом (1) и втором (2) нагреве.

вторного нагрева (кривая 2), что свидетельствует о полном удалении растворителя из пленки при первом нагреве. Выявленное различие в термограммах для первого и второго нагрева имеет место для всех исследованных образцов независимо от их состава.

На рис. 4 представлены ДСК кривые для композитов ПС/бентонит/магнетит с различной концентрацией наполнителя, полученные при втором нагреве. Как видно, в этом случае для всех исследованных материалов наблюдается излом на термограмме, который может быть связан с релаксационным переходом из стеклообразного состояния в высокоэластическое и сопровождается изменением теплоемкости материала при таком переходе.

Для характеристики наблюдаемых релаксационных переходов были выбраны следующие параметры:

T_1 – экстраполированная температура начала перехода;

T_2 – экстраполированная температура конца перехода;

\bar{T} – средняя температура перехода;

T_g – температура перегиба кривой ДСК, принятая за температуру стеклования;

$\Delta T = T_2 - T_1$ – температурный интервал, в котором происходит релаксационный переход.

Значения характеристических температур, полученные для композитов ПС/бентонит/магнетит приведены в табл. 1.

Как видно, концентрация магнетизированной глины в пленке влияет на перечисленные параметры. Для немодифицированного полистирола температура стеклования составляет 70.4°C. При введении наполнителя в количестве 0.1 мас. % ве-

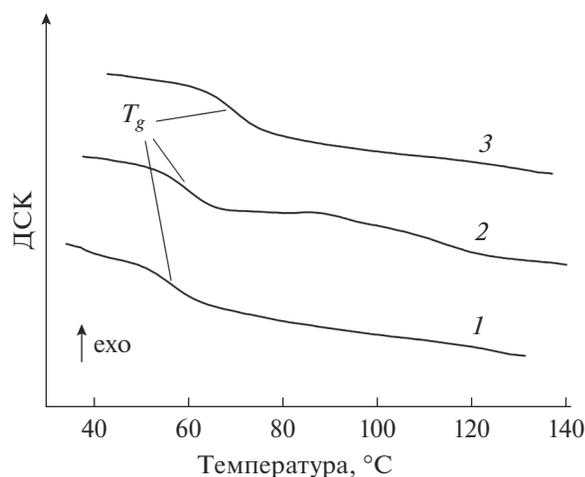


Рис. 4. Кривые ДСК пленочных композитов полистирол/бентонит/магнетит с различной концентрацией наполнителя, мас. %: 0.1 (1); 1 (2); 5 (3).

личина T_g снижается до 57.0°C , что свидетельствует о доминирующем эффекте пластификации полистирола при малых добавках магнетизированной глины. Однако при дальнейшем увеличении концентрации бентонит/магнетита в композите температура стеклования растет, что, по-видимому, связано со снижением подвижности сегментов полимерных цепей в результате их взаимодействия с наполнителем. Следует отметить, что выявленная немонотонная зависимость от состава композита сохраняется и для других характеристических температур релаксационного перехода (табл. 1).

Для объяснения полученных результатов может быть использована термодинамическая модель, развитая в [8, 9] на основе модели конфигурационной энтропии и теории Флори–Хаггинса. Предложенная модель предполагает, что изменение температуры стеклования композита (T_g^{comp}) по сравнению с температурой стеклования мат-

ричного полимера (T_g^{PS}) определяется изменением энтропии:

$$\ln \left[\frac{T_g^{comp}}{T_g^{PS}} \right] \sim S(\phi) - S(0), \quad (1)$$

где $S(\phi)$ – энтропия композита с объемной долей частиц наполнителя ϕ ; $S(0)$ – энтропия полимера в отсутствие наполнителя.

Как следует из уравнения (1), при введении наночастиц наполнителя в полимерную матрицу температура стеклования может либо увеличиваться, либо уменьшаться в зависимости от знака изменения полной энтропии системы, который, в свою очередь, зависит от вкладов составляющих полной энтропии. В частности, снижение величины T_g может иметь место, когда вклад энтропии специфического взаимодействия полимер-наночастица мал по сравнению с вкладами энтропии смешения и энтропии наночастиц в условиях пространственных ограничений.

Развитая в [8, 9] модель предсказывает, что это условие наиболее вероятно может выполняться при низких концентрациях наночастиц и перестает выполняться при увеличении объемной доли наполнителя. Это означает, что теоретическая зависимость температуры стеклования композита от его состава имеет минимум. Как видно из экспериментальных результатов, представленных на рис. 5, этот минимум, предсказанный моделью, наблюдается для композитов ПС/бентонит/магнетит, исследованных в настоящей работе.

Также ранее мы обнаружили аналогичные немонотонные зависимости температуры стеклования от концентрации наполнителя для композиционных пленок полистирол/фуллерен, полиметилметакрилат/фуллерен и полистирол/диоксид кремния с минимумами при 0.01, 0.5 и 1 мас. %, соответственно [2, 10, 11].

Таким образом, проведенные исследования показали, что температура стеклования композита полистирол/бентонит/магнетит зависит от

Таблица 1. Параметры релаксационного перехода из стеклообразного состояния в высокоэластическое для композитов ПС/бентонит/магнетит с различной концентрацией наполнителя

Концентрация наполнителя, мас. %	$T_1, ^\circ\text{C}$	$\bar{T}, ^\circ\text{C}$	$T_g, ^\circ\text{C}$	$T_2, ^\circ\text{C}$	$\Delta T, ^\circ\text{C}$
0.0	66.0	72.0	70.4	77.7	11.7
0.1	51.3	56.7	57.0	61.8	10.5
1.0	55.4	59.9	60.3	63.9	12.5
5.0	64.3	70.3	69.8	76.0	12.7

* Приведенные значения получены усреднением данных трех параллельных опытов.

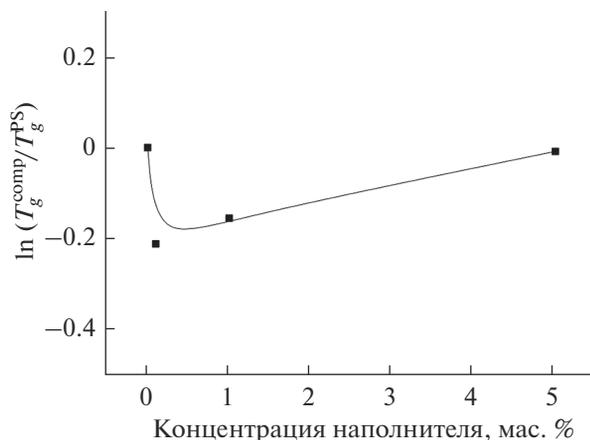


Рис. 5. Влияние концентрации наполнителя на температуру стеклования композита ПС/бентонит/магнетит.

концентрации наполнителя. Полученные данные необходимо учитывать при эксплуатации изделий на основе соответствующих материалов.

ДСК исследования проведены на оборудовании центра коллективного пользования “Верхне-Волжский региональный центр физико-химических исследований”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Алексеева О.В., Рудин В.Н., Мелихов И.В. и др. // Докл. АН. 2008. Т. 422. № 6. С. 771. (Dokl. Phys. Chem. 2008. V. 422. № 2. P. 275–278).
2. Алексеева О.В., Баранников В.П., Багровская Н.А., Носков А.В. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2013. Т. 49. № 2. С. 211.
3. Hwu J.M., Jiang G.J., Gao Z.M. et al. // J. Appl. Polym. Sci. 2002. V. 83. № 8. P. 1702.
4. Yang F., Nelson G.L. // Polym. Advan. Technol. 2006. V. 17. № 4. P. 320.
5. Yuan P., Fan M., Yang D. et al. // J. Hazard. Mater. 2009. V. 166. Is. 2–3. P. 821.
6. Abdullah N.H., Shameli K., Abdullah E.C., Abdullah L.C. // Compos. Part B-Eng. 2019. V. 162. P. 538.
7. Sabbah J.R., Xu-wu A., Chichos J.S. et al. // Thermochim Acta. 1999. V. 331. № 2. P. 93.
8. Lee K.J., Lee D.K., Kim Y.W. et al. // J. Polymer Sci. Pol. Phys. 2007. V. 45. P. 2232.
9. Ролдугин В.И., Серенко О.А., Гетманова Е. В. и др. // Докл. АН. 2013. Т. 449. № 5. С. 552.
10. Alekseeva O.V., Noskov A.V., Guseynov S.S. // Phil. Mag. Lett. 2018. V. 98. № 8. P. 330.
11. Алексеева О.В., Носков А.В., Гусейнов С.С. Агафонов А.В. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2015. Т. 51. № 2. С. 253.

**НАНОРАЗМЕРНЫЕ И НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ
МАТЕРИАЛЫ И ПОКРЫТИЯ**

УДК

**ДСК И РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СМЕСИ
АЛЮМИНИЯ С 50 МАС. % ОКСИДА АЛЮМИНИЯ ПОСЛЕ
ПЛАСТИЧЕСКОГО ДЕФОРМИРОВАНИЯ ПОД ВЫСОКИМ ДАВЛЕНИЕМ**© 2022 г. В. А. Жорин¹ *, М. Р. Киселев², А. А. Ширяев², В. А. Котенев²¹Учреждение Российской академии наук Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН,
ул. Косыгина, 4, Москва, 119991 Россия²Учреждение Российской академии наук Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
Ленинский пр., 31, Москва, 119991 Россия

*e-mail: vzhorin@mail.ru

Поступила в редакцию 26.11.2021 г.

После доработки 21.02.2022 г.

Принята к публикации 28.02.2022 г.

Смеси Al–50 мас. % Al₂O₃ подвергали пластическому деформированию на аппарате высокого давления типа наковален при давлениях 0.5–4.0 ГПа. Анализ деформированных смесей проводили с использованием ДСК и рентгеноструктурного анализа. В деформированных смесях в диапазоне 200–400°C происходит снижение массы образцов, связанное с удалением воды адсорбированной на поверхности частиц оксида алюминия, в этом диапазоне регистрировали эндотермический эффект. В диапазоне 500–800°C происходит окисление и плавление алюминия. Эти процессы сопровождаются экзо – и эндотермическими процессами, соответственно. Барические зависимости тепловых процессов в диапазоне 30–800°C имели немонотонный характер с экстремумами при 1.0 и 2.5 ГПа. По данным рентгеноструктурного анализа барическая зависимость размеров областей когерентного рассеяния также была немонотонной, а достигала экстремальных значений при давлениях 1.0 и 2.5 ГПа. Экстремумы на барических зависимостях параметров, описывающих свойства деформированных смесей, могут быть связаны с перестройками в электронной структуре алюминия и системы алюминий–оксид алюминия.

Ключевые слова: высокое давление, пластические деформации, кристаллизация, плавление, окисление, структурные дефекты

DOI: 10.31857/S0044185622040283

ВВЕДЕНИЕ

Физические и химические свойства ультрадисперсных порошков сильно отличаются от свойств традиционных материалов. Одной из существенных особенностей порошковых материалов является их высокая химическая активность. В этой связи, получаемые различными методами ультрадисперсные порошки пассивируют, нанося на них различные вещества для предотвращения окисления. Полученные таким образом дисперсные материалы используют для создания различных композитов.

На разнородных соприкасающихся поверхностях за счет переноса зарядов из одного материала в другой формируются двойные электрические слои. В обычных порошковых смесях суммарная площадь межфазных контактов мала и влияние двойных электрических слоев на макроскопические свойства может быть не заметно. Это связано с тем, что количество атомов и молекул на по-

верхности частиц значительно меньше, чем количество внутренних. Однако, ситуация может измениться, когда количество поверхностных атомов увеличится по сравнению с внутренними.

Эффективным методом создания свежескрытой поверхности в твердых телах различной химической природы является пластическое деформирование под высоким давлением на аппарате высокого давления типа наковален. При такой обработке степени деформации в компонентах могут достигать тысяч раз.

Пластическое деформирование под высоким давлением гетерогенных смесей приводит к уменьшению размеров индивидуальных частиц и формированию протяженной межфазной границы, а также образованию свежескрытых поверхностей с высокоактивными атомами на частицах компонентов. В этом случае высокое давление будет обеспечивать плотные межфазные контакты, и это будет препятствовать доступу пассиви-

рующего кислорода к высокоактивным атомам на свежевскрытых поверхностях компонентов смесей.

Структурные дефекты, формируемые в процессе пластического деформирования [1, 2], являются ловушками для зарядов, а высокое давление усиливает инжекцию электронов из металла наковален в диэлектрические образцы [3, 4].

Таким образом, не только атомы и молекулы, лежащие на поверхностях раздела, но и атомно-молекулярные слои прилегающие к поверхности оказываются в поле действия сильных электрических полей. Это приводит к поляризации электронной структуры компонентов, что проявится в изменении их реакционной способности. Возможно, именно с этим эффектом связано то, что, химические процессы при пластическом деформировании в различных веществах протекают без инициаторов и катализаторов. По завершению деформирования и снятию давления часть структурных дефектов с захваченными электронами выйдет из вещества, а часть останется; сохранится и межфазная граница. Таким образом, часть молекул останется в поляризованном состоянии – это может проявиться в изменении химической активности компонентов при нагревании деформированных смесей. Так, в работах [5–9] методом ДСК исследовали процессы в смесях металлов с полимерами и различными низкомолекулярными соединениями после пластического деформирования под высоким давлением. В частности, было установлено, что при нагревании в смесях с алюминием протекают химические процессы взаимодействия алюминия с органическими компонентами с выделением энергии. Энтальпии таких процессов зависели от условий, при которых проводили обработку под давлением. В работе [10] установили, что в деформированных смесях Al–Cu протекают экзотермические процессы в низкотемпературном диапазоне.

Представляло интерес исследовать тепловые процессы в смесях алюминия с неорганическими веществами. Интересным компонентом для смесей с алюминием является оксид алюминия – Al_2O_3 . Представлял интерес вопрос о возможных химических процессах между компонентами смесей, как во время деформирования при разных давлениях, так и при нагревании деформированных смесей. Важным является вопрос о возможном влиянии неорганического компонента на процесс окисления алюминия при нагреве деформированных смесей.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В данной работе использовали порошкообразный алюминий с размером частиц 5–8 мкм, $T_{пл} = 660^\circ C$ и энтальпией плавления 300 Дж г^{-1} ; при этом табличное значение энтальпии плавления

составляет 380 Дж г^{-1} ; такое различие связано, скорее всего, с присутствием оксидного слоя на поверхности металлических частиц. Таким образом, 21 мас. % алюминия находятся в окисленном состоянии. Смесь Al + 50 мас. % Al_2O_3 готовили в ступке. Обработку под давлением 1–4 ГПа проводили на наковальнях из твердого сплава ВК6 с диаметром рабочих поверхностей 15 мм; для исследования выбирали кольцевую зону 5–15 мм. Изучение тепловых эффектов в деформированных смесях в диапазоне $200\text{--}800^\circ C$ проводили на микрокалориметре Q600 TA INSTRUMENTS; измерения проводили в воздушной среде и в аргоне; скорость нагрева образцов при измерениях составляла 20 град/мин. При измерениях на калориметре Q600 TA INSTRUMENTS одновременно регистрировали тепловые эффекты и изменения массы образцов. Рентгеноструктурные исследования проводили на дифрактометре Empyrean (Panalytical BV) в геометрии Брэгга–Брентано. Использовалось CuK_{α_1} -излучение и Ni фильтр. Расчет размеров кристаллитов проводился по методу Вильямсона–Холла.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На термограмме исходного порошкообразного алюминия присутствует только эндопик плавления, а экзопик окисления отсутствует. Это может быть связано с оксидной пленкой на поверхности металлических частиц, которая препятствует доступу кислорода к поверхности алюминия. После деформирования под давлением образцы алюминия представляли собой монолитные диски с ярким металлическим блеском. На термограмме такого образца присутствовал эндопик плавления с максимумом при $660^\circ C$ и энтальпией 300 Дж г^{-1} .

При нагревании исходного оксида алюминия в воздушной среде регистрировали снижение массы образца, которое начиналось при $30^\circ C$, а заканчивалось при $600^\circ C$ достигая 17.4%. В диапазоне $250\text{--}320^\circ C$ на температурной зависимости снижения массы образца регистрировали ступенчатое уменьшение массы на 2.45%. В этом же температурном диапазоне присутствовал эндотермический пик с энтальпией 36 Дж г^{-1} . При измерениях в аргоне снижение массы в диапазоне $250\text{--}340^\circ C$ составило 5.9%, а энтальпия соответствующего эндопика составила 54.3 Дж г^{-1} ; снижение массы при $600^\circ C$ достигало 16%. Возможно, что снижение массы образцов при нагревании связано с вылетом воды адсорбированной на поверхности частиц оксида. Полученные результаты свидетельствуют о том, что снижение части массы протекает с эндотермическим эффектом, а часть массы теряется без теплового эффекта. Возможно это связано с тем, что часть молекул воды, находясь на поверхности частиц оксида алюми-

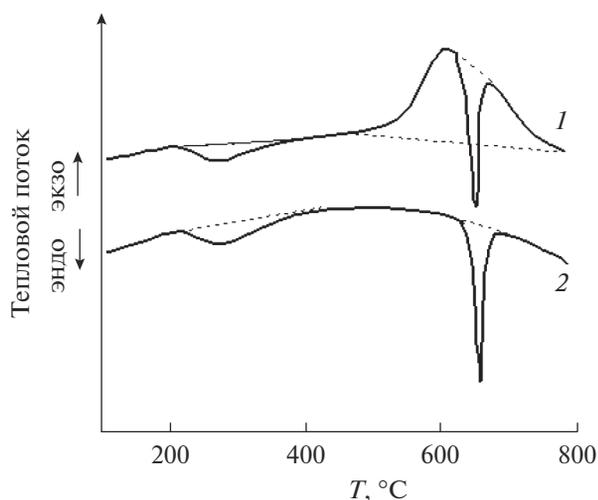


Рис. 1. Термограммы смесей Al + 50 мас. % Al_2O_3 , полученные в воздушной среде (1) и в аргоне (2).

ния, слабо связаны с молекулами Al_2O_3 и их десорбция протекает с малыми энергетическими затратами. Другая же часть молекул воды связана с молекулами Al_2O_3 более сильными связями, например, электростатическими за счет поляризации молекул оксида и воды. В образцах, измерения которых проводили в различных газовых средах, различались не только энтальпии эндопроцессов, но и сопутствующие изменения массы образцов. Для более корректного сравнения энергетики процессов в разных средах целесообразно сравнивать “приведенные” энтальпии — полученное экспериментальное значение энтальпии, отнесенное к соответствующему изменению массы. При измерениях в воздушной среде “приведенная” энтальпия составляет 15.0, а при измерениях в аргоне — 9.2. Таким образом, энергия необходимая для разрушения межмолекулярных связей в воздушной среде в 1.6 раза больше, чем в аргоне. Это свидетельствует о том, что присутствие кислорода усиливает энергию взаимодействия между молекулами H_2O и Al_2O_3 .

На термограммах деформированных смесей Al–50 мас. % Al_2O_3 , полученных в воздушной среде, можно выделить несколько тепловых процессов (рис. 1). В диапазоне 200–400°C присутствует эндотермический пик, а в диапазоне 500–800°C можно наблюдать суперпозицию экзотермического пика, связанного с окислением алюминия, и эндотермического пика плавления алюминия. Скорее всего эндопики в низкотемпературном диапазоне (200–400°C) описывают процесс удаления адсорбированной воды; энтальпия этого теплового процесса достигала 100 Дж г^{-1} .

На термограммах деформированных смесей, полученных в аргоне, присутствует эндопик в диапазоне 200–400°C с энтальпией 170 Дж г^{-1} , а в

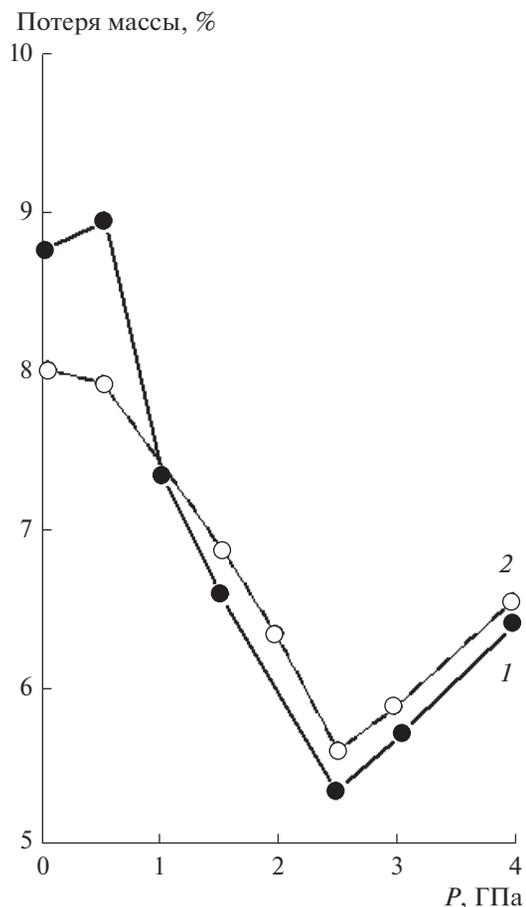


Рис. 2. Барические зависимости потери массы в деформированных смесях Al + 50 мас. % Al_2O_3 , полученные в воздушной среде (1) и в аргоне (2).

высокотемпературном диапазоне — только эндопик плавления алюминия (рис. 1).

На рис. 2 приведены данные о потерях массы в диапазоне 50–600°C в воздушной среде и в аргоне в зависимости от давления деформирования. Видно, что снижение массы практически не зависит от газовой среды, в которой проводили измерения, а барические зависимости имеют экстремальный вид с минимумом при 2.5 ГПа. Выделяющаяся при нагревании смесей вода может реагировать с активными атомами алюминия на свежесформированных поверхностях металлических частиц; в результате такого взаимодействия снизится количество выделяемой воды.

При измерениях в воздушной среде атомы алюминия на поверхности алюминиевых частиц могут реагировать с кислородом воздуха. Но близкие (или совпадающие) барические зависимости для воздушной среды и аргона указывают на то, что такой процесс либо вообще не идет, либо вклад его крайне мал.

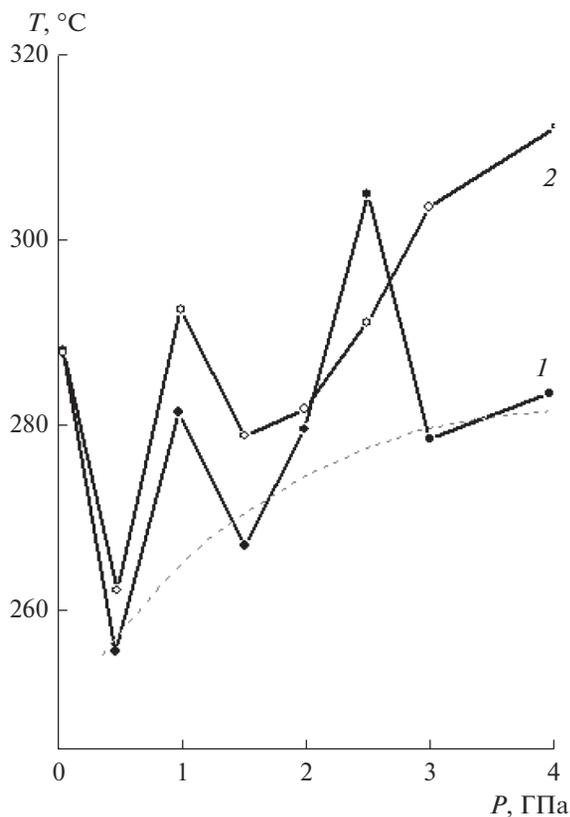


Рис. 3. Барические зависимости температуры T_{\max} низкотемпературного эндопика для воздушной среды (1) и для аргона (2).

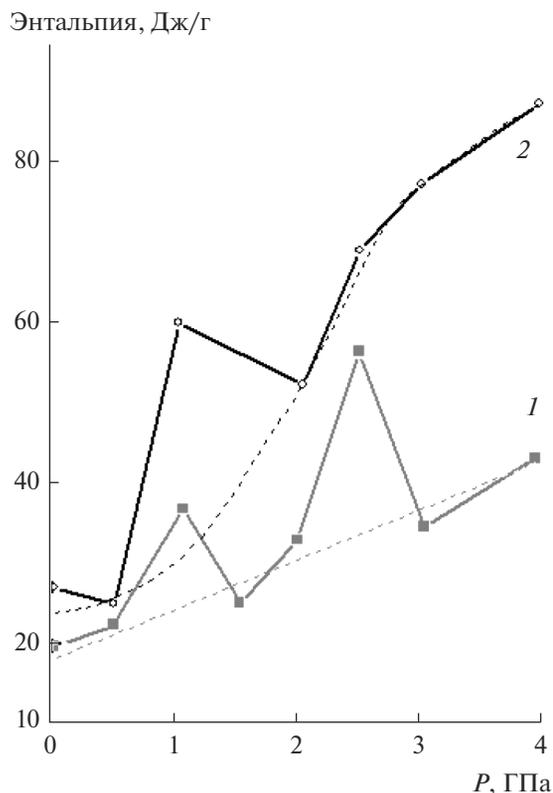


Рис. 4. Барические зависимости энтальпии низкотемпературного эндопика для воздушной среды (1) и для аргона (2).

Взаимодействие алюминия с водой — это химический процесс, протекание которого определяется состоянием наружных электронных оболочек реагентов. Уменьшение количества вылетающей воды свидетельствует об увеличении химической активности компонентов, которая достигает максимального значения после обработки под давлением 2.5 ГПа.

На рис. 3 приведены барические зависимости T_{\max} низкотемпературного эндопика, полученные для разных газовых сред, которые свидетельствуют о том, что независимо от среды, в которой проводили измерения, T_{\max} возрастает с увеличением давления обработки. При этом на барической зависимости T_{\max} для воздушной среды можно выделить два максимума — при 1.0 и 2.5 ГПа, а на зависимости, полученной при измерениях в аргоне — только максимум при 1.0 ГПа.

На рис. 4 приведены барические зависимости энтальпий низкотемпературного эндопроцесса для разных газовых сред. В обоих случаях величины энтальпий возрастают при увеличении давления обработки — эта тенденция в случае измерений в аргоне выражена сильнее. Однако, барические зависимости в обоих случаях имеют не монотонный характер. На зависимости, получен-

ной в воздушной среде, можно выделить два экстремума — максимумы при 1.0 и 2.5 ГПа, а на зависимости, полученной в аргоне — только максимум при 1 ГПа.

Экзопики, скорее всего, описывают процесс разрушения межмолекулярных связей $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—H}_2\text{O}$ при нагревании деформированных смесей. Алюминий — металл и инжектирует электроны в диэлектрик — Al_2O_3 . При этом на разнородных соприкасающихся поверхностях формируются двойные электрические слои — разнородные поверхности заряжаются противоположными зарядами. В результате этого поверхностные атомы и молекулы, а также атомарные и молекулярные слои ближайшие к поверхности оказываются в зоне действия градиентов электрических полей — это приведет к поляризации электронной структуры атомов и молекул, а в конечном итоге к увеличению их дипольных моментов. При поляризации молекул Al_2O_3 лежащих на поверхности будут поляризоваться и молекулы адсорбированной воды, а это приведет к усилению межмолекулярного взаимодействия $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—H}_2\text{O}$. Таким образом, можно заключить, что экстремумы на барических зависимостях энтальпии эндопроцесса в диапазоне 200–400°C описывают изменения в элект-

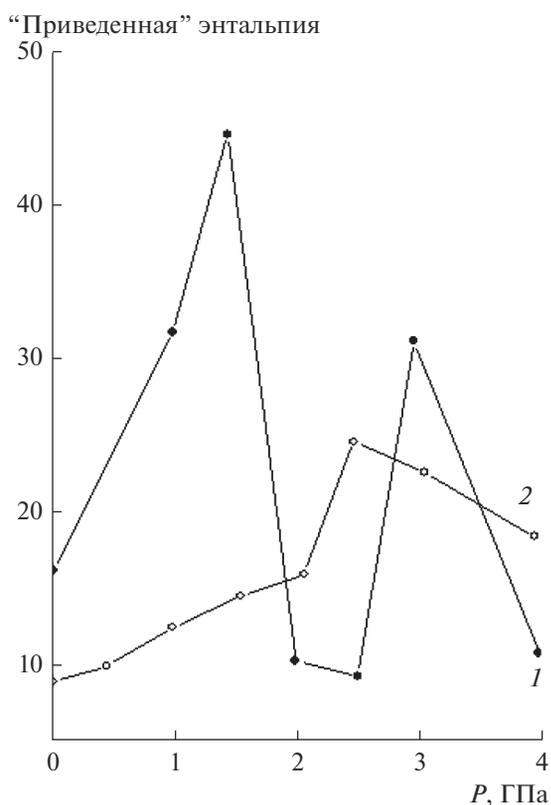


Рис. 5. Барические зависимости "приведенной" энтальпии низкотемпературного эндопроцесса при измерениях в воздушной среде (1) и в аргоне (2).

тронной подсистеме твердых тел, которые проявляются в узких диапазонах давлений, при которых проводили деформирование.

Энтальпиям эндопроцесса в низкотемпературном диапазоне соответствуют разные изменения массы в образцах. Для корректного сравнения энергетических параметров процессов в образцах, обработанных при разных давлениях, целесообразно сравнивать "приведенные" энтальпии — полученные экспериментальные значения энтальпий, отнесенные к соответствующему изменению массы. Результаты такой обработки приведены на рис. 5, которые свидетельствуют о том, что на барической зависимости "приведенной" энтальпии для воздушной среды присутствуют два максимума — при давлении 1.5 и 3.0 ГПа. В то же время на барической зависимости, полученной при измерениях в аргоне, экстремумы не столь очевидны. Можно говорить лишь о немонотонном возрастании "приведенной" энтальпии на барической зависимости в диапазоне 2–3 ГПа.

При нагревании деформированных смесей выше 600°C в воздушной среде регистрировали возрастание массы, связанное с окислением алюминия. Барическая зависимость температуры максимума экзотермического пика, относящегося

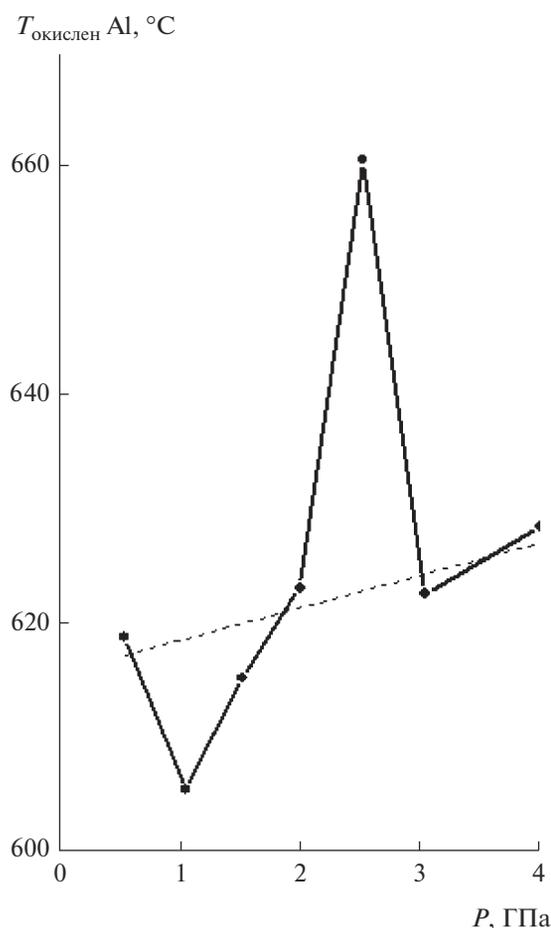


Рис. 6. Барическая зависимость температуры $T_{\text{окислен}}$ алюминия.

к окислению алюминия, имеет слабо выраженную тенденцию к возрастанию (пунктирная линия на рис. 6). Но, на барической зависимости можно выделить два экстремума — минимум при давлении 1.0 ГПа и максимум при давлении 2.5 ГПа.

Окисление — это химический процесс, который характеризуется количеством образовавшихся новых продуктов и выделившейся при этом энергией. На рис. 7 приведена барическая зависимость приращения массы при окислении алюминия в деформированных смесях, которая имеет экстремальный вид с максимумом при 1.0 ГПа и минимумом при 2.5 ГПа. Увеличение количества образующихся продуктов свидетельствует об увеличении скорости химического процесса, а уменьшение — о снижении скорости реакции.

На рис. 8 приведена барическая зависимость энтальпии экзотермического окисления алюминия, на которой присутствуют два экстремума — максимум при давлении 1.0 ГПа и минимум при давлении 2.5 ГПа. Давления экстремумов на рис. 7 и 8 совпадают. Таким образом, увеличение массы в деформированных образцах сопровождается уве-

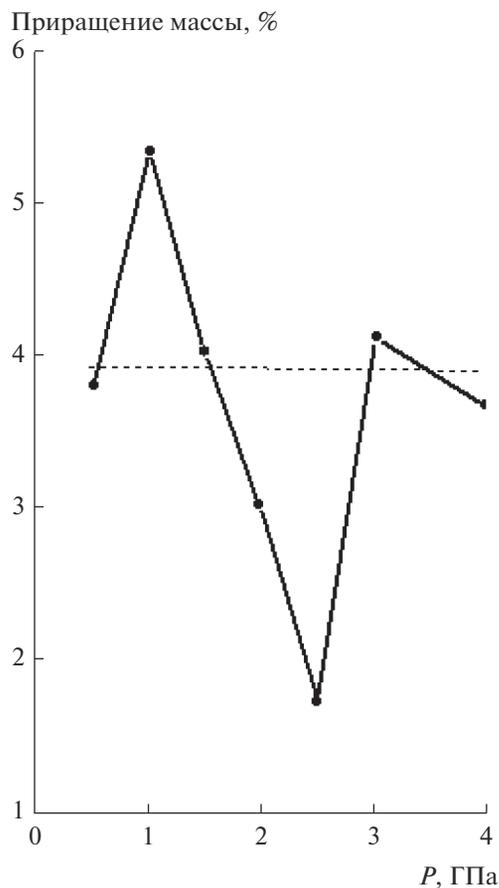


Рис. 7. Барическая зависимость приращения массы при окислении алюминия в деформированных смесях.

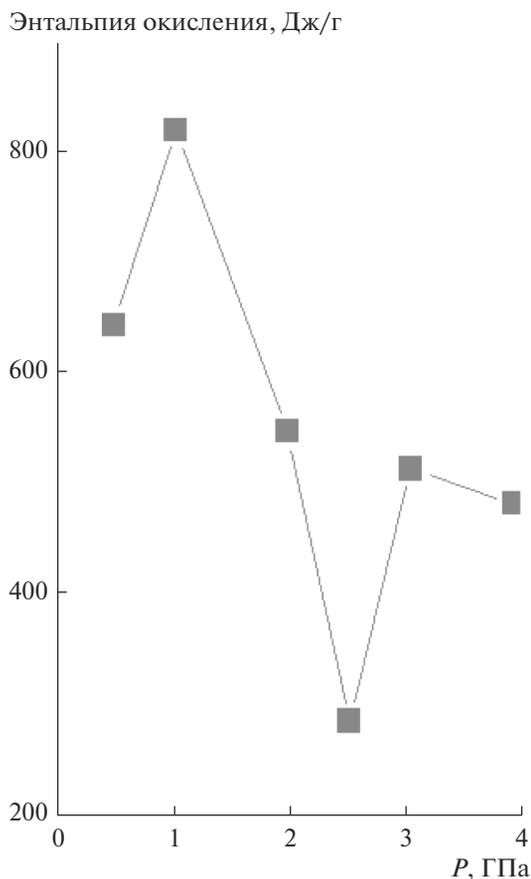


Рис. 8. Барическая зависимость энтальпии окисления алюминия в деформированных смесях.

личением теплового эффекта процесса окисления алюминия, а снижение массы — снижением теплового эффекта.

Экзопроцессам в смесях соответствовали разные изменения массы. Для корректного сравнения параметров тепловых процессов экспериментальные значения энтальпий соотносили с соответствующими изменениями массы (рассчитывали “приведенные” энтальпии). Для исходного алюминия “приведенная” энтальпия составляет $14900 \text{ Дж г}^{-1}/100\% = 149$; для смеси обработанной под давлением 1.0 ГПа “приведенная” энтальпия возрастает до 200, а для смеси обработанной под давлением 2.5 ГПа — снижается до 110. Таким образом, обработка смесей под давлением 1.0 ГПа приводит к активации процесса окисления алюминия, а обработка под давлением 2.5 ГПа — к пассивации. Химическая реакция — это процесс взаимодействия электронных структур реагентов. Поэтому в основе всякого изменения в протекании химической реакции лежат изменения в электронной структуре атомов и молекул, участвующих в химическом процессе.

На основе полученных термограмм можно оценить параметры процесса плавления алюминия в деформированных смесях. Так оказалось, что $T_{\text{пл}}$ практически не зависит от давления деформирования и газовой среды, в которой проводили измерения.

Энтальпия плавления алюминия в смеси Al–50 мас. % Al_2O_3 должна составлять 150 Дж г^{-1} , но после деформирования под давлением 0.5 ГПа и измерении в воздушной среде она составила 72 Дж г^{-1} , а после 4.0 ГПа — 98 Дж г^{-1} (рис. 9). Барическая зависимость имеет не монотонный вид с максимумом при 2.5 ГПа, в котором энтальпия достигает 105 Дж г^{-1} . На барической зависимости энтальпии плавления алюминия, полученной при измерениях в аргоне, присутствуют два максимума: при давлении 1.0 и 2.5 ГПа. Энтальпия плавления отражает энергию межатомных и межмолекулярных связей в твердом теле. Энергия связи в решетке зависит от строения электронных оболочек атомов меняясь периодически по мере увеличения числа электронов на наружных оболочках. Таким образом, экстремумы на бариче-

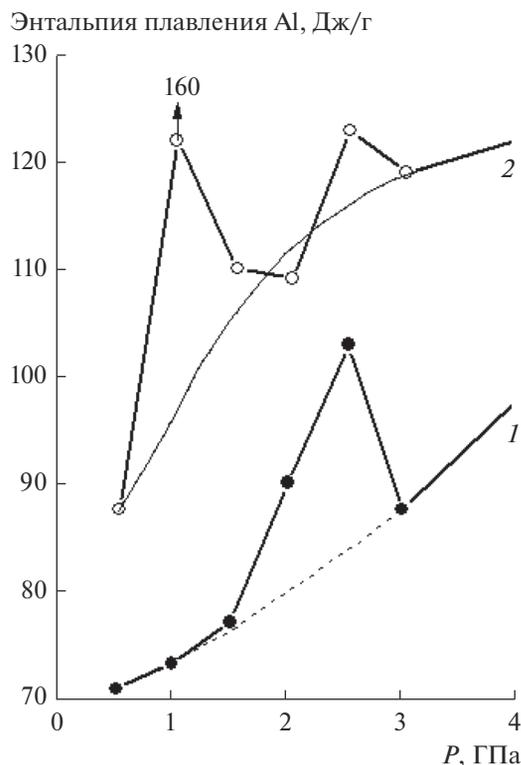


Рис. 9. Барическая зависимость энтальпии плавления алюминия в воздушной среде (1) и в аргоне (2).

ских зависимостях могут отражать изменения электронной структуры компонентов смеси.

Снижение энтальпии плавления алюминия в деформированных смесях после обработки под давлением 0.5 ГПа может быть связано с формированием в образцах большого количества структурных дефектов, которые нарушают межатомное и межмолекулярное взаимодействие, что и приводит к снижению энтальпии плавления. При увеличении давления деформирования количество дефектов увеличивается мало, но зато усиливается инжекция электронов из металлических частиц в диэлектрик (Al_2O_3). Инжектированные электроны захватываются структурными ловушками (дефектами) и, таким образом, поляризуют окружающие молекулы оксида алюминия. Количество таких поляризованных состояний при увеличении давления будет возрастать.

На соприкасающихся поверхностях гетерогенных фаз формируются двойные электрические слои — на разнородных поверхностях возникают заряды противоположных знаков. Это будет приводить к возникновению электростатического взаимодействия. При увеличении давления деформирования будет увеличиваться за счет усиления инжекции электронов из металлических частиц в диэлектрик (Al_2O_3) и будет расти число поляризованных молекул, то будет возрастать и

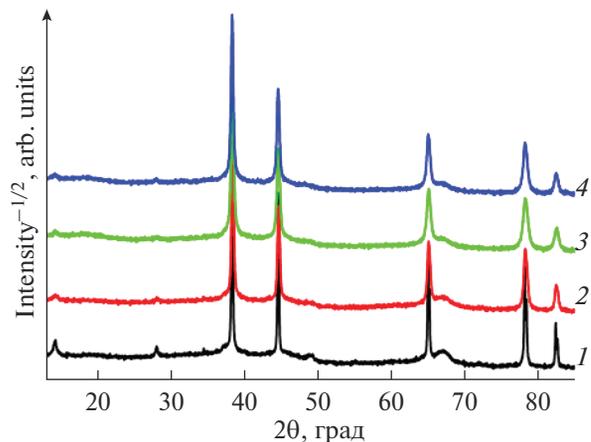


Рис. 10. Дифрактограмма исходной смеси Al_2O_3 (1) и после деформирования под давлением 1 ГПа (2), 2.5 ГПа (3) и 4.0 ГПа (4).

межмолекулярное взаимодействие, а, следовательно, и суммарная энергия связи, и энтальпия плавления.

При пластическом деформировании в твердых телах с разным типом химической связи увеличивается количество структурных дефектов. При рентгеноструктурных исследованиях это проявляется в уширении дифракционных максимумов (рис. 10) и уменьшении размеров областей когерентного рассеяния (ОКР). На рис. 11 показана снижающаяся барическая зависимость ОКР для алюминия в деформированных смесях, на которой четко проявляется минимум при 1.0 ГПа (увеличение числа структурных дефектов) и максимум при 2.5 ГПа, соответствующий уменьшению числа структурных дефектов. Таким образом, после деформирования под давлением 2.5 ГПа размер ОКР в алюминии достигает 1150 \AA — это больше, чем размер ОКР в исходном алюминии.

В работах [11, 12] измеряли напряжения течения многих элементов при давлениях в диапазоне 1–4 ГПа. На основе этих данных в работе [13] установили, что величины напряжений течений изменяются периодически по мере заполнения наружных электронных оболочек атомов — так себя ведут все фундаментальные характеристики элементов (энергия связи в кристалле, химическая активность, энергия ионизации и т.д.) По данным работы [12] барическая зависимость напряжения течения для алюминия линейно возрастает в диапазоне 1.0–2.5 ГПа, а при давлении 2.5 ГПа наклон зависимости к оси абсцисс увеличивается и далее до 5 ГПа продолжает линейно возрастать. Поскольку напряжения течения определяются состоянием наружной электронной оболочки, то изменения на барической зависимости напряжения течения связаны, скорее всего, с перестройкой в электронной структуре алюминия.

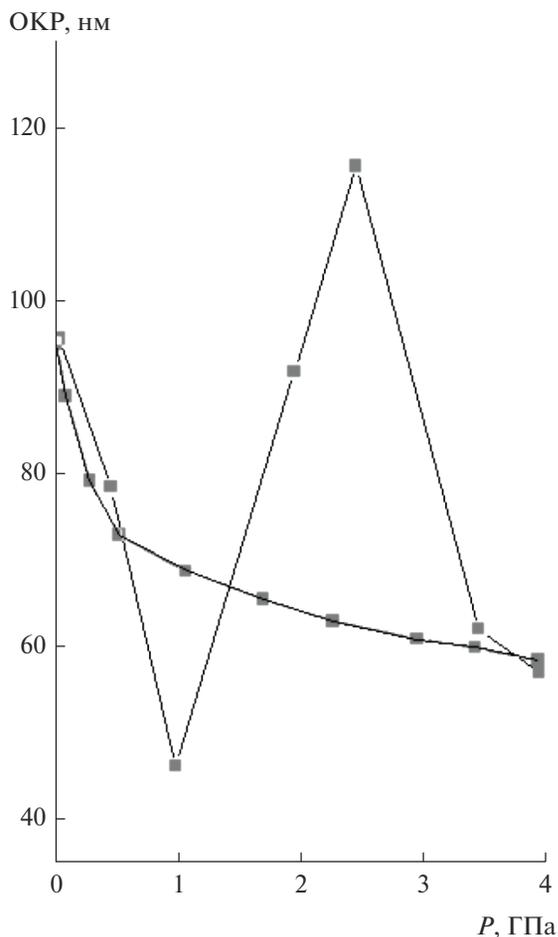


Рис. 11. Барическая зависимость размеров ОКР (нм) для алюминия в деформированных смесях.

Также было отмечено, что при давлении 2.5 ГПа скачкообразно возрастает активационная энергия рекристаллизации высокочистого (99.7%) металлического алюминия [14]. Немонотонность изменений размера кристаллитов может являться следствием механизма деформации алюминия. Например, при низких давлениях (менее 2.5 ГПа) при механической деформации преимущественно происходит утолщение дислокационных стенок [15, 16], а при более высоких давлениях происходит сильное текстурирование и становится возможным преимущественный рост зерен в определенных кристаллографических направлениях.

Критическое давление (2.5 ГПа) при котором наблюдается перелом в зависимости размера зерен совпадает с давлением, при котором наблюдаются экстремальные значения энтальпий тепловых процессов. Поскольку напряжение течения определяется состоянием наружной электронной оболочки, то изменения на барической зависимости напряжения течения связаны, скорее всего, с перестройкой в электронной структуре алюми-

ния. Одним из возможных типов такой перестройки является уменьшение выраженности направленности химических связей, свойственной металлическому алюминию при обычных условиях [17].

Давление в 2.5 ГПа, при котором на барических зависимостях энтальпии тепловых процессов достигают экстремальных значений, совпадает с давлением, при котором меняется ход барической зависимости напряжения течения для алюминия. Экстремальные значения энтальпий тепловых процессов, свидетельствующие об изменении химической реакционной способности, были зарегистрированы также и после деформирования под давлением 1 ГПа. Возможно, что этот результат свидетельствует о том, что в алюминии существует еще один электронный переход.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В смесях Al – 50 мас. % Al₂O₃, подвергнутых пластическому деформированию под давлением 0.5–4.0 ГПа, по данным ДСК при нагревании в диапазоне 30–800°C протекают эндо – и экзотермические процессы. Эндопроцесс при 660°C соответствует плавлению алюминия, эндопроцесс в диапазоне 200–400°C связан с вылетом адсорбированной воды, а экзотермический процесс в диапазоне 500–800°C описывает окисление алюминия кислородом воздуха.

Энтальпия плавления Al в исходной смеси составляет 150 Дж г⁻¹, а после деформирования под давлением 0.5 ГПа снижается до 70 Дж г⁻¹. По мере увеличения давления деформирования до 4 ГПа энтальпия плавления возрастает до 100 Дж г⁻¹. При этом на барической зависимости при давлении 2.5 ГПа присутствует максимум, в котором энтальпия достигает 105 Дж г⁻¹ – если бы имело место монотонное увеличение энтальпии по мере возрастания давления деформирования, то значение энтальпии составило бы 85 Дж г⁻¹.

Немонотонный характер имеет и барическая зависимость размеров ОКР для алюминия в деформированных смесях – на зависимости присутствует минимум при давлении 1.0 ГПа и максимум при давлении 2.5 ГПа.

Важной характеристикой твердых тел при пластическом деформировании под высоким давлением является напряжение течения. Этот параметр зависит от строения наружных электронных оболочек атомов. В случае алюминия линейная барическая зависимость напряжения течения при давлении 2.4 ГПа меняет угол наклона – этот эффект связан с изменениями в электронной подсистеме деформируемого металла. Совпадение давлений экстремумов на барических зависимостях энтальпии плавления и размеров ОКР для алю-

миния в деформированных смесях с давлением, при котором регистрируются изменения на барической зависимости напряжения течения, может означать, что и экстремумы на барических зависимостях деформированных смесей связаны с изменениями в электронной подсистеме алюминия.

Химическая активность атомов определяется строением наружных электронных оболочек. Экстремумы на барических зависимостях энthalпий различных химических процессов в деформированных смесях свидетельствуют об изменениях химической активности компонентов в узком диапазоне давлений, что неизбежно связано с изменениями в электронной подсистеме гетерогенного твердого тела в узком диапазоне давлений. Очевидно, в случае окисления алюминия изменения реакционной способности связаны именно с изменениями в электронной структуре системы алюминий – оксид алюминия.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Жорин В.А., Шашкин Д.П., Ениколопан Н.С. Дробление кристаллов в процессе пластического течения при высоком давлении // Докл. АН СССР. 1984. Т. 278. № 1. С. 144–147.
2. Жорин В.А., Шашкин Д.П., Ениколопан Н.С. Рентгенографическое исследование металлов после воздействия высокого давления и сдвиговых деформаций // Журн. физич. химии. 1985. Т. LIX. № 12. С. 3052–3055.
3. Берлин Ю.А., Бешенко С.И., Жорин В.А., Ениколопан Н.С. Стимулированная давлением инъекция электронов в тонкие слои диэлектриков // Докл. АН СССР. 1982. Т. 262. № 4. С. 911–913.
4. Берлин Ю.А., Бешенко С.И., Жорин В.А., Галашина Н.М., Ениколопан Н.С. Стимулированная давлением инъекция носителей заряда из токопроводящих частиц в полимерные диэлектрики и новый подход к созданию электропроводящих композиционных материалов // Докл. АН СССР. 1982. Т. 264. № 6. С. 1402–1404.
5. Жорин В.А., Киселев М.Р., Ролдугин В.И. Термоиницируемые процессы в смесях алюминия с некоторыми органическими кислотами после пластического деформирования под высоким давлением // Журн. физич. химии. 2017. Т. 91. № 11. С. 1–9.
6. Жорин В.А., Киселев М.Р., Ролдугин В.И. Тепловые процессы в смесях алюминия с некоторыми спиртами после пластического деформирования под высоким давлением // Коллоидный журнал. 2018. Т. 80. № 4. С. 339–405.
7. Жорин В.А., Киселев М.Р., Грачев А.В., Ладыгина Т.А. Окисление алюминия в смесях с полиэтиленом после пластического деформирования под высоким давлением // Физика горения и взрыва. 2018. Т. 54. № 1. С. 52.
8. Жорин В.А., Киселев М.Р., Котенев В.А. Тепловые процессы в смесях железа с полимерами и низкомолекулярными органическими соединениями после пластического деформирования под высоким давлением // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2020. Т. 56. № 4. С. 374–381.
9. Жорин В.А., Киселев М.Р., Котенев В.А. Термогравиметрическое и ДСК-исследование смесей алюминия с 20 масс.% низкомолекулярных органических соединений после пластического деформирования под высоким давлением // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2020. Т. 56. № 5. С. 530–538.
10. Жорин В.А., Киселев М.Р., Мухина Л.Л., Пуряева Т.П., Разумовская И.В. Рентгеноструктурное и калориметрическое исследование смесей Al–Cu после пластического деформирования под высоким давлением // Химическая физика. 2008. Т. 27. № 2. С. 39–46.
11. Bridgman P.W. Effects of high shearing stress combined with high hydrostatic pressure // Phys. Rev. 1935. V. 48. № 10. P. 825–847.
12. Bridgman P.W. Shearing phenomena at high pressures, particularly in inorganic compounds // Proc. Amer. Acad. Arts Sci. 1937. V. 71. № 9. P. 387–460.
13. Верецагин Л.Ф., Зубова Е.В. Зависимость силы сдвига элементов от порядкового номера при больших давлениях // Физика металлов и металловедение. 1957. Т. 5. № 1(3). С. 171–173.
14. Barker H.A., Evans T. The influence of hydrostatic pressure on recovery and recrystallization of aluminium // High temperatures – high pressure. 1969. V. 1. P. 465–476.
15. Presnyakova O.V., Zaitsev V.I., Doroshenko N.A. Aluminium polygonisation under high pressure // Phys. Stat. Sol. A. 1979. V. 52. P. 627–633.
16. Presnyakova O.V., Zaitsev V.I., Fomchenko V.A. Evolution of Dislocation Structure of Aluminum during Creep under High Pressure // Phys. Stat. Sol. A. 1980. V. 61. P. 287–293.
17. Ogata S., Li J., Yip S., Ideal Pure Shear Strength of Aluminum and Copper // Science. 2002. V. 298. P. 807–811.

**НАНОРАЗМЕРНЫЕ И НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ
МАТЕРИАЛЫ И ПОКРЫТИЯ**

УДК 544.653

**УСЛОВИЯ ФОРМИРОВАНИЯ ПОРИСТЫХ ОКСИДНЫХ ПОКРЫТИЙ,
ПОДАВЛЯЮЩИХ КОРОННЫЙ РАЗРЯД ПРИ ПЕРЕДАЧЕ
ЭЛЕКТРИЧЕСТВА ПО СИЛОВЫМ ВЫСОКОВОЛЬТНЫМ ПРОВОДАМ**© 2022 г. А. И. Мамаев¹, *, В. А. Мамаева¹, А. Е. Рябиков¹, Ю. Н. Долгова¹¹Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
“Национальный исследовательский Томский государственный университет” (НИ ТГУ),
пр. Ленина, 36, Томская обл., Томск, 634050 Россия

*e-mail: aim1953@yandex.ru

Поступила в редакцию 24.11.2021 г.

После доработки 06.12.2021 г.

Принята к публикации 11.01.2022 г.

Разработаны пористые неметаллические неорганические покрытия, сформированные методом импульсного микроплазменного оксидирования алюминиевого провода марки А5Е, применяемого в сталеалюминиевых проводах. Покрытия снижают потери мощности на коронный разряд от 80 до 20% и повышают напряжение возникновения коронного разряда при передаче электричества по силовым высоковольтным проводам. Выявлено пять наиболее важных параметров таких покрытий: толщина, пористость, диаметр пор, смачиваемость и тангенс диэлектрических потерь. Разработана основа методики экспрессной оценки эффективности подавления покрытиями коронного разряда на основании тангенса диэлектрических потерь.

Ключевые слова: подавление коронного разряда, импульсное микроплазменное оксидирование, пористые оксидные покрытия

DOI: 10.31857/S0044185622040131**ВВЕДЕНИЕ**

До 30% от общих потерь при передаче электроэнергии по силовым высоковольтным проводам с напряжением 300 кВ и выше составляют потери мощности на коронный разряд [1]. Уменьшение потерь электроэнергии актуально и важно как с экономической стороны, так и со стороны требований “зеленой” энергетики. Один из методов подавления коронного разряда на проводах – нанесение покрытий [2, 3]. Современным и перспективным методом формирования неорганических покрытий является импульсное микроплазменное оксидирование [4], условия которого подобны тем, которые возникают во время коронного разряда на влажных высоковольтных проводах при передаче по ним электрического тока [5, 6].

Потери мощности на коронный разряд на сухом проводе невелики, но становятся существенными при смачивании провода, например, атмосферной влагой (туман, дождь). Следовательно, особое значение приобретает разработка (создание и исследование) покрытий, эффективно по-

давливающих коронный разряд на проводе во влажной среде.

Ранее [7] авторами смоделированы начальные стадии возникновения коронного разряда, показавшие возможность его подавления на 80%. Экспериментальные результаты показали снижение потерь мощности на 20%. Отличие между теоретическими (80%) и практическими (20%) значениями, вероятно, связано с тем, что сформированные покрытия имеют как сквозную, так и поверхностную пористость. Электрическая прочность пористого материала при моделировании принята бесконечно высокой, а коэффициент диффузии в уравнениях Фика равен молекулярному. При этом можно ожидать отличие молекулярного коэффициента диффузии от эффективного при высоком напряжении электрического поля [7]. Кроме этого, необходимо понимать, насколько потенциал провода превышает потенциал возникновения коронного разряда.

Когда на проводе сформировано покрытие, важными становятся характеристики пористого неметаллического неорганического слоя, в частности – размер пор. При малых диаметрах пор смачивание затруднено, так как в порах возника-

ет расклинивающее давление [7]. Следовательно, необходима разработка пористых покрытий с оптимальными параметрами пористости. Импульсное микроплазменное оксидирование давно зарекомендовало себя как способ, позволяющий наносить на вентильные металлы покрытия с требуемыми размерами пор, пористостью, толщиной, составом, структурой и прочими физико-химическими и механическими характеристиками. Свойства покрытий зависят от условий их формирования (электролит, режим), что изучено достаточно полно [4]. На основании большого накопленного опыта метод импульсного микроплазменного оксидирования может быть успешно использован для создания функциональных покрытий на силовых высоковольтных проводах.

Исследование потерь мощности на коронный разряд является весьма затратной процедурой. Разработка методики экспрессной оценки эффективности подавления покрытиями коронного разряда является актуальной задачей как с точки зрения снижения затрат (время, ресурсы, финансы), так и для обеспечения стабильного и достоверного выходного контроля покрытий. Поэтому выявление связи характеристик покрытий, напрямую зависящих от условий их формирования, с их электрофизическими свойствами, например величиной тангенса диэлектрических потерь, является актуальной задачей.

Цель работы – создание и исследование пористых наноструктурных неметаллических неорганических покрытий, полученных методом импульсного микроплазменного оксидирования, эффективно подавляющих коронный разряд на силовых высоковольтных проводах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве материала основы выбрали алюминий марки А5Е, так как он является основным в производстве сталеалюминиевых проводов марки АС 300/39 (ГОСТ 839–80). В табл. 1 приведены разработанные условия импульсного микроплазменного нанесения покрытий, снижающих потери мощности на коронный разряд при передаче электрической энергии по алюминиевому проводу марки А5Е, а также приведены соответствующие каждому покрытию значения тангенса диэлектрических потерь, измеренные мостом “Е7-8” по стандартной методике (ГОСТ 22372-77). В качестве солей выбрали нейтральные, хорошо растворимые в воде соединения, которые не приведут к коррозии стального сердечника провода. Среда электролита – нейтральная или слабощелочная. Добавки (Na_2SiO_3 , KMnO_4 , $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$) выбрали

из соображений, ставящих перед собой цель создания покрытий с лучшей электрической прочностью и малой пористостью.

Покрытия обладают необходимыми механической прочностью и коррозионной стойкостью. С увеличением продолжительности обработки и длительности импульса тангенс диэлектрических потерь уменьшается (табл. 1). Потери мощности на коронный разряд и напряжение возникновения коронного разряда регистрировали на базе лабораторной установки высокого напряжения (действующее напряжение – до 100 кВ) инженерной школы энергетики НИ ТПУ. Для проверки способности покрытий снижать потери мощности на коронный разряд и для проверки ранее [7] разработанных математических моделей взяли провода диаметром 5.5 мм марки А5Е с микроплазменным покрытием; образец сравнения – новый провод диаметром 5.5 мм без покрытия. Диаметр провода выбрали из условий работы высоковольтной установки. Провод устанавливали в крепления штатива (расстояние между проводом и “землей” – 23.8 см) и вытягивали, регулируя положение крепежных механизмов штатива. Потери мощности, полученные для провода диаметром 5.5 мм, могут быть пересчитаны по стандартной методике [8] для других диаметров провода и для более высоких напряжений. Потери мощности определяли по площади гистерезиса вольт-кулоновой характеристики сухих и влажных проводов с покрытием и без покрытия при различных напряжениях [9]. Напряжение возникновения коронного разряда регистрировали осциллографом “GW Instek GOS-620FG” в момент резкого искажения симметричности гистерезиса вольт-кулоновой характеристики. Толщину покрытия измеряли вихревым толщиномером “QuaNix 1500”.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование полученных образцов с помощью сканирующей электронной микроскопии позволило увидеть (рис. 1) поверхность покрытий, сформированных методом импульсного микроплазменного оксидирования при поляризующем напряжении 300 В, частоте тока 50 Гц в электролите состава: H_3BO_3 – 35 г/л, H_3PO_4 – 11 г/л, KOH – 15 г/л, NaF – 10 г/л; продолжительность оксидирования – 10 минут. Цвет покрытия – серый, при смачивании – темно-серый.

Получены стабильные пористые покрытия с пористостью до 15% и с квазиравномерно расположенными порами диаметром 1–10 мкм (рис. 1); поверхностная и сквозная пористости отличаются [7]. С увеличением длительности импульса по-

Таблица 1. Условия нанесения покрытий и тангенс диэлектрических потерь

№	Состав, г/л	Режим			tgφ, %
		U, В	t, мин	τ, мкс	
1	Na ₂ SiO ₃ ·9H ₂ O – 15 г/л, KOH – 3 г/л, Na ₂ HPO ₄ ·10H ₂ O – 8 г/л	400	15	100	7.2
2	Na ₂ SiO ₃ ·9H ₂ O – 15 г/л, KOH – 3 г/л, Na ₂ HPO ₄ ·10H ₂ O – 8 г/л	400	30	100	6.2
3	Na ₂ HPO ₄ ·10H ₂ O – 20 г/л, Na ₂ B ₄ O ₇ ·12H ₂ O – 10 г/л, KMnO ₄ – 10 г/л	400	15	100	2.5
4	Na ₂ HPO ₄ ·10H ₂ O – 20 г/л, Na ₂ B ₄ O ₇ ·12H ₂ O – 10 г/л, KMnO ₄ – 10 г/л, K ₃ Fe(CN) ₆ – 5 г/л	400	12	100	4.3
5	Na ₂ HPO ₄ ·10H ₂ O – 20 г/л, Na ₂ B ₄ O ₇ ·12H ₂ O – 10 г/л, K ₃ Fe(CN) ₆ – 5 г/л	400	15	100	1.4
6	Na ₂ HPO ₄ ·10H ₂ O – 20 г/л, Na ₂ B ₄ O ₇ ·12H ₂ O – 10 г/л, KMnO ₄ – 10 г/л, K ₃ Fe(CN) ₆ – 10 г/л	300	10	50	5.2
				100	6.5
				150	6.0
		200		200	1.3
				50	12.0
				100	7.5
7	Na ₂ HPO ₄ ·10H ₂ O – 10 г/л, Na ₂ B ₄ O ₇ ·12H ₂ O – 5 г/л, K ₃ Fe(CN) ₆ – 10 г/л	300	10	150	8.5
				200	10.5
				50	8.5
				100	9.0
				150	6.7
				200	5.4

верхностная пористость, диаметр пор и расстояние между порами увеличиваются. При длительности импульса 150 мкс появляются поры с диаметром 30 мкм и более.

Смачивание и растекание жидкости по поверхности связаны с величиной поверхностного натяжения жидкости [10], которая зависит от поляризационного потенциала [5, 6]. Весовые измерения сухого и мокрого покрытий аналогичны ранее применявшейся методике исследования пористости [4, С. 343], но не дают представления о смачиваемости из-за большой ошибки, связанной с испарением и/или сохранением пленки воды на поверхности покрытия (в отличие от масла). Ввиду того, что проведение таких измерений не отражает реальные условия работы покрытия при

высоких напряжениях, изучение смачиваемости проводили визуально: по появлению более темных оттенков в цвете покрытия после контакта с водой, а также по увеличению веса при отсутствии капель.

На рис. 2 показана зависимость толщины покрытия от продолжительности его микроплазменного формирования при длительности импульса 200 мкс, частоте тока 50 Гц в электролите состава: H₃BO₃ – 35 г/л, H₃PO₄ – 11 г/л, KOH – 15 г/л, NaF – 10 г/л.

В начальный период формирования покрытия скорость его нанесения составляет 1 мкм/мин, а с увеличением времени эта скорость уменьшается

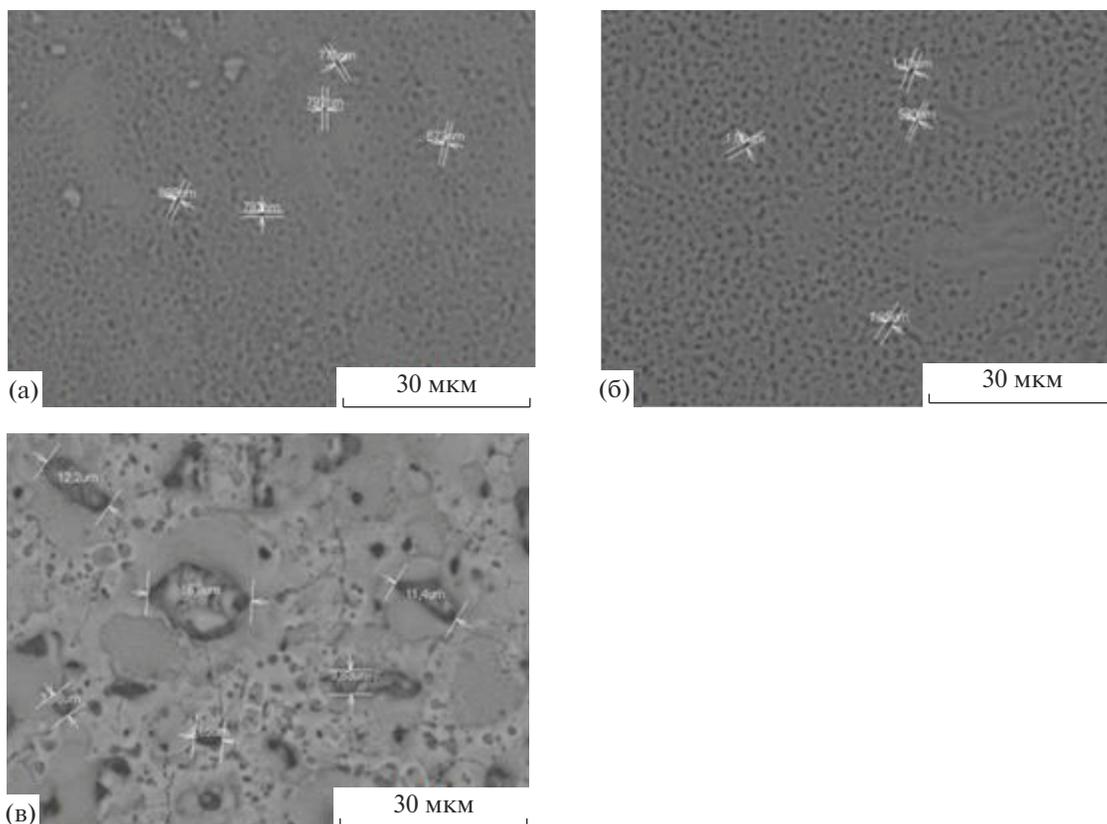


Рис. 1. Микрофотографии поверхности покрытия, полученного при различных длительностях импульса: 50 мкс (а), 100 мкс (б), 150 мкс (в).

(рис. 2). С увеличением напряжения толщина покрытия увеличивается.

Эффективность подавления коронного разряда покрытиями, сформированными на алюминиевых проводах марки А5Е при напряжении 400 В в электролите состава: H_3BO_3 – 17 г/л, H_3PO_4 – 5 г/л,

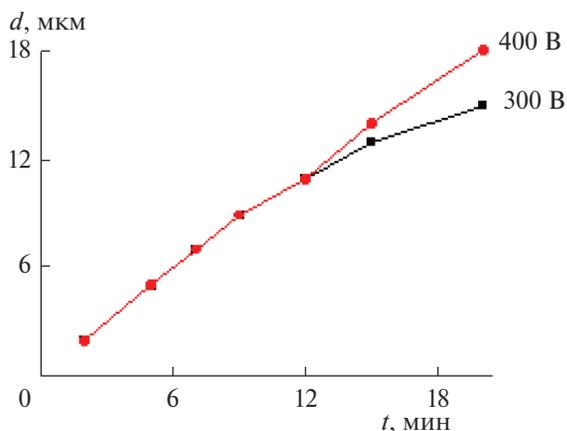


Рис. 2. Зависимость толщины покрытия (d) от продолжительности его формирования (t) при напряжении 300 и 400 В.

КОН – 7.5 г/л, NaF – 5 г/л, представлена в табл. 2. Результаты получены при напряжениях на проводе $U = 60$ кВ и $U = 75$ кВ. На основании вольт-кулоновых характеристик рассчитаны относительные снижения потерь мощности ($P_{\text{отн}}$) по формуле (1):

$$P_{\text{отн}} = \frac{P_{6/\text{п}} - P_{\text{п}}}{P_{6/\text{п}}} \times 100\%, \quad (1)$$

где $P_{6/\text{п}}$ – потери мощности на сухом и влажном проводе без покрытия при напряжении U на проводе, $P_{\text{п}}$ – потери мощности для сухого и влажного провода с покрытием при напряжении U на проводе.

Для покрытий, полученных в различных режимах, $P_{\text{отн}}$ и напряжение возникновения коронного разряда ($U_{\text{нач}}$) уменьшаются с уменьшением $\text{tg} \varphi$ (табл. 2). Для $U = 60$ кВ эта зависимость показана на рис. 3.

Как следует из рис. 3, тангенс диэлектрических потерь – один из основных параметров в методике экспрессной оценки эффективности подавления покрытиями коронного разряда.

В соответствии с модельными представлениями толщина покрытия, сформированного посред-

Таблица 2. Режимы формирования, напряжение возникновения коронного разряда, относительные снижения потерь мощности и тангенс диэлектрических потерь покрытий

Образец	Длит. импульса, мкс	Время нанесения, с	$U_{\text{нач.ср}} \pm \Delta$, кВ (сухой)	$U_{\text{нач.ср}} \pm \Delta$, кВ (влажный)	$P_{\text{отн}}, \%$ (75 кВ, сухой)	$P_{\text{отн}}, \%$ (60 кВ, сухой)	$P_{\text{отн}}, \%$ (75 кВ, влажный)	$P_{\text{отн}}, \%$ (60 кВ, влажный)	tgφ
Без покрытия	—	—	53.3 ± 0.2	49.94 ± 0.2	—	—	—	—	—
1	200	300	53.7 ± 0.6	52.32 ± 0.6	—	—	4	3	9
2	200	600	53.6 ± 0.5	52.86 ± 0.5	—	—	11.5	15	11
3	200	900	54.7 ± 0.5	53.46 ± 0.5	14	8	4	18.5	2.5
4	100	600	54.2 ± 0.2	50.66 ± 0.2	—	—	0.77	8	15
5	100	900	54.0 ± 0.4	50.16 ± 0.4	—	—	4	11	25
6	150	600	55.3 ± 0.4	54.8 ± 0.4	6	8	2.5	20	7
7	50	900	53.8 ± 0.2	53.46 ± 0.2	3	0	14	17	5

ством импульсного синусоидального напряжения частотой 50 Гц, составляет 15–20 мкм [7]. При меньшей толщине эффективность подавления коронного разряда уменьшается. На рис. 3а приведена точка относительного снижения потерь мощности при тангенсе диэлектрических потерь, соответствующем 9%. Эта точка соответствует условиям формирования покрытия 1 (табл. 2). Несмотря на малое значение тангенса диэлектрических потерь, толщина покрытия в этих условиях составляет 5 мкм, что сказывается на эффективности покрытия снижать потери мощности. Наибольшее снижение потерь мощности зарегистрировано при небольших отклонениях эксплуатационного напряжения провода от напряжения возникновения коронного разряда.

В табл. 3 представлены значения относительных снижений потерь мощности и напряжения возникновения коронного разряда для влажных проводов с покрытиями, полученными при дли-

тельности импульса 200 мкс, поляризующем напряжении 300 В или 400 В, частоте тока 50 Гц в электролите состава: H_3BO_3 – 35 г/л, H_3PO_4 – 11 г/л, KOH – 15 г/л, NaF – 10 г/л. Электролит выбран из соображений совместимости с материалами, используемыми в проводах марки АС, стабильности и экологичности состава (малой токсичности компонентов).

При увеличении номинального напряжения лабораторной высоковольтной установки относительные снижения потерь мощности для влажных проводов с покрытиями уменьшаются (табл. 3), что показано на рис. 4.

Оптимальная продолжительность микроплазменного формирования покрытия, эффективно снижающего потери мощности на коронный разряд, в указанном электролите составляет 720 с при напряжении 300 В и 540 с при напряжении 400 В (рис. 4). Эффективность подавления коронного разряда уменьшается с увеличением напря-

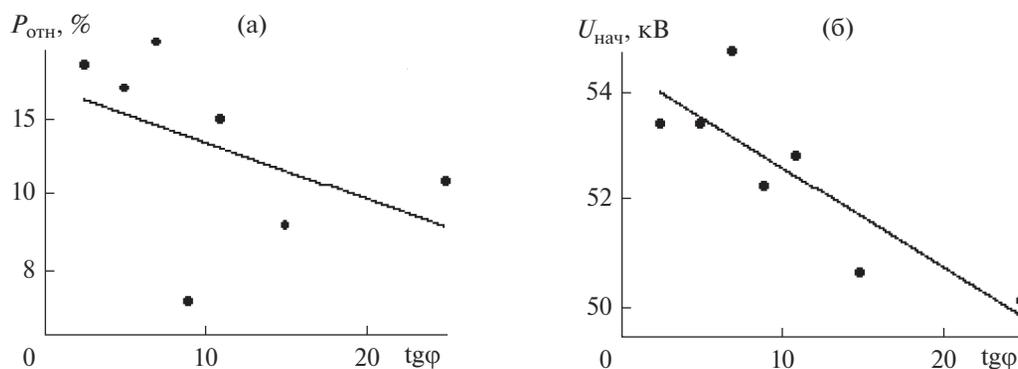
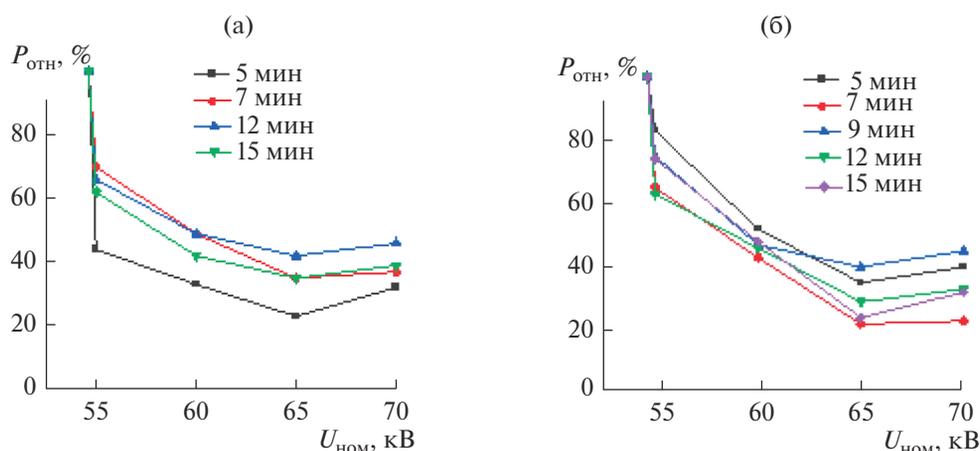
**Рис. 3.** Зависимость относительного снижения потерь мощности на коронный разряд (а) и напряжения возникновения коронного разряда (б) при передаче электричества по влажному проводу с покрытием от тангенса диэлектрических потерь для сухого покрытия.

Таблица 3. Зависимость $P_{\text{отн}}$ и $U_{\text{нач}}$ для влажных проводов с покрытием от условий нанесения покрытия и напряжения провода

	Режим нанесения покрытия		Напряжение возникновения коронного разряда ($U_{\text{нач.ср.}} \pm \Delta$), кВ	Относительные снижения потерь мощности ($P_{\text{отн}}$), %			
	U , В	t , мин		55 кВ	60 кВ	65 кВ	70 кВ
Провод без покрытия	—	—	49.94 ± 1.60	—	—	—	—
Провод с влажным покрытием	300	5	54.9 ± 0.09	44	33	23	32
		7	54.43 ± 0.39	70	49	35	37
		12	54.25 ± 0.59	66	49	42	46
		15	54.95 ± 0.14	62	42	35	39
	400	5	54.2 ± 0.15	83	52	35	40
		7	54.38 ± 0.39	65	43	22	23
		9	55.2 ± 0.28	75	47	40	45
		12	54.88 ± 0.28	63	46	29	33
		15	54.98 ± 0.18	74	48	24	32

**Рис. 4.** Зависимость относительных снижений потерь мощности ($P_{\text{отн}}$, %) от номинального напряжения ($U_{\text{ном}}$, кВ) лабораторной высоковольтной установки при исследовании влажных проводов с покрытиями, полученными при 300 В (а) и 400 В (б).

жения формирования покрытий (табл. 1, 2). Это связано с изменением формы и диаметра получаемых пор, которые влияют на тангенс диэлектрических потерь (рис. 3). Эффективность снижения покрытиями потерь мощности на коронный разряд выходит на уровень не менее 20% даже при высоких (на 20 кВ) превышениях напряжения провода по сравнению с потенциалом возникновения коронного разряда на проводе диаметром 5.5 мм.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработаны условия (электролиты и режимы) импульсного микроплазменного оксидирования

силовых высоковольтных проводов марки А5Е, позволяющие формировать пористые неметаллические неорганические покрытия, эффективно снижающие потери мощности на коронный разряд и повышающие напряжение возникновения коронного разряда при передаче электрической энергии по сухим и влажным силовым высоковольтным проводам. Установлено, что условия обработки проводов влияют на величину тангенса диэлектрических потерь сухих покрытий. Показано, что покрытие, эффективно подавляющее коронный разряд на проводах, работающих при частоте тока 50 Гц, должно обладать толщиной 15–20 мкм, пористостью – до 15%, диаметром пор – 1–10 мкм, тангенсом диэлектрических по-

ть — до 10%. Выявлена зависимость относительного снижения потерь мощности и напряжения возникновения коронного разряда на проводах во влажных условиях от тангенса диэлектрических потерь сухого покрытия. С уменьшением тангенса диэлектрических потерь снижаются потери мощности на коронный разряд и увеличивается напряжение возникновения коронного разряда, что можно использовать как основу для методики экспрессной оценки эффективности подавления покрытиями коронного разряда.

**Авторы выражают благодарность профессору, д. т. н. В.Ф. Вазову и доценту, к. т. н. Е.В. Старцевой (НИ Томский политехнический университет) за консультации и помощь в проведении высоковольтных измерений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Zhakiyev N., Tynyshtykbayev K., Norem J. et al.* // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 53 (2020). 015503. P. 8.
2. *Линии электропередачи 345 кВ и выше: Сб. трудов научно-исследовательского института энергетики США.* М.: Энергия, 1980. 410 с.
3. *Wenming Y., Rong Z., Xianli Z.* // *Nanoscale research letters.* 2016. № 11(1). P. 9.
4. *Мамаев А.И., Мамаева В.А., Бориков В.Н. и др.* Формирование наноструктурных неметаллических неорганических покрытий путем локализации высокоэнергетических потоков на границе раздела фаз. Томск: Изд-во Том. ун-та, 2010. 360 с.
5. *Феттер К.* Электрохимическая кинетика. М.: Химия, 1967. 856 с.
6. *Дамаскин Б.Б., Петрий О.А.* Введение в электрохимическую кинетику. М.: Высшая школа, 1983. 400 с.
7. *Мамаев А.И., Мамаева В.А., Долгова Ю.Н. и др.* // *Изв. вузов. Физика.* 2022. Т. 65. № 1.
8. СО 153-34.20.172 (РД 34.20.172) Руководящие указания по учету потерь на корону и помех от короны при выборе проводов воздушных линий электропередачи переменного тока 330–750 кВ и постоянного тока 800–1500 кВ. М.: СЦНТИ ОРГРЭС, 2009. 74 с.
9. ГОСТ Р 55191-2012 (МЭК 60270:2000). Методы испытания высоким напряжением. Измерение частичных разрядов. М.: Стандартинформ, 2014. 47 с.
10. *Ролдугин В.И.* Физикохимия поверхности. Долгопрудный: Интеллект, 2011. 568 с.

**НАНОРАЗМЕРНЫЕ И НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ
МАТЕРИАЛЫ И ПОКРЫТИЯ**

УДК 615.465

**ИССЛЕДОВАНИЕ БИОСОВМЕСТИМОСТИ НАНОСТРУКТУРНОГО
ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ АМОРФНОГО УГЛЕРОДА И НАНОЧАСТИЦ
ЗОЛОТА НА ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ *IN VIVO* МОДЕЛИ**

© 2022 г. С. В. Шкодкин^{1, 2, *}, А. Я. Колпаков¹, М. Г. Ковалева¹, В. Н. Дмитриев^{1, 3},
Е. Г. Пономарев¹, В. Ю. Нечипоренко¹, К. С. Шкодкин¹

¹ФГАОУ ВО “Белгородский государственный национальный исследовательский университет”,
ул. Победы, 85, Белгород, 308015 Россия

²ОГБУЗ “Белгородская областная клиническая больница Святителя Иоасафа”,
ул. Некрасова, 8/9, Белгород, 308007 Россия

³ОГБУЗ “Белгородский онкологический диспансер”,
Куйбышева, Белгород, 308010 Россия

*e-mail: shkodkin-s@mail.ru

Поступила в редакцию 29.07.2021 г.

После доработки 03.04.2022 г.

Принята к публикации 13.04.2022 г.

Современная медицина не может не ассоциироваться без временной или постоянной имплантации различных медицинских устройств. Применение драгоценных металлов, в том числе, в качестве добавки в защитные покрытия для обеспечения биосовместимости имплантатов имеет достаточно давнюю историю и современное продолжение. В данной работе на экспериментальной установке с использованием импульсного вакуумно-дугового источника плазмы на проволоку из никелида титана диаметром 250 мкм наносили покрытия толщиной 200 нм на основе углерода, легированного 25% золота. Для исследования биосовместимости выполняли имплантацию в толщу ткани печени отрезков проволоки длиной 7 мм. В основной группе (20 животных) имплантировали проволоку с покрытием из аморфного углерода и наночастиц золота, в контрольной (20 животных) использована проволока без покрытия. Из эксперимента животных выводили путем передозировки хлоралгидратного наркоза на 14-е и 30-е сутки и проводили морфологическое исследование зоны имплантации. К 14 суткам имплантации не зарегистрированы кровоизлияния и некробиотические изменения по имплантационному каналу. В основной группе наблюдения отмечена активная фибробластическая реакция. Сформированная капсула (286 ± 43 мкм) представлена 17–22 слоями незрелой соединительной ткани с большим количеством фибробластов (173 ± 32 клетки в поле зрения) и единичных фиброцитов (12 ± 5 клеток в поле зрения). В контрольной группе капсула 22.4 ± 3.1 мкм, ($p < 0.0001$), представлена 4–5 слоями компактно расположенных коллагеновых волокон и равномерно распределенными фибробластами (25 ± 8 клеток в поле зрения) ($p < 0.001$). Аналогичные тенденции, включающие организацию соединительной ткани, прослеживаются и на 30 сутки наблюдения. В результате получены перспективные для разработки костных имплантатов результаты.

DOI: 10.31857/S0044185622040209

ВВЕДЕНИЕ

Современная медицина не может не ассоциироваться без временной или постоянной имплантации различных медицинских устройств. При этом поражает широта их использования и, соответственно, тот спектр требований, которые к ним предъявляются. Несмотря на это разнообразие, существует ряд характеристик, которые изучаются в отношении имплантатов всех локализаций. К ним следует отнести биосовместимость, цитотоксичность, мута- и онкогенность, адгезивные свойства, возможность бактериальной кон-

таминации и цито модифицирующие свойства [1–4]. Последние зачастую зависят не только от материала, из которого изготовлен имплантат, но и характеристик наноструктуры его поверхности [5, 6].

Биосовместимость — это свойство является ключевым в запуске такого типичного патофизиологического процесса как воспаление. Поэтому остальные процессы (цитотоксичность, мута- и онкогенность, адгезивные свойства и возможность бактериальной контаминации) могут быть

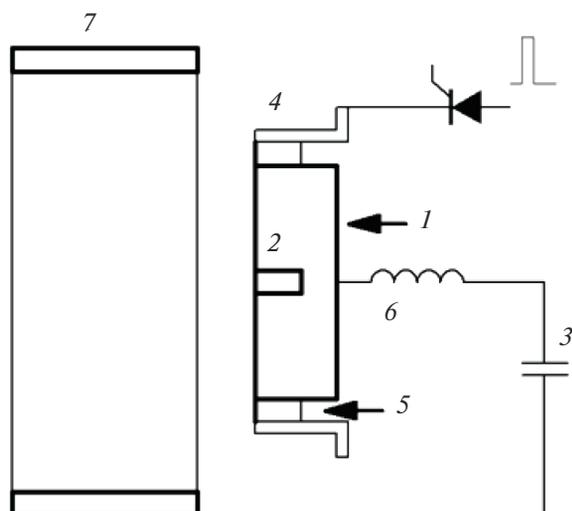


Рис. 1. Импульсный вакуумно-дуговой источник плазмы: 1 – графитовый катод; 2 – вставка из золота или серебра; 3 – емкостной накопитель; 4 – поджигающий электрод; 5 – диэлектрическое кольцо; 6 – формирователь импульса; 7 – анод.

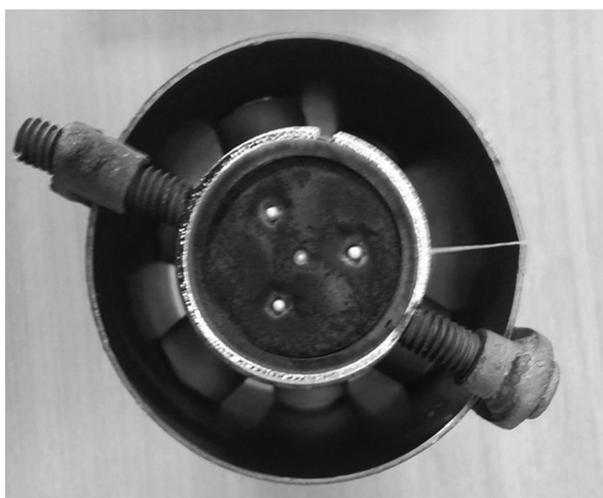


Рис. 2. Катодный узел импульсного вакуумно-дугового источника плазмы.

связаны как раз со степенью и качеством воспалительной реакции [7–9].

Применение драгоценных металлов для обеспечения биосовместимости имплантатов имеет достаточно давнюю историю и современное продолжение [10, 11]. Их использование в качестве покрытий резко сократило себестоимость имплантатов и устранило недостатки, связанные с биомеханическими характеристиками, а точнее расширило их спектр, что было бы невозможным, если бы имплантат полностью состоял из одного материала. Так, бактерицидные и антипролифе-

ративные свойства драгоценных металлов с успехом использованы при изготовлении мочеточниковых и коронарных стентов и эндопротезов суставов. В первом случае покрытие было нанесено на полимерную, в других – на металлическую основу с различными физико-механическими характеристиками [12–14].

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Ранее было установлено, что метод формирования покрытий, легированных серебром кардинально влияет на размер нанокристаллитов серебра [15]. А именно, импульсный вакуумно-дуговой метод, обладающий на порядок большей плотностью плазмы, по сравнению с методом магнетронного распыления позволяет получать нанокластеры серебра с размерами порядка 5 нм. Покрытия на основе углерода, легированного золотом, получали на экспериментальной установке, с использованием импульсного вакуумно-дугового источника плазмы оригинальной конструкции. На рис. 1 приведена принципиальная схема импульсного вакуумно-дугового источника плазмы, а на рис. 2 – катодный узел этого источника.

Катод диаметром 30 мм, изготовленный из графита марки МПГ-6, содержал четыре вставки из золота с чистотой 99.9% диаметром 2 мм. Кроме того, использовали импульсный вакуумно-дуговой источник плазмы с катодом из графита без вставок. Емкостной накопитель емкостью 2000 мкФ заряжали до напряжения 300 В. Длительность импульса разряда составляла 1.0 мс, частота следования импульсов – 2 Гц.

Алгоритм управления работой этих двух источников позволял получать покрытия с различным содержанием золота (от 0 до 25%). В нашем исследовании использовано углеродное покрытие, содержащее 25% золота (С:Аu25), толщиной 200 нм, нанесенное на проволоку из никелида титана диаметром 250 мкм. Перед нанесением покрытия подложка обрабатывалась ионами аргона с помощью ионного источника с замкнутым дрейфом электронов при напряжении разряда 2.0 кВ и токе разряда 80 мА в течение 3 мин. Толщина покрытия задавалась количеством импульсов разряда и определялась предварительно на поперечных сколах с использованием растрового электронного микроскопа QUANTA 600 FEG.

Для исследования особенностей электронной структуры углеродных покрытий, размера и морфологии, содержащихся в нем частиц золота, использованы аналитические методы просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (HRTEM), в том числе метод спектроскопии характеристических потерь энергии электронами при ускоряющем напряже-

нии 200 кВ в колонне просвечивающего электронного микроскопа Tecnai G2 F20 S-TWIN. На рис. 3 приведены электронно-микроскопические изображения покрытия С:Аu25. С использованием просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения установлено, что в углеродном покрытии содержатся нанокристаллиты золота размером порядка 5 нм. Параметры кристаллической решетки частиц соответствуют известным из литературы значениям золота (кубическая гранцентрированная решетка, пространственная группа Fm-3m, параметры решетки $a = 4.0781 \text{ \AA}$).

Для проведения рентгенофазового анализа образцов использовали интеллектуальную рентгеновскую дифракционную систему SmartLab – Rigaku ($\text{CuK}\alpha$ -излучение, Ni фильтр). Рентгенофазовый анализ (РФА) поверхностного слоя осуществляли в геометрии скользящего падения параллельного пучка. Диапазон съемки 20–80 град 2θ , шаг 0.02 град, скорость сканирования 1.5 град/мин, угол падения – 1 град ω .

На рис. 4 приведена рентгеновская дифрактограмма углеродного покрытия, легированного золотом. На дифрактограмме наблюдаются линии присущие золоту Au (111) и Au (220). Эти пики свидетельствуют о том, что золото находится в нанокристаллическом состоянии, что подтверждает результаты, полученные методом HRTEM.

Для исследования биосовместимости использована изученная нами ранее экспериментальная модель [15], в эксперимент включены лабораторные крысы линии Wistar обоего пола массой 250–280 г. Перед началом эксперимента животных выдерживали на карантине в течение 7 сут в стандартных условиях вивария. Хирургические вмешательства выполнены в экспериментальной операционной центра “Фармация” БелГУ в асептических условиях под общей анестезией (хлоралгидрат 300 мг/кг внутривенно). Из срединного лапаротомного разреза выполняли имплантацию в толщу ткани печени по два стерильных отрезка проволоки длиной 7 мм по направлению от дистального края к воротам печени. В основной группе (20 животных) имплантировали проволоку с покрытием из аморфного углерода и наночастиц золота, в контрольной (20 животных) использована проволока без покрытия.

Из эксперимента животных выводили путем передозировки хлоралгидратного наркоза на 14-е и 30-е сутки после имплантации. Данная экспериментальная модель апробирована для оценки биосовместимости металлических имплантатов и показала хорошие чувствительность и воспроизводимость [16]. Сроки морфологического исследования выбраны с учетом стандартной динамики течения раневого процесса: стихания

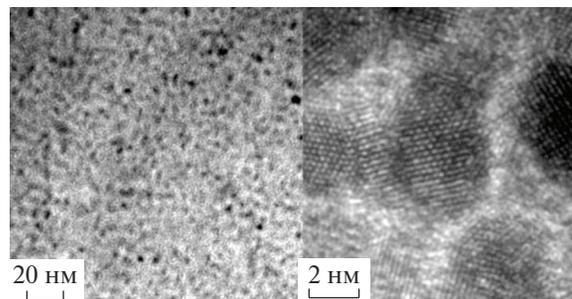


Рис. 3. Электронно-микроскопическое изображение покрытия С:Аu25.

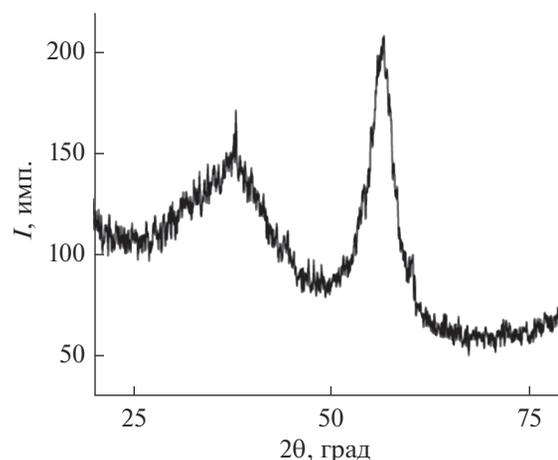


Рис. 4. Рентгеновская дифрактограмма углеродного покрытия, легированного золотом.

неспецифической воспалительной реакции, обусловленной хирургической травмой, к 14-м суткам и стабилизацией и завершением процессов коллагеногенеза к 30 суткам после имплантации. Распределение животных в группах приведено в табл. 1.

Извлеченные органы после макроскопического исследования фиксировали в 10% растворе формалина, нарезали в поперечном направлении к имплантату через всю толщу и заливали в парафин. Срезы для гистологического исследования толщиной 5 мкм окрашивали гематоксилином и эозином. Для оценки соединительнотканых структур использовали окраску по Маллори.

Описательное исследование гистологических препаратов выполняли под микроскопом Axio Scope A1 (Carl Zeiss Microimaging GmbH, Германия). Основная часть морфологического исследования выполнена после создания электронной галереи изображений с помощью полуавтоматического сканера микропрепаратов Mirax Desk (Carl Zeiss Microimaging GmbH, Германия), что позволяло максимально стандартизовать режимы морфометрического исследования. Увеличение

Таблица 1. Распределение экспериментальных животных

Группа/Материал	Сроки наблюдения		
	14-е сутки	30-е сутки	всего
Основная группа/никелид титана с покрытием С:Аu25	10	10	20
Контрольная группа/никелид титана	10	10	20
ИТОГО	20	20	40

сканирующего объектива $\times 20$. Увеличение на микрофотографиях и изображениях при анализе варьировало от $\times 20$ (при отсутствии программного увеличения) до $\times 1200$ (при 60-кратном цифровом увеличении).

Критериями биосовместимости считали толщину формирующихся реактивных тканевых зон и капсул и относительное количество клеточных элементов, характеризующих различные стадии раневого процесса: полиморфно-ядерные лейкоциты всех типов, лимфоциты, гистиоциты, фибробласты. Статистическую обработку производили средствами электронной таблицы Ms Excel. Достоверность различий определяли непараметрическим критерием Манна–Уитни, статистически значимыми считали различия при вероятности больше 95%.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Морфологическое исследование воспалительной реакции паренхимы печени выявило качественные и количественные различия, зависящие от свойств материала имплантата. К 14 сут имплантации не зарегистрированы кровоизлияния как следствие хирургической травмы и не было обнаружено некробиотических изменений по имплантационному каналу. Это можно объяснить атравматичностью имплантации проволоки данного диаметра и отсутствием прямой цитотоксичности у исследуемых материалов.

На 14-е сутки исследования в серии с имплантацией проволочных отрезков, содержащих оригинальное покрытие, в паренхиме печени четко идентифицируются места введения имплантатов – их ложе в виде полости (отверстия на гистологических срезах) диаметром 210–250 мкм, соответствующие диаметру использованных имплантатов. Участков некрозов в зоне имплантации не выявлено ни в одном из наблюдений. Для этой серии характерна активная фибробластическая реакция и моноклеарная инфильтрация по периферии образованной капсулы. Вокруг места расположения имплантата четко определяется зона реактивных изменений, по ходу введения проволочных отрезков наблюдаются “дорожки” из незрелой грануляционной ткани (рис. 5). Сформированная к 14 суткам наблюдения огра-

ничительная реактивная зона имеет ширину 286 ± 43 мкм, представлена 17–22 слоями незрелой соединительной ткани с заметным количеством фибробластов (173 ± 32 клетки в поле зрения) и единичных фиброцитов (12 ± 5 клеток в поле зрения) (рис. 5а). Элементы воспалительного инфильтрата локализуются в периферических отделах сформированной капсулы, толщине клеточного вала 55.3 ± 16.8 мкм (рис. 5г). Последний представлен преимущественно малыми лимфоцитами (64 ± 19 клеток в поле зрения), с примесью единичных полиморфно-ядерных лейкоцитов (28 ± 7 клеток в поле зрения) и гистиоцитов – 15 ± 6 клеток в поле зрения (рис. 5б–5г). Элементы воспалительного инфильтрата распределены неравномерно, плотность скопления клеточных элементов увеличивается параваскулярно и по периферии капсулы (рис. 5б, 5в).

В контрольной серии при использовании имплантатов без покрытия практически отсутствовала фибробластическая реакция, морфологические изменения оказались минимальными, что, в том числе, обусловило статистически значимые различия по сравнению с основной группой наблюдения. При обзорном микроскопическом исследовании вокруг мест расположения имплантатов – отверстий в гистологических срезах – заметная реактивная зона не определяется (рис. 6). На 14-е сутки капсула не выражена, толщиной 22.4 ± 3.1 мкм, лучше визуализируется на увеличении $\times 400$, достоверно меньше, чем при использовании покрытых металлических имплантатов ($p < 0.0001$). Уже на этом сроке структура капсулы достаточно зрелая и представлена 4–5 слоями компактно расположенных коллагеновых волокон и равномерно распределенными фибробластическими элементами (25 ± 8 клеток в поле зрения) ($p < 0.001$). Единичные диффузно расположенные лимфоидные инфильтраты не содержат полиморфно-ядерных лейкоцитов. Количество малых лимфоцитов составляет 19 ± 6 клеток в поле зрения ($p < 0.01$), гистиоцитов – 8 ± 4 клетки в поле зрения ($p < 0.05$, рис. 6б, 6в). Участками соединительная ткань непрерывно переходит в окружающие стромальные структуры.

На 30-е сутки исследования в печени животных основной группы также определяется капсула инородного тела, представленная зрелой со-

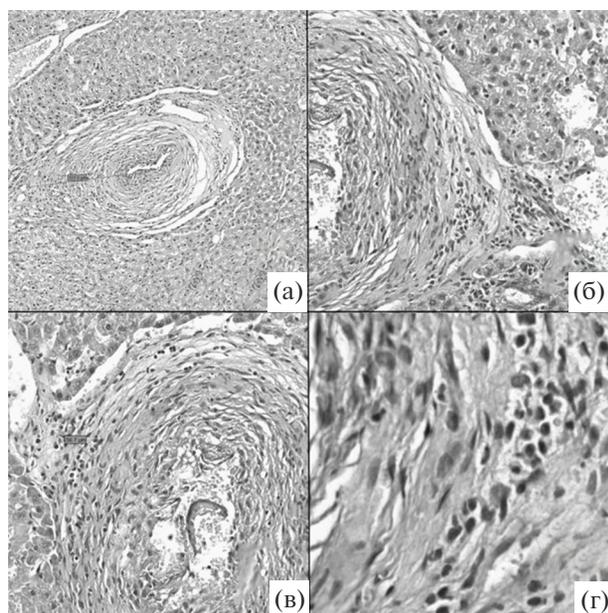


Рис. 5. Общая картина печени на 14-е сутки после введения имплантата с оригинальным покрытием. Окраска гематоксилином и эозином. Микрофото увеличение: (а) 10 (цифровое) \times 20 (сканирующий объектив); (б) 40 (цифровое) \times 20 (сканирующий объектив); (в) 20 (цифровое) \times 20 (сканирующий объектив); (г) 60 (цифровое) \times 20 (сканирующий объектив). Пояснения в тексте.

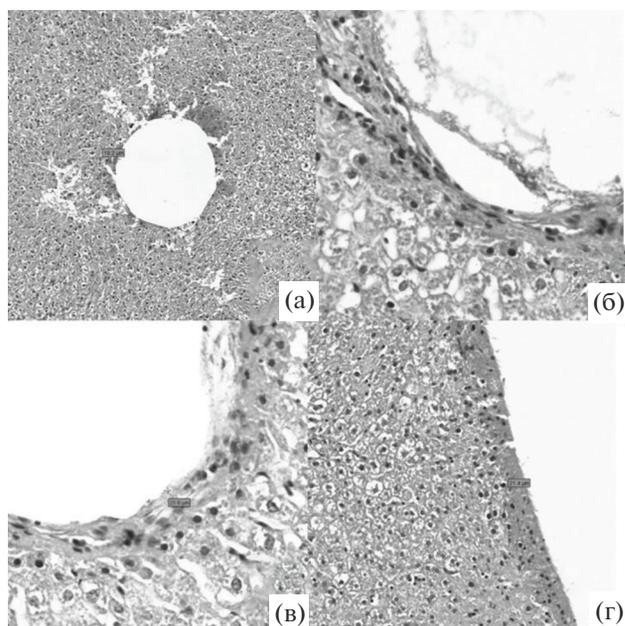


Рис. 6. Общая картина печени на 14-е сутки после введения имплантата без покрытия. Окраска гематоксилином и эозином. Микрофото увеличение: (а) 20 (цифровое) \times 20 (сканирующий объектив); (б) и (в) 60 (цифровое) \times 20 (сканирующий объектив); (г) 40 (цифровое) \times 20 (сканирующий объектив). Пояснения в тексте.

единительной тканью. Однако ближе к имплантату продолжают процессы коллагеногенеза, выявляются незрелые фибробласты. Морфометрические характеристики толщины капсулы и выраженности характера воспалительной инфильтрации достоверно отличаются внутри группы по сравнению с 14 сутками наблюдения. Средняя толщина капсулы уменьшается и составляет 115.8 ± 28.7 мкм. Структура ее гомогенная и представлена 13–19 слоями как компактных, так и рыхлых коллагеновых волокон без дифференциации на зоны, что наиболее заметно при окраске по Маллори, содержит как фиброциты (83 ± 34 клетки в поле зрения), так и зрелые фибробласты (102 ± 28 клеток в поле зрения) (рис. 7). Незначительные, диффузно расположенные по периферии капсулы, имеющие толщину 22.1 ± 8.4 мкм, клеточные инфильтраты представлены малыми лимфоцитами (35 ± 7 клеток в поле зрения) и единичными гистиоцитами 7 ± 3 клеток в поле зрения (рис. 7б–7г). Полиморфно-ядерные лейкоциты не определяются (рис. 7б–7г).

На 30-е сутки после имплантации в контрольной группе наблюдения динамика изменений аналогична предыдущей серии эксперимента и проявляется в организации отграниченной капсулы, уменьшении ее толщины в среднем до 9.2 ± 2.4 мкм (рис. 8). В печени капсула вокруг имплантатов компактная, хорошо дифференци-

руется при окраске по Маллори, образована 2–3 слоями зрелых коллагеновых волокон, содержащими немногочисленные фиброциты (15 ± 5 клеток в поле зрения), фибробластическая реакция отсутствует ($p < 0.05$). В окружающих участках паренхимы определяются единичные мелкие очаги лимфоидной инфильтрации, содержащие единичные гистиоциты (6 ± 2 клеток в поле зрения) и малые лимфоциты (11 ± 4 клеток в поле зрения; $p < 0.05$) (рис. 8).

Это нашло широкое практическое применение в онкологии и рентгенэндоваскулярной хирургии [17, 18]. *In vitro* исследования биосовместимости наночастиц, содержащих золото, хотя и выявили снижение митохондриальной и лизосомальной активности, однако цитотоксических эффектов зарегистрировано не было [18, 19]. Подобные результаты удовлетворительной биосовместимости и отсутствия цитотоксичности были получены для третичных и четвертичных сплавов золота на изолированной культуре клеток [20]. Данные исследования не стоит экстраполировать на изучаемое покрытие, однако следует предположить, что в случае деградации или коррозии при длительном сроке имплантации риск цитотоксичности минимален. Мы, в свою очередь, при краткосрочном наблюдении за предлагаемым покрытием не выявили цитотоксических и выраженных иммуногенных свойств, что прояв-

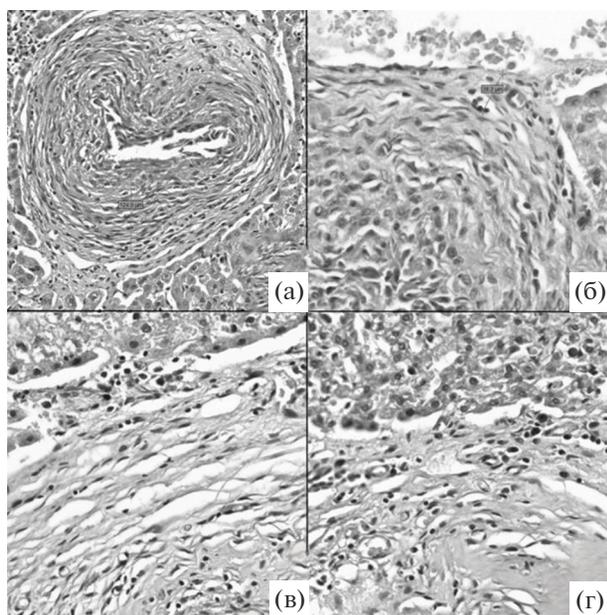


Рис. 7. Общая картина печени на 30-е сутки после введения имплантата с оригинальным покрытием. Окраска гематоксилином и эозином. Микрофото, увеличение: (а) 20 (цифровое) \times 20 (сканирующий объектив); (б)–(г) 40 (цифровое) \times 20 (сканирующий объектив). Пояснения в тексте.

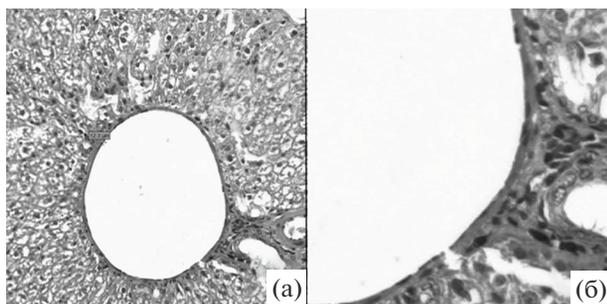


Рис. 8. Общая картина печени на 30-е сутки после введения имплантата без покрытия. Окраска гематоксилином и эозином. Микрофото увеличение: (а) 20 (цифровое) \times 20 (сканирующий объектив); (б) 60 (цифровое) \times 20 (сканирующий объектив). Пояснения в тексте.

ляется в отсутствии некрозов и выраженной лимфоидной инфильтрации. Подобный результат может быть предиктором хорошей биосовместимости и низкого риска воспалительных, в том числе и инфекционных, осложнений после имплантации. В доступных нам литературных источниках покрытия и сплавы, содержащие золото, использованы в экспериментальной эндоваскулярной хирургии, травматологии и дентальной хирургии [21–26]. Морфологические исследования тканей также подтвердили хорошую биосовместимость имплантатов, однако авторы не отмечают стимуляции коллагеногенеза, что не совпа-

дает с полученными нами результатами. Это, однако, не противоречит морфомодифицирующим свойствам определенной наноструктуры поверхности, которые были показаны для других материалов [5, 6, 12]. Кроме того, Kiran Jadhav и соавторы [27] выявили остеоиндуктивные свойства у наночастиц золота, эти исследования проведены на культуре фибробластов. С другой стороны, Sebastian Zingler и соавторы [28], сравнивая биосовместимость золота и стали, не выявили достоверных различий. Однако выполненный данной группой эксперимент имеет ограничения в интерпретации, т.к. в качестве культуры клеток были выбраны клетки десны, т.е., многослойный неороговевающий эпителий. Последние являются достаточно высокодифференцированными унипотентными линиями, от которых сложно ожидать поверхностно модифицирующие эффекты в виде фибробластической или какой-либо иной клеточной реакции. Это принципиально отличается в иницирующей части как предыдущее исследование, где использована линия фибробластов, так и исследование, выполненное нами, т.к. строма печени крыс изобилует полипотентными фиброцитами, которые могут обеспечить коллагеногенез. Стимулирующее действие исследуемого покрытия на пролиферацию фибробластов и образование коллагена требует дальнейшего изучения. Оптимальными моделями могут стать культивирование в культуре фибробластов с оценкой адгезии, пролиферативных свойств, морфометрии и трансмембранного потенциала, а так же имплантация в костные структуры с оценкой остеогенеза. При получении положительных результатов перспективным направлением для использования данного покрытия может стать дентальная имплантология и ортопедия.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Наноструктурное покрытие на основе аморфного углерода и наночастиц золота на экспериментальной *in vivo* модели показало более выраженную фибробластическую реакцию с формированием капсулы из зрелой соединительной ткани, что может найти применение в ортопедии, нейрохирургии и стоматологии.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований и Правительством Белгородской области в рамках проекта № 18-42-310001.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Jeger R.V., Farah A., Ohlow M.A., Mangner N. et al. // *Lancet*. 2018. V. 392(10150). P. 849.
2. Шкодкин С.В., Бочарова К.А., Коган М.И., Иванов С.В. и др. // *Научные ведомости Белгородско-*

- го государственного университета. Серия: Медицина. Фармация. 2014. № 11-1(182). С. 66.
3. Пошивалова Е.Ю., Родионов И.В., Фомин А.А. // Международный журн. прикладных и фундаментальных исследований. 2014. № 8–3. С. 71.
 4. Прозорова Г.Ф., Поздняков А.С., Коржова С.А., Ермакова Т.Г. и др. // Известия Академии наук. Серия химическая. 2014. № 9. С. 2126.
 5. Надеждин С.В., Бурда Ю.Е., Зубарева Е.В., Ботвин В.В. и др. // Технологии живых систем. 2018. Т. 15. № 2. С. 22.
 6. Dalby M.J., Gadegaard N., Tare R., Andar A. et al. // Nat. Mater. 2007. V. 6(12). P. 997.
 7. Белевитин А.Б., Орыщенко А.С., Галагудза М.М., Власов Т.Д., и др. // Вестник Российской Военно-медицинской академии. 2010. Т. 4. № 32. С. 153.
 8. Плехова Н.Г., Сомова Л.М., Пуздаев В.И., Дробот Е.И. // Биомедицинская химия. 2011. Т. 57. № 1. С. 85.
 9. Джумагазиева Д.С., Маслякова Г.Н., Сулейманова Л.В., Бучарская А.Б. // Бюллетень экспериментальной биологии и медицины. 2011. Т. 151. № 6. С. 677.
 10. Агафонов Д.А. // Сборник статей Всероссийской студенческой научно-практической конференции с международным участием. 2020. С. 162.
 11. Demann E.T., Stein P.S., Haubenreich J.E. // J. Long-Term Effects of Medical Implants. 2005. V. 15(6). P. 687.
 12. Родионов И.В., Перинская И.В., Куц Л.Е. // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2020. Т. 17. № 3. С. 290.
 13. Huang L.Y., Yang M.C., Tsou H.M., Liu T.Y. // Colloids and Surfaces B: Biointerfaces. 2019. V. 173. P. 470.
 14. Коган М.И., Мойсюк Я.Г., Шкодкин С.В., Сайдулаев Д.А. и др. // Урология. 2015. № 1. С. 58.
 15. Шкодкин С.В., Куликовский В.Ф., Мирошниченко О.В., Бочарова К.А. и др. Способ оценки биоинертности медицинских имплантов in vivo / Патент на изобретение RU 2603717 С1 // Б.И. № 33. опубл. 27.11.2016.
 16. Kolpakov A.Ya., Poplavsky A.I., Manokhin S.S., Galkina M.E. et al. // J. Nano and Electronic Physics. 2016. V. 4(1). P. 04019.
 17. Maney V., Singh M. // Pharmaceutics. 2019. V. 11(9). P. 439.
 18. Dunpall R., Revaprasadu N. // Toxicology Research. 2016. V. 5(4). P. 1078.
 19. Шубенков А.Н., Коровин С.Б., Андреева Е.Р., Буравкова Л.Б. и др. // Цитология. 2014. Т. 56. № 7. С. 511.
 20. Johnson A., Shiraishi T., Hurrell-Gillingham K. // J. Oral Science. 2011. V. 53(3). P. 387.
 21. Ohyama T., Nishide T., Iwata H., Taki W. // American J. Neuroradiology. 2004. V. 25(1). P. 53.
 22. Tian L., Lee P., Singhana B., Chen A., Qiao Y. et al. // Proceedings of SPIE – The International Society for Optical Engineering. 2018 V. 10576. P. 105762S.
 23. Bapat R.A., Chaubal T.V., Dharmadhikari S., Abdulla A.M. et al. // International J. Pharmaceutics. 2020. V. 586. P. 119596.
 24. Duarte R.M., Varanda P., Reis R.L., Duarte A.R.C., Correia-Pinto J. // Tissue Engineering Part B-Reviews. 2017. V. 23(6). P. 540–551.
 25. Farghali R.A., Fekry A.M., Ahmed R.A., Elhakim H.K. // International J. Biological Macromolecules. 2015. V. 79. P. 787.
 26. Zainali K., Baas J., Jakobsen T., Danscher G. et al. // J. Biomedical Materials Research Part A. 2010. V. 95(3). P. 956.
 27. Jadhav K., Hr R., Deshpande S., Jagwani S. et al. // Materials Science & Engineering. C, Materials for Biological Applications. 2018. V. 93. P. 664.
 28. Zingler S., Erber R., Lux C.J., Seeberger R. et al. // Oral Surgery, Oral Medicine, Oral Pathology and Oral Radiology. 2013 V. 116(2). P. 159.

**НАНОРАЗМЕРНЫЕ И НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ
МАТЕРИАЛЫ И ПОКРЫТИЯ**

УДК 66.081.6

**ВЛИЯНИЕ ТРАНСМЕМБРАННОГО ДАВЛЕНИЯ И ДИФФУЗИИ
ЭФИРНЫХ СУБСТАНЦИЙ НА ТРАНСФОРМАЦИЮ СТРУКТУРЫ
В ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНКАХ ВИДА УПМ-100 И ПП-190**

© 2022 г. С. И. Лазарев¹, Ю. М. Головин¹, С. В. Ковалев^{1, 2, **},
Д. Н. Коновалов^{1, *}, С. И. Котенев¹

¹Тамбовский государственный технический университет, ул. Советская, 106, Тамбов, 392000 Россия

²Тамбовский государственный университет имени Г.Р. Державина,
ул. Интернациональная, 33, Тамбов, 392000 Россия

*e-mail: kdn1979dom@mail.ru

**e-mail: sseedd@mail.ru

Поступила в редакцию 04.04.2021 г.

После доработки 09.07.2021 г.

Принята к публикации 06.11.2021 г.

В работе исследовано влияние трансмембранного давления и диффузии эфирных субстанций на трансформацию структуры в полимерных мембранах вида УПМ-100 и ПП-190. Термическими методами установлено, что процессы уменьшения массы образцов рабочих пленок для ПП-190 порядка 15%, а для УПМ-100 – 13%, наблюдаемые при температурах 160–220°C, обусловлены деградацией полимерных молекул дренажного слоя. Анализ кривых ТГ и ДСК исходного и рабочего образцов пленок УПМ-100 и ПП-190 позволяет отметить, что трансмембранное давление и диффузия эфирных субстанций вызывают деградацию в основном молекул аморфной фазы дренажного слоя с незначительным уменьшением кристалличности полимерной матрицы. Рентгеноструктурные исследования констатируют, что трансмембранное давление инициирует в композитной УПМ-100 пленке конформацию кристаллитов полимерной ПЭТФ матрицы с ориентацией кристаллографических осей (*a*) и (*b*) под некоторым углом к поверхности пленки, а цепей макромолекул – параллельно поверхности пленки. Сравнения данных рентгеноструктурного анализа показали, что существенные изменения микроструктуры образцов рабочих пленок происходят в межкристаллитной аморфной фазе в результате конформации ламелярных кристаллитов, при этом степени кристалличности полимерных ПП и ПЭТФ матриц уменьшаются на ~10%.

Ключевые слова: трансформация, термогравиметрия, деградация, кристалличность, пленки, давление, поверхность, диффузия

DOI: 10.31857/S0044185622020127

ВВЕДЕНИЕ

Методы очистки растворов и сточных вод занимают главенствующую роль в мире, так как государственные органы (природоохранные, контролируемые) стараются снизить негативное воздействие на окружающую среду, в том числе, уменьшить или сократить сброс сточных вод в окружающую среду без должной очистки.

В настоящее время применяются различные методы очистки растворов и сточных вод (фильтрация, центрифугирование, выпарка, сорбция, абсорбция и другие), но одними из более распространенных, по сравнению с имеющимися, являются сорбционные и мембранные. Изучение сорбционных, мембранных методов разделения органических и неорганических растворов, сточных вод, газов и других процессов сталкивается с необходимостью изучения кинетики, морфологии поверхности исследуемых объектов, но мало внимания при этом уделяется исследованию

структурных характеристик материалов, пористых пленок. В настоящее время подобные вопросы решаются с применением различных методов исследования: термогравиметрии, атомно-силовой микроскопии, дифференциальной калориметрии, рентгеноструктурного анализа и других [1–6].

Например, авторами работы [7] проведена оценка состояния воды и предельных алифатических спиртов в катионообменных мембранных материалах различной химической природы. На основании результатов термогравиметрического анализа предложен расчет кинетических параметров процессов дегидратации и десольватации материалов, на основе которого сформулирован вывод о влиянии матрицы мембранного материала на состояние воды и спиртов в полимерах.

Авторами работы [8] представлены результаты золь-гель синтеза с участием тетраэтоксисилана и гетероароматических производных сульфокислот (2-фенил-5-бензимидазолсульфокислота и 3-пи-

ридинсульфо кислота) в присутствии ортофосфорной кислоты и поливинилбутираля, которые привели к получению пленок, обладающих хорошей протонной проводимостью. Подобные пленки представляют собой гели, состоящие из полимерной матрицы поливинилбутираля, в которой равномерно распределены частицы диоксида кремния, в трехмерную структуру которого механически встроены молекулы гетероароматических производных сульфокислот. Синтезированные подобным образом полимерные пленки характеризуются хорошей удельной электропроводностью при 353 К, ионообменной емкостью и энергией активации протонного переноса в среднем более 20 кДж/мол.

Авторами работы [9] показаны результаты исследования гидратации гетерогенных катионообменных Fumasep FTSM и анионообменных материалов Fumasep FTAM в водородной и гидроксильной формах, соответственно, в форме, сорбирующей аминокислоту (тирозин), а также образцов, использованных в электродиализном концентрировании раствора тирозина. Авторами работы методом термогравиметрии установлено, что сорбция тирозина и применение подобных мембран в электродиализе вызывают уменьшение гидратации материалов, что влияет на массоперенос аминокислоты.

В работе [10] показаны результаты изучения состава и температуры деструкции вторичных полимеров при использовании дифференциальной сканирующей калориметрии и термогравиметрического анализа. Анализ зависимостей ДСК–ТГ показал, что все вторичные полимеры имеют многокомпонентный состав, полимерную составляющую и минеральные добавки. Авторами отмечается, что определение температуры деструкции исследуемого объекта позволило установить температурный режим переработки вторичных полимеров.

В литературе [11] изучено влияние способа пробоподготовки на результаты термогравиметрических (ТГ) испытаний неоднородных композиционных полимерных материалов. Авторами отмечается, что выбранный способ пробоподготовки, обеспечивает хорошую воспроизводимость экспериментов и может использоваться для работоспособности измерительного оборудования.

Авторами работы [12] на основе термогравиметрического анализа результатов исследования предложена кинетическая модель термодеструкции композиции борной кислоты и поливинилового спирта, учитывающая каталитический характер процесса дегидратации и ускоренную карбонизацию, отмечены особенности механизма протекающих процессов.

В работе [13] показаны результаты изменения структуры волокон из углерода при увеличении температуры термомеханической обработки при рентгеноструктурном анализе. На основе исследований сделан вывод о том, что подобный мате-

риал гетерогенен, а на его компонентный состав влияет режим термомеханической обработки. Отмечается, что когерентное рассеяние зависит от угла ориентировки относительно оси исследуемой нити.

В литературе [14] исследована возможность интенсификации разделения водомасляных эмульсий на основе масла марки “И-20А” с использованием ультрафильтрационных полисульфонамидных мембран. Методами растекающейся капли, ИК-спектроскопии и рентгеноструктурного анализа проведены исследования поверхностных и структурных характеристик ультрафильтрационных полисульфонамидных мембран, обработанных в потоке высокочастотной плазмы пониженного давления в среде аргона и азота.

Роль связанной и капиллярной воды в мембране из работы [15] характеризуется тем, что в ней существуют кристаллические и аморфные области, причем кристаллические области не явно влияют на перенос воды и растворенного вещества. Молекулы воды, проникая в аморфные области, связываются водородными связями с функциональными группами полимера. Образующийся слой связанной воды имеет упорядоченную структуру и не обладает растворяющей способностью. Образование прочных водородных связей с поверхностными ионами пор в аморфных областях и дефектах кристаллитов мембраны ведет, в той или иной степени, к нарушению надмолекулярной структуры полимерной мембраны. В источнике [16] при анализе сульфатных целлюлоз отмечается, что показатели кристалличности и их теплофизические свойства не влияют на прочность вискозного волокна.

Проведенный литературный обзор работ [1–16] по изменению структурных характеристик и деградации поверхностных слоев в пленках УПМ-100 и ПП-190 при взаимодействии с растворами позволил сформулировать цель работы. Целью работы являются исследования воздействия трансмембранного давления и диффузии эфирных субстанций на трансформацию структуры полимерных пленок УПМ-100 и ПП-190 методами термогравиметрии (ТГ), дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и рентгенографии (РСА).

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Объектами исследования являются исходные и рабочие образцы коммерческих пористых пленок УПМ-100 (производства ЗАО НТЦ “Владипор”) и ПП-190 (производства ООО НПП “Технофильтр”) г. Владимир, характеристики которых представлены в табл. 1, 2 [17, 18]. Рабочие образцы вырезались из пленок, отработанных в баромембранной ячейке, которые использовались для очистки или концентрирования эфирных субстанций.

Пористые пленки УПМ применяют для концентрирования и очистки ферментных раство-

Таблица 1. Характеристики пористой пленки УПМ-100

Рабочее давление P , МПа	Удельный поток растворителя J , м ³ /м ² с	Коэффициент задерживания по альбумину 67000Д	Рабочий диапазон рН	Максимальная температура, °С
0.1	2.33×10^{-4}	0.97	2–12	100

Таблица 2. Характеристики пористой пленки ПП-190

Эффективность удержания частиц, мкм		Начальная производительность по дистиллированной воде, при $P = 0.05$ МПа, см ³ /см ² , мин, не менее	Максимальный перепад давления, МПа	Максимальная температура, К	Диапазон рН
не менее 98%	не менее 95%				
3	2	400	0.5 при 293 К, 0.2 при 353 К	363	2–13

ров, молочного сырья, биологически активных веществ (вирусов, препаратов крови и т.п.), а также для комплектации специальных установок ультрафильтрации [17]. Пористые пленки ПП используются для предварительной и тонкой осветляющей фильтрации жидкостей с высоким уровнем отделения частиц или для снижения нагрузки на мембранные фильтры [18].

Исследования термических характеристик гомогенной ПП и композитной УПМ-100 мембран проводились на анализаторе EXSTAR TG/DTA 7200 (SHI NanoTechnology Inc., Япония) в азотной среде. Температурную шкалу и энтальпию плавления калибровали по стандартному образцу с использованием олова ($T_{\max} = 231^\circ\text{C}$, $\Delta H = 59$ Дж/г).

Степень кристалличности определяли из соотношения:

$$X_{\text{ДСК}} = \frac{\Delta H_{\text{экс}}}{\Delta H_{100\%}} \times 100\%, \quad (1)$$

где $\Delta H_{\text{экс}}$ – величина энтальпии, соответствующая плавлению исследуемого образца, а $\Delta H_{100\%}$ – энтальпия плавления полностью кристаллического полимера [19].

За энтальпии плавления 100% кристаллического ПП и ПЭТФ были приняты значения 146.5 кДж/кг, 120 Дж/г соответственно [20–22].

Рентгеноструктурные измерения выполняли в центре коллективного пользования научным оборудованием “ТГУ им. Г.Р. Державина” на дифрактометре D2 Phaser (Bruker AXS, Германия) по методу на отражение при возбуждении длиной волны $\lambda = 0.1542$ нм в интервале $2\theta = 5^\circ\text{--}45^\circ$.

Рентгеновскую степень кристалличности ($X_{\text{рск}}$) определяли способом Аггарвала–Тилля [23]. Для этого дифрактограмма разделяется на кристаллическую и аморфную фазы путем проведения линии, соединяющей минимумы между двумя кристаллическими пиками во всем интер-

вале углов дифракции. Область спектра с пиками (рефлексами) выше линии характеризует кристаллическую фазу, а область спектра, ограниченная линией и базисной прямой, связана с аморфной фазой. Деление площади под дифракционной кривой на аморфную (ам) и кристаллическую (кр) выполняли с помощью программы Origin 7.5. Рентгеновскую степень кристалличности ($X_{\text{рск}}$) вычисляли по формуле:

$$X_{\text{рск}} = \frac{S_{\text{кр}}}{S_{\text{кр}} + S_{\text{ам}}} \times 100\%, \quad (2)$$

где $S_{\text{кр}}$ – площадь кристаллических пиков, имп/с град; $S_{\text{ам}}$ – площадь под кривой аморфной фазы, имп/с град (определяются по дифракционной кривой).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Полипропилен (ПП) является синтетическим термопластичным полимером и относится к группе неполярных полиолефинов. Кристаллическая фаза состоит из макромолекул изотактического ПП, а в аморфную фазу входят макромолекулы как изотактического, так и атактического ПП. Известно, что α -фаза является доминирующей кристаллической модификацией ПП. Номинальная температура плавления находится в диапазоне от 160 до 175°C, а деградация происходит выше 350°C [24–26].

На представленных кривых ТГ для исходного образца ПП (рис. 1а, кривая 1) наблюдается одностадийный процесс термодеструкции в интервале температур от 420 до 470°C при $T_{\max} = 431^\circ\text{C}$. Общая потеря массы составила 100%, что свидетельствует о гомогенной структуре образца. В тоже время для рабочего образца (рис. 1а, кривая 2) потеря массы происходит в два этапа: при $T_{\max} = 220^\circ\text{C}$ на 18% и при $T_{\max} = 442^\circ\text{C}$ на 79% от массы образца. Известно, что тепловые свойства полимеров зависят от молекулярной массы [27], а процессы де-

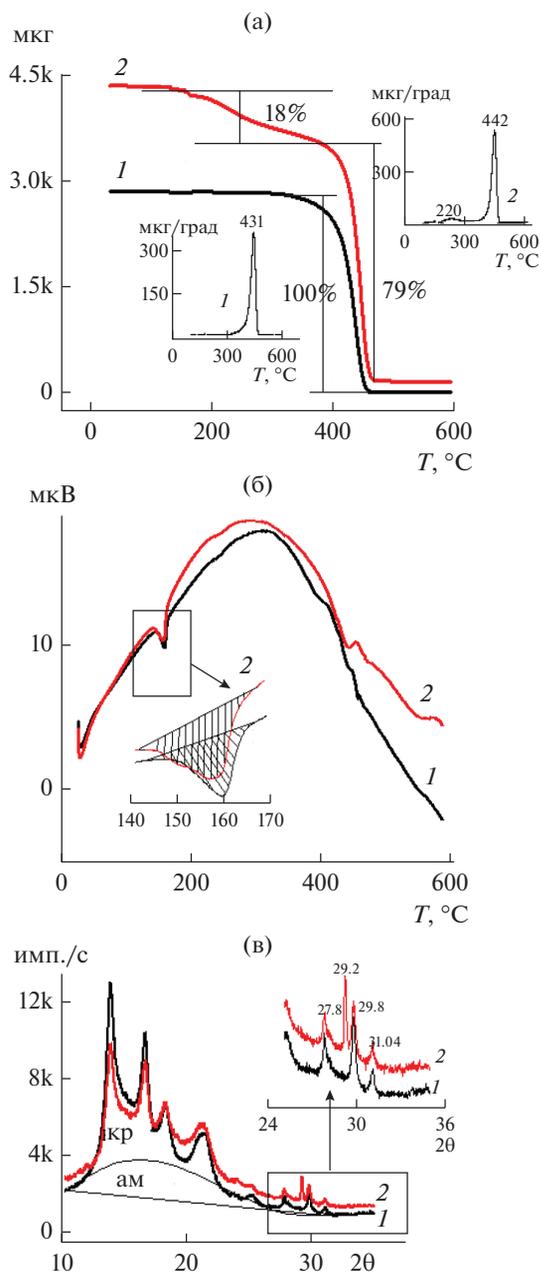


Рис. 1. Экспериментальные зависимости для пленки ПП-190, полученные методами термогравиметрии (а), дифференциально-сканирующей калориметрии (б), рентгеноструктурного анализа (в): (1) исходная, (2) рабочая.

струкции в низкомолекулярных фазах начинаются при меньших температурах. Поэтому уменьшение на 18% массы рабочего образца при $T_{\max} = 220^{\circ}\text{C}$, скорее всего, свидетельствует о деструкции низкомолекулярных фракций ПП, которые образуются в результате разрыва макромолекул в аморфных межкристаллитных областях под действием трансмембранного давления и высоких напряжений сдвига при диффузии эфирных масел [28–30].

Полная деструкция высокомолекулярных молекул ПП происходит на второй стадии с потерей 79% массы образца при $T_{\max} = 442^{\circ}\text{C}$.

На кривых ДСК чистого образца ПП (рис. 1б, кривая 1) регистрируется одиночный тепловой эффект при пиковой температуре плавления $T_{\max} = 160^{\circ}\text{C}$, который обычно характерен для ПП с энтальпией плавления $\Delta H = 68$ кДж/кг. Для рабочего образца (рис. 1б, кривая 2) энтальпия плавления составила $\Delta H = 67$ кДж/кг при $T_{\max} = 157^{\circ}\text{C}$. Изменение температуры плавления на 3°C , свидетельствует об уменьшении размеров кристаллитов. Значения термических и теплофизических параметров, полученных из термограмм – максимальной температуры деградации, энтальпии плавления и степени кристалличности образцов приведены в табл. 3. Табличные данные свидетельствуют, что внешние факторы (трансмембранное давление, диффузия эфирных масел) практически не влияют на энтальпию плавления и степень кристалличности, а деструкция происходит лишь в аморфной фазе ПП матрицы.

Микроструктурные изменения в исходном и рабочем образцах ПП исследовались методами дифракции рентгеновского излучения. На дифрактограммах видно, что как в исходном, так и в рабочем образцах полипропилена наблюдаются на фоне аморфного гало сравнительно узкие кристаллографические рефлексы с одинаковыми дифракционными углами $2\theta = 13.8^{\circ}; 16.6^{\circ}; 18.3^{\circ}; 21.3^{\circ}; 25.1^{\circ}; 27.8^{\circ}; 29.8^{\circ}$, которые соответствуют кристаллитам доминирующей моноклинной (α -фазы) изотактического ПП [31, 32]. Тем не менее, на рентгенограмме рабочего образца можно заметить некоторое перераспределение интенсивностей рефлексов и появление дифракционного пика при $2\theta = 29.2^{\circ}$, что, очевидно, указывает на переориентацию ламелярных кристаллитов. Следует подчеркнуть, что на интенсивность рефлексов в рентгеноструктурных исследованиях влияет ориентация кристалла. В общем случае, если (а)-, (б)- или (с)-оси кристаллов ориентируются перпендикулярно поверхности исследуемого образца, интенсивность отражения от плоскостей (h00), (0k0) или (00l) увеличивается.

Эволюцию молекулярной ориентации в образцах ПП оценивали по приведенным пиковым интенсивностям рефлексов – при $2\theta = 13.8^{\circ}; 16.6^{\circ}; 18.3^{\circ}; 21.3^{\circ}$, соответствующих кристаллографическим плоскостям с индексами (110), (040), (130), (111) относительно самого интенсивного рефлекса $2\theta = 13.8^{\circ}$ (110), табл. 4. Анализ показал, что дифракционная картина для исходного образца (рис. 1в, кривая 1) характеризуется меньшей приведенной интенсивностью, чем для рабочего образца (рис. 1в, кривая 2) для $2\theta = 16.6^{\circ}$ от 0.78 до 0.92 для $2\theta = 18.3^{\circ}$ от 0.44 до 0.62 и для $2\theta = 21.3^{\circ}$ от 0.33 до 0.5 соответственно (табл. 4). Это свидетельствует о том, что в рабочем образце кристаллиты ПП в результате конформации ориентируются кристаллографической осью (с) предпо-

Таблица 3. Данные анализа кривых ТГ и ДСК

Параметры		Пленка			
		ПП-190		УПМ-100	
		исх. обр.	раб. обр.	исх. обр.	раб. обр.
Параметры по термостабильности	$T_{\max 1}, ^\circ\text{C}$	431	220	160	208
	$\Delta m_1, \%$	100	18	15	18
	$T_{\max 2}, ^\circ\text{C}$	–	442	405	405
	$\Delta m_2, \%$	–	79	52	50
	$T_{\max 3}, ^\circ\text{C}$	–	–	465	–
	$\Delta m_3, \%$	–	–	10	–
Данные по ДСК	$\Delta H, \text{кДж/кг}$	68	46	22; 15	29
	$X_{\text{ДСК}}, \%$	67	45	15; 12.5	24

Таблица 4. Приведенные значения пиковых интенсивностей и рентгеновская степень кристалличности

Пленка		Параметры				
		кристаллографические параметры				рентгеновская степень кристалличности $X_{\text{рск}}, \%$
ПП	Угл. дифрак. (град)	21.3	18.3	16.6	14.3	47
	Кристалл. плоск.	(111)	(130)	(040)	(110)	
	Исход. ($I_{\text{отн}}$)	0.32	0.44	0.78	1	
	Рабоч. ($I_{\text{отн}}$)	0.5	0.62	0.92	1	
УПМ-100	Угл. дифрак. (град)	25.8	22.5	17.5	–	62
	Кристалл. плоск.	(100)	(110)	(010)	–	
	Исход. ($I_{\text{отн}}$)	0.43	0.31	0.26	–	
	Рабоч. ($I_{\text{отн}}$)	0.4	0.32	0.28	–	

чительно перпендикулярно, а ламели почти параллельно плоскости мембраны. Подобный факт торсионной деформации ламелярных кристаллов происходит из-за ослабления или уменьшения числа “проходных” макромолекул аморфной фазы между кристаллическими областями, что согласуется с данными по потери массы при термогравиметрических (ТГ) исследованиях образцов ПП пленки. Рентгеновская степень кристалличности уменьшилась от $X_{\text{рск}} = 47\%$ исходного образца до $X_{\text{рск}} = 43\%$ рабочего образца.

Кривые термического анализа (ТГ) для образцов УПМ-100 пленки представлены на рис. 2а. Термодеструкция исходного образца (кривая 1) происходит в три стадии: в областях температуры 98–195, 342–472, 455–510°C. На первой стадии при $T_{\max} = 160^\circ\text{C}$ теряется 15% массы образца, очевидно, согласно литературным данным [33, 34], соответствующей деструкции низкомолекулярных сополимеров ПЭТФ. На второй стадии при $T_{\max} = 405^\circ\text{C}$ происходит полное разложение макромолекул ПЭТФ с потерей 52% массы образца, а на третьей стадии при $T_{\max} = 465^\circ\text{C}$ происходит деградация макромолекул ПП при потере 10% массы образца. Это связано, очевидно, с малой концентрацией полипропиленовой фракции в дренажной подложке. На ТГ-кривой рабочего об-

разца (кривая 2) наблюдается существенное увеличение температурного интервала первой стадии деструкции от 98 до 260°C ($\Delta T = 162^\circ\text{C}$) при $T_{\max} = 208^\circ\text{C}$, при этом теряется 28% массы образца, что может быть связано с образованием в межкристаллитном аморфном пространстве дополнительных низкомолекулярных сополимеров. Наибольшая потеря массы в обоих образцах при $T_{\max} = 405^\circ\text{C}$ свидетельствует о стадии деструкции ПЭТФ, при которой происходит разрыв связей в концевых группах – $\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$ алифатической части молекулярной цепи [35, 36] и полной деградации полимерных молекул ПП. Изменение образцов с ~3% потерей массы при температуре выше 470°C, вероятно, можно отнести к процессу деструкции полисульфонамида [37].

Сравнительный анализ кривых ДСК наглядно свидетельствует о том, что на кривой исходного образца (рис. 2б, кривая 1) фиксируются два эндотермических пика – низкотемпературный при $T_{\max} = 160^\circ\text{C}$ и высокотемпературный при $T_{\max} = 260^\circ\text{C}$, которые соответствуют плавлению кристаллитов ПП и ПЭТФ. Величина энтальпии плавления для ПП равна $\Delta H = 22 \text{ кДж/кг}$, а для ПЭТФ – $\Delta H = 15 \text{ кДж/кг}$. На кривой ДСК рабочего образца (рис. 2б, кривая 2) наблюдается

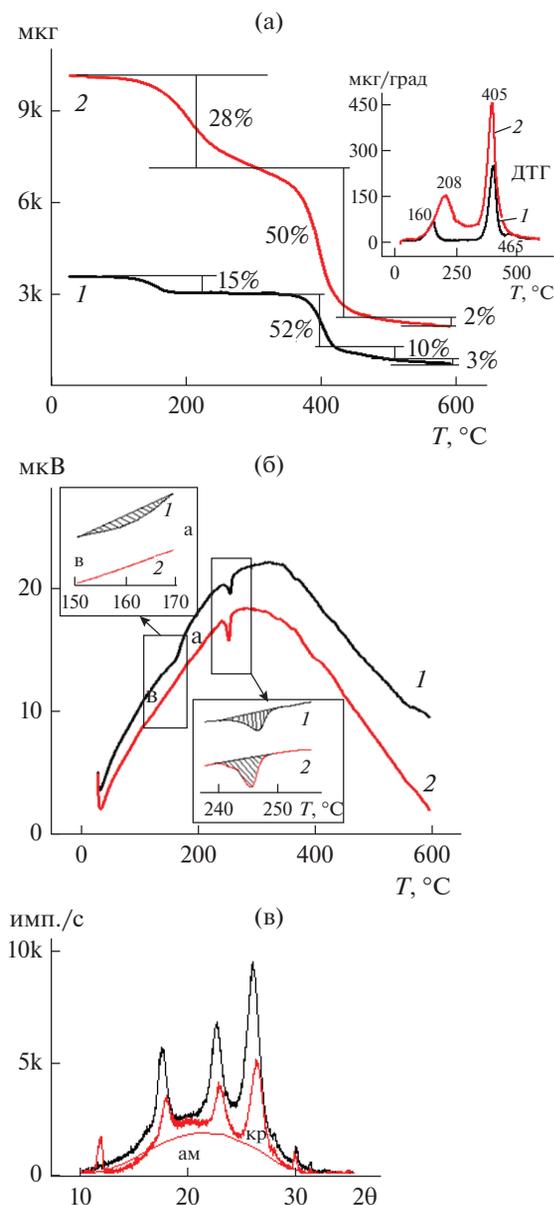


Рис. 2. Экспериментальные зависимости для пленки УПМ-100, полученные методами термогравиметрии (а), дифференциально-сканирующей калориметрии (б), рентгеноструктурного анализа (в): (1) исходная, (2) рабочая.

лишь один эндотермический пик при $T_{\max} = 260^\circ\text{C}$ с $\Delta H = 29$ кДж/кг.

Степень кристалличности по ДСК кривым для исходного образца составила $X_{\text{ДСК}} = 15\%$ и $X_{\text{ДСК}} = 12.5\%$, а для рабочего образца $X_{\text{ДСК}} = 24\%$.

Таким образом, анализ кривых ТГ и ДСК исходного и рабочего образцов УПМ-100 пленки позволяет утверждать, что трансмембранное давление и диффузия эфирных масел вызывают деструкцию (деполимеризацию) в основном молекул аморфной фазы дренажного слоя с незна-

чительным уменьшением кристалличности полимерной матрицы.

Отмеченные факты изменения структуры образца рабочей пленки находят подтверждения с рентгеноструктурными исследованиями. Дифрактограммы пленок исходного и рабочего образцов, представленные на рис. 2в, четко демонстрируют три интенсивных пика при углах $2\theta \sim 17.23^\circ; 22.24^\circ; 25.41^\circ$ на фоне аморфного гало, характерные рефлексам первого порядка от кристаллографических плоскостей (010), (100) и (110) элементарной ячейки лавсана, согласно работам [38, 39]. При этом на дифрактограммах заметны рефлексы при углах $2\theta = 29.6^\circ$ и 31.1° , очевидно, принадлежащие кристаллографической текстуре ПП матрицы.

На спектрограмме рабочего образца можно заметить перераспределение интенсивностей рефлексов с увеличением диффузного гало, смещенного в область малых углов дифракции и появление рефлекса при угле $2\theta = 11.83^\circ$. Подобные изменения, следуя формальной логике, свидетельствуют об эволюции кристаллографической текстуры. Для анализа ориентации кристаллитов в композитной УПМ-100 пленке проводился расчет приведенных пиковых интенсивностей от плоскостей (100) и (010) по отношению к сумме пиковых интенсивностей от трех кристаллографических плоскостей – (100), (110), (010) (табл. 4). Плоскости (100) и (010) были выбраны потому, что они составляют две поверхности элементарной ячейки лавсана. Числовые значения микроструктурных параметров и рентгеновская степень кристалличности ($X_{\text{рск}}$) сведены в табл. 4.

Из табличных данных следует, что в пленке УПМ-100 соотношение интенсивности рефлекса от плоскости (100) к интенсивности рефлекса от (010) плоскости уменьшается с 1.65 для исходного до 1.43 для рабочего образцов. Следовательно, в образцах УПМ-100 пленки количество кристаллитов, ориентированных плоскостью (100) параллельно поверхности пленки в рабочем образце уменьшилось на 13% (табл. 4). В этом случае “кратовая нора” (межплоскостное расстояние между кристаллографическими плоскостями (100)), если она преимущественно в исходном образце (кривая 1) располагалась параллельно плоскости пленки, то в рабочем образце (кривая 2) ориентирована под некоторым углом к плоскости пленки с уменьшением Брэгговского параметра на 0.046 нм (исходная – $d = 0.383$ нм, а рабочая – $d = 0.379$ нм), что может свидетельствовать о влиянии трансмембранного давления на молекулярную ориентацию макромолекул в кристаллитах [40].

Таким образом, можно утверждать, что трансмембранное давление инициирует в композитной УПМ-100 пленке конформацию кристаллитов полимерной ПЭТФ матрицы с ориентацией кристаллографических осей (а) и (б) под некоторым углом к поверхности пленки, а цепей макромолекул – параллельно поверхности пленки.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Термическими методами (ТГ и ДСК) установлено, что процессы уменьшения массы образцов рабочих пленок для ПП порядка 15%, а для УПМ-100 – 13%, наблюдаемые при температурах 160–220°C, обусловлены деструкцией (деполимеризацией) полимерных молекул дренажного слоя под воздействием трансмембранного давления и диффузии эфирных масел.

Сравнения данных, полученных из рентгеноструктурного анализа (РСА), показали, что существенные изменения микроструктуры образцов рабочих пленок происходят в межкристаллитной аморфной фазе в результате конформации ламеллярных кристаллитов, при этом степени кристалличности полимерных ПП и ПЭТФ матриц уменьшаются на ~10%.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Arslanov V.V., Kalinina M.A., Ermakova E.V. et al. // Russian Chemical Reviews. 2019. Т. 88. № 8. С. 775.
2. Sedelkin V.M., Potekhina L.N., Chirkova O.A. et al. // Petroleum Chemistry. 2014. Т. 54. № 7. С. 526.
3. Aslamazova T.R., Zolotarevskii V.I., Kotenev V.A. et al. // Measurement Techniques. 2019. Т. 62. № 8. С. 681.
4. Sedelkin V.M., Potekhina L.N., Oleynikova D.F. et al. // Petroleum Chemistry. 2016. Т. 56. № 4. С. 303.
5. Tsivadze A.Y., Knyazeva M.K., Solovtsova O.V. et al. // Russian Chemical Reviews. 2019. Т. 88. № 9. С. 925.
6. Sedelkin V.M., Potekhina L.N., Lebedeva O.A. et al. // Membranes and Membrane Technologies. 2019. Т. 1. № 5. С. 306.
7. Котов В.В., Нетесова Г.А., Перегончая О.В. и др. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2010. Т. 10. Вып. 2. С. 208.
8. Lebedeva O.V., Chesnokova A.N., Badlueva T.V. et al. // Petroleum Chemistry. 2015. V. 55. P. 333. <https://doi.org/10.1134/S0965544115040040>
9. Майгурова Н.И., Рёсснер Ф., Елисеева Т.В. и др. // Изв. вузов. Химия и химическая технология. 2016. Т. 59. № 4. С. 73. <https://doi.org/10.6060/tcct.20165904.5336>
10. Ершова О.В., Мельниченко М.А., Трифонова К.В. // Успехи современного естествознания. 2015. № 11-1. С. 26.
11. Красильников С.В., Патрина Ж.Г. // Космонавтика и ракетостроение. 2014. № 3(76). С. 143.
12. Ломакин С.М., Шаулов А.Ю., Коверзанова Е.В. и др. // Химическая физика. 2019. Т. 38. № 4. С. 74.
13. Томенцев В.А., Фазлитдинова А.Г. // Журн. прикладной химии. 2013. Т. 86. № 5. С. 813.
14. Федотова А.В., Шайхиев И.Г., Дряхлов В.О., Абдуллин И.Ш., Свергузова С.В. // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. 2016. № 5. С. 167.
15. Шиповская А.Б. Фазовый анализ систем эфир целлюлозы-мезофазогенный растворитель. Автореф. дис. ... докт. техн. наук. С.: Ин-т, 2009. 41 с.
16. Шевчук М.О., Зильберглейт М.А., Шишаков Е.П. // Химия растительного сырья. 2013. № 3. С. 43. <http://journal.asu.ru/cw/article/view/jcprm.1303043>
17. Владипор: сайт ЗАО НТЦ Владипор. [Электронный ресурс]. URL: <http://www.vladipor.ru/catalog/show/> (дата обращения: 07.02.2021).
18. Технофильтр: сайт ООО НПП Технофильтр. [Электронный ресурс]. URL: <https://www.techno-filter.ru/catalog/laboratory-filtration/filtry-dlya-laboratoriy/> (дата обращения: 07.02.2021).
19. Черникова Е.В., Ефимова А.А., Спиридонов В.В. и др. // Спецпрактикум по физико-химическим и физико-механическим методам исследования полимеров. Ч. 1. (теория). М: МГУ имени М.В. Ломоносова, 2013. С. 112.
20. Уайт Д.Л., Чой Д.Д. Полиэтилен, полипропилен и другие полиолефины. М: Профессия, 2006. С. 240.
21. Годовский Ю.К. Теплофизические методы исследования полимеров. М.: Химия, 1976. С. 216.
22. Вундерлих Б., Баур Г. // Теплоемкость линейных параметров. Пер. с англ. и нем. Ю.К. Годовского. М.: Мир, 1972. 238 с.
23. Zaroulis J.S., Boyce M.C. // Polymer 1997. V. 38. P. 1303.
24. Арисова В.Н. // Структура и свойства КМ: учеб. пособие. Волгоград: ВолгГТУ, 2008. С. 96.
25. Полипропилен. Под ред. Пилиповского В.И., Ярцева И.К. Пер. со словацкого В.А. Егорова. Л.: Химия, 1967. С. 316.
26. Narutun G. Karian. Handbook of polypropylene and polypropylene composites. Second Edition, Revised and Expanded. NY.: Marcel Dekker, 2003. P. 576.
27. Калинин Э.Л., Саковцева М.Б., Павлова И.В. и др. // Полимерные материалы. 2008. Т. 7. С. 3.
28. Pompe G., Lappan U., Hausler L. // Thermochem. Acta. 2002. V. 391. P. 257.
29. Hinsken H., Moss S., Pauqueta J. et al. // Polymer Degradation and Stability. 1991. V. 34. P. 279.
30. Цвайфель Х., Маер Р.Д., Шиллер М. // Добавки к полимерам. Справочник. Пер. англ. 6-ого изд. под ред. В.Б. Узденского, А.О. Григорова. СПб.: ЦОП "Профессия", 2010. С. 1144.
31. Da Costa H.M., Ramosa V.D., de Oliveirab M.G. // Polymer Testing. 2007. V. 26. P. 676.
32. Favaro M.M., Branciforti M.C., Suman Bretas R.E. // Materials Research. 2009. V. 12. P. 455.
33. Завадский А.Е., Вавилова С.Ю., Пророкова Н.П. // Хим. волокна. 2013. № 3. С. 22.
34. Урманцев У.Р., Грудников И.Б., Табаев Б.В. и др. // Химия и технология производства полиэтилентерефталата: уч. пособие. 2015. С. 130.
35. Venkatchalam S., Nayak S.G., Labde J.V. et al. // Additional information is available at the end of the chapter. 2012. Электронный ресурс. <https://doi.org/10.5772/48612>
36. Урманцев У.Р., Грудников И.Б., Табаев Б.В. и др. // Химия и технология производства полиэтилентерефталата: уч. пособие. 2015. С. 130.
37. Справочник химика. Под ред. Б.П. Никольского, Л.: Химия, 1971. С. 427.
38. Bellare A., Cohen R.E., Argon A.S. // Polymer. 1993. V. 34. P. 1393.
39. Новаков И.А., Рахимова Н.А., Нистратов А.В. и др. // Известия ВолгГТУ. Серия "Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов". 2011. Вып. 8. С. 121.
40. Huisman R., Heuvel H. // J. Appl. Polym. Sci. 1978. V. 22. P. 943.

**НОВЫЕ ВЕЩЕСТВА,
МАТЕРИАЛЫ И ПОКРЫТИЯ**

УДК 541.165

**ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ СВОЙСТВ
ПАРАМАГНИТНЫХ КОПРОПОРФИРИНАТОВ ВАНАДИЛА И МЕДИ(II)
В ПЛЕНКАХ ПОЛИСТИРОЛА**© 2022 г. А. Ю. Чернядьев¹, *, А. Ю. Цивадзе¹¹Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
Ленинский проспект, 31, к. 4, Москва, 119071 Россия

*e-mail: chernyadyev@mail.ru

Поступила в редакцию 22.03.2022 г.

После доработки 30.03.2022 г.

Принята к публикации 06.04.2022 г.

Получены копропорфиринаты ванадила и меди(II), а также композиционные материалы в пленках полистирола на их основе, обладающие люминесцентными свойствами в красной области спектра. Проведен анализ изменения спектров люминесценции пленок при нагревании от 77 до 298 К. Установлено, что соотношение интенсивностей переходов фосфоресценции изменяется с ростом температуры у обоих порфириновых комплексов наряду с сильным изменением времен жизни фосфоресценции при изменении температуры. Копропорфиринаты ванадила и меди(II) в пленках полистирола могут рассматриваться как люминесцентные сенсоры температуры по изменению характеристик люминесцентного свечения.

DOI: 10.31857/S004418562204009X

ВВЕДЕНИЕ

Комплексы металлов с порфириновыми лигандами, как известно, находят широкое применение в различных областях техники [1–4] и медицины [5, 6] благодаря их способности интенсивно поглощать видимый свет, люминесцировать, а также генерировать активные формы кислорода в фотохимических процессах [1, 6]. Ранее нами была показана возможность применения порфиринатов переходных металлов в качестве люминесцентных сенсоров температуры по изменению соотношения интенсивности переходов фосфоресценции и флуоресценции на примере диамагнитных краунзамещенных порфиринатов палладия(IV) [7], родия(III) [8], в которых катион металла обладает эффектом “тяжелого атома” [9]. Определенный интерес в области создания молекулярных люминесцентных сенсоров температуры представляют также комплексы парамагнитных катионов металлов с порфиринами, у которых может очень значительно изменяться величина времени жизни фосфоресценции при изменении температуры, как это происходит, например, у тетракраун [10] и тетрафлуоренилзамещенных [11] порфиринатов меди(II). Однако переходы фосфоресценции у этих соединений наблюдаются частично в дальней красной области видимого спектра, а в основном лежат в ближней ИК-области, где интенсивность фосфоресценции максимальна, но

ее наблюдение и анализ времени жизни требуют применения дорогостоящего оборудования на основе полупроводниковых детекторов, для которых затруднено совмещение с фосфориметром. В красном диапазоне видимого света регистрировать спектр фосфоресценции можно с помощью стандартных и недорогих ФЭУ с возможностью подключения стандартных фосфориметров с широким диапазоном измеряемых времен жизни от микросекунд до секунд. Как известно, октаэтилпорфиринаты меди(II) и ванадила обладают люминесцентными свойствами в красном видимом диапазоне [12], однако данные соединения труднодоступны ввиду многостадийности их синтеза. Цель данной работы состояла в получении и проведении анализа люминесцентных свойств полусинтетических копропорфиринатов меди(II) и ванадила, структурно близких к октаэтилпорфиринатам меди(II) и ванадила, но при этом сравнительно легкодоступных благодаря возможности выделения исходного копропорфирина из биоматериалов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Копропорфиринаты меди(II) и ванадила получали исходя из свободного основания копропорфирина II и ацетата меди(II), сульфата ванадила соответственно. Копропорфиринат меди был по-

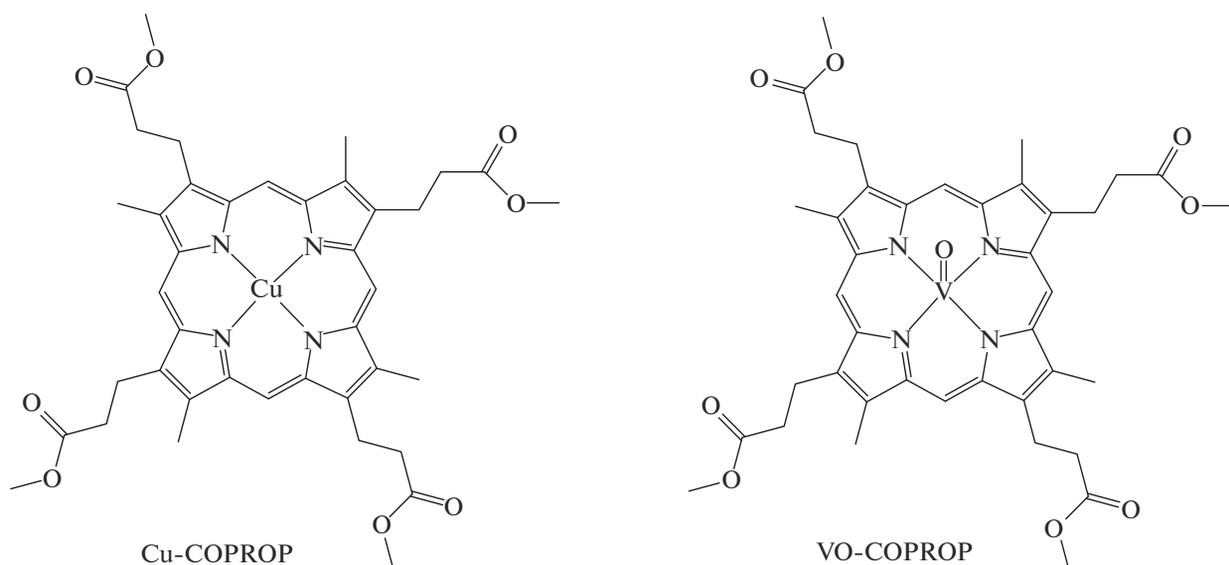


Рис. 1. Структурные формулы копропорфиринов меди(II) и ванадила, полученных из свободного основания копропорфирина II (Эксп. часть).

лучен с высоким выходом (91%) в сравнительно мягких условиях – при непродолжительном кипячении реакционного раствора при температуре кипения смеси растворителей хлороформ/этанол. Соли ванадила в таких мягких условиях, как известно, не реагируют со свободными основаниями порфиринов, а при сильном нагревании реакционного раствора в присутствии кислорода воздуха дают продукты окислительно-восстановительных реакций, а не искомым порфирином ванадила [13]. Однако кипячение реакционного раствора сульфата ванадила с тем или иным свободным основанием порфирина в диметилформамиде (температура кипения 153°C) при продувке аргоном в течение длительного времени позволяет получать порфириновы ванадила с достаточно высоким выходом 60–85% [14]. Для получения копропорфиринов ванадила мы применили именно эту методику. После длительного кипячения реакционного раствора в течение 26 ч удалось получить желаемый копропорфиринов ванадила с выходом 77%. Строение полученных копропорфиринов меди(II) и ванадила было установлено по данным MALDI TOF масс-спектрометрии и ЭСП (экспериментальная часть). В ЭСП копропорфиринов меди(II) и ванадила наблюдалась характерная для порфиринов полоса Сорэ с максимумом поглощения при 401 и 408 нм, а также две Q-полосы в области 500–600 нм, характерные для комплексов металлов с порфиринами. В спектрах MALDI TOF обоих полученных комплексов были зарегистрированы сигналы молекулярных ионов при $m/z = 771$ для копропорфиринов меди(II) и при $m/z = 775$ для копропорфиринов ванадила с изотопным распределением,

близко соответствующим предложенному строению полученных соединений (рис. 1). Спектры люминесценции полученных соединений в пленках полистирола также подтверждают высокую чистоту полученных комплексов (рис. 3, 4). Об этом можно судить по полному отсутствию полос эмиссии исходного свободного основания копропорфирина II, главная из которых наблюдается при $\lambda_{\text{макс}} = 615$ нм. В спектрах ^1H ЯМР обоих комплексов в растворе диметилсульфоксида – d6 наблюдались только широкие линии в диапазоне –5–15 м. д., что свидетельствует о парамагнетизме копропорфиринов меди(II) и ванадила, очевидно, вызванном наличием неспаренного электрона в оболочке катионов Cu^{2+} , VO^{2+} . Эти данные также хорошо согласуются с предложенным строением полученных комплексов (рис. 1).

Полученные комплексы в пленках полистирола, который применялся как вязкая основа для защиты молекул копропорфиринов меди и ванадила от кислорода воздуха, обладают люминесцентными свойствами в красной области видимого спектра. При комнатной температуре спектры состоят из двух широких перекрывающихся полос эмиссии. Спектры обоих комплексов имеют сходную форму, однако спектр копропорфиринов ванадила сдвинут батохромно относительно спектра копропорфиринов меди. Спектры возбуждения люминесценции полученных комплексов также сходны между собой и фактически совпадают по положению максимумов и форме с электронными спектрами поглощения копропорфиринов меди и ванадила (рис. 2).

Времена жизни, измеренные при температуре 298 К для переходов эмиссии копропорфирина-

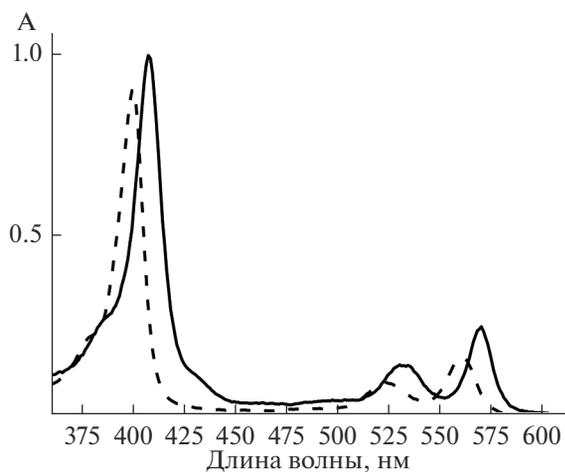


Рис. 2. Электронные спектры поглощения **Cu-COPROP** (прерывистой линией) и **VO-COPROP** (сплошной линией) в пленке полистирола.

тов меди и ванадила в полистироле, составили 7 и 11 мкс соответственно, что указывает на фосфоресцентный характер наблюдаемого излучения света. Квантовый выход наблюдаемой фосфоресценции комплексов составил 3.5 и 2.4% для копропорфирината меди и копропорфирината ванадила соответственно. При охлаждении пленок полистирола, содержащих копропорфиринаты меди и ванадила, до температуры жидкого азота (77 К) наблюдалось увеличение времени жизни фосфоресценции до 87 и 115 мкс соответственно. Температурный ход времени жизни копропорфирината меди оказался не таким высоким, как в случае ранее исследованного тетрафлуоренилпорфирината меди, у которого время жизни при 298 К составляло 7 мкс, а при 77 К – 344 мкс [15]. Однако в спектрах люминесценции копропорфиринатов меди и ванадила наблюдалось изменение соотношения интенсивности полос эмиссии в спектре фосфоресценции в отличие от тетрафлуоренилпорфирината меди [15] или тетрафенилпорфирината ванадила [16], которые характеризуются слабой структурированностью спектров фосфоресценции как при температуре 298 К, так и при температуре 77 К (рис. 5).

Кинетики затухания, измеренные при разных длинах волн эмиссии копропорфиринатов меди (690, 729 и 774 нм) оказались очень близкими и характеризующимися одним и тем же временем жизни 87 мкс при $T = 77$ К. Однако температурный ход интенсивности полос фосфоресценции с максимумом эмиссии при 690, 729 и 774 нм оказался существенно различным. Полоса эмиссии с максимумом при 690 нм имеет существенно больший температурный ход интенсивности по сравнению с другими полосами эмиссии в спектре копропорфирината меди (рис. 3, табл. 1). Данные

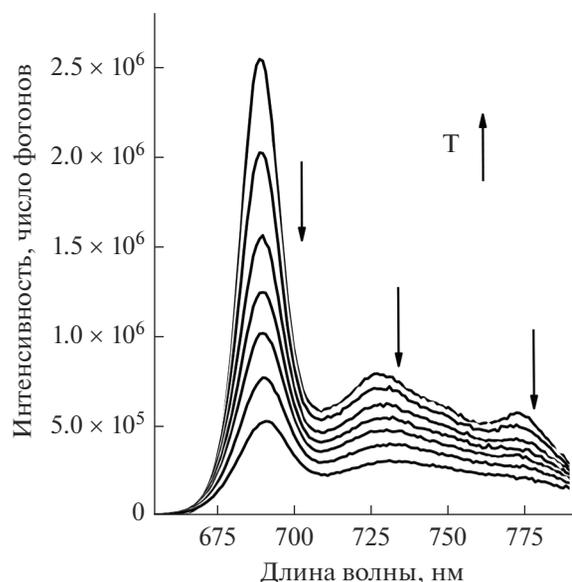


Рис. 3. Изменение спектров люминесценции (фосфоресценции) при нагревании образца **Cu-COPROP** в полистироле от 77 К (верхняя кривая) до 298 К (нижняя кривая). Длина волны возбуждающего света 405 нм.

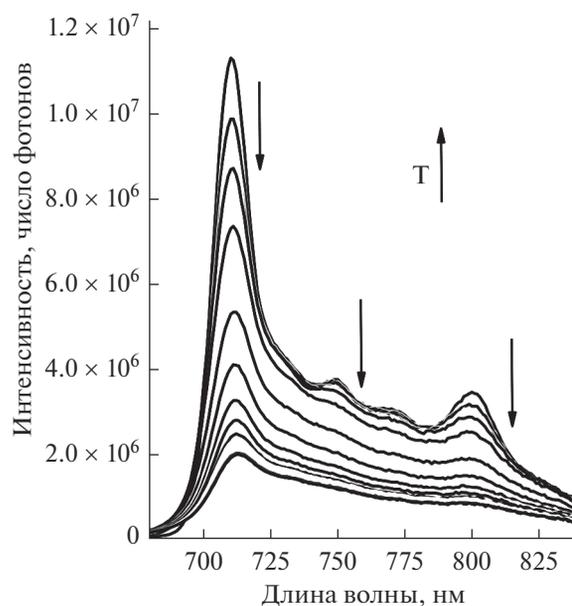


Рис. 4. Изменение спектров люминесценции (фосфоресценции) при нагревании образца **VO-COPROP** в полистироле от 77 К (верхняя кривая) до 298 К (нижняя кривая). Длина волны возбуждающего света 428 нм.

свойства, очевидно, позволяют рассматривать копропорфиринат меди в качестве люминесцентного сенсора температуры по изменению соотношения интенсивности переходов фосфоресценции в спектре эмиссии комплекса. Копропорфиринат ванадила в пленке полистирола обладает анало-

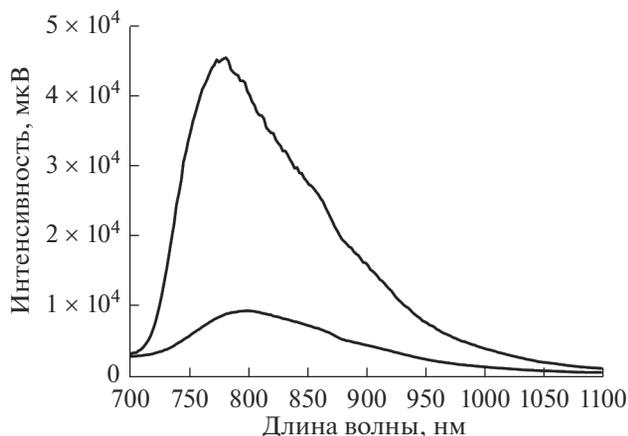


Рис. 5. Спектры фосфоресценции *мезо*-тетрафлуоренил-порфирина меди(II) **CuTFP** [15] в полистироле при температуре 77 К (верхняя кривая) и при температуре 298 К (нижняя кривая).

гичным характером изменений спектра эмиссии при изменении температуры и, соответственно, тоже может рассматриваться как перспективный люминесцентный сенсор температуры по изменению соотношения интенсивности линий в спектре фосфоресценции, а также и по изменению времени жизни фосфоресценции с температурой. Кинетики затухания, измеренные при разных длинах волн (711, 750, 771 и 801 нм) так же, как и в случае медного комплекса, имеют близкую форму и характеризуются одним и тем же временем жизни 115 мкс соответственно (рис. 4, табл. 1).

Подводя итог проведенного исследования, можно отметить, что полученные копропорфирина меди и ванадила обладают свойствами люминесцентных сенсоров температуры как по изменению времен жизни фосфоресценции, так и по соотношению интенсивности линий в спектре эмиссии. В отличие от диамагнитных краунпорфиринов палладия(IV) [7] и родия(III) [8], для которых соотношение интенсивности линий флуоресценции и фосфоресценции в спектре эмиссии являлось чувствительным к триплетным молекулам кислорода воздуха, для спектров эмиссии копропорфиринов меди и ванадила такой чувствительности не наблюдается — соотношение линий в спектре остается неизменным в воздуш-

ной и в инертной атмосфере. То есть новые сенсоры могут работать и при изменении концентрации кислорода в окружающей среде.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры фотолюминесценции были измерены на приборе Флуоролог 3 фирмы Хориба (источник возбуждающего света-ксеноновая лампа с двойными монохроматорами типа Черни–Тернера, канал регистрации – ФЭУ R928 с двойными монохроматорами типа Черни–Тернера). Кривые затухания фосфоресценции регистрировали с помощью фосфориметра и ксеноновой лампы-вспышки в качестве источника возбуждающего света. Кривые затухания фосфоресценции анализировали с помощью программы FluoroEssence для вычисления значений времени жизни фосфоресценции. Электронные спектры поглощения измеряли на приборе фирмы Perkin Elmer марки Lambda 35. Масс-спектры регистрировали на приборе Ultraflex (Bruker Daltonics) MALDI TOF без использования матрицы. Все указанные измерения проводили на приборах Центра коллективного пользования ИФХЭ РАН. Квантовый выход люминесценции измеряли абсолютным методом с использованием интегрирующей сферы Quanta-φ фирмы Хориба. Значения квантового выхода вычисляли с помощью программы FluoroEssence.

В работе использовались полистирол, толуол, хлороформ фирмы Sigma-Aldrich, 1,2-дихлорэтан, ацетон, ацетат меди, сульфат ванадила марки ч. д. а. Диметилформамид марки х.ч. дополнительно очищали согласно [17]. Свободное основание копропорфирина(II) было получено и передано нам для выполнения данной работы к. х. н Г.Л. Кожемякиным и к. х. н. И.А. Замилацковым (ИФХЭ РАН). Строение и чистота копропорфирина II были подтверждены методами ^1H ЯМР, ЭСП и люминесцентной спектроскопии.

Синтез копропорфирина меди(II) (Cu-COPROP)

К раствору 7 мг (0.01 ммоль) копропорфирина II в 15 мл хлороформа добавляли 7 мл насыщенного раствора ацетата меди(II) в 96% этаноле. Полученный раствор кипятили с обратным холодильником в течение 30 мин, закрыв колбу с реакционной массой асбестовой тканью для защиты от

Таблица 1. Сравнение характеристик ЭСП и люминесценции (фосфоресценции) копропорфиринов меди и ванадила в полистироле при температуре 77 и 298 К

Соединение	$\lambda_{\text{макс}}$ ЭСП, нм	$\lambda_{\text{макс}}$ эмиссии при 77 К, нм	$\lambda_{\text{макс}}$ эмиссии при 298 К, нм	Время жизни фосфоресценции при $T = 298$ К, мкс	Время жизни фосфоресценции при $T = 77$ К, мкс	Квантовый выход фосфоресценции при 298 К, %
Cu-COPROP	401, 525, 562	690, 729, 774	691, 730	7	87	3.5
VO-COPROP	408, 534, 571	711, 750, 771, 801	713, 802	11	115	2.4

попадания лучей видимого света. Раствор охлаждали до 25°C, растворители удаляли в вакууме. Остаток растворяли в хлористом метиле, кристаллы ацетата меди(II) отделяли фильтрованием. Раствор копропорфирина меди в хлористом метиле переносили на хроматографическую колонку с основным оксидом алюминия и элюировали сначала хлороформом для удаления следов свободного порфирина, а затем 0.2% раствором ацетона в хлороформе для выделения фракции копропорфирина меди. Растворители удаляли в вакууме, продукт сушили. Выход копропорфирина меди(II) составил 7 мг (91% от Теор.).

Спектр MALDI TOF(m/z , I%): 771 (100.0%), 773 (44.7%), 772 (43.5%).

ЭСП в пленке полистирола, λ_{\max} , нм: 401, 525, 562.

Синтез копропорфирина ванадила (VO-COPROP)

7 мг (0.01 ммоль) копропорфирина II и 3 мг сульфата ванадила последовательно растворяли в 25 мл диметилформамида при перемешивании. Полученный раствор кипятили с обратным холодильником в токе аргона в течение 26 ч, закрыв колбу с реакционной массой асбестовой тканью для защиты от попадания лучей видимого света. Раствор охлаждали до 25°C, диметилформамид удаляли в вакууме. Остаток растворяли в хлористом метиле, раствор концентрировали до 5 мл и переносили на хроматографическую колонку с основным оксидом алюминия. Сначала смывали фракцию исходного непрореагировавшего копропорфирина чистым хлористым метилом, далее выделяли фракцию копропорфирина ванадила 0.01% раствором ацетона в хлористом метиле. Растворители удаляли в вакууме, продукт сушили. Выход копропорфирина меди(II) составил 6 мг (77% от Теор.).

Спектр MALDI TOF(m/z , I%): 775 (100.0%), 776 (43.2%), 777 (9.2%).

ЭСП в пленке полистирола, λ_{\max} , нм: 408, 534, 571.

Приготовление образца Cu-COPROP и VO-COPROP в полистироле

2 мл 1×10^{-6} молярного раствора Cu-COPROP или VO-COPROP в хлороформе смешивали с раствором 0.5 г полистирола (Aldrich) в 10 мл толуола. Полученный раствор барботировали азотом для вытеснения растворенного кислорода воздуха. Раствор упаривали в вакууме, полученную пленку копропорфирина меди или копропорфирина ванадила в полистироле сушили в вакууме для удаления следов растворителей. Из полученной пленки вырезали прямоугольную пластинку размером $3 \times 3 \times 20$ мм и покрывали ее дополни-

тельным слоем вязкого раствора полистирола в толуоле и высушивали в вакууме. Полученный цилиндрический образец диаметром около 5 мм помещали в кварцевую ампулу цилиндрической формы с внутренним диаметром 5 мм.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России (грант № 075-15-2020-779).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Комиссаров Г.Г. Фотосинтез: физико-химический подход. М.: УРСС, 2006).
2. Цивадзе А.Ю., Чернядьев А.Ю. // Журн. неорг. хим. 2020. Т. 65. С. 1662.
3. Цивадзе А.Ю., Чернядьев А.Ю., Тамеев А.Р., Тедорадзе М.Г., Ванников А.В. // Патент на изобретение RU 2469440 C2, дата публикации 10.12.2012. Заявка № 2011104126/28 от 07.02.2011.
4. Мальцев Е.И., Брусенцева М.А., Румянцева В.Д. // Высокомолекулярные соединения. Серия А., 2006. Т. 48. С. 254.
5. Антипин И.С., Антина Е.В., Базанов М.И. Успехи химии порфиринов. Т. 5 (СПб: Изд-во НИИ химии СПбГУ, 2007).
6. Zhdanova K.A., Savelyeva I.O., Ignatova A.A. // Dyes and Pigments, 2020. V. 181. P. 108561.
7. Чернядьев А.Ю., Котенев В.А., Цивадзе А.Ю. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2015. Т. 51. С. 609.
8. Чернядьев А.Ю., Котенев В.А., Цивадзе А.Ю. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2019. Т. 55. С. 635.
9. Соловьев К.Н., Борисевич Е.А. // Успехи физических наук. 2005. Т. 175. № 3. С. 247.
10. Чернядьев А.Ю., Котенев В.А., Цивадзе А.Ю. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2017. Т. 53. С. 403.
11. Chernyadyev A.Yu., Aleksandrov A.E., Lypenko D. // ACS Omega. 2022. V. 7. P. 8613.
12. Ribeiro J., da Silva A., Pelegrino A. // Applied Cancer Research. 2005. V. 25. P. 142.
13. Thanabal V., Krishnan V. // Inorg. Chem. 1982. V. 21. P. 3606.
14. Chitta R., Rogers L. // Inorg. Chem. 2004. V. 43. P. 6969.
15. Чернядьев А.Ю., Котенев В.А., Цивадзе А.Ю. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2018. Т. 54. С. 817.
16. Jeoung S., Kim D. // J. Phys. Chem. A. 1998. V. 102. P. 315.
17. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. М.: Мир, 1976.

**НОВЫЕ ВЕЩЕСТВА,
МАТЕРИАЛЫ И ПОКРЫТИЯ**

УДК 547.245:541.183:543.544

**МОДИФИКАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ СТЕКЛА
СИЛАТРАНИЛ-ДИГИДРОПИРАНОВЫМ ГИБРИДОМ:
ПОДХОД К НОВЫМ КОМПЛЕКООБРАЗУЮЩИМ
И БИО-ФУНКЦИОНАЛЬНЫМ МАТЕРИАЛАМ**© 2022 г. Е. Н. Оборина¹, *, Н. В. Вчисло¹, Е. А. Верочкина¹, С. Н. Адамович¹¹Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского Сибирского отделения Российской академии наук,
Иркутск, Россия

*e-mail: oborina@iriioch.irk.ru

Поступила в редакцию 03.03.2021 г.

После доработки 30.03.2022 г.

Принята к публикации 06.04.2022 г.

На основе 1-(3-аминопропил)силатрана (1) и 2,5-дибутилтио-2,3-дигидро-2-формил-4H-пирана, “дибутирина” (2), синтезировано новое силатранил-дигидропирановое соединение (3). Из гибридного силатрана (3) получены Cd(II) и Cu(II) комплексы (4–7), а также образцы модифицированного стекла (8). Соединения (3–8) охарактеризованы методами элементного анализа, ИК и ¹H, ¹³C ЯМР-спектроскопии. Изучены противомикробные свойства полученных соединений.

DOI: 10.31857/S0044185622040155

ВВЕДЕНИЕ

Кремнийорганические эфиры триэтанолamina, 1-органилсилатраны, R-Si(OCHRCH₂)₃N, представляют собой известный класс трициклических соединений пентакоординированного кремния (рис. 1) [1–5].

Уникальная структура силатранов придает им особые химические, физические свойства [2–4], а также высокую и разнообразную биологическую (физиологическую, фармакологическую) активность [5, 6]. Например, 1-(3-аминопропил)силатран и его производные оказывают противомикробные [7, 8], противопаразитарные [9], антигепатитные В [10], противоопухолевые [11], иммуномодулирующие [12] и ростстимулирующие [13] действия. Кроме того, 1-органилсилатраны недавно были успешно использованы для модификации различных поверхностей. Так, 3-аминопропилсилатран, 3-меркаптопропилсилатран и их производные при мягком гидролизе образуют идеальные по морфологии, чрезвычайно стабильные, функциональные кремнийорганические монослои на металлах, стекле, полимерах, хлопке и др. Такие модифицированные материалы могут применяться для производства устойчиво окрашенных нелиняющих тканей, противообрастающих покрытий, гибких схем и биосенсоров, а их металлокомплексы использоваться в гетерогенном катализе [14–18].

Дигидропираны являются основой природных и синтетических биологически активных соединений, таких как амбрутицин, форбоксазол, лейкокасандролид, кендомицин, неопелтолид и диоспонин. Замещенные дигидропираны также используются в качестве вкусовых или ароматических добавок для пищевых и других продуктов [19, 20].

В Иркутском институте химии СО РАН реакцией димеризации синтезирован оригинальный дигидропиран, содержащий альдегидную группу, а именно, 2,5-дибутил-тио-2,3-дигидро-2-формил-4H-пиран, получивший название “Дибутирин” (рис. 2).

Установлено, что дибутирин обладает широким спектром антигрибкового и антимикробного действия. Комплексная оценка микробиологических и токсикологических свойств показала, что дибутирин является нетоксичным веществом, а также одним из наиболее эффективных антибиотических и антисептических средств [21–23].

Сравнить дибутирин по действию на стафилококки с известными антибиотиками и антисептиками позволяет табл. 1.

Анализ результатов собственных исследований свидетельствует, что по активности и безопасности дибутирин находится на уровне наилучших современных антисептиков и даже превосходит их.

Молекулярная гибридизация (МГ) это один из современных подходов к рациональной разработ-

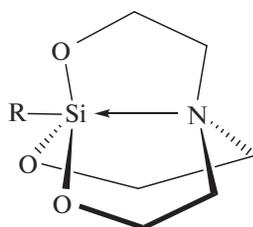


Рис. 1. 1-Органилсилатраны.

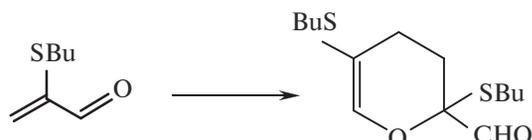


Рис. 2. Синтез 2,5-дибутилтио-2,3-дигидро-2-формил-4H-пирана (дибутирина).

ке новых лекарств или материалов, когда химические объекты получают путем объединения двух фармакофорных или функциональных единиц в одну молекулу [24–26].

Мы предположили, что метод МГ, может привести к объединению уникальных свойств 1-(3-аминопропил)силатрана (**1**) и 2,5-дибутилтио-2,3-дигидро-2-формил-4H-пирана (**2**).

Известно, что альдегиды и первичные амины реагируют с образованием иминов (азометинов). Существуют лишь единичные примеры взаимо-

действия (**1**) с альдегидами (салициловым альдегидом) [27, 28]. При этом образуются силатраны, содержащие в заместителе *R* основание Шиффа, т.е. азометиновую/иминную группу $C=N$. Наличие такой группы способствует, например, комплексообразованию с металлами [29].

Целью работы является синтез связанного иминным линкером гибридного силатранил-дигидропиранового каркаса (**3**), его металлических комплексов с Cd и Cu (**4–7**), а также получение с помощью силатрана (**3**) функциональной пленки на поверхности стекла.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы и методы

Растворители (ТГФ, CH_2Cl_2 , $CHCl_3$ и MeOH), перед использованием очищали согласно [30]. Хлориды и ацетаты металлов Cd и Cu приобретали у Sigma-Aldrich.

Исходные соединения, 1-(3-аминопропил)силатран (**1**) синтезировали по методике [27], 2,5-дибутилтио-2,3-дигидро-2-формил-4H-пиран (**2**) получали способом описанным в патенте [22].

ИК-спектры регистрировали на ИК-Фурье-спектрометре Varian 3100 в диапазоне $4000–400\text{ см}^{-1}$.

Спектры ЯМР 1H и ^{13}C записывали в $CDCl_3$ при комнатной температуре на спектрометре Bruker DPX-400 (400.13 и 100.61, соответственно).

Таблица 1. Средние МИК (мкг/мл) антибиотиков и антисептиков для выборок внебольничных и больничных штаммов *S. aureus*

Антибиотик	$x \pm S$, мкг/мл		Антисептик	$x \pm S$, мкг/мл	
	внебольничные ($n = 145$)	больничные ($n = 149$)		внебольничные ($n = 150–192$)	больничные ($n = 134–150$)
Бензилпенициллин	105 ± 8.1	1867 ± 39.4	Хлоргексидин	5.0 ± 0.5	6.0 ± 0.2
Оксациллин	17.8 ± 3.9	953 ± 68.6	Дибутирин	1.3	1.5–3.1
Ампициллин	192 ± 20.9	717 ± 61.7	Этоний	120 ± 3.0	450 ± 60
Эритромицин	560 ± 69.7	1700 ± 51.6	Декаметоксин	40 ± 0.2	40 ± 0.1
Олеандомицин	592 ± 71.1	1525 ± 65.8	Диоксидин	2630 ± 70	2120 ± 70
Линкомицин	151 ± 40.3	1735 ± 52.9	Йодопирон	1000 ± 3.0	1000 ± 3.0
Тетрациклин	31.9 ± 1.3	313 ± 15.6	Первомур	90 ± 1.0	96 ± 2.0
Стрептомицин	524 ± 62.3	1847 ± 39.3	Резорцин	5600 ± 10	5420 ± 20
Мономицин	23.5 ± 5.2	715 ± 34.7	Борная кислота	2500 ± 100	3720 ± 300
Гентамицин	7.1 ± 0.04	553 ± 60.2	Риванол	460 ± 60	910 ± 130

Элементный анализ проведен на Thermo Finnigan Flash 1112.

Синтез гибридного силатрана (3)

Синтез соединения (3) проводили по схеме 1.

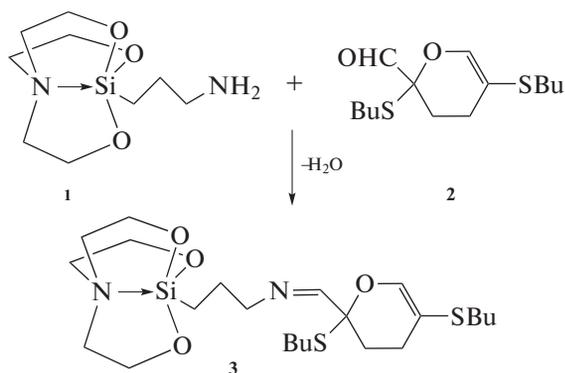


Схема 1.

Общая методика синтеза соединения (3)

Смесь силатрана **1** (1 ммоль) и альдегида **2** (в соотношении 1 : 1) в ТГФ, CHCl_3 или CH_2Cl_2 в присутствии сит 4 Å или MgSO_4 перемешивали при комнатной температуре в течение 1–3 ч. Сита отфильтровывали, растворитель отгоняли, остаток многократно промывали диэтиловым эфиром и высушивали в вакууме. Получали силатран (**3**) в виде маслообразной жидкости.

Общий синтез металлических комплексов (4–7)

Смесь силатрана (**3**) (2 ммоль), хлорида или ацетата металла Cd, Cu (1 ммоль) в MeOH перемешивали при комнатной температуре в течение 1–3 ч. Растворитель отгоняли, остаток многократно промывали диэтиловым эфиром и высушивали в вакууме. Получали комплексы (**4–7**) состава 2 : 1.

Получение модифицированного стекла (8)

Процедуру проводили способом погружения стеклянных пластинок в раствор подобно методике [14]. А именно, стеклянные пластинки размером 5 × 1 см очищали мылом, обрабатывали ультразвуком (Sonorex TK52) последовательно в метаноле, ацетоне, воде по 15 мин на каждой стадии, высушивали при 80°C. Очищенные стекла погружали в 5% раствор метанол/вода (1 : 1) силатрана (**3**) на 12 ч, затем промывали метанолом и дистиллированной водой, высушивали при 80°C. Получали образцы модифицированного стекла (**8**).

Микробиологические исследования

Для оценки роста микроорганизмов (*Staphylococcus aureus*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Escherichia coli*) после контакта с исходным силатраном (**3**) и комплексными соединениями (**5**, **6**), а также поверхностью модифицированного стекла (**8**) применяли метод секторных посевов (Gould method) [31, 32].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как видно из схемы 1, синтез гибридного силатрана (**3**) представляет собой простой одностадийный процесс.

Соединение (**3**) – желтое масло. Выход 88% (в CH_2Cl_2), 90% (в CHCl_3), 92% (в ТГФ). ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 1626 (C=N), 1456 (C=C), 1365 (NCH_2), 1276 (OCH_2), 1051 (Si–O), 769 (SCH_2). ^1H ЯМР (CDCl_3 , 400 МГц) δ : 0.31 (м, 2H, SiCH_2), 0.82 (м, 6H, 2CH_3 (2Bu)), 1.33 (м, 4H, CH_2CH_3 (2Bu)), 1.45 (м, 4H, $2\text{SCH}_2\text{CH}_2$ (Bu)), 1.66 (м, 2H, NCH_2CH_2), 2.03 (м, 2H, CH_2 (при C-4)), 2.10 и 2.36 (м, 2H, CH_2 (при C-3)), 2.44–2.51 (м, 4H, 2SCH_2 (2Bu)), 2.73 (м, 6H, NCH_2), 3.40 (т, 2H, $J = 7.4$ Гц, $=\text{NCH}_2$), 3.66 (м, 6H, OCH_2), 6.58 (с, 1H, $=\text{CH}(\text{O})$), 7.43 (с, 1H, $\text{N}=\text{CH}$). ^{13}C ЯМР (CDCl_3 , 101.6 МГц) δ : 13.6 (SiCH_2), 13.68 (CH_3 (2Me (Bu))), 21.55 (CH_2CH_3 (Bu при C*)), 22.02 (CH_2CH_3 (Bu при C=)), 23.75 (C-3), 26.32 (NCH_2CH_2), 27.38 (SCH_2 (Bu при C*)), 29.75 (C-4), 31.42 (SCH_2CH_2 (Bu при C*)), 31.77 (SCH_2CH_2 (Bu при C=)), 32.28 (SCH_2 (Bu при C=)), 51.11 (NCH_2 (сил)), 57.74 (OCH_2), 64.18 (NCH_2), 84.63 (C*), 106.85 (C-5), 144.10 ($=\text{CHO}$), 160.04 ($\text{CH}=\text{N}$).

Найдено, %: C, 54.98; H, 8.37; N, 5.58. $\text{C}_{23}\text{H}_{42}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}_2\text{Si}$.

Вычислено, %: C, 54.96; H, 8.38; N, 5.58.

Таким образом, совокупность данных элементного анализа, ИК и ЯМР-спектроскопии подтверждает образование гибридного силатрана (**3**), содержащего азометиновую группировку.

Синтез металлических комплексов (**4–7**) представляет собой простую процедуру (см. экспериментальную часть).

Комплекс (4). Бесцветный порошок, выход 96%. ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 1662 (C=N), 1453 (C=C), 1365 (NCH_2), 1272 (OCH_2), 1051 (Si–O), 764 (SCH_2). ^1H ЯМР (CDCl_3 , 400 МГц) δ : 0.35 (м, 2H, SiCH_2), 0.85 (м, 6H, 2CH_3 (2Bu)), 1.35 (м, 4H, CH_2CH_3 (2Bu)), 1.47 (м, 4H, $2\text{SCH}_2\text{CH}_2$ (Bu)), 1.68 (м, 2H, NCH_2CH_2), 2.04 (м, 2H, CH_2 (при C-4)), 2.14 и 2.34 (м, 2H, CH_2 (при C-3)), 2.48–2.55 (м,

4H, 2SCH₂ (2Bu)), 2.76 (м, 6H, NCH₂), 3.44 (т, 2H, J = 7.4 Гц, =NCH₂), 3.71 (м, 6H, OCH₂), 6.63 (с, 1H, =CH(O)), 7.48 (с, 1H, N=CH). ¹³C ЯМР (CDCl₃, 101.6 МГц) δ: 13.68 (SiCH₂), 13.75 (CH₃ (2Me (Bu))), 21.64 (CH₂CH₃ (Bu при C*)), 22.09 (CH₂CH₃ (Bu при C=)), 23.79 (C-3), 26.36 (NCH₂CH₂), 27.48 (SCH₂ (Bu при C*)), 29.80 (C-4), 31.49 (SCH₂CH₂ (Bu при C*)), 31.80 (SCH₂CH₂ (Bu при C=)), 32.35 (SCH₂ (Bu при C=)), 51.18 (NCH₂ (сил)), 57.81 (OCH₂), 64.16 (NCH₂), 84.70 (C*), 107.03 (C-5), 144.03 (=CHO), 160.42 (CH=N).

Найдено, %: С, 46.60; Н, 7.14; N, 4.75. C₄₆H₈₄N₄O₈S₄Si₂CdCl₂.

Вычислено, %: С, 46.62; Н, 7.10; N, 4.73.

Комплекс (5). Зеленый порошок, выход 96%. ИК-спектр, ν, см⁻¹ 1651 (C=N), 1459 (C=C), 1365 (NCH₂), 1272 (OCH₂), 1051 (Si-O), 764 (SCH₂). ЯМР спектры получить не удается из-за парамагнитности атомов меди.

Найдено, %: С, 48.46; Н, 7.36; N, 4.93. C₄₆H₈₄N₄O₈S₄Si₂CuCl₂.

Вычислено, %: С, 48.46; Н, 7.37; N, 4.91.

Комплекс (6). Бесцветный порошок, выход 96%. ИК-спектр, ν, см⁻¹ 1660 (C=N), 1453 (C=C), 1365 (NCH₂), 1272 (OCH₂), 1051 (Si-O), 764 (SCH₂). ¹H ЯМР (CDCl₃, 400 МГц) δ: 0.34 (м, 2H, SiCH₂), 0.86 (м, 6H, 2CH₃ (2Bu)), 1.33 (м, 4H, CH₂CH₃ (2Bu)), 1.46 (м, 4H, 2SCH₂CH₂ (Bu)), 1.66 (м, 2H, NCH₂CH₂), 2.04 (м, 2H, CH₂ (при C-4)), 2.13 и 2.32 (м, 2H, CH₂ (при C-3)), 2.25 (с, 6H, OMe), 2.47–2.55 (м, 4H, 2SCH₂ (2Bu)), 2.76 (м, 6H, NCH₂), 3.43 (т, 2H, J = 7.4 Гц, =NCH₂), 3.71 (м, 6H, OCH₂), 6.64 (с, 1H, =CH(O)), 7.48 (с, 1H, N=CH). ¹³C ЯМР (CDCl₃, 101.6 МГц) δ: 13.66 (SiCH₂), 13.73 (CH₃ (2Me (Bu))), 21.63 (CH₂CH₃ (Bu при C*)), 22.08 (CH₂CH₃ (Bu при C=)), 23.4 (OMe), 23.78 (C-3), 26.34 (NCH₂CH₂), 27.47 (SCH₂ (Bu при C*)), 29.81 (C-4), 31.49 (SCH₂CH₂ (Bu при C*)), 31.78 (SCH₂CH₂ (Bu при C=)), 32.35 (SCH₂ (Bu при C=)), 51.16 (NCH₂ (сил)), 57.81 (OCH₂), 64.15 (NCH₂), 84.70 (C*), 107.03 (C-5), 144.03 (=CHO), 160.42 (CH=N), 182.4 (COO).

Найдено, %: С, 47.64; Н, 7.43; N, 4.66. C₄₈H₉₀N₄O₁₂S₄Si₂Cd.

Вычислено, %: С, 47.60; Н, 7.44; N, 4.63.

Комплекс (7). Зеленый порошок, выход 96%. ИК-спектр, ν, см⁻¹ 1657 (C=N), 1459 (C=C), 1365 (NCH₂), 1272 (OCH₂), 1051 (Si-O), 764 (SCH₂). ЯМР спектры получить не удается из-за парамагнитности атомов меди.

Найдено, %: С, 49.53; Н, 7.72; N, 4.83. C₄₈H₉₀N₄O₁₂S₄Si₂Cu.

Вычислено, %: С, 49.57; Н, 7.74; N, 4.82.

Осуществлен анализ ИК и ¹H, ¹³C ЯМР спектров силатрана (3), комплексов (4–7). В ИК-спектре гибридного силатрана (3) проявляется полоса поглощения 769 см⁻¹ сульфидной группы SCH₂, а также характерные полосы поглощения силатранильной группы при 1051 см⁻¹ (Si-O), 1276 см⁻¹ (O-CH₂), 1365 см⁻¹ (CH₂-N). Полосы поглощения в области 1456 см⁻¹ и 1626 см⁻¹ относятся к валентным колебаниям C=C и C=N дигидропиранового кольца и иминной группы, соответственно.

Сравнение полос поглощения 764 см⁻¹ (SCH₂), 1651–1662 см⁻¹ (C=N) в спектрах комплексов (4–7) с аналогичными полосами в спектрах силатрана (3) показывает понижение их интенсивности и заметное смещение, что может указывать на образование координационной связи между ионами Cd(II), Cu(II) и атомами азота и серы гибридного силатрана (3).

Проведен анализ ¹H, ¹³C ЯМР спектров силатрана (3) и его комплексов (4–7). В спектрах ¹H ЯМР силатрана (3) присутствуют сигналы протонов группы SCH₂, 2.44–2.51 м.д., силатранильной группы 2.73 м.д. (NCH₂), 3.66 м.д. (OCH₂), а также иминной группы 7.43 м.д. (CH=N) (рис. 3).

В спектрах ¹³C ЯМР наблюдаются сигналы углерода группы SCH₂ 27.38 м.д., сигналы силатранильной группы 51.11 м.д. (NCH₂), 57.74 м.д. (OCH₂), а также иминной группы 160.04 м.д. (CH=N) (рис. 4).

Проведенный ЯМР-мониторинг взаимодействия гибридного силатрана (3) с постадийным добавлением хлоридов и ацетатов Cd(II) и Cu(II) показал изменения в спектрах ЯМР характерные для комплексообразования по активным центрам SCH₂ и CH=N. Например, в спектрах ¹H ЯМР комплекса (4) наблюдается уширение и смещение сигналов SCH₂ (2.55 м.д.) и CH=N (7.48 м.д.) групп в слабое поле (рис. 5).

В спектрах ¹³C ЯМР комплекса (4) уширение и смещение претерпевают сигналы углеродов SCH₂ (27.48 м.д.) и CH=N (160.42 м.д.) (рис. 6).

Эти спектральные эффекты свидетельствуют об участии этих групп в координации с металлом.

Таким образом, результаты элементного анализа, а также данные ИК, ЯМР-спектроскопии подтверждает образование комплексов (4–7) состава 2 : 1. Их предполагаемая структура отображена на схеме 3.

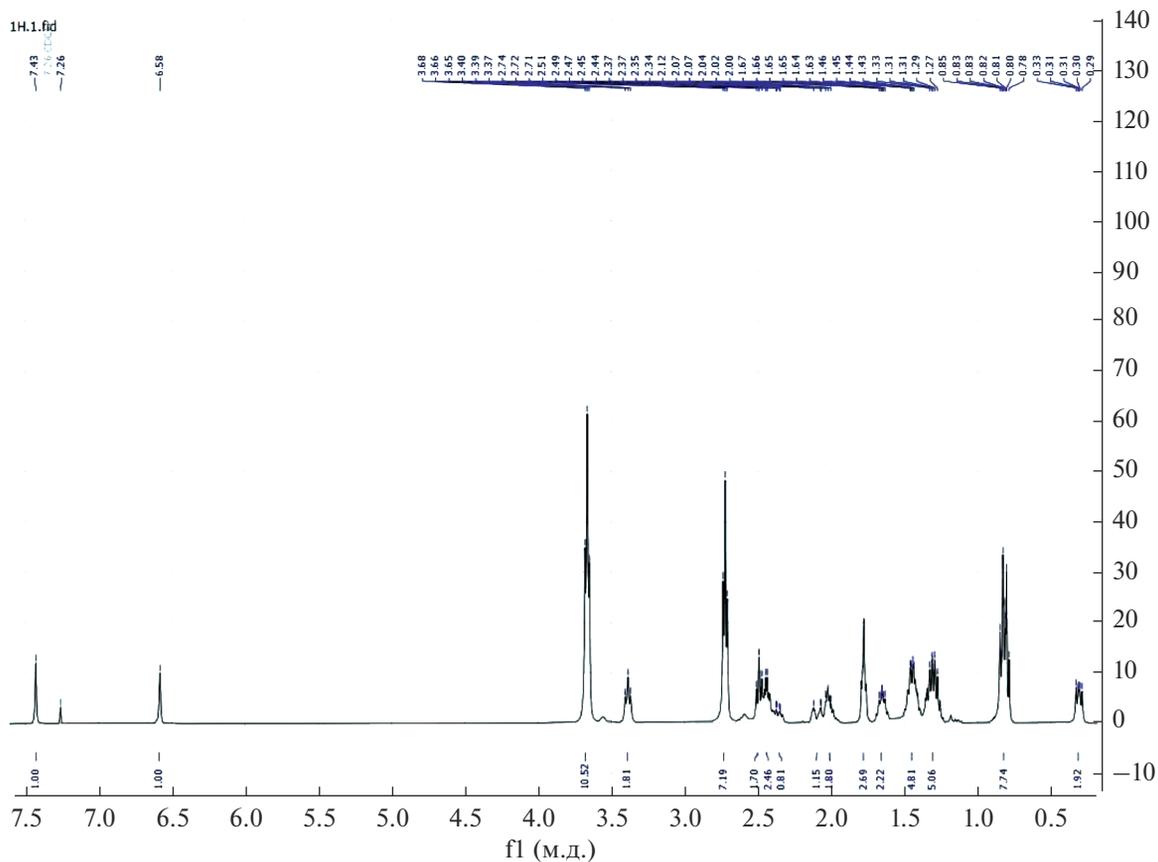


Рис. 3. ¹H ЯМР спектр силатрана (3).

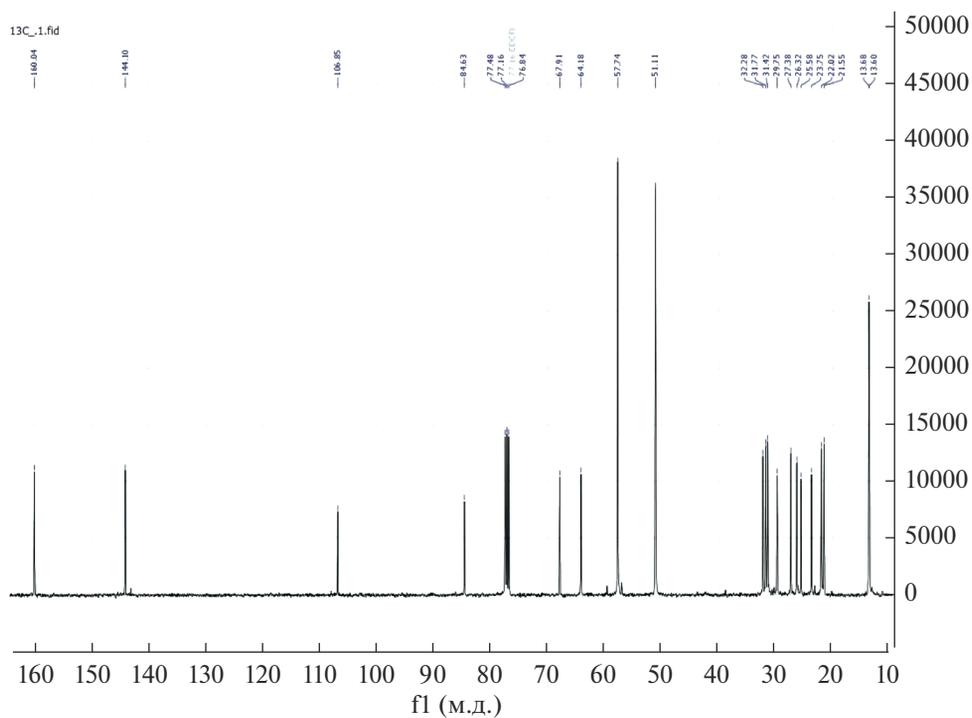
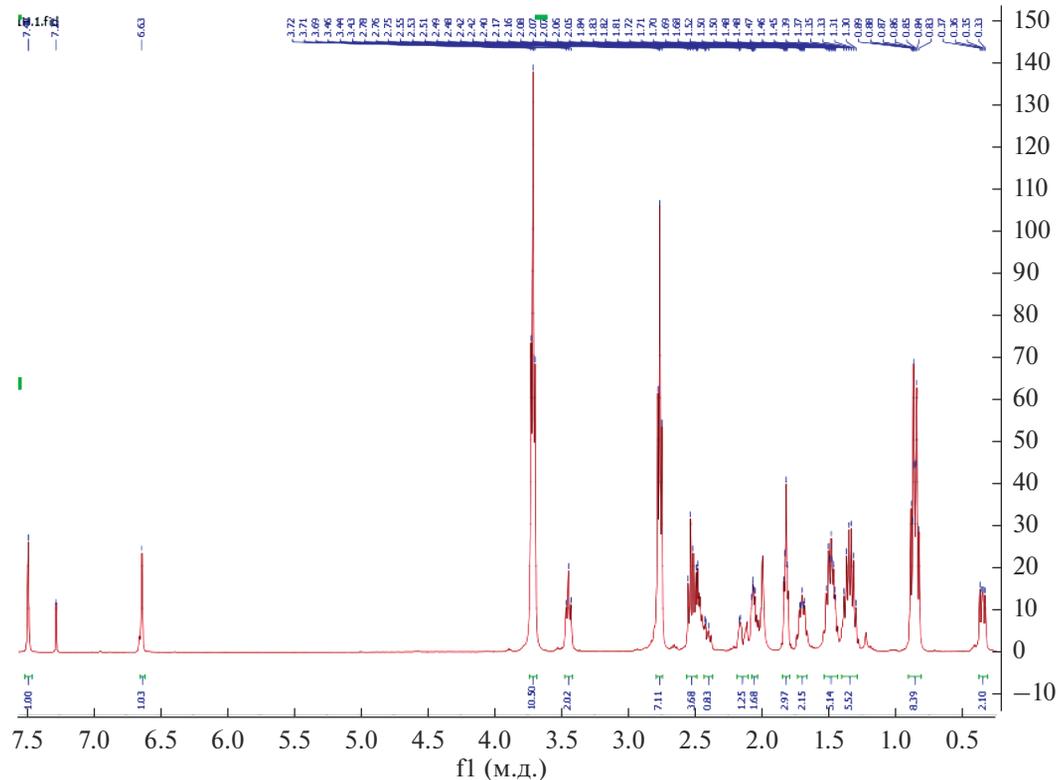
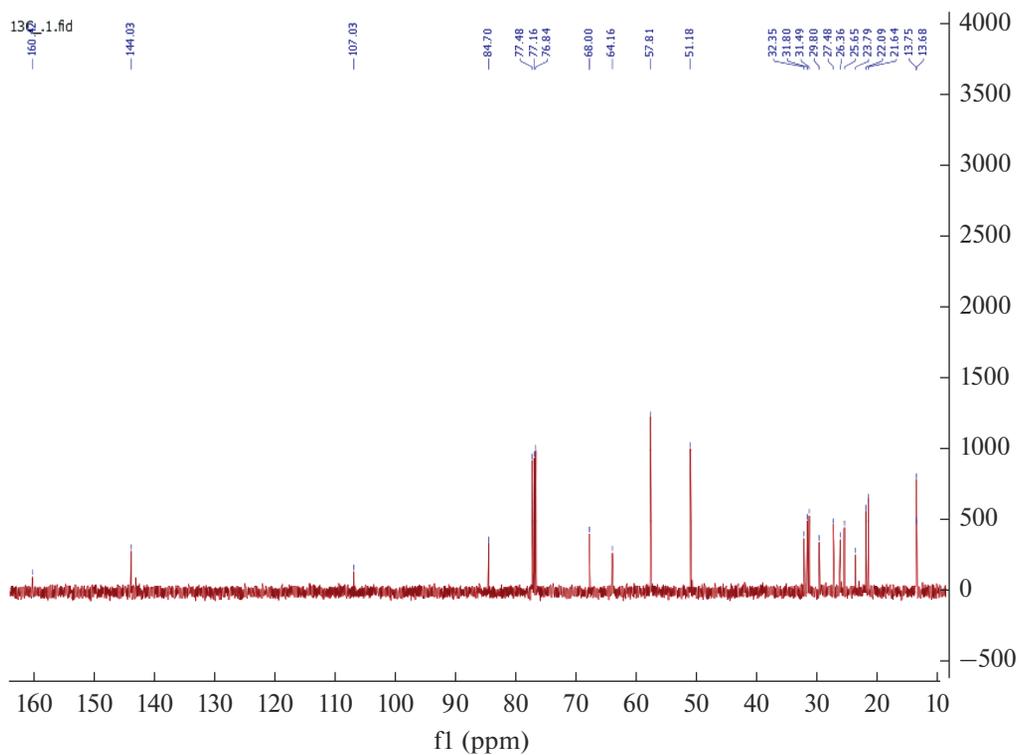
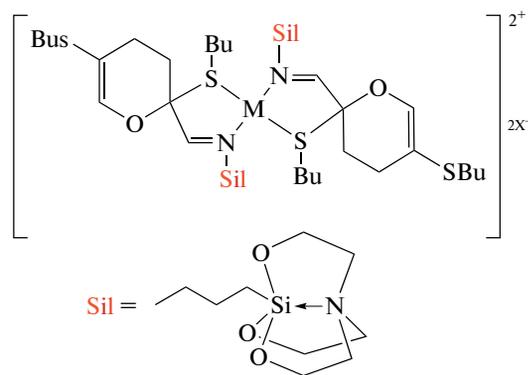


Рис. 4. ¹³C ЯМР спектр соединения (3).

Рис. 5. ^1H ЯМР спектр комплекса (4).Рис. 6. ^{13}C ЯМР спектр комплекса (4).



- 4 (M = Cd, X = Cl)
- 5 (M = Cu, X = Cl)
- 6 (M = Cd, X = OAc)
- 7 (M = Cu, X = OAc)

Схема 3. Предполагаемая структура комплексов (4–7).

Иммобилизацию силатрана (3) на поверхность специально подготовленного стекла проводили

по схеме 2, подобно методике [14] (см. экспериментальную часть). После процедуры иммобилизации, соответствующей промывки и высушивания получали образцы функционализированного стекла (8).

Модификация поверхности стекла, очевидно, является результатом взаимодействия между силатраном (3) и гидроксильными группами стекла и, вероятно, протекает в несколько стадий:

(а) реакция гидролиза силатрана (3), приводящая к выбросу триэтанолamina и образованию соответствующего силанола $(HO)_3Si-(CH_2)_3-R$;

(б) реакция конденсации силанола с гидроксильной группой стекла, приводящая к образованию силанольного интермедиата;

(в) реакция конденсации следующей молекулы силанола, как с гидроксильной группой интермедиата, так и с OH группой стекла, ведущая к образованию цепей $-O-Si-O-Si-O-$. В результате, не исключается вероятность образования на поверхности стекла самосборных функциональных силоксановых слоев/пленок (схема 2).

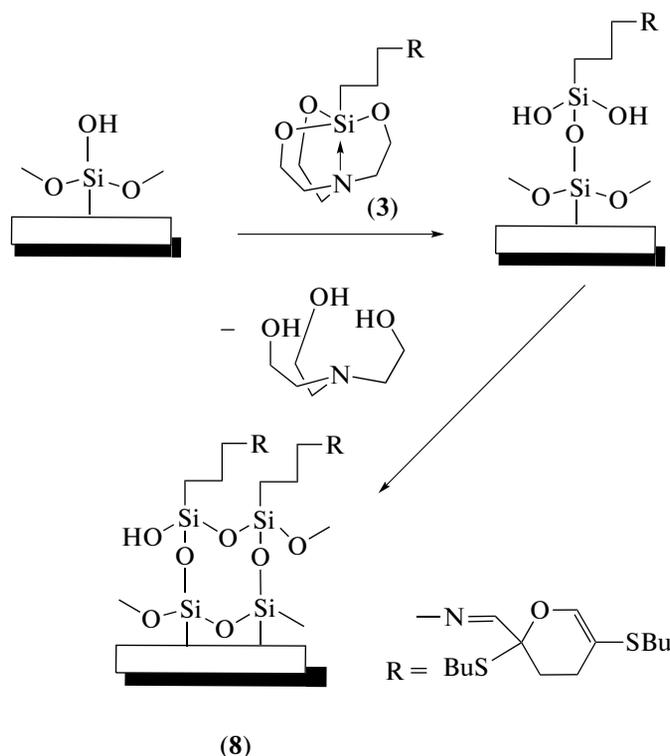


Схема 2. Схема получение модифицированного стекла (8).

ИК-спектр функционализированного стекла (8) показал полосы поглощения 770 см^{-1} , соответствующие сульфидной группы SCH_2 , а также характерные полосы поглощения 1457 и 1628 см^{-1} ,

которые относятся к валентным колебаниям группы $C=C$ дигидропиранового кольца и иминной группы $C=N$. Эти данные позволяют предположить, что модификация стекла прошла успеш-

Таблица 2. Антимикробные свойства полученных соединений

Культура	Время контакта, ч				
	0	1	3	24	48
Дибутирин (2)					
<i>S. aureus</i>	Рост 10^6	Рост 10^2	Нет роста	Нет роста	Нет роста
<i>P. aeruginosa</i>	Рост 10^6	Рост 10^2	Нет роста	Нет роста	Нет роста
<i>E. coli</i>	Рост 10^6	Рост 10^2	Нет роста	Нет роста	Нет роста
Силатран (3)					
<i>S. aureus</i>	Рост 10^6	Рост 10^2	Нет роста	Нет роста	Нет роста
<i>P. aeruginosa</i>	Рост 10^6	Рост 10^2	Нет роста	Нет роста	Нет роста
<i>E. coli</i>	Рост 10^6	Рост 10^2	Нет роста	Нет роста	Нет роста
Комплекс (5)					
<i>S. aureus</i>	Рост 10^6	Нет роста	Нет роста	Нет роста	Нет роста
<i>P. aeruginosa</i>	Рост 10^6	Нет роста	Нет роста	Нет роста	Нет роста
<i>E. coli</i>	Рост 10^6	Нет роста	Нет роста	Нет роста	Нет роста
Комплекс (6)					
<i>S. aureus</i>	Рост 10^6	Нет роста	Нет роста	Нет роста	Нет роста
<i>P. aeruginosa</i>	Рост 10^6	Нет роста	Нет роста	Нет роста	Нет роста
<i>E. coli</i>	Рост 10^6	Нет роста	Нет роста	Нет роста	Нет роста
Модифицированное стекло (8)					
<i>S. aureus</i>	Рост 10^6	Рост 10^2	Нет роста	Нет роста	Нет роста
<i>P. aeruginosa</i>	Рост 10^6	Рост 10^2	Нет роста	Нет роста	Нет роста
<i>E. coli</i>	Рост 10^6	Рост 10^2	Нет роста	Нет роста	Нет роста

но, а полученные образцы или их аналоги на основе силикагелей, цеолитов, целлюлозы и др. могут быть использованы в качестве сорбентов/гемосорбентов/энтеросорбентов.

Анализ антимикробной активности

Исследования по определению антимикробной активности в отношении к грамположительным (*S. aureus*), и грамотрицательным (*P. aeruginosa*, *E. coli*) бактериям исходного дибутирина (2), гибридного силатрана (3) и комплексных соединений (5, 6), а также поверхности модифицированного стекла (8) проводили на базе ФКУЗ Иркутского научно-исследовательского противочумного института.

Выживаемость микроорганизмов (*S. aureus*, *P. aeruginosa*, *E. coli*) определяли посевом из пробирки с “образец-микроорганизм” при интервалах инкубации (0, 1, 3, 24 и 48 ч) на чашках Петри с питательным агаром. Для оценки роста микроорганизмов использовали метод секторных посевов. Результаты представлены в табл. 2.

Как видно из табл. 2, дибутирин (2) гибридный силатран (3), а также модифицированное стекло (8) уменьшают рост как грамположительных (золотистый стафилококк), так и грамотрицательных (синегнойная и кишечная палочки) микроорганизмов через 3 ч после контакта.

Комплексные соединения (5) и (6) полностью тормозят рост всех исследованных бактерий уже через 1 ч после контакта и сохраняется в дальнейшем. Эти результаты соответствуют данным о более высокой биологической активности металлокомплексов, по сравнению с лигандами, а также новым стратегиям получения противомикробных материалов [33].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, из доступных реагентов, 1-(3-аминопропил)силатрана (1) и 2,5-дибутилтио-2,3-дигидро-2-формил-4*H*-пирана, “дибутирина” (2) синтезирован связанный иминным линкером гибридный силатранил-дигидропирановый каркас (3) и его металлические комплексы с солями Cd(II) и Cu(II) (4–7). На основе гибридного сила-

трана (3) получены образцы модифицированного стекла (8).

Изучение противомикробных свойств исследуемых соединений (2, 3, 5, 6, 8) показало, что исходный дибутирин (2), синтезированный гибридный силатран (3) и модифицированное стекло (8) при контакте с бактериями *Staphylococcus aureus*, *Pseudomonas aeruginosa* и *Escherichia coli* подавляют рост микроорганизмов одинаково, однако металлические комплексы (5) и (6) останавливают рост бактерий гораздо раньше.

Полученные соединения (3–8) представляют значительный интерес как основа для создания новых комплексобразующих, сорбционных и био-функциональных соединений и материалов.

Основные результаты получены с использованием оборудования Байкальского аналитического центра коллективного пользования СО РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Voronkov M.G., Dyakov V.M., Kirpichenko S.V. // J. Organomet. Chem. 1982. V. 233. P. 1.
- Puri J.K., Singh R., Chahal V.K. // Chem. Soc. Rev. 2011. V. 40. P. 1791.
- Vlasova N.N., Sorokin M.S., Oborina E.N. // Appl. Organomet. Chem. 2017. V. 31. e3668. <https://doi.org/10.1002/aoc.3668>
- Adamovich S.N. // Appl. Organomet. Chem. 2019. V. 33. e4940. <https://doi.org/10.1002/aoc.4940>
- Adamovich S.N., Kondrashov E.V., Ushakov I.A., Shatokhina N.S., Oborina E.N., Vashchenko A.V., Belovezhets L.A., Rozentsveig I.B., Verpoort F. // Appl. Organomet. Chem. 2020. V. 34. e5976. <https://doi.org/10.1002/aoc.5976>
- Voronkov M.G., Baryshok V.P. // Silatranes in Medicine and Agriculture, SO RAN Publ. Novosibirsk. 2005. С. 255.
- Singh G., Saroa A., Girdhar S., Rani S., Choquesillo-Lazarte D., Sahoo S.C. // Appl. Organometal. Chem. 2015. V. 29. P. 549.
- Singh G., Arora A., Rani S., Kalra P., Aulakh D., Wriedt M. // Appl. Organometal. Chem. 2017. V. 31. e3728. <https://doi.org/10.1002/aoc.3728>
- Singh G., Satija P., Singh A., Aulakh D., Wriedt M., Ruiz C.E., Esteban M., Sinha S., Sehgal R. // Appl. Organometal. Chem. 2019. V. 33. e4695. <https://doi.org/10.1002/aoc.4695>
- Han A., Li L., Qing K., Qi X., Hou L., Luo X., Shi S., Ye F. // Bioorg. Med. Chem. Lett. 2013. V. 23. P. 1310.
- Voronkov M.G., Baryshok V.P. // Pharm. Chem. J. 2004. V. 38. P. 3.
- Faqing Ye, Xiaoqin Song, Jianmin Liu Liu, Xu Xuemei, Wang Yuewu, Hu Lichuan, Wang Yi, Liang Guang, Guo Ping, Xie Zixin // Chem. Biol. Drug. Des. 2015. V. 86. P. 905.
- Z.-xin Xie, L.-fang Chen, Y.-wu Wang, X.-qing Song, X.-lu Qi, P. Guo, Fa-q. Ye // Phytochem. Lett. 2014. V. 8. P. 202.
- Chen W.-H., Tseng Y.-T., Hsieh S., Liu W.-C., Hsieh C.-W., Wu C.-W., Huang C.-H., Lin H.-Y., Chen C.-W., Linb P.-Y., Chau L.-K. // RSC Adv. 2014. V. 4. P. 46527.
- Materna K.L., Brennan B.J., Brudvig G.W. // Dalton Trans. 2015. V. 44. P. 20312.
- Tseng Y.-T., Lu H.-Y., Li J.-R., Tung W.-J., Chen W.-H., Chau L.-K. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2016. V. 49. P. 34159.
- Singh H., Singh R., Kaur V. // Cellulose. 2019. V. 26. P. 2885.
- Huang C.-J., Zheng Y.-Y. // Langmuir. 2019. V. 35. P. 1662.
- Dobbs A.P., Martinovi S. // Tetrahedron Lett. 2002. V. 43. P. 7055.
- Saha P., Ghosh P., Sultana S., Saikia A. K. // Org. Biomol. Chem. 2012. V. 10. P. 8730.
- Баркова Н.П., Кейко Н.А., Степанова Л.Г., Воронков М.Г., Портяной А.А., Никифорова Т.И. // Патент РФ 1727243. Бюлл. Изобрет. 1993. С. 33.
- Кейко Н.А., Степанова Л.Г., Чувашов Ю.А., Воронков М.Г. // Патент РФ 2030412. Бюлл. Изобрет. 1995. С. 35.
- Кейко Н.А., Вдовина Г.П., Коростелева Л.К., Одегова Т.Ф., Степанова Л.Г. // II Конференция “Фундаментальная наука в интересах развития химической и химико-фармацевтической промышленности”. Сборник тезисов докладов. 2004. С. 8.
- Viegas C., Jr., Danuello A., Bolzani V. da Silva, Barreiro E.J., Fraga C.A.M. // Curr. Med. Chem. 2007. V. 14. P. 1829.
- Corson T.W., Aberle N., Crew C.M. // ACS Chem. Biol. 2008. V. 3. P. 677.
- M. de Oliveira Pedrosa, R.M.D. da Cruz, J. de Oliveira Viana, R.O. de Moura, H.M. Ishiki, J.M.B. Filho, M.F.F.M. Diniz, M.T. Scotti, L. Scotti, F.J.B. Mendonca // Curr. Top. Med. Chem. 2017. V. 17. P. 1044.
- Dumitriu A.-M.-C., Cazacu M., Shova S., Turta C., Simionescu B. C. // Polyhedron. 2012. V. 33. P. 119.
- Singh R., Mutneja R., Kaur V., Wagler J., Kroke E. // J. Organometal. Chem. 2013. V. 724. P. 186.
- Ispir E., Kurtoglu M., Purtaş F. // Transition Metal Chem. 2005. V. 30. P. 1042.
- Гордон А., Форд Р. Спутник химика. М.: Мир. 1976. 541 с.
- Покровский В.И. Медицинская микробиология / под ред. Покровского В.И. М.: ГЭОТАР Медицина, 1998. С. 326.
- Пьянова Л.Г., Лавренов А.В., Корниенко Н.В., Огурцова Д.Н. // Физикохимия поверхностей и защита материалов. 2020. Т. 56. С. 595.
- Claudel M., Schwarte J.V., Fromm K.M. // Chemistry. 2020. V. 2. P. 849. <https://doi.org/10.3390/chemistry2040056>

**НОВЫЕ ВЕЩЕСТВА,
МАТЕРИАЛЫ И ПОКРЫТИЯ**

УДК 621.793.3+620.193.272

**ВЛИЯНИЕ КАРБИДА ХРОМА НА КОРРОЗИОННОЕ СОПРОТИВЛЕНИЕ
ПЛАЗМЕННОГО ПОКРЫТИЯ NiCrBSi**© 2022 г. А. Е. Балановский¹, Нгуен Ван Чьеу¹, *¹Иркутский национальный исследовательский технический университет, Иркутск, Россия

*e-mail: vantrieu.xumuk@gmail.com

Поступила в редакцию 14.12.2020 г.

После доработки 07.11.2021 г.

Принята к публикации 11.11.2021 г.

Проведены исследования оценки влияния карбида хрома на коррозионную стойкость покрытий, полученных при плазменном нагреве смесей порошка сплава NiCrBSi и покрытия ОК 84.78 на поверхности стали Ст3. Установлено, что повышение содержания карбида хрома в исходном составе покрытия приводит к увеличению микротвердости модификационных покрытий, но одновременно увеличивается и вероятность возникновения трещин и пор. Увеличение содержания карбида хрома в составе покрытия влияет на механизм формирования зеренной структуры поверхностного слоя. Исследования коррозии покрытий в 3% растворе NaCl показало, что при повышении содержания хрома в составе покрытия, потенциал коррозии уменьшается, а при увеличении содержания углерода, плотность тока коррозии повышается.

Ключевые слова: NiCrBSi, карбид хрома, структура, коррозионностойкость, микротвердость, высококонцентрированный источник энергии, плазменная дуга, коррозия

DOI: 10.31857/S0044185622040076

ВВЕДЕНИЕ

Легирование поверхности металлических деталей, машин и инструментов — один из методов, который помогает снизить затраты и повысить долговечность нелегированной подложки по сравнению с использованием легированных сталей. В результате этого обеспечивается достижение важных свойств эксплуатации: высокая твердость, износостойкость, коррозионная стойкость и т.п. Среди экономически доступных для коррозионностойких и износостойких покрытий широко применяются сплавы на основе никеля, благодаря их высокой износо- и коррозионной стойкости при высоких температурах, так относительно низкой стоимости [1–5]. Покрытия на основе никеля широко используются для улучшения качества поверхностей, которые подвергаются суровым трибологическим условиям эксплуатации, таким как угольные котлы, теплообменники, турбины, инструменты, экструдеры, плунжеры, валки для прокатных станов, сельскохозяйственная техника и т.д. [6]. Среди существующих в настоящее время технологий обработки поверхности, обсуждавшихся ранее [7–9], плазменный нагрев неплавящимся электродом в инертном газе (ТИГ – TIG) считается ключевым фактором в развитии технологии модификации поверхности благодаря: простоте, гибкости и невысокой стоимости [8, 9]. В последние годы, чаще применяют метод TIG для формирования поверхностных покрытий на металлы, в частности, цементирован-

ные, хромированные, хромоникелерованные составы покрытий [7–9]. Полуавтоматический процесс плазменной обработки дает быстрый нагрев, устраняет недостатки низкой температуры и ограничения рабочего пространства для деталей характерных для процессов печного нагрева. Однако, неравномерное распределение температурного градиента при плазменном нагреве по поверхности может приводить к нестабильности процесса диффузии. Несмотря на успешное получение поверхностных слоев сплавом типа NiCrBSi, последние имеют незначительно высокую твердость по сравнению с твердостью зоны закалки стали Ст3 [7].

Во многих исследованиях [1–6, 10–19], намечалась тенденция использования смесей для приготовления покрытий, например сочетания состава NiCrBSi и упрочняющих добавок [7]. Важным фактором в оплавлении поверхности стали методом плазменного нагрева дугой является выбор наплавленного базового сплава и добавки. Металлокерамические композиты или металлокерамика, как известно, сочетают в себе твердость керамики и вязкость металлов при разрушении. В частности, соединения карбидов такие, как WC, TiC, SiC, широко используются для приготовления упрочняющих поверхностных покрытий с помощью различных методов [10–13]. Среди них, карбиды хрома широко используются во многих отраслях. По сравнению с другими карбидами металлов, низкая температура плавления

Таблица 1. Химический состав сплавов и содержания компонентов в смесях

Эл.	2			3		4		6
	NiCrBSi	NiCrBSi	OK 84.78	NiCrBSi	OK 84.78	NiCrBSi	OK 84.78	OK 84.78
	100%	90%	10%	80%	0%	70%	30%	100%
Ni	80	72		64		56		0
Cr	14	20.87		27.74		34.61		2.7
Fe	1.8	1.62		1.44		1.26		0
B	1.5	1.35		1.2		1.05		0
Si	2.4	2.36		2.32		2.28		2
C	0.3	1.4		2.5		3.6		1.3
Mn	0	0.38		0.76		1.14		3.8

приводит к сокращению теплового расхода в процессе оплавления, а близость температурного коэффициента линейного расширения к коэффициенту сталей, приводит к снижению напряжений в переходном слое при нанесении покрытий на стальную основу [14].

Вид исходного состава смеси NiCrBSi и карбида хрома является типичным для создания упрочняющих поверхностных покрытий при применении высококонцентрированных источников [5, 15–17]. Самым распространенным карбидом для исследования является Cr_3C_2 [1–5, 12–19]. При сочетании сплава NiCr и Cr_3C_2 с помощью плазменного напыления полученные покрытия имеют высокую твердость (600–850 HV), но много дефектов (поры, присутствие оксидов, не расплавленные частицы) [18]. В работе [19] отмечается, что увеличение содержания Cr_3C_2 в исходном составе NiCrBSi + Cr_3C_2 приводит к повышению микротвердости покрытий, но износостойкость повышается до содержания 20% в покрытии, а с 30%-ым содержанием уже уменьшается. Карбид в виде Cr_7C_3 найден в качестве армирующей фазы для композитных покрытий [20, 21]. Хотя такая добавка дает повышение твердости композитным покрытиям, но одновременно также увеличивает вероятность образования дефектов, таких как трещины, пустоты за счет формирования хрупких фаз. Сочетание сплава никеля и Cr_7C_3 уже исследовано в работе [22]. Было обнаружено, что коррозионная стойкость покрытия Cr_3C_2 –NiCr снижается либо наличием пористости [23] либо присутствием карбидов [24]. В работе [25] авторы показали, что такие дефекты, как поры и трещины, играют ключевую роль в целостности системы покрытие-подложка и могут отрицательно влиять на коррозионную стойкость, поскольку они действуют как основные пути, по которым электролит проходит через покрытие и достигает подложки. В этом случае, если подложка более активна, чем покрытие, то между покрытием и подложкой образуется гальваническая пара, что приводит к коррозии подложки, повреждению компонента и уменьшению срока службы компонента.

В данной работе поставлена цель провести оценку влияния карбида хрома на коррозионную стойкость покрытий, полученных из смесей сплава ПР-Н80Х13С2Р и покрытия сварочного электрода ОК 84.78.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве сплава системы NiCrBSi использован ПР-Н80Х13С2Р (ГОСТ 21448), а сплава карбидов хрома – порошковое покрытие сварочного электрода ОК 84.78 (ESAB). Содержание сплавов в составах покрытий представлено в табл. 1. Исследуемая подложка – сталь Ст3 (ГОСТ 380–2005). Смесью порошка ПР-Н80Х13С2Р и ОК 84.78 смешивали с канцелярским клеем до консистенции пасты. Размер частиц порошка сплавов, определен лазерным анализатором ANALYSETTE 22, рис. 1. Приготовленную смесь наносили на поверхность стали Ст3 с фиксируемой толщиной 0.25, 0.5 мм. После сушки обмазки, проводили плазменную обработку образцов. Режим плазменного нагрева: ток – 140 А; скорость движения образцов – 2.7 мм/с; скорость подачи газа Аргона 10 л/мин, зазор между слоем обмазки и электродом 4–5 мм.

Для контроля процесса коррозии исследуемых образцов использовали потенциостат–гальваностат “ПИ-50-Pro” и 3% раствор NaCl. Покрываемые образцы полировали водостойкой абразивной бумагой марки Eagle с зернистостью 1000, после этого промывали дистиллированной водой, этиловым спиртом. Режим работы: стартовый потенциал – 1400 мВ; максимальный потенциал 100 мВ; минимальный потенциал –1500 мВ; конечный потенциал 100 мВ; диапазон тока 2000 мА; диапазон потенциала 50 В; скорость развертки 26.932 мВ/с. Работа с помощью программы PS_Pack2 по типу эксперимента “Линейная развертка”.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЯ

Для изучения микроструктуры полученных покрытий после обработки, выбирали и отрезали

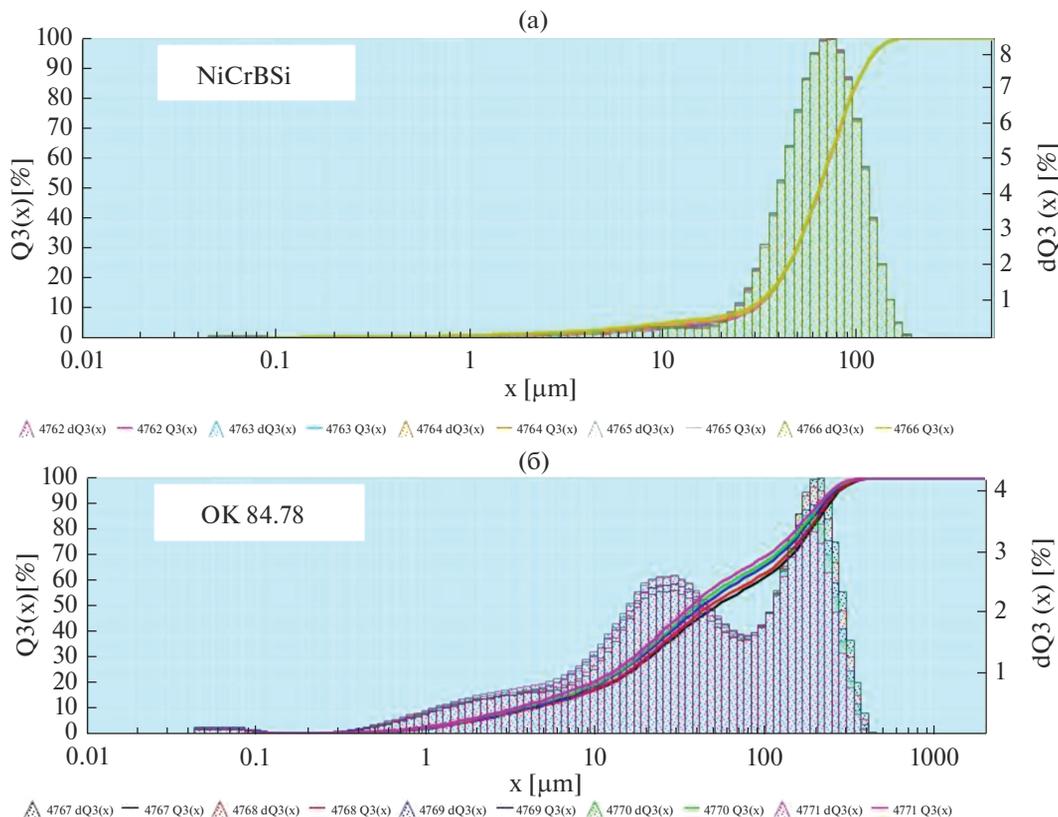


Рис. 1. Дисперсия размера частиц порошка сплава NiCrBSi и покрытия ОК 84.78.

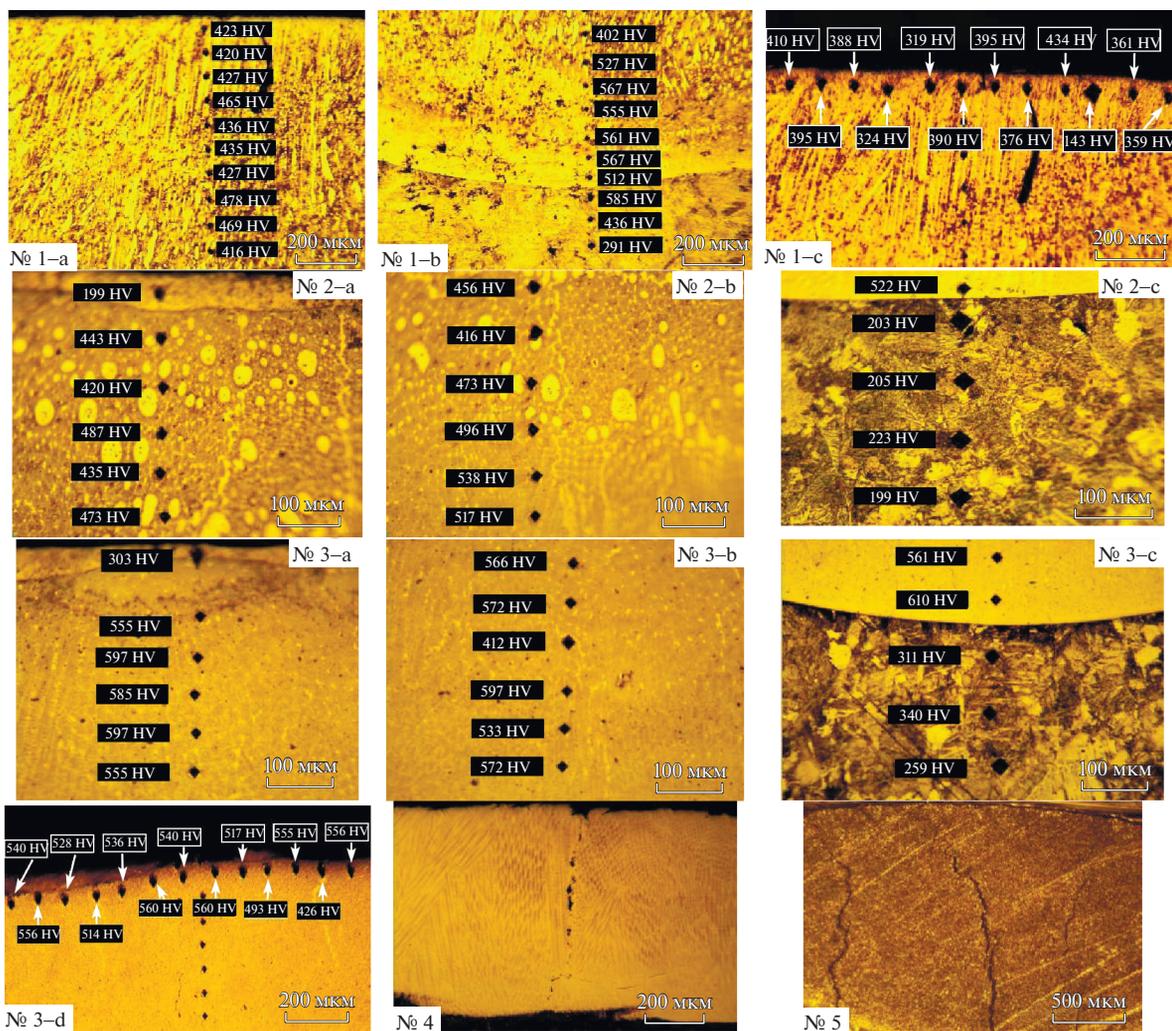
части образцов, которые находятся в середине по длине линии. Их поперечное сечение представлено в рис. 2 с распределением микротвердости по глубине. Видно, что покрытия № 4, 5 имеют трещины, это может быть связано с формированием хрупких карбидных фаз (для № 4 – 30% ОК 84.78), и сильной разности термического расширения между сплавом и сталями при быстром охлаждении в воде (для № 5 – NiCrBSi). Микротвердость измерили с помощью твердомера серии НММ – G.

Распределение значения твердости по глубине на рис. 3 показывает большую разницу между покрытиями только из сплава NiCrBSi и покрытиями, содержащими карбид хрома. Видно, что покрытие NiCrBSi с исходным толстым слоем имеет наибольшую глубину легирования, остальные покрытия, содержащие карбид хрома мало отличаются друг от друга по толщине покрытий. Несмотря на толстый слой обмазки, образец с покрытием NiCrBSi имеет наибольшую ширину зоны термического влияния с высокой твердостью по сравнению с остальными образцами покрытий. Это можно объяснить тем, что сплав никеля более пластичен и содержит мелкие частицы, имеет низкую температуру плавления (около 1000°C), а покрытия содержащие составы ОК 84.78 имеют более твердые, грубые частицы и температуру плавления

около 2000°C. Это снижает теплопередачу внутри последовательных зон подложки. За счет неполного насыщения, в покрытиях № 3, 4 существуют верхние подслои с низкой твердостью.

Распределения микротвердости верхней зоны насыщенной части покрытия представлены дисперсией, показанной в рис. 4. Большая разница значений дисперсии между двумя покрытиями показала, что участие карбида в образовании твердых фаз приводит к значительному снижению содержания γ -Ni, которое обладает низкой твердостью. Это не наблюдается не только по глубине, но и по ширине упрочненного слоя. Большинство значений микротвердости образцов покрытия (NiCrBSi и 20% ОК 84.78) выше, чем у образцов покрытия NiCrBSi. Значения микротвердости повышаются с увеличением содержания в покрытии дополнительной смеси ОК 84.78.

Помимо участия легирующего компонента, влияющего на изменение твердости, необходимо также учитывать разбавление подложки при расплавлении поверхностного слоя в процессе плазменной обработки, выражаемое коэффициентом разбавления (показано на рис. 6). Независимо от толщины покрытия, подложка сильно разбавляется сплавом NiCrBSi, чем в покрытиях на основе смеси NiCrBSi и ОК 84.78. Высокий коэффици-



№ 1–NiCrBSi (0.5 мм); № 2–NiCrBSi + 10% ОК 84.78 (0.25 мм); № 3–NiCrBSi + 30% ОК 84.78 (0.25 мм);
 № 4–NiCrBSi + 30% ОК 84.78 (0.25 мм); № 5–NiCrBSi (0.25 мм)

Рис. 2. Распределение микротвердости поперечного сечения полученных покрытий по глубине после плазменной обработки.

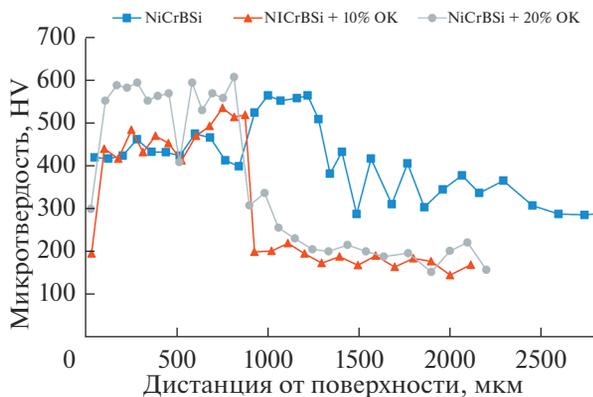


Рис. 3. Распределение микротвердости поперечного сечения по глубине покрытий.

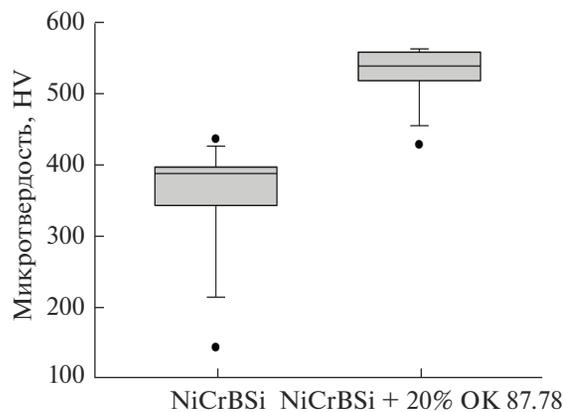


Рис. 4. Дисперсия значений микротвердости верхней зоны поперечного сечения покрытий.

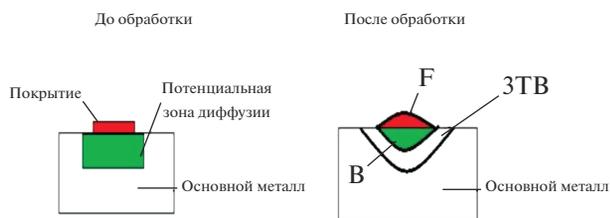


Рис. 5. Типичная форма расплавленного покрытия. $d = B/(B + F) \times 100\%$, где d – коэффициент разбавления; B и F – площади расплавленного металла подложки и плакированного покрытия соответственно.

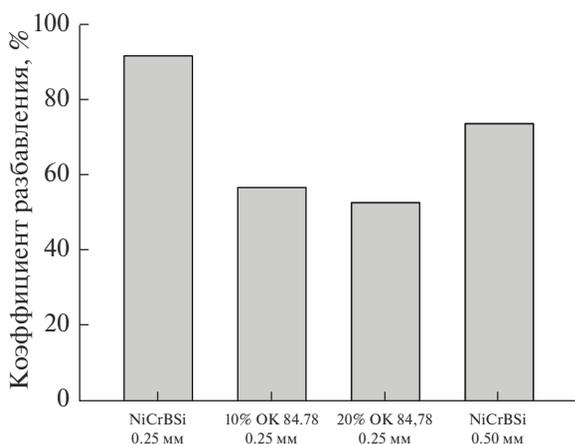


Рис. 6. Зависимость коэффициента разбавления подложки от содержания электрода ОК 84.78 в исходном составе.

ент разбавления в случае покрытия NiCrBSi объясняется тем, что этот сплав имеет низкую температуру плавления, что ускоряет теплопередачу к подложке. В случае добавления ОК 84.78, присутствию карбидов, имеющих более высокую температуру плавления (выше 2000°C), приводит к более сильному поглощению энергии при их расплавлении, что одновременно предотвращает теплопередачу к подложке.

В другом результате, добавление карбида сильно изменяет микроструктуру покрытий, как показано на рис. 7. Покрытие из 0.25 мм NiCrBSi при охлаждении водой быстро превращается в структуру основного мартенсита, который обладает большой вероятностью возникновения трещин. В случае увеличения толщины слоя, сплав NiCrBSi не полностью трансформируется в мартенсит, в покрытии еще имеет чередующиеся светлые участки с низкой микротвердостью, а основные жесткие фазы обладают ячеистыми, дендритными и столбчатыми структурами.

В случае добавления карбидов хрома, зоны чередующихся светлых участков понижены, основные твердые фазы обладают ячеистыми и равноосными структурами, даже существуют трещины внутри покрытия, которые заполнены фазой γ -Ni. В картинах (рис. 8) показаны структурные фазы аустенитно-мартенситного типа с более большой площадью зон аустенита для покрытия только из сплава NiCrBSi, в покрытии при сочетании NiCrBSi и ОК 84.78 фазы тоже в аустенитно-мартенситном типе но с пониженной

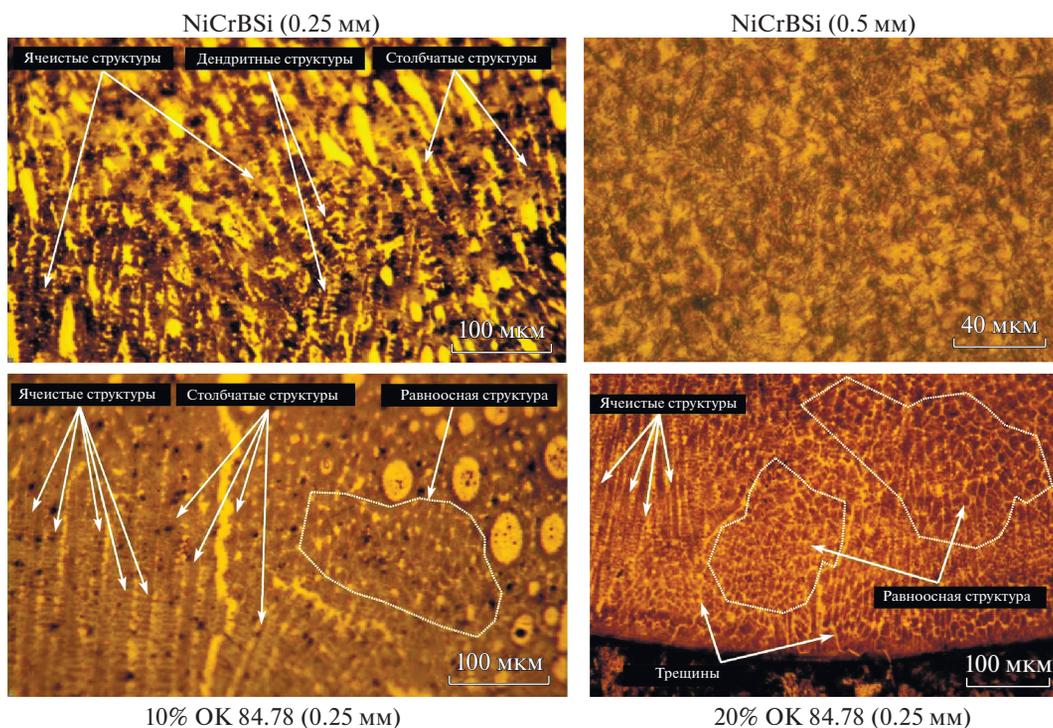


Рис. 7. Типичные структуры поперечного сечения покрытий.

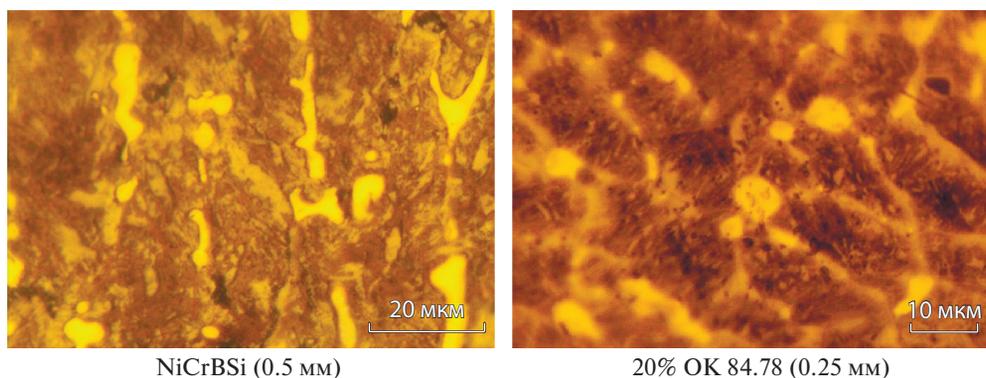


Рис. 8. Типичные структуры поперечного сечения покрытий.

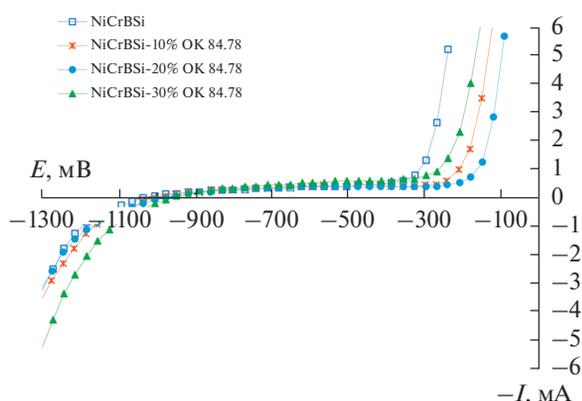


Рис. 9. Зависимости силы тока (мА) от потенциала (мВ) относительно хлорсеребряного электрода сравнения для покрытий NiCrBSi, NiCrBSi-10% ОК 84.78, NiCrBSi-20% ОК 84.78, NiCrBSi-30% ОК 84.78.

площадь аустенита. Это можно сопоставить с увеличением хрома, углерода и уменьшением никеля в исходных составах смесей. Даже отношение между толщиной обмазки и мощностью тоже влияет на формирование структурных фаз, что сопровождается изменением твердости полученного покрытия.

Сплав NiCrBSi и покрытие ОК 84.78 чаще рекомендуются для повышения коррозионной стойкости поверхности металлов. Соответствующая оценка поведения коррозии выполнена с помощью

потенциостат–гальваностата “ПИ-50-Pro” в 3% растворе NaCl.

Снятые кривые потенциал – ток (E–I) приведены на рис. 9. Очевидно, линии зависимости для всех покрытий имеют участок посередине, параллельный горизонтальной оси, а затем ток коррозии резко возрастает для NiCrBSi в диапазоне потенциалов –400–(–300) мВ, для остальных в диапазоне –300–(–200) мВ. Форма этих линий доказала, что все покрытия обладают более высокой коррозионной стойкостью и наибольшая стойкость у сплава NiCrBSi + 20% ОК 84.78.

Контроль коррозии производился повторением 6 раз для каждого покрытия. С помощью аппроксимирующей кривой с величиной достоверности аппроксимации получены средние значения тока и потенциала коррозии, приведенные в табл. 2. Известно, что хром в стали повышает коррозионное сопротивление за счет его пассивации в агрессивных средах. Из табл. 1, 2 выяснилось, что увеличение потенциала коррозии соответствовало увеличению хрома, а повышение тока коррозии – увеличению углерода в исходном составе (рис. 10). В случае 30% ОК 84.78, ток коррозии сильнее повышен, может из-за существования микротрещин в покрытии, вследствие подложка быстрее прикасается при контакте с коррозионной средой.

Таблица 2. Средние значения тока и потенциала коррозии покрытий

Велич.	NiCrBSi	NiCrBSi		ОК 84.78	NiCrBSi	ОК 84.78	NiCrBSi	ОК 84.78
	100%	90%		10%	80%	20%	70%	30%
$I, \text{A}/\text{m}^2$	1.082	1.167			1.180		1.420	
E, mV	–985	–957			–952		–931	

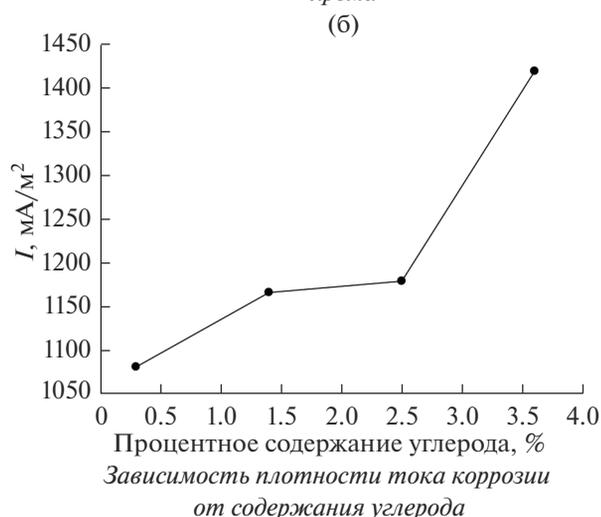
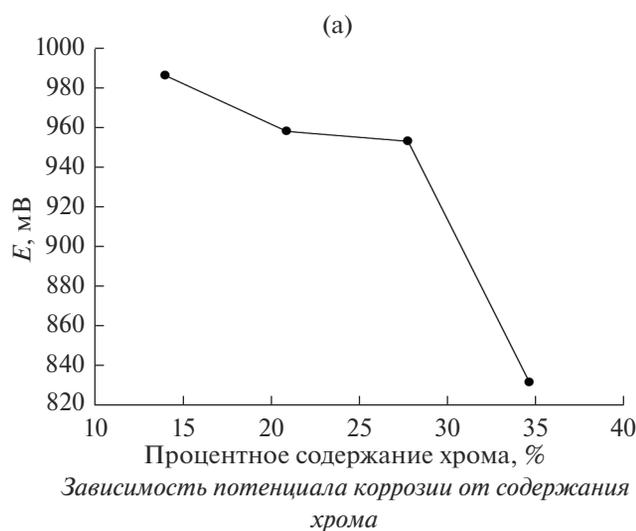


Рис. 10. Зависимость потенциала и плотности тока коррозии от содержания хрома и углерода в исходных составах.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе отмечено, что добавление порошка покрытия электрода ОК 84.78 сильно влияет на изменение структуры и сопротивления от коррозии покрытия системы сплава NiCrBSi.

В общем случае, из всех составов, содержащих покрытие электрода ОК 84.78 понижает коэффициент разбавления подложки, ширину зоны термического влияния и приводит к формированию мягких аустенитных фаз.

Увеличение хрома приводит к повышению потенциала коррозии, но высокое содержание углерода повышает вероятность возникновения дефектов (поры, трещины) из жестких фаз карбидов, вследствие этого понижается ток коррозии.

При увеличении содержания хрома, покрытия обладают более высокой пассивацией, ток коррозии резко возрастает при диапазоне -300 –

(-200) мВ, а для NiCrBSi при диапазоне потенциалов -400 – (-300) мВ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Yu J., Song B. // Results in Physics. 2018. V. 11. P. 105–111.
2. Sun W., Bhowmik A., Tan A.W.Y., Xue F., Marinescu I., Li F., Liu E. // Surface & Coatings Technology. 2019. V. 358. P. 1006–1012.
3. Saeedi R., Shoja-Razavi R., Bakhshi S.-R., Erfanmanesh M., Ahmadi-Bani A. // Ceramics International. 2021. V. 47. Is. 3. P. 4097–4110.
4. Bhosale D.G., Rathod W.S., Rukhande S.W. // Materials Today: Proceedings. 2021. V. 41. Part 4. P. 780–785.
5. Yang M.S., Liua X.B., Fan J.W., He X.M., Shi S.H., Fu G.Y., Wang M.D., Shu-Fa Chen S.F. // Applied Surface Science. 2012. V. 258. P. 3757–3762.
6. Makarov A.V., Soboleva N.N., Kharanzhevskiy E.V. // J. Crystal Growth. 2019. V. 525. P. 125200.
7. Чьеу Н.В. // Вестник ИрГТУ. 2020. Т. 24. № 1. С. 52–63.
8. Balanovskii A.E. // High Temperature. 2019. V. 57. № 6. P. 784–797.
9. Balanovskii A.E., Vu V.H. // Letters on materials. 2017. V. 7. № 2. P. 175–179.
10. Saeedi R., Shoja-Razavi R., Bakhshi S.-R., Erfanmanesh M., Ahmadi-Bani A. // Ceramics International. 2021. V. 47. Issue 3. P. 4097–4110.
11. Bhosale D.G., Rathod W.S., Rukhande S.W. // Materials Today: Proceedings. 2020. P. 1–6.
12. Wang P., Li S., Geng X., Zhang J., Wei C. // Journal of Alloys and Compounds. 2020. V. 843. P. 156084.
13. Yang M.S., Liua X.B., Fan J.W., He X.M., Shi S.H., Fu G.Y., Wang M.D., Shu-Fa Chen S.F. // Surface Science. 2012. V. 258. P. 3757–3762.
14. Zikin A., Hussainova I., Katsich C., Badisch E., Tomastik C. // Surface and Coatings Technology. 2012. V. 206. № 19–20. P. 4270–4279.
15. Wang D., Xie Y., Yang Y., Wang M., Wang W., Cheng X., Lu D. // Materials Characterization. 2016. V. 115. P. 46–54.
16. Liu Q., Wang Y., Bai Y., Li Z.D., Tan G.L., Bao M.Y., Li X.J., Zhan H., Sun Y.W., Chong N.J., Wang R.J., Ma Y.S. // Surface & Coatings Technology. 2020. V. 397. P. 126052.
17. Shankar R., Balasubramanian K.R., Sivapirakasam S.P. // Materials Today: Proceedings. 2021. V. 46. Part 19. P. 9529–9536.
18. Glasnik V. // Military Technical Courier. 2014. V. 62. № 2. P. 7–26.
19. Xuelong P. // Surface Review and Letters. 2019. V. 26(06). P. 1–10.
20. Liu X.B., Wang H.M. // Wear. 2007. V. 262. P. 514–521.
21. Cheng F., Wang Y., Yang T. // Materials Characterization. 2008. V. 59 (4). P. 488–492.
22. Singh B., Zafar S. // Wear. 2019. V. 426–427 (A). P. 491–500.
23. Yamada K., Mohri M. // Silicon Carbide Ceramics 1. Springer, Dordrecht. 1991. P. 13–44.
24. Friedrich C., Berg G., Broszeit E., Berger C., Datensammlung zu Hartstoff-eigenschaften. // Mat-wiss u Werkstofftech. 1997. V. 28(2). P. 59–76.
25. Sadeghimeresht E., Markocsan N. // Coatings. 2017. V. 7. P. 162.