

Том 43, номер 3

Март 2024



ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА



НАУКА

— 1727 —

СОДЕРЖАНИЕ

Том 43, номер 3, 2024

Строение химических соединений, квантовая химия, спектроскопия

Пронкин П.Г., Шведова Л.А., Татиколов А.С.

Влияние поверхностно-активных веществ на агрегацию 6,6'-дизамещенных
тиакарбодианиновых красителей в водных растворах 3

Четверикова А.Г., Бердинский В.Л., Канягина О.Н., Алиджанов Е.К., Никиян А.Н.

Примесные ионы Mn^{2+} и Fe^{3+} как парные спиновые метки для исследования
структурных превращений в филлосиликатах методом ЭПР 14

Влияние внешних факторов на физико-химические превращения

Подзорова М.В., Тертышная Ю.В.

Динамика разрушения композиций полилактид–натуральный каучук
под действием УФ-излучения 27

Кинетика и механизм химических реакций, катализ

Заиков Г.Е., Арцис М.И., Бабкин В.А., Андреев Д.С., Игнатов А.В.,
Захаров Д.С., Вовко В.В., Белоусова В.С.

Механизм инициирования реакции олигомеризации изоолефинов в присутствии
комплексных катализаторов этилалюминийдихлорид – протонодонор 35

Казаков А.И., Лемперт Д.Б., Набатова А.В., Игнатьева Е.Л.,
Дашко Д.В., Разносчиков В.В., Яновский Л.С.

Кинетика термического распада N-пропаргильных производных
7H-дифуразанофуроксаноазепина и 7H-трифуразаноазепина 47

Горение, взрыв и ударные волны

Адуев Б.П., Нурмухаметов Д.Р., Крафт Я.В., Исмагилов З.Р.

Зажигание каменных углей лазерными импульсами второй гармоники неодимового лазера
в режиме модуляции добротности 55

Юдин В.М.

Математическая модель процесса термической деструкции полимерных связующих
при произвольных режимах нагрева 68

Кочетов Н.А., Ковалев И.Д.

Влияние содержания никеля и механической активации на горение в системе $5Ti + 3Si + xNi$ 76

Ермолаев Б.С., Комиссаров П.В., Басакина С.С., Лавров В.В.

Профили массовой скорости при неидеальной детонации смесей нитрометана
и перхлората аммония, обогащенных алюминием. Измерения и расчет 87

Химическая физика полимерных материалов

Бакирова Э.Р., Лаздин Р.Ю., Шуршина А.С., Чернова В.В., Захарова Е.М., Кулиш Е.И.

Влияние условий получения материалов на основе полилактида на их физико-механические и реологические характеристики

95

Селезнева Л.Д., Подзорова М.В., Тertyшная Ю.В., Романов Р.Р., Попов А.А.

Влияние воды на смеси на основе полилактида и полибутиленадипинаттерефталата

103

**Гасымов М.М., Роговина С.З., Кузнецова О.П., Перепелицина Е.О.,
Шевченко В.Г., Ломакин С.М., Берлин А.А.**

Исследование влияния УФ-излучения на композиции полилактида с наноразмерными пластинами графита

112

Краткие сообщения

Пигальский К.С., Вишнёв А.А., Балдин Е.Д., Трахтенберг Л.И.

Синтез высокотемпературного сверхпроводника $Y_{1-x}Fe_xBa_2Cu_3O_y$ золь—гель и твердофазным методами

122

УДК 535.35:547.97:547.96

ВЛИЯНИЕ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ НА АГРЕГАЦИЮ 6,6'-ДИЗАМЕЩЕННЫХ ТИАКАРБОЦИАНИНОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

© 2024 г. П. Г. Пронкин^{1*}, Л. А. Шведова¹, А. С. Татиколов¹

¹Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук, Москва, Россия

*E-mail: pronkinp@gmail.com

Поступила в редакцию 14.11.2022;

после доработки 15.02.2023;

принята в печать 20.02.2023

Спектрально-флуоресцентными методами изучены агрегационные свойства ряда 6,6'-замещенных тиакарбоцианиновых красителей (Т-304, Т-306, Т-307, Т-336 и, для сравнения, тиакарбоцианина Суан 2, не имеющего заместителей в 6,6'-положениях), в водных буферных растворах и в присутствии поверхностно-активных веществ (ПАВ) различного типа. Для характеристики спектров поглощения (положения полос, ширины, формы) был применен метод моментов. Заместители в 6,6'-положениях существенно увеличивают способность красителей Т-304, Т-306, Т-307, Т-336 к агрегации (димеризации, а также к образованию неупорядоченных агрегатов, обладающих широкими малоинтенсивными спектрами поглощения). Введение ПАВ приводит к перестройке спектров, связанной со сложным характером равновесий между мономерами и агрегатами различного строения (включающими и молекулы ПАВ при их наличии), в частности с уменьшением вклада неупорядоченных агрегатов. Однако распад димерных агрегатов 6,6'-замещенных цианинов наблюдается только при очень высоких концентрациях ПАВ (~20 ККМ и выше, где ККМ — критическая концентрация мицеллообразования ПАВ). При этом при концентрациях ПАВ выше ККМ спектрально-флуоресцентные свойства красителей существенно не изменяются, что, вероятно, обусловлено достаточно сильными взаимодействиями красителей с отдельными молекулами и премицеллярными ассоциатами ПАВ.

Ключевые слова: тиакарбоцианиновые красители, 6,6'-заместители, спектрально-флуоресцентные свойства, агрегация, поверхностно-активные вещества.

DOI: 10.31857/S0207401X24030016 EDN: VGWISY

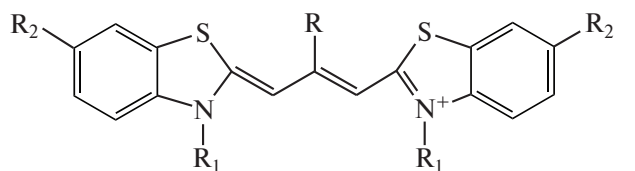
ВВЕДЕНИЕ

Благодаря набору уникальных физико-химических свойств цианиновые красители нашли свое применение в различных областях науки и технологии. В частности, цианиновые красители широко используются в качестве зондов для обнаружения и визуализации биомакромолекул [1, 2]. Исследования спектрально-флуоресцентных свойств цианиновых красителей в присутствии биомолекул продолжаются и в настоящее время [3–8].

При разработке спектрально-флуоресцентных зондов, помимо показателей чувствительности и селективности, важен также комплекс других характеристик, одной из которых является агрегация в водных растворах. Вследствие того, что красители-зонды, реагируя на биомолекулы, функцио-

нируют обычно в виде мономеров, агрегация как побочный процесс, уменьшающий концентрацию мономеров, может сильно затруднять их практическое использование [2]. Это обуславливает важность изучения агрегации цианинов в водных растворах и поиска возможностей ее ослабления.

В настоящей работе спектрально-флуоресцентными методами выполнено подробное исследование агрегационных свойств в водных буферных растворах ряда триметинцианинов, синтезированных и предложенных ранее в качестве потенциальных флуоресцентных зондов для ДНК [9]. Это 6,6'-дизамещенные красители 3,3'-диэтил-6,6'-ди(бензоиламино)тиакарбоцианин-йодид (Т-304), 3,3'-диэтил-6,6'-ди(бензоиламино)-9-метилтиакарбоцианин-йодид (Т-306), 3,3'-диэтил-



Суан2: $R=R_1=-CH_3$, $R_2=-H$

T-304: $R=-H$, $R_1=-C_2H_5$, $R_2=-$

T-306: $R=-CH_3$, $R_1=-C_2H_5$, $R_2=-$

T-307: $R=-OCH_3$, $R_1=-C_2H_5$, $R_2=-$

T-336: $R=-CH_3$, $R_1=-C_2H_5$, $R_2=-NHCH_3$

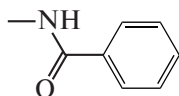


Рис. 1. Структуры исследованных цианиновых красителей.

6,6'-ди(бензоиламино)-9-метокситиакарбоцианин-йодид (Т-307), 3,3'-диэтил-6,6'-ди(метиламино)-9-метокситиакарбоцианин-йодид (Т-336), а также, для сравнения, 3,3',9-триметилтиакарбоцианин-йодид (Суан 2), не имеющий заместителей в 6,6'-положениях (рис. 1).

Поскольку известно, что введение поверхностно-активных веществ (ПАВ) обычно подавляет агрегацию красителей [10, 11], в работе изучено влияние ПАВ различных типов (использовались анионный SDS, катионный СТАВ, неионогенные Triton X-100, Brij 35, Tween-20) на агрегацию вышеуказанных красителей в водных растворах. Для сравнения были также изучены спектрально-флуоресцентные свойства красителей в органических растворителях — этаноле и диметилсульфоксиде (ДМСО).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Красители Т304–Т336 и Суан 2 предоставлены проф. С.М. Ярмолюком (Институт молекулярной биологии и генетики НАН Украины). В качестве ПАВ использовали SDS с критической концентрацией мицеллообразования ПАВ (ККМ) $\sim 8.2 \cdot 10^{-3}$ моль $\cdot$ л $^{-1}$ [12], СТАВ (ККМ $\sim 9.1 \cdot 10^{-4}$ моль $\cdot$ л $^{-1}$; [13]), Triton X-100 (ККМ $\sim 2.4 \cdot 10^{-4}$ моль $\cdot$ л $^{-1}$; [12]), Brij 35 (ККМ $\sim 1 \cdot 10^{-4}$ моль $\cdot$ л $^{-1}$; [12]), Tween-20 (ККМ $\sim 0.9 \cdot 10^{-4}$ моль $\cdot$ л $^{-1}$; [12]) — все производства компании Sigma-Aldrich (USA). Растворы готовили в буфере HEPES (0.1 моль $\cdot$ л $^{-1}$, pH 7.1). В качестве растворителей использовали также этанол и ДМСО марки “ч.д.а”.

Спектры поглощения регистрировали на спектрофотометре СФ-2000; спектры флуоресценции и возбуждения флуоресценции измеряли на спектрофлуориметре “Флюорат-02-Панорама” (Рос-

сия). Спектры измеряли с использованием стандартных полистироловых кювет (Sarstedt, Germany) и кварцевых полумикрокювет (Bio-Rad, USA). Для получения рабочих растворов в измерительную кювету вводили микролитровые объемы маточных растворов красителей (растворитель — ДМСО; разведение — 1 : 100 ÷ 1 : 200). После перемешивания спектры красителей регистрировали несколько раз до тех пор, пока они не переставали изменяться во времени. Измерения проводились при комнатной температуре ($(22 \pm 3)^\circ\text{C}$). При регистрации спектры флуоресценции и возбуждения флуоресценции корректировались на спектральную характеристику канала возбуждения и на поглощение раствора.

При анализе спектров поглощения красителей для более точного описания изменений в спектрах использовался метод спектральных моментов [14]:

$$S_l = \int v_l \rho(v) dv, \quad (1)$$

$$M_l = \frac{1}{S_0} \int (v - v_1)^l \rho(v) dv, \quad (2)$$

где S_l и M_l — начальный и центральный спектральные моменты, $l = 0, 1, 2$ — порядок момента; $\rho(v) = \varepsilon(v)/v$ — распределение интенсивности поглощения в спектрах; $\varepsilon(v)$ — поглощение образца, v — волновое число (cm^{-1}); $v_1 = S_1/S_0$ — первый момент нормированного распределения фотонов. Показатель $M^{-1} = 10^7/v_1$ — среднее положение полосы в шкале длин волн (2) в нм.

Ширину спектральных кривых (σ , cm^{-1}) красителей определяли по величине второго момента:

$$\sigma = M_2^{1/2}. \quad (3)$$

Асимметрия спектральных кривых и их форма характеризуются безразмерными коэффициентами $\gamma_{1,2}$:

$$\gamma_1 = \frac{M_3}{\sigma^3}, \quad (4)$$

$$\gamma_2 = \frac{M_4}{\sigma^4}. \quad (5)$$

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Спектрально-флуоресцентные свойства красителей в растворах

Спектры поглощения красителей Суан 2, Т-304–Т-336 в полярных органических растворителях (этанол, ДМСО) представляют собой оди-

шинства цианиновых красителей коротковолновое плечо, соответствующее вибронному переходу [15]. По сравнению с Суан 2 максимумы полос поглощения (λ_{abs}) 6,6'-дизамещенных красителей Т-304–Т-336 имеют значительные батохромные сдвиги (в этаноле — 30–44 нм). Анализ спектров поглощения красителей в этаноле по методу моментов также выявил батохромные смещения центров тяжести спектров поглощения 6,6'-дизамещенных красителей ($\Delta M^{-1} = 20\text{--}31$ нм) и ощутимо большую ширину спектральных полос (σ_{abs} , см^{-1}). В частности, для Т-306 и Т-307 $\sigma_{abs} \sim 1010$ и 1002 см^{-1} , соответственно, тогда как для Суан 2 $\sigma_{abs} \sim 888$ см^{-1} . Для раствора Т-304 в этаноле сдвиг M^{-1} составляет 17 нм, относительное увеличение σ_{abs} ($\Delta\sigma_{abs}$) — 48%; для Т-306 и Т-307 $\Delta M^{-1} \sim 26\text{--}28$ нм и $\Delta\sigma_{abs} \sim 40\text{--}45\%$. Все эти эффекты объясняются влиянием заместителей в 6- и 6'-положениях красителей [9].

За счет влияния мезозаместителей, для Т-306, Т-307, Т-336 характерна более слабая флуоресценция в органических растворителях (примерно в 13–20 раз), чем для их незамещенного аналога Т-304 [9]. Известно, что мезозаместители определяют возможность полярно-зависимого (динамического) равновесия между *цис*- и *транс*-изомерными формами триметинцианинов [16, 17]. В полярных средах это равновесие смещается в сторону коротковолновых нефлуоресцирующих *цис*-изомеров красителей. В растворах этанола и ДМСО максимумы спектров возбуждения флуоресценции красителей (соответствуют по положению флуоресцирующим *транс*-изомерам) Т-306, Т-307, Т-336 батохромно смещены относительно спектров поглощения ($\Delta\lambda = \lambda_{ex} - \lambda_{abs} \sim 8\text{--}10$ нм), что объясняется одновременным присутствием *цис*- и *транс*-изомеров красителей с различными флуоресцентными свойствами. Конфигурация мезонезамещенного Т-304 как в полярных, так и в неполярных растворителях соответствует *транс*-изомеру как энергетически более выгодной форме (при этом $\Delta\lambda = 0$ нм [18]).

Способность образовывать агрегаты различного типа в водных растворах — одна из особенностей цианиновых красителей [10, 19]. Димеризация Суан 2 заметна при концентрациях красителя порядка $c_{\text{Суан 2}} = (5.0\text{--}9.0) \cdot 10^{-6}$ моль $\cdot$ л $^{-1}$; при $c_{\text{Суан 2}} < 1.0 \cdot 10^{-6}$ моль $\cdot$ л $^{-1}$ ее эффекты минимальны. В спектрах поглощения полосе димеров соответствует $\lambda_{abs} \sim 490$ нм (вблизи вибронного плеча ос-

новной полосы) [20]. Центр тяжести спектра поглощения смещается гипсохромно: $\Delta M^{-1} \sim -17$ нм (по сравнению со спектрами в этаноле), полосы уширены на $\sim 50\%$ ($\sigma_{abs} = 1303$ см^{-1} в буфере НЕРЕС), вершины спектров сглажены ($\gamma_2 = 1.34$ и 3.36 в НЕРЕС и в этаноле соответственно). При дальнейшем увеличении концентрации (а также с течением времени) краситель может образовывать Н-агрегаты более высоких порядков, имеющие еще более коротковолновое поглощение [21].

В отличие от Суан 2, образующего в основном только димеры, спектры поглощения 6,6'-дизамещенных красителей в водных растворах, приведенные на рис. 2а, представляют собой широкие полосы, не похожие на спектры в органических растворителях, что свидетельствует о значительно более выраженной агрегации, которая проявляется даже при очень малых концентрациях красителей: $\sim 10^{-7}$ моль $\cdot$ л $^{-1}$. На рис. 2а приведены также спектры поглощения красителя Т-336 при различных концентрациях: при разбавлении раствора красителя Т-336 до $c \sim 4.18 \cdot 10^{-7}$ моль $\cdot$ л $^{-1}$ в спектре все еще наблюдаются эффекты агрегации (образование димеров), что приводит к уширению и изменению формы спектральной кривой. Это отражается в росте s и немономонном изменении M^{-1} при разбавлении раствора (рис. 2б). В целом, в спектрах 6,6'-дизамещенных красителей максимумы полос поглощения сдвинуты гипсохромно по сравнению со спектрами в этаноле. В частности, полоса спектра поглощения Т-304 имеет $\lambda_{abs} = 518$ нм, для Т-306 и Т-307 $\lambda_{abs} = 513\text{--}514$ нм, а в спектрах поглощения Т-336 наблюдается коротковолновое поглощение димерных агрегатов с $\lambda_{abs} = 536$ нм (основной максимум имеет $\lambda_{abs} = 571$ нм). По сравнению с Суан 2 усиливаются гипсохромные сдвиги M^{-1} : $\Delta M^{-1} \sim 23\text{--}30$ нм, ширина полос поглощения составляет 145–168% от ширины спектров в этаноле (см. выше), вершины спектров сильнее сглажены ($\gamma_2 \sim 0.14\text{--}0.38$). В водных растворах красители характеризуются слабой флуоресценцией (для Т-304 наблюдается снижение флуоресценции в ~ 200 раз по сравнению с этанолом) из-за влияния агрегации.

В водном буферном растворе в спектрах флуоресценции Т-304 наблюдаются две полосы испускания с максимумами $\lambda_{fl} = 535$ и 685 нм (при возбуждении $\lambda_{ex} = 490$ нм). Спектры возбуждения флуоресценции (рис. 2в) имеют максимумы при

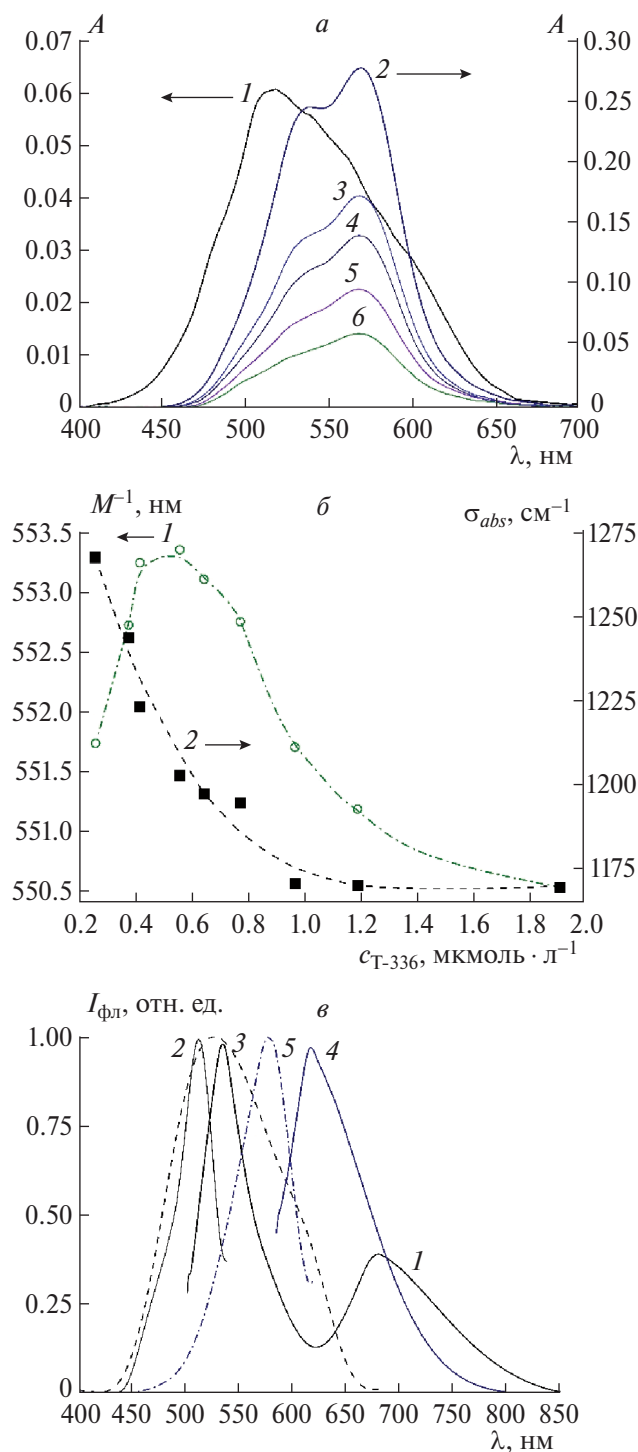


Рис. 2. *a* – Спектры поглощения красителей Т-304 (кривая 1; $c_{\text{T-304}} = 1 \cdot 10^{-6}$ моль $\cdot$ л $^{-1}$) и Т-336, полученные при различных концентрациях красителя: $c_{\text{T-336}} = 1.92 \cdot 10^{-6}$ (кривая 2), $1.2 \cdot 10^{-6}$ (3), $9.72 \cdot 10^{-7}$ (4), $6.47 \cdot 10^{-7}$ (5) и $4.18 \cdot 10^{-7}$ моль $\cdot$ л $^{-1}$ (6) в буферном растворе НЕРЕС; *б* – зависимости M^{-1} (1) и σ_{abs} от концентрации Т-336 в буферном растворе; *в* – спектры флуоресценции (1 – Т-304, $\lambda_{\text{ex}} = 490$ нм и 4 – Т-336, $\lambda_{\text{ex}} = 550$ нм) и возбуждения флуоресценции (2 – Т-304, $\lambda_{\text{reg}} = 550$ нм; 3 – Т-304, $\lambda_{\text{reg}} = 700$ нм; 5 – Т-336, $\lambda_{\text{reg}} = 640$ нм).

$\lambda_{\text{ex}} = 512$ и 526 нм (при регистрации $\lambda_{\text{reg}} = 550$ и 700 нм соответственно). Такой вид спектров можно объяснить образованием красителем флуоресцирующих агрегатов различного строения (например, Н-димеров и агрегатов более высокого порядка) [13]. В спектрах флуоресценции красителей Т-306, Т-307 и Т-336 наблюдается по одной полосе испускания агрегатов красителей с $\lambda_{\text{fl}} = 678$, 676 и 616 нм (максимумы в спектрах возбуждения флуоресценции $\lambda_{\text{ex}} = 519$, 485 , 577 нм соответственно). Отметим, что для всех исследованных красителей не наблюдались полосы, соответствующие длинноволновым J-агрегатам.

Агрегация красителей в водных растворах определяется рядом факторов, главнейшим из которых является баланс липофильных/гидрофильных свойств молекул красителей. Оценка этих свойств проводилась на базе расчетных коэффициентов распределения в системе октанол–вода ($\log P$) [22]. Величины $\log P$ являются положительными и увеличиваются в ряду $\text{Суан 2} < \text{Т-336} < \text{Т-307} < \text{Т-304} < \text{Т-306}$ ($\log P = 2.31, 2.73, 3.25, 4.25, 4.8$ соответственно). Наличие 6,6'-ди(бензоиламино)-заместителей увеличивает $\log P$ почти в 2 раза, что показывает высокую гидрофобность молекул красителей и определяет их склонность к агрегации в водных растворах. В то же время площадь полярной поверхности (TPSA, $\text{\AA}^2$) молекул красителей Т-304, Т-306, Т-307 составляет ~ 67.02 – $76.25 \text{ \AA}^2$ (для Т-336 $\text{TPSA} = 32.87 \text{ \AA}^2$), что значительно больше, чем у Суан 2 ($\text{TPSA} = 8.82 \text{ \AA}^2$) за счет полярных амидных групп в заместителях.

Влияние поверхностно-активных веществ на агрегацию и спектрально-флуоресцентные свойства красителей

Известно, что нековалентные взаимодействия с мицеллами и отдельными молекулами ПАВ способны оказывать существенное влияние на процессы агрегации/деагрегации цианиновых красителей [10, 11]. Влияние ПАВ различных типов (катионного СТАВ, анионного SDS, неионогенных Triton X-100, Brij 35, Tween-20) на агрегацию и изомерное равновесие красителей Суан 2, Т-304, Т-306, Т-307, Т-336 было исследовано спектрально-флуоресцентными методами.

В случае катионных ПАВ (в данном случае – СТАВ) кулоновское отталкивание, очевидно, должно препятствовать образованию премицеллярных агрегатов краситель–ПАВ (при $c_{\text{СТАВ}} <$

(< ККМ). Однако уже в присутствии низких концентраций СТАВ ($c_{\text{СТАВ}} \sim (0.18 \div 7.35) \cdot 10^{-4}$ моль $\cdot$ л $^{-1}$, (0.02 $\div$ 0.81) ККМ) в спектрах поглощения красителя Суан 2 наблюдается рост поглощения на ~43–45%, при этом вклад полосы агрегатов (димеров) не изменялся и практически не наблюдалось сдвигов основного максимума (рис. 3а). Параметры спектров поглощения, полученные методом моментов, были более чувствительными к добавлению СТАВ. Так, в области низких концентраций СТАВ ($c_{\text{СТАВ}} \sim (0.18 \div 7.35) \cdot 10^{-4}$ моль $\cdot$ л $^{-1}$,

(0.02 $\div$ 0.81) ККМ) положение M^{-1} претерпевало bathochromный сдвиг ($\Delta M^{-1} = 1$ нм), σ_{abs} уменьшалась на 3%, коэффициент симметрии γ_1 при этом практически не изменялся. Изменения в спектрах поглощения при низких концентрациях ПАВ (< ККМ), вероятно, обусловлены гидрофобными взаимодействиями красителя с отдельными молекулами и премицеллярными ассоциатами СТАВ. Рост полосы поглощения может быть вызван распадом неупорядоченных агрегатов со слабым поглощением, присутствующих в системе. Увели-

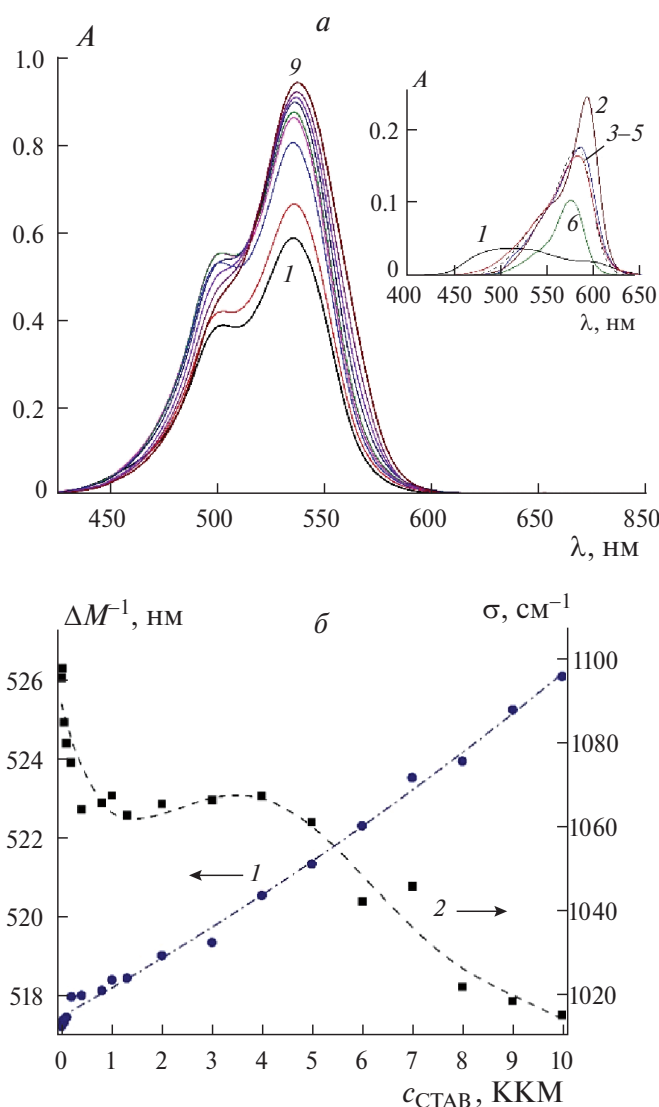


Рис. 3. а – Спектры поглощения красителя Суан 2 ($c_{\text{Суан 2}} = 1 \cdot 10^{-5}$ моль $\cdot$ л $^{-1}$) при различных концентрациях СТАВ: $c_{\text{СТАВ}} = 0$ (кривая 1), 0.10 ККМ (2), 0.20 ККМ (3), 1.01 ККМ (4), 2.01 ККМ (5), 4.0 ККМ (6), 6.0 ККМ (7), 8.01 ККМ (8) и 10.0 ККМ (9) в буферном растворе НЕРЕС; на врезке – спектры поглощения Т-307 ($c_{\text{Т-307}} \sim 1.5 \cdot 10^{-6}$ моль $\cdot$ л $^{-1}$) в отсутствие ПАВ (кривая 1), в присутствии ≥ 20 ККМ СТАВ (2), Triton X-100 (3), Brij 35 (4), Tween-20 (5) и SDS (6); б – зависимости ΔM^{-1} (1) и σ_{abs} , полученные из спектров поглощения Суан 2, от концентрации СТАВ; в – спектры флуоресценции (1, 3, 5) и возбуждения флуоресценции (2, 4, 6) Суан 2 при ≥ 20 ККМ СТАВ (1, $\lambda_{\text{ex}} = 520$ нм; 2, $\lambda_{\text{reg}} = 600$ нм) и Т-307 при ≥ 20 ККМ СТАВ (3, $\lambda_{\text{ex}} = 550$ нм; 4, $\lambda_{\text{reg}} = 630$ нм) и при ≥ 20 ККМ SDS (5, $\lambda_{\text{ex}} = 550$ нм; 6, $\lambda_{\text{reg}} = 620$ нм). На врезке – зависимость интенсивности флуоресценции красителя Т-307 ($c_{\text{Т-307}} \sim 1.5 \cdot 10^{-6}$ моль $\cdot$ л $^{-1}$) от концентрации SDS ((2.2 $\div$ 20) ККМ; $\lambda_{\text{ex}} = 550$ нм, $\lambda_{\text{reg}} = 596$ нм).

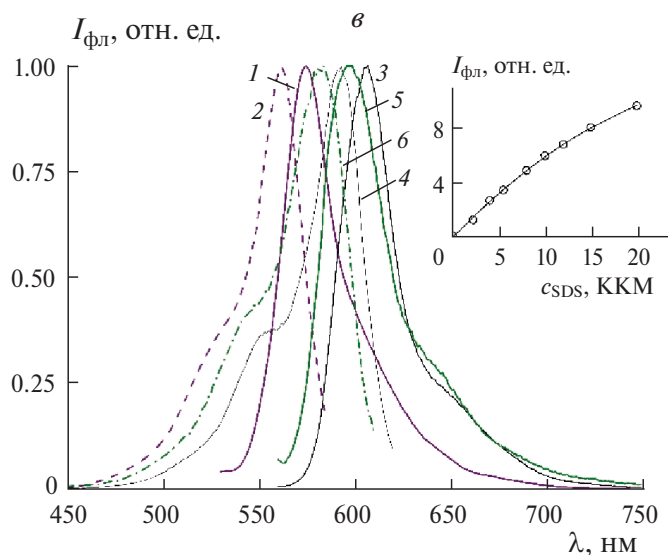


Рис. 3. Окончание.

чение концентрации СТАВ до ККМ и выше приводит к продолжению роста поглощения (дополнительно еще на 9%) и батохромному сдвигу максимума полосы Суан 2 ($\Delta\lambda_{abs} = 2-3$ нм). Только при достаточно высоком содержании СТАВ ($c_{СТАВ} = 3.64 \cdot 10^{-3}$ моль $\cdot$ л $^{-1}$, 4 ККМ) вклад коротковолнового плеча Н-димеров начинает уменьшаться, очевидно, вследствие распада димеров на мономеры (рис. 3а). В этих условиях продолжает увеличиваться батохромный сдвиг положения M^{-1} (наблюдается линейная зависимость ΔM^{-1} от концентрации ПАВ). При $c_{СТАВ} \sim 9.1 \cdot 10^{-3}$ моль $\cdot$ л $^{-1}$, (10 ККМ) $\Delta M^{-1} \sim 9$ нм. В области $c_{СТАВ} = 4$ ККМ и выше продолжается уменьшение $\sigma_{abs} : \sigma_{abs} = 1067$ см $^{-1}$ при 4 ККМ и 1015 см $^{-1}$ при 10 ККМ (рис. 3б).

В случае красителей Т-304, Т-306, Т-307, Т-336 при содержании СТАВ $> 2-3$ ККМ спектры по-

глощения состоят в основном из полос мономеров. В спектрах флуоресценции 6,6'-дизамещенных красителей наблюдаются полосы, соответствующие испусканию мономеров (см. табл. 1). Тем не менее при содержании СТАВ $> (2 \div 3)$ ККМ в спектрах все еще присутствует вклад агрегатов красителей. Увеличение концентрации СТАВ до 20 ККМ приводит к значительному дополнительному росту (46–75%) и сужению ($\sigma_{abs} \sim 890-910$ см $^{-1}$) полос поглощения красителей (для Т-307 см. врезку на рис. 3а) и сопровождается увеличением квантовых выходов флуоресценции (в 1.7–2.3 раза).

Взаимодействие катионных цианиновых красителей с противоположно заряженными молекулами SDS приводит к связыванию агрегатов красителей с молекулами и/или премицелляр-

Таблица 1. Максимумы спектров поглощения (λ_{abs}), флуоресценции (λ_{fl}) и возбуждения флуоресценции (λ_{ex}) красителей Суан 2, Т-304, Т-306, Т-307, Т-336 при высоких концентрациях ПАВ: SDS ($c_{SDS} = 0.164$ моль $\cdot$ л $^{-1}$), СТАВ ($c_{СТАВ} = 2.0 \cdot 10^{-2}$ моль $\cdot$ л $^{-1}$) Triton X-100 ($c_{Triton X-100} = 4.8 \cdot 10^{-3}$ моль $\cdot$ л $^{-1}$), Brij 35 ($c_{Brij 35} = 1.8 \cdot 10^{-3}$ моль $\cdot$ л $^{-1}$), Tween-20 ($c_{Tween-20} = 8.4 \cdot 10^{-4}$ моль $\cdot$ л $^{-1}$)

ПАВ/ККМ, 10 $^{-3}$ моль $\cdot$ л $^{-1}$ [12, 13]	λ_{abs} , нм					λ_{fl} , нм					λ_{ex} , нм				
	а	б	в	г	д	а	б	в	г	д	а	б	в	г	д
SDS/8.0	588	585	573	574	585 (506)	573	602	595	597	637	558	596	583	582	603
СТАВ/0.91	541	596	591	592	600 (506)	575	612	607	606	642	562	596	593	592	618
Triton X-100/0.24	543	590	581	582	606 (506)	573	609	602	602	643	559	592	587	586	611
Brij 35/0.10	543	592	584	585	607 (509)	569	611	604	604	643	552	594	589	588	615
Tween-20/0.09	541	592	585	586	612	572	609	605	605	640	557	593	590	588	610

Примечание: а – Суан 2, б – Т-304, в – Т-306, г – Т-307, д – Т-336; для красителя Т-336 в скобках указано положение плеча димеров в спектрах поглощения.

ными ассоциатами ПАВ при концентрациях ПАВ ниже ККМ. В этом случае кулоновские и гидрофобные взаимодействия между молекулами SDS и красителя приводят к переходу молекул красителя в микрофазу ПАВ с образованием премицеллярных ассоциатов краситель–ПАВ. Увеличение концентрации ПАВ ($c_{\text{SDS}} \sim 1.8 \cdot 10^{-2}$ моль $\cdot$ л $^{-1}$, ~ 2.2 ККМ) не приводит к серьезному сдвигу мономерно-агрегатного равновесия изучаемых катионных 6,6'-дизамещенных цианиновых красителей. Спектры поглощения Т-304, Т-306, Т-307 в присутствии SDS (2.2 ККМ) уширены ($\sigma_{\text{abs}} = 1511, 1426$ и 1470 см $^{-1}$ соответственно) и слабо структурированы. Центры спектральных полос M^{-1} батохромно смещены относительно максимумов ($\Delta M^{-1} = 15\text{--}31$ нм); спектры поглощения представляют собой суперпозицию полос поглощения Н-димеров и агрегатов более высокого порядка. Увеличение содержания SDS (до $c_{\text{SDS}} \sim (3.3 \div 4.5) \cdot 10^{-2}$ моль $\cdot$ л $^{-1}$; $(4.1 \div 5.6)$ ККМ) приводит к постепенному появлению длинноволновой полосы, соответствующей поглощению мономеров (для Т-307 с $\lambda_{\text{abs}} = 571\text{--}573$ нм). Для существенного разрушения образовавшихся премицеллярных агрегатов краситель–ПАВ требуются еще более высокие концентрации ПАВ. При $c_{\text{SDS}} \sim 0.164$ моль $\cdot$ л $^{-1}$ (20 ККМ) спектры поглощения красителей Т-304, Т-306, Т-307 становятся узкими ($\sigma_{\text{abs}} = 1057, 1135$ и 1082 см $^{-1}$ соответственно), центры спектральных полос M^{-1} испытывают гипсохромный сдвиг относительно максимумов спектров ($\Delta M^{-1} = 18\text{--}22$ нм). Это есть следствие распада агрегатов красителей и их перехода в виде мономеров в мицеллярную фазу ПАВ. В случае Т-336 интенсивное коротковолновое поглощение Н-агрегатов красителя наблюдается даже при $c_{\text{SDS}} \sim 0.164$ моль $\cdot$ л $^{-1}$ (20 ККМ); при этом спектральные кривые остаются широкими ($\sigma_{\text{abs}} \sim 1173$ см $^{-1}$). В спектрах поглощения красителя Суан 2 при содержании SDS 20 ККМ наблюдается рост интенсивности полосы поглощения в 2.9 раза, вклад коротковолнового поглощения агрегатов уменьшается, спектры сдвигаются батохромно ($\Delta \lambda_{\text{abs}} = 14$ нм, $\Delta M^{-1} \sim 17$ нм). По сравнению с исходными спектрами в буфере ширина полос σ_{abs} уменьшается (на 17% содержании SDS при 20 ККМ), вершины спектров “сглажены”.

В присутствии SDS (2.2 ККМ) в спектрах флуоресценции 6,6'-дизамещенных красителей наряду с М-полосой мономера ($\lambda_{\text{fl}} = 598, 594, 596$ и 637 нм

для Т-304, Т-306, Т-307 и Т-336 соответственно) наблюдаются вклады полос флуоресценции агрегатов (в частности, в спектрах Т-304 и Т-306 имеются дополнительные длинноволновые компоненты с $\lambda_{\text{fl}} = 675\text{--}678$ и $630\text{--}640$ нм соответственно). Спектры возбуждения красителей значительно уширены, в случае Т-306 получены двухкомпонентные спектры возбуждения флуоресценции с максимумами при 525 и 582 нм ($\lambda_{\text{reg}} = 700$ нм). Аналогичные эффекты наблюдаются для цианинового красителя Суан 2, (см. табл. 1). При $c_{\text{SDS}} \sim 0.164$ моль $\cdot$ л $^{-1}$ (20 ККМ) в спектрах флуоресценции красителей исчезают полосы эмиссии агрегатов, а интенсивность флуоресценции мономеров красителей увеличивается (рис. 3в).

В присутствии неионогенных ПАВ в спектрах поглощения исследуемых красителей также наблюдаются изменения, связанные с образованием неструктурированных агрегатов. В области $c_{\text{ПАВ}} < < \text{ККМ}$ взаимодействие с молекулами и/или премицеллярными ассоциатами неионогенных ПАВ влияет на мономерно-агрегатное равновесие. Спектральные данные указывают на то, что присутствие неионогенных ПАВ, по-видимому, приводит к перестройке Н-агрегатов и способно усиливать образование неструктурированных агрегатов красителей.

В частности, при низких концентрациях Tween 20 ($c_{\text{Tween-20}} \sim (0.45 \div 6.9) \cdot 10^{-5}$ моль $\cdot$ л $^{-1}$, $(0.05 \div 0.77)$ ККМ) в спектрах поглощения Суан 2 наблюдается уменьшение поглощения на $\sim 29\%$, сопровождающееся уменьшением вклада коротковолнового плеча Н-димеров; при этом не наблюдалось сдвигов максимума и среднего положения полосы поглощения мономера ($\Delta \lambda_{\text{abs}} = 0$, $\Delta M^{-1} < 0.5\text{--}0.7$ нм). Ширина спектральной кривой σ_{abs} в этих условиях возрастает на 6% от исходной, коэффициент γ_2 несколько повышается, коэффициент симметрии γ_1 при этом практически не изменялся ($\gamma_1 \sim 0.6\text{--}0.8$). В спектрах поглощения Т-304 при $c_{\text{Tween-20}} \sim (0.89 \div 7.7) \cdot 10^{-5}$ моль $\cdot$ л $^{-1}$ ($(0.10 \div 0.85)$ ККМ) наблюдается небольшое падение интенсивности поглощения (18% от исходной), не сопровождающееся уменьшением вклада агрегатов и появлением поглощения мономера красителя. Падение интенсивности спектра поглощения может быть вызвано образованием неструктурированных агрегатов цианинов, которые имеют низкий коэффициент молярной экстинкции по сравнению с мономерной и димерной

формами красителей. В случае Т-336 при $c_{\text{Tween-20}} = 7.2 \cdot 10^{-5}$ моль $\cdot$ л $^{-1}$ (0.8 ККМ) наблюдается падение поглощения с $\lambda_{\text{abs}} \sim 560$ нм (разрушение/перестройка агрегатов), сопровождающееся увеличением поглощения в длинноволновой области ($\lambda_{\text{abs}} = 606$ нм, что соответствует поглощению мономера красителя). При взаимодействии Т-304 с Brij 35 $c_{\text{Brij 35}} = 7.6 \cdot 10^{-5}$ моль $\cdot$ л $^{-1}$ (0.76 ККМ) в спектрах наблюдается батохромный сдвиг центра полосы поглощения: $\Delta M^{-1} > 10$ нм; при этом ширина спектральной кривой несколько уменьшается ($\Delta\sigma_{\text{abs}}$ составляет $\sim 7\%$ от исходного спектра).

Дальнейшее увеличение содержания ПАВ до 2–10 ККМ приводит к нарастанию и углублению наблюдаемых эффектов. При умеренных и высоких концентрациях Tween-20 продолжается падение интенсивности полосы поглощения Суан 2 (падение в 2 раза при 10 ККМ), при этом вклад плеча Н-димеров уменьшается. Максимумы и среднее положение полосы поглощения Суан 2 сдвигаются батохромно, ширина полос σ_{abs} растет: $\Delta\lambda_{\text{abs}} = 5$ нм, $\Delta M^{-1} \sim 3$ нм, $\Delta\sigma_{\text{abs}} = 20\%$ при содержании Tween-20 10 ККМ). Коэффициент γ_2 уменьшается ($\gamma_2 = 0.5$ при 10 ККМ), коэффициент симметрии γ_1 при этом практически постоянен. При $c_{\text{Triton X-100}} \sim (3.8 \div 7.3) \cdot 10^{-4}$ моль $\cdot$ л $^{-1}$ ((1.6 ÷ 3) ККМ) также наблюдается падение интенсивности спектра Суан 2 (достигающее 30% от исходного значения при содержании Суан 2 3 ККМ), сопровождающееся его некоторым уширением.

Рост концентрации Tween-20 приводит к уменьшению интенсивности поглощения Т-304 (на $\sim 30\%$ при содержании Tween-20 1 ККМ), нарастают батохромия максимума ($\Delta\lambda_{\text{abs}} > 30$ нм) и уширение спектров ($\Delta\sigma_{\text{abs}} \sim 10\%$). Положение центров спектральных кривых красителя меняется слабее: $\Delta M^{-1} \sim 1\text{--}1.5$ нм. Это связано с перестройкой/накоплением агрегатов красителей при связывании красителя с мицеллами ПАВ.

Хорошо разрешенные и интенсивные полосы мономеров 6,6'-дизамещенных цианиновых красителей появляются в их спектрах только при высоких концентрациях неионогенных ПАВ. Увеличение концентрации ПАВ до 20 ККМ приводит к увеличению интенсивности поглощения Суан 2 почти в 2 раза. При содержании Tween-20 и Brij 35 20 ККМ в спектрах Т-304 наблюдаются достаточно узкие полосы ($\sigma_{\text{abs}} = 1105$ и 982 см $^{-1}$ соответственно) с $\lambda_{\text{abs}} = 592$ нм. В спектрах поглощения мезо-замещенного цианина Т-306, име-

ющего наибольшее значение $\log P$ и, следовательно, наиболее склонного к агрегации, в присутствии высокой концентрации Tween 20 (> 20 ККМ) полоса мономера появляется и увеличивается со временем ($\lambda_{\text{abs}} = 585$ нм). Рост этой полосы сопровождается уменьшением поглощения агрегатов красителя с $\lambda_{\text{abs}} = 480\text{--}485$ нм (рис. 4). Однако, поскольку $\sigma_{\text{abs}}(\text{ПАВ}) > \sigma_{\text{abs}}(\text{EtOH})$, можно сделать вывод о наличии остатков агрегатов красителя даже при высоких концентрациях ПАВ ($\sigma_{\text{abs}}(\text{ПАВ}) \sim 1105$ и 1299 см $^{-1}$ для Т-304 и Т-306 соответственно). На наличие агрегатов указывает также гипсохромия положений центров спектральных кривых (в присутствии Tween 20 $M^{-1} = 564$ нм для Т-304, $M^{-1} = 553$ нм для Т-306). На врезке к рис. 3а приведены спектры поглощения красителя Т-307 при высоких концентрациях ПАВ.

Переход цианиновых красителей в мономерную форму под действием ПАВ лучше всего прослеживается в спектрах флуоресценции. В буферном растворе для Т-304 характерен двухфазный спектр флуоресценции, компоненты которого принадлежат различным агрегатам красителя. В присутствии неионогенных ПАВ появляется и растет третий компонент – мономер Т-304 с $\lambda_{\text{fl}} = 594\text{--}608$ нм. При высоких концентрациях ПАВ эта полоса возрастает (~ 18 раз при содержании Tween-20, равном 1.5 ККМ) и испытывает гипсохромный сдвиг. В спектрах возбуждения флуоресценции этой форме красителя соответствует полоса с максимумом в области $586\text{--}593$ нм (более коротковолновые максимумы характерны для $c_{\text{Tween 20}} \gg$ ККМ). Отметим, что полосы флуоресценции коротковолновых агрегатов (Н-димеров) Т-304 наблюдаются в спектрах даже при концентрациях неионогенных ПАВ порядка $(1 \div 2)$ ККМ. В случае Т-306 при $c_{\text{Tween-20}} = 7.2 \cdot 10^{-5}$ моль $\cdot$ л $^{-1}$ (0.8 ККМ) в спектрах флуоресценции наблюдается испускание мономера ($\lambda_{\text{fl}} \sim 643$ нм), максимум спектра возбуждения флуоресценции $\lambda_{\text{ex}} = 613$ нм.

В спектрах флуоресценции Т-304 при высоких концентрациях ПАВ наблюдается одна полоса, соответствующая флуоресценции мономера (см. табл. 1). Спектры возбуждения флуоресценции красителя имеют максимумы при $\lambda_{\text{ex}} = 593$ и 585 нм соответственно. Аналогичные эффекты наблюдаются в спектрах флуоресценции красителей Т-306, Т-307, Т-336, например, при содержании Tween-20, равном 20 ККМ, в спектрах

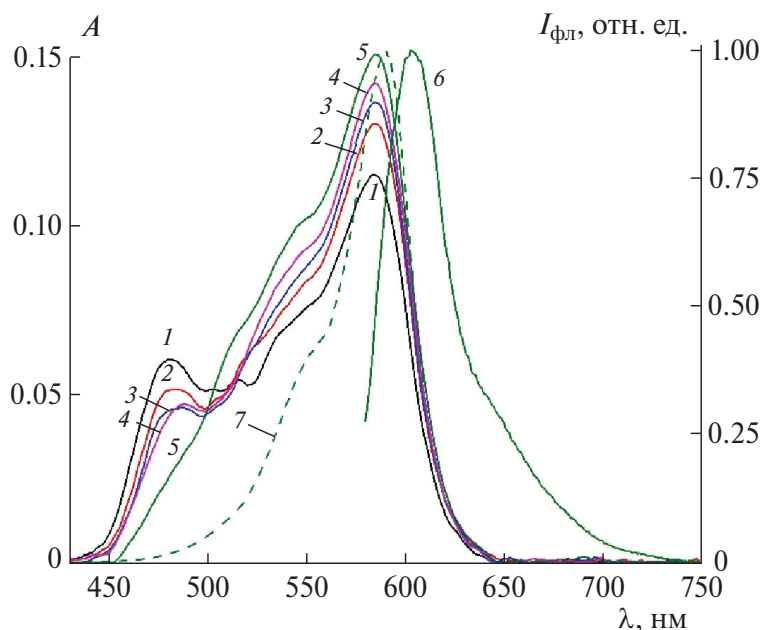


Рис. 4. Спектры поглощения (1–5), флуоресценции (6, $\lambda_{ex} = 570$ нм) и возбуждения флуоресценции (7, $\lambda_{reg} = 620$ нм) красителя Т-306 в буферном растворе HEPES в присутствии высокой концентрации Tween-20 (≥ 20 ККМ). Спектры поглощения 1–5 регистрировали через 0 (кривая 1), 2 (2), 4 (3), 6 (4), 16 мин (5) после приготовления образцов.

флуоресценции Т-306 наблюдается одна полоса с $\lambda_{fl} = 605$ нм, что соответствует флуоресценции мономерного красителя (вероятно, в виде транс-изомера) в мицеллах ПАВ (максимум спектра возбуждения флуоресценции $\lambda_{ex} = 590$ нм). В случае Т-306 при его содержании 20 ККМ в спектрах флуоресценции наблюдается только испускание мономера ($\lambda_{fl} \sim 640$ – 643 нм), максимумы спектров возбуждения флуоресценции составляют $\lambda_{ex} = 610$, 611, 615 нм в случае Tween-20, Triton X-100 и Brij 35 соответственно.

Таким образом, ПАВ сложным образом влияют на спектрально-флуоресцентные характеристики изученных красителей, что обусловлено сложным характером равновесий между мономерами и агрегатами различного строения (включающими и молекулы ПАВ при их наличии). При этом влияние ПАВ проявляется даже при сравнительно малых концентрациях ($< \text{ККМ}$), а распад агрегатов (димеров) 6,6'-замещенных красителей на мономеры наблюдается лишь при высоких концентрациях ПАВ (~ 20 ККМ и выше). Важно отметить, что при концентрациях ПАВ выше ККМ спектрально-флуоресцентные свойства изученных красителей существенно не изменяются. Это, очевидно, обусловлено достаточно сильными взаимодействиями красителей с отдельными молекулами и/или премицеллярными ассоциатами ПАВ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе спектрально-флуоресцентными методами (с использованием метода моментов для анализа спектров поглощения) изучено влияние ПАВ различного типа на агрегационные свойства ряда 6,6'-замещенных тиакарбоцианиновых красителей: Т-304, Т-306, Т-307, Т-336 и, для сравнения, тиакарбоцианина Суан 2, не имеющего заместителей в 6,6'-положениях, в водных буферных растворах. По сравнению с Суан 2, агрегирующего главным образом в виде димеров, красители с заместителями в 6,6'-положениях обладают существенно большей способностью к агрегации (димеризации, а также к образованию неупорядоченных агрегатов, обладающих широкими малоинтенсивными спектрами поглощения). Введение ПАВ приводит к перестройке спектров, связанной с уменьшением вклада неупорядоченных агрегатов, что отражается на положении и форме полос поглощения. В то же время распад димерных агрегатов 6,6'-замещенных красителей наблюдается только при очень высоких концентрациях ПАВ (~ 20 ККМ и выше). При этом рост концентраций ПАВ выше ККМ существенно не отражается на спектрально-флуоресцентных свойствах изученных красителей, что, очевидно, обусловлено достаточно сильными взаимодействиями красителей с отдельными молекулами и/или премицеллярными ассоциатами ПАВ.

мицеллярными ассоциатами ПАВ, сравнимыми с мицеллярными взаимодействиями.

Потенциал тиакарбоцианинов в их использовании в качестве спектрально-флуоресцентных зондов, а также в тераностике активно исследуется [1–8, 23]. Исследования эффектов агрегации важны не только для разработки спектрально-флуоресцентных зондов, но потенциально способны привести новое в методологию супрамолекулярной нанофотоники [24]. Следует отметить, что при разработке и синтезе красителей-зондов для биомолекул нужно соблюдать баланс их гидрофильных/гидрофобных свойств: рост гидрофобности молекул красителей, с одной стороны, повышает их сродство к биомолекулам, а с другой – повышает склонность к агрегации. Образующиеся агрегаты могут быть достаточно устойчивыми (как в случае 6,6'-замещенных тиакарбоцианинов), что может существенно затруднить использование красителей в качестве зондов [23].

Авторы выражают благодарность проф. С.М. Ярмолюку (Институт молекулярной биологии и генетики НАН Украины) за предоставление цианиновых красителей.

Работа выполнена в рамках госзадания ИБХФ РАН № 001201253314.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Tatikolov A.S.* // J. Photochem. Photobiol. C. 2012. V. 13. P. 55; <https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2011.11.001>
2. *Pronkin P.G., Tatikolov A.S.* // Molecules. 2022. V. 27. P. 6367; <https://doi.org/10.3390/molecules27196367>
3. *Pronkin P.G., Tatikolov A.S.* // Spectrochim. Acta, Part A. 2021. V. 263. P. 120171; <https://doi.org/10.1016/j.saa.2021.120171>
4. *Pronkin P.G., Tatikolov A.S.* // Spectrochim. Acta, Part A. 2022. V. 269. P. 120744; <https://doi.org/10.1016/j.saa.2021.120744>
5. *Татиколов А.С.* // Химическая физика. 2021. Т. 40. № 2. С. 11.
6. *Пронкин П.Г., Татиколов А.С.* // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 2. С. 3; <https://doi.org/10.31857/S0207401X2102014X>
7. *Татиколов А.С., Пронкин П.Г., Шведова Л.А., Панова И.Г.* // Хим. физика. 2019. Т. 38. № 12. С. 11.
8. *Пронкин П.Г., Татиколов А.С.* // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 2. С. 3; <https://doi.org/10.31857/S0207401X22020091>
9. *Kovalska V.B., Volkova K.D., Losytskyi M.Yu. et al.* // Spectrochim. Acta. Part A. 2006. V. 65. P. 271; <https://doi.org/10.1016/j.saa.2005.10.042>
10. *Herz A.H.* // Adv. Coll. Interf. Sci. 1977. V. 8. P. 237; [https://doi.org/10.1016/0001-8686\(77\)80011-0](https://doi.org/10.1016/0001-8686(77)80011-0)
11. *Chibisov A.K., Prokhorenko V.I., Görner H.* // Chem. Phys. 1999. V. 250. P. 47; [https://doi.org/10.1016/S0301-0104\(99\)00245-1](https://doi.org/10.1016/S0301-0104(99)00245-1)
12. *Sharma R., Shaheen A., Mahajan R.K.* // Colloid Polym. Sci. 2011. V. 289. P. 43; <https://doi.org/10.1007/s00396-010-2323-6>
13. *Goronja J.M., Janošević Ležaić A.M., Dimitrijević B.M., Malenović A.M., Stanisavljev D.R., Pejić N.D.* // Hem. Ind. 2016. V. 70 (4). P. 485; <https://doi.org/10.2298/HEMIND150622055G>
14. *Dyadyusha G.G., Ishchenko A.A.* // J. Appl. Spectrosc. 1979. V. 30. P. 746; <https://doi.org/10.1007/BF00615763>
15. *Акимкин Т.М., Татиколов А.С., Ярмолук С.М.* // Химия высоких энергий. 2011. Т. 45. № 3. С. 252.
16. *Khimenko V., Chibisov A.K., Görner H.* // J. Phys. Chem. A. 1997. V. 101. P. 7304; <https://doi.org/10.1021/jp971472b>
17. *Noukakis D., Van der Auweraer M., Toppet S., De Schryver F.* // J. Phys. Chem. 1995. V. 99. P. 11860; <https://doi.org/10.1021/j100031a012>
18. *Колесников А.М., Михайленко Ф.А.* // Успехи химии. 1987. Т. 56. №3. С. 466.
19. *Шануро Б.И.* // Успехи химии. 2006. Т. 75. № 5. С. 484.
20. *Чибисов А.К.* // Химия высоких энергий. 2007. Т. 41. № 3. С. 239.
21. *Акимкин Т.М., Татиколов А.С., Панова И.Г., Ярмолук С.М.* // Химия высоких энергий. 2011. Т. 45. № 6. С. 553.
22. Molinspiration, 2015. Calculation of Molecular Properties and Bioactivity Score; <http://www.molinspiration.com> (accessed June 25, 2021).
23. *Pronkin P.G., Tatikolov A.C.* // Spectrochimica Acta, Part A. 2023. V. 292. P. 122416; <https://doi.org/10.1016/j.saa.2023.122416>
24. *Gromov S.P., Chibisov A.K., Alifimov M.V.* // J. Phys. D. 2021. V. 15. P. 219; <https://doi.org/10.1134/S1990793121020202>

EFFECTS OF SURFACTANTS ON THE AGGREGATION OF 6,6'-DISUBSTITUTED THIACARBOCYANINE DYES IN AQUEOUS SOLUTIONS

P. G. Pronkin^{1*}, L. A. Shvedova¹, A. S. Tatikolov¹¹Emanuel Institute of Biochemical Physics, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

*E-mail: pronkinp@gmail.com

The aggregation properties of a number of 6,6'-substituted thiacyanocyanine dyes were studied by spectral-fluorescent methods: T-304, T-306, T-307, T-336 and, for comparison, thiacyanocyanine Cyan 2, which has no substituents in the 6,6'-positions, in aqueous buffer solutions and in the presence of various types of surfactants. The method of moments was used to characterize the absorption spectra (band positions, width, shape). Substituents in the 6,6'-positions significantly increase the ability of dyes T-304, T-306, T-307, T-336 to aggregation (dimerization, as well as to the formation of disordered aggregates with broad low-intensity absorption spectra). The introduction of surfactants leads to rearrangement of the spectra associated with the complex nature of the equilibria between monomers and aggregates of various structures (including surfactant molecules, if present), in particular, with a decrease in the contribution of disordered aggregates. However, the decomposition of dimeric aggregates of 6,6'-substituted cyanines is observed only at very high surfactant concentrations (~20 CMC and higher, where CMC is the critical micelle concentration). At the same time, the passing of surfactant concentrations through CMC does not significantly affect the spectral-fluorescent properties of the dyes, which is probably due to rather strong interactions of the dyes with individual surfactant molecules and premicellar associates of surfactants.

Keywords: thiacyanocyanine dyes, 6,6'-substituents, spectral-fluorescent properties, aggregation, surfactants.

REFERENCES

1. Tatikolov A.S. // J. Photochem. Photobiol. C. 2012. V. 13. P. 55; <https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2011.11.001>
2. Pronkin P.G., Tatikolov A.S. // Molecules. 2022. V. 27. P. 6367; <https://doi.org/10.3390/molecules27196367>
3. Pronkin P.G., Tatikolov A.S. // Spectrochim. Acta, Part A. 2021. V. 263. P. 120171; <https://doi.org/10.1016/j.saa.2021.120171>
4. Pronkin P.G., Tatikolov A.S. // Spectrochim. Acta, Part A. 2022. V. 269. P. 120744; <https://doi.org/10.1016/j.saa.2021.120744>
5. Tatikolov A.S. // Russ. J. Phys. Chem. B. 2021. V. 15. P. 33; <https://doi.org/10.1134/S1990793121010280>
6. Pronkin P.G., Tatikolov A.S. // Russ. J. Phys. Chem. B. 2021. V. 15. P. 25; <https://doi.org/10.1134/S1990793121010267>
7. Tatikolov A.S., Pronkin P.G., Shvedova L.A., Panova I.G. // Russ. J. Phys. Chem. B. 2019. V. 13. P. 900; <https://doi.org/10.1134/S1990793119060290>
8. Pronkin P.G., Tatikolov A.S. // Russ. J. Phys. Chem. B. 2022. V. 16. P. 1; <https://doi.org/10.1134/S1990793122010262>
9. Kovalska V.B., Volkova K.D., Losytskyy M.Yu. et al. // Spectrochim. Acta. Part A. 2006. V. 65. P. 271; <https://doi.org/10.1016/j.saa.2005.10.042>
10. Herz A.H. // Adv. Coll. Interf. Sci. 1977. V. 8. P. 237; [https://doi.org/10.1016/0001-8686\(77\)80011-0](https://doi.org/10.1016/0001-8686(77)80011-0)
11. Chibisov A.K., Prokhorenko V.I., Gorner H. // Chem. Phys. 1999. V. 250. P. 47; [https://doi.org/10.1016/S0301-0104\(99\)00245-1](https://doi.org/10.1016/S0301-0104(99)00245-1)
12. Sharma R., Shaheen A., Mahajan R.K. // Colloid Polym. Sci. 2011. V. 289. P. 43; <https://doi.org/10.1007/s00396-010-2323-6>
13. Goronja J.M., Janošević Ležaić A.M., Dimitrijević B.M., Malenović A.M., Stanisavljević D.R., Pejić N.D. // Hem. Ind. 2016. V. 70 (4). P. 485; <https://doi.org/10.2298/HEMIND150622055G>
14. Akimkin T.M., Tatikolov A.S., Yarmoluk S.M. // High Energy Chem. 2011. V. 45. P. 222; <https://doi.org/10.1007/BF00615763>
15. T.M. Akimkin, A.S. Tatikolov, and S.M. Yarmoluk, High Energy Chem. **45** (3), 222 (2011). <https://doi.org/10.1134/S0018143911030027>
16. Khimenko V., Chibisov A.K., Gorner H. // J. Phys. Chem. A. 1997. V. 101. P. 7304; <https://doi.org/10.1021/jp971472b>
17. Noukakis D., Van der Auweraer M., Toppet S., De Schryver F. // J. Phys. Chem. 1995. V. 99. P. 11860; <https://doi.org/10.1021/j100031a012>
18. Kolesnikov A.M., Mikhailenko F.A. // Russ. Chem. Rev. 1987. V. 56. P. 275; <https://doi.org/10.1070/RC1987v056n03ABEH003270>
19. Shapiro B.I. // Russ. Chem. Rev. 2006. V. 75. P. 433; <https://doi.org/10.1070/RC2006v075n05ABEH001208>
20. Chibisov A.K. // High Energy Chem. 2007. V. 41. P. 200; <https://doi.org/10.1134/S0018143907030071>
21. Akimkin T.M., Tatikolov A.S., Panova I.G., Yarmoluk S.M. // High Energy Chem. 2011. V. 45. P. 515; <https://doi.org/10.1134/S0018143911060026>
22. Molinspiration, 2015, Calculation of Molecular Properties and Bioactivity Score. <http://www.molinspiration.com> (accessed June 25, 2021).
23. Pronkin P.G., Tatikolov A.C. // Spectrochimica Acta, Part A. 2023. V. 292. P. 122416; <https://doi.org/10.1016/j.saa.2023.122416>
24. Gromov S.P., Chibisov A.K., Alfimov M.V. // J. Phys. D. 2021. V. 15. P. 219; <https://doi.org/10.1134/S1990793121020202>

УДК [549.6+543.429.22]:666.3

ПРИМЕСНЫЕ ИОНЫ Mn^{2+} И Fe^{3+} КАК ПАРНЫЕ СПИНОВЫЕ МЕТКИ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ СТРУКТУРНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В ФИЛЛОСИЛИКАТАХ МЕТОДОМ ЭПР

© 2024 г. А. Г. Четверикова^{1*}, В. Л. Бердинский¹, О. Н. Каныгина¹,
Е. К. Алиджанов¹, А. Н. Никиян¹

¹Оренбургский государственный университет, Оренбург, Россия

*E-mail: kr-727@mail.ru

Поступила в редакцию 02.12.2022;

после доработки 18.01.2023;

принята в печать 20.01.2023

Показано, что примесные парамагнитные ионы Mn^{2+} и Fe^{3+} в высокоспиновом состоянии ($S=5/2$) являются информативными “парными спиновыми метками” для исследования структурных превращений в природных алюмосиликатных глинистых минералах методом ЭПР. Регистрация второй производной спектров ЭПР позволяет обнаруживать слабые узкие линии этих ионов на фоне интенсивных широких линий других парамагнитных примесей. Сложные спектры вторых производных ЭПР ионов объясняются эффектом Яна–Теллера и сверхтонкими взаимодействиями с ОН-группами. Спектры вторых производных ЭПР до и после нагрева (620 и 900°C) показали превращения октаэдрических кристаллических ячеек, сопровождающиеся потерей ОН-групп и смещением примесных ионов в эквивалентные положения.

Ключевые слова: ЭПР-спектроскопия, парамагнитные ионы, спиновые метки, структура, филлосиликаты, эффект Яна–Теллера.

DOI: 10.31857/S0207401X24030027 EDN: VGRWRJ

ВВЕДЕНИЕ

Введение ионов примесных металлов в синтетические алюмосиликаты — технически сложная химическая задача, с которой успешно справляется природный естественный синтез. В этом процессе различные ионы переходных металлов включаются в октаэдрические ячейки алюмосиликатов в качестве примесей замещения ионов Al^{3+} . Долгая геологическая предыстория природных алюмосиликатных глин приводит к образованию термодинамически равновесных структур. В процессе формирования и последующей геологической эволюции такие слоистые структуры пополняются атомами и ионами различных химических элементов и неорганических соединений. Эти добавки создают разнообразные глинистые минералы, которые служат сырьем для длинного списка керамических материалов. Технологии производства керамических изделий включают стадии высокотемпературного обжига, которые существенно меняют кристаллическую структуру исходных алюмосиликатов вплоть до их полной аморфизации.

Филлосиликаты — это общее название для большой группы природных минералов, включая слюды, глины и т.д. [1]. Их общим структурным элементом является слоистый алюмосиликатный каркас, состоящий из соединенных слоев октаэдрических ячеек $Al_2[OH]_2^{4+}$ и тетраэдрических ячеек $[SiO_4]^{4-}$ [2]. К природным филлосиликатам относят широко распространенные хлориты и монтмориллониты.

Хлориты, многослойные алюмосиликаты, имеют общую структурную формулу $(Mg,Al)_6(OH)_8(Si,Al)_2$ и образуются за счет взаимного наложения пакетов отдельных минералов с различной степенью упорядоченности (рис. 1а). Моноклинные ячейки хлорита, параметры которых могут значительно различаться, имеют пропорции, близкие к $a : b : c \approx 1 : 2 : 3$ [3].

Разнообразие минералов группы хлорита (рис. 1) объясняется широким изоморфизмом, т.е. способностью к замещению как отдельных атомов, так и протяженных фрагментов решетки,

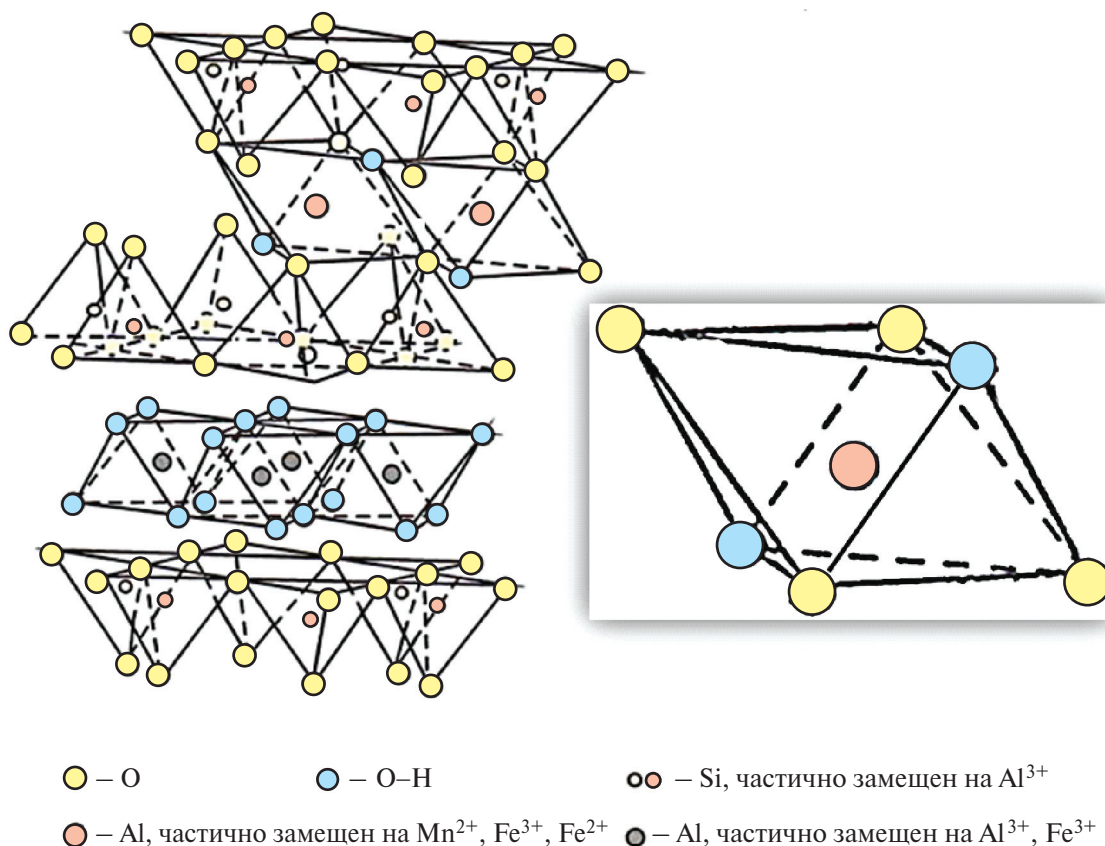
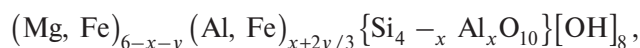


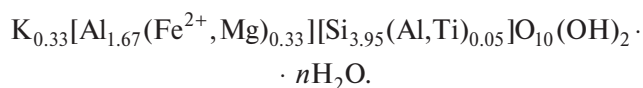
Рис. 1. Атомарная трехслойная (Т–О–Т) структура хлорита и элементарная идеальная октаэдрическая решетка. Данные взяты из работы [8].

что приводит к значительным изменениям их химического состава [4]:



где значение x для железистого хлорита колеблется от 1.6 до 2. Если двухвалентные катионы Mg^{2+} замещаются двухвалентными катионами Fe^{2+} по схеме “атом за атомом”, то образуется структура так называемого клинохлора. Его октаэдрические (О) листы, в отличие от тетраэдрических (Т), могут быть заполнены небольшими количествами двухвалентных катионов Mn^{2+} и Zn^{2+} . Такие структурные преобразования искажают решетку с уменьшением размера алюминиево-кислородных октаэдров (рис. 1) [5].

Идеальная структура монтмориллонита аналогична слоистой (Т–О–Т) структуре хлорита и описывается формулой $Al_4Si_8O_{20}(OH)_4 \cdot nH_2O$, средняя структурная формула реальных минералов этого типа выглядит следующим образом [6]:



Примесные ионы переходных металлов, имеющие неспаренные электроны на d -подуровнях, являются естественными спиновыми зондами. Это позволяет использовать метод ЭПР для регистрации обратимых и необратимых структурных превращений алюмосиликатов [7]. Кристаллические ячейки, содержащие примесные парамагнитные ионы, являются “слабыми звеньями”, с которых начинаются структурные трансформации. Такие трансформации не регистрируются методом рентгеноструктурного анализа, что повышает ценность радиоспектроскопических методов. Метод ЭПР часто используется для изучения структур различных типов глин, содержащих парамагнитные ионы [8, 9]. Однако обычно такие исследования ограничиваются регистрацией спектров ЭПР примесных ионов и определением их радиоспектроскопических параметров [10].

Возможности метода ЭПР для исследования физико-химических свойств различных полимерных материалов и биологических систем существенно расширились при использовании спиновых

меток и зондов [11, 12], в качестве которых чаще всего используются стабильные иминоксильные радикалы. Стабильные бирадикалы [13, 14] являются примером двойных спиновых меток и зондов. Аналогичную роль спиновых зондов при исследованиях неорганических материалов способны выполнять парамагнитные ионы [15]. Однако применение метода ЭПР для исследования керамических материалов позволяет изучать не только ионы парамагнитных металлов, но и электронодонорные центры, радикалы, структурные дефекты и иные центры радикальной природы [16–18].

Наиболее подходящими естественными спиновыми зондами для исследования природных неорганических материалов являются примесные парамагнитные ионы, чьи зеемановские переходы, с одной стороны, попадают в доступный диапазон магнитных полей и рабочих частот ЭПР-спектрометров, а с другой стороны, характеризуются достаточно длительными временами спиновой релаксации, т.е. узкими и хорошо разрешенными линиями ЭПР-спектров. При комнатной температуре таким условиям удовлетворяют, например, ионы Mn^{2+} , Fe^{3+} , VO^{2+} , Cu^{2+} .

Кроме линий ионов переходных металлов в спектрах ЭПР филлосиликатов часто наблюдаются узкие линии парамагнитных дефектов электронной структуры — локализованных неспаренных электронов и дырок. Оба типа центров — электронные и дырочные — имеют значения g -фактора, близкие к 2.00. Считается [18, 19], что электронно-заряженные центры характеризуются значениями $g \leq 2.00$, а дырочные центры — $g \geq 2.00$. Следовательно, по спектрам ЭПР можно определить их природу и локализацию.

Одновременное присутствие нескольких типов парамагнитных ионов в природных полиминеральных глинах дает большое преимущество как для изучения состояния таких ионов в кристаллических ячейках с примесными атомами, так и для изучения термостимулированных структурных переходов. Наблюдение спектров ЭПР различных ионов в таких процессах позволяет регистрировать изменения, неразличимые рентгеноструктурными методами. Изучение примесных парамагнитных ионов методом ЭПР превращает недостаток этого метода — регистрацию только парамагнитных частиц — в преимущество, поскольку, в отличие от других методов, он оставляет основную диамагнитную массу исследуемого материала “невидимой”.

Основные задачи данной работы — определение спинового и пространственного состояний парамагнитных ионов в октаэдрических ячейках кристаллических решеток филлосиликатов и их структурных превращений при высоких температурах методом ЭПР.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Разнообразие глинистых минералов и изменчивость их химического состава требуют особенно тщательной стандартизированной подготовки образцов для получения надежных результатов экспериментальных исследований. В качестве объекта исследования была выбрана полиминеральная глина одного из Южно-Уральских месторождений.

2.1. Подготовка образцов

После ситового просеивания измельченной полиминеральной глины для исследования была выбрана фракция с размером частиц менее 40 мкм. Параметры дисперсной системы изучали с помощью гранулометрического и морфометрического анализов, а структуру — с помощью химического, рентгенофлуоресцентного, рентгенофазового анализов и ЭПР-спектроскопии.

2.2. Гранулометрический состав

Гранулометрический состав (гидродинамический диаметр частиц) определяли методом фотонной корреляционной спектроскопии с помощью анализатора Photocor Compact-Z (“Фотокор”, Россия) с использованием сертифицированных методик измерения [20, 21]. Условия получения стабильного коллоидного раствора подробно описаны в работе [22]. Ультразвуковое диспергирование, как и в статье [23], проводили с использованием ультразвукового гомогенизатора в течение 5 мин с последующим отстаиванием в течение 300 мин для получения стабильной суспензии. Гидродинамический диаметр частиц измеряли два раза в термостатически контролируемых условиях $(21 \pm 0.5)^\circ C$.

2.3. Морфометрический анализ

Для морфометрического анализа образцы сканировали с помощью атомно-силового микроскопа СММ-2000 (“ПРОТОН-МИЭТ”, Россия) в контактном режиме. Использовали кантилеверы

для атомно-силового микроскопа (АСМ) общего назначения (Bruker) с жесткостью 0.01 Н/м и радиусом кривизны зонда 15 нм. Полученные изображения были обработаны с помощью программного обеспечения микроскопа.

2.4. Химический анализ

Химический состав образцов глины определен с помощью силикатного и рентгенофлуоресцентного анализов. В стандартной суспензии оценивали потерю массы при прокаливании, массовую долю кремниевой кислоты, оксидов железа, алюминия, кальция и магния [24]. Потерю веса образцов оценивали после прокаливании в течение 3 ч при 1000°C и высушивания при 110°C взвешенного количества 100 г (± 0.0001 г).

Содержание металлов в глине определяли с помощью рентгенофлуоресцентного спектрометра Спектроскан-LF (“Спектрон”, Россия) с кристаллом-анализатором, изготовленным из LiF, и с анодом из серебра (Ag) в рентгеновской трубке. Рабочее напряжение и ток составляли 40 кВ и 100 мА.

2.5. Рентгенофазовый анализ

Фазовый состав порошков изучали методом рентгенофазового анализа с использованием дифрактометра Diffray-401k (“Научные приборы”, Россия) с монохроматическим кобальтовым излучением, скорость — 2.5 град/мин. Рефлекторное индексирование выполняли с использованием базы данных и программного обеспечения дифрактометра. Структурные преобразования в глинистых минералах обеспечивали нагреванием со скоростью 25°C/мин с выдержкой образца 1 ч при температурах 620°C (на 35° выше точки Кюри) и 900°C. При этих температурах, соответственно, завершались первый и второй эндотермические эффекты, связанные с перегруппировкой (первый эффект) и деформацией (второй эффект) кристаллических решеток филлосиликатов [25]. Мелкие глинистые минералы в виде агломератов и субмикронных пленок имеют низкую степень кристалличности, что ограничивает возможности классического рентгеноструктурного анализа.

2.6. Спектры электронного парамагнитного резонанса (ЭПР)

Спектры образцов мелкой фракции полиминеральной глины регистрировали на малогаба-

ритном автоматическом ЭПР-спектрометре X-диапазона CMS 8400 (Adani, Белоруссия) при комнатной температуре. Рабочие параметры выбрали так же, как и в работе [26]: частота 9.86 ГГц, диапазон изменения магнитного поля 0–0.6 Тл, частота модуляция магнитного поля — 100 кГц.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

3.1. Структура первоначально диспергированного полиминерального образца

Гранулометрический состав коллоидных растворов полиминеральной глины, стабилизированных при pH 6.5, представлен двумя группами: фракцией с размерами частиц: нанометрового диапазона 270 ± 100 нм и фракцией со средним размером частиц в интервале 34 ± 12 мкм. Первая группа (43%) включала отдельные пластинчатые частицы, взаимодействующие по схеме “основание-боковое”. Вторая группа (57%) состояла из ультрамикроагрегатов; их образование обусловлено контактом не только по основным плоскостям, но и по типу “основание-боковое расщепление”.

На рисунке 2а обзорное оптическое изображение образца показывает рассеяние субмикронных объектов размером до 10 мкм. В правой части рисунка (рис. 2б) показано АСМ-сканирование изометрического микроагрегата, типичного для филлосиликатов.

Результаты статистического морфометрического анализа, выполненного с использованием программного обеспечения атомно-силового микроскопа для нескольких образцов частиц по секущей длине 10 мкм, показали, что среднее вероятное значение размера частиц составляло около 270 нм. Согласно статистике, размер кластеров частиц варьировался от 115 до 676 нм, что коррелировало с результатами гранулометрического анализа.

Химический состав (мас. %) фракции глины с размерами частиц менее 40 мкм приведен ниже (п.п.п. — потери при прокаливании):

Оксид	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	R ₂ O
Содержание	53.4	12.8	9.6	5.0	2.8
Оксид	CaO	ZnO	CuO	MnO	п.п.п.
Содержание	1.9	0.5	0.4	0.3	13.3

Погрешность определения содержания оксидов не превышала ± 0.1 мас. %. Согласно работе [27], полиминеральная глина относится к кислым глинам ($Al_2O_3 < 15$ мас. %) с высоким содержа-

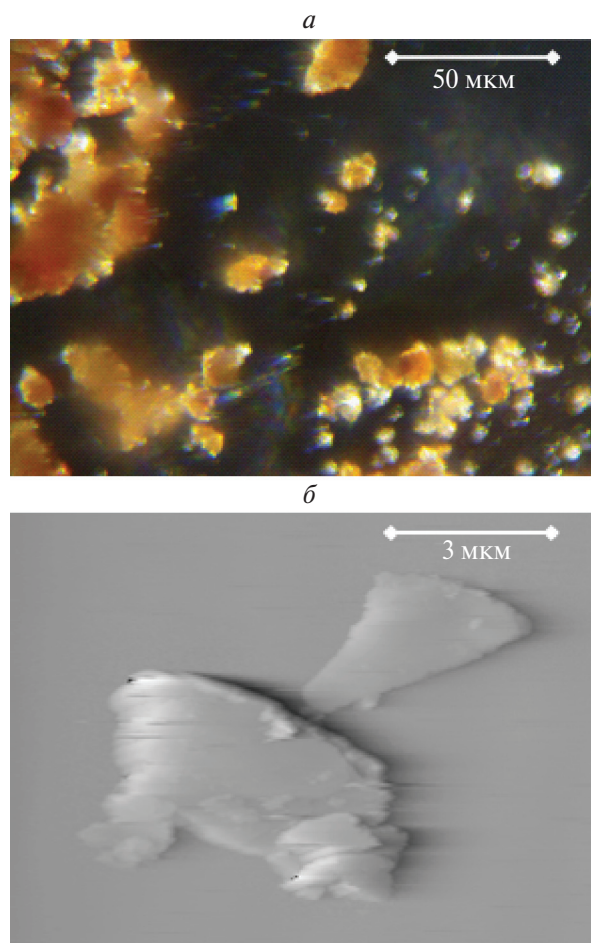


Рис. 2. Рассеяние частиц и их микроагрегатов (оптическая микроскопия, на отражение) в полиминеральной глине (а), отдельная частица с различными слоями (АСМ-сканирование) (б).

нием красящих оксидов ($\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2 > 5$ мас. %), включений кварца и водорастворимых солей ($\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} = 2.8$ мас. %). Потери при прокаливании из-за выделения физически и химически связанной воды и сжигания органического вещества составили 13.3 мас. %.

Спектры рентгеновской флуоресценции глины показаны на рис. 3. Наиболее интенсивные линии серии К были связаны с железом. Интенсивности K_α - и K_β -линий цинка (Zn), меди (Cu) и марганца (Mn) сопоставимы с фоном.

Согласно результатам рентгенофазового анализа, полиминеральная глина включала шесть кристаллических фаз, основная доля которых приходилась на железистый хлорит (48%), β -кварц (17%) и монтмориллонит (12%). Таким образом, общая доля филлосиликатов в глине составила 60%. Содержание остальных фаз (оксидов: MgO,

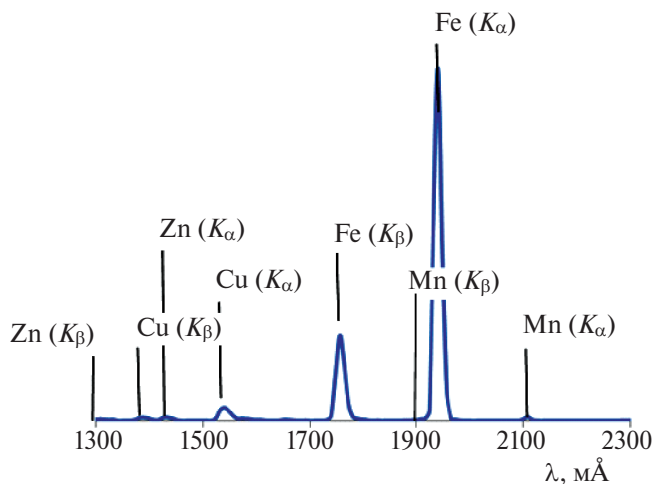


Рис. 3. Спектр рентгеновской флуоресценции полиминерального образца.

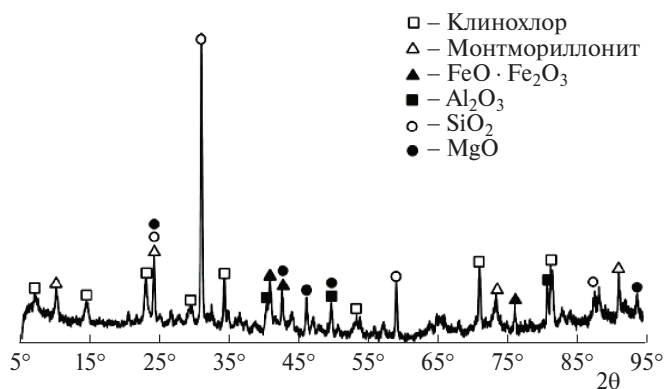


Рис. 4. Дифрактограмма полиминеральной глины, $\lambda_{\text{Co}} = 0.17902$ нм.

Al_2O_3 и Fe_3O_4) не превышало 10%. На рис. 4 приведена дифрактограмма с идентифицированными рефлексами.

Слоистая структура хлорита определяется величиной $d_{(060)}$, которая может варьироваться в диапазоне от 0.1525 до 0.1558 нм с ростом содержания железа, увеличивая при этом средний радиус октаэдрического катиона. Значение $d_{(060)}$, в данном случае равно 0.154 нм, согласно результатам работы [28], указывало на высокое содержание Fe^{2+} в решетке хлорита (около 2 %).

Сравнивая результаты рентгенофлуоресцентного, химического и рентгенофазового анализов с литературными данными, можно предположить, что в диоктаэдрической структуре монтмориллонита октаэдрические катионы Al^{3+} были заменены трехвалентными Fe^{3+} , двухвалентными Fe^{2+} и Mg^{2+} . Тетраэдрические позиции традиционно

занимают Si^{3+} и Al^{3+} [29]. Катион меди, вероятно, был частью структуры межслойного гидратного комплекса, как отмечают авторы работы [30].

3.2. Анализ спектров ЭПР примесных ионов Fe^{3+} и Mn^{2+}

Тщательная пробоподготовка и физико-химический анализ позволяют предположить, что Mn^{2+} и Fe^{3+} ионы являются примесями замещения в октаэдрических слоях хлорита и монтмориллонита исследованных образцов глины. Обзорные спектры ЭПР образца глины в исходном состоянии и после нагрева при температурах 620 и 900°C показаны на рис. 5. Асимметричная линия в слабом магнитном поле с $g = 4.0889$ и шириной $\Delta B \approx 21.6$ мТл принадлежит примесным ионам Fe^{3+} , замещающим ионы Al^{3+} в октаэдрической подсистеме [31]. Известно, что из-за сильных тригональных искажений локального окружения такие ионы могут находиться в высокоспиновом состоянии ($S = 5/2$). Широкая линия с $g \approx 2.00$ была идентифицирована как линия магнитного резонанса частиц Fe_3O_4 . Сильные обменные взаимодействия внутри частиц выстраивают электронные спины ионов Fe^{2+} и Fe^{3+} , которые ведут себя как необычные парамагнетики в магнитном поле. В литературе такие спектры иногда называют спектрами суперпарамагнитного резонанса (SPR) [32]. Это предположение подтверждается данными рентгенофазового анализа, который показал наличие магнетита в исследуемых полиминеральных пробах.

На фоне интенсивной широкой линии в спектре ЭПР наблюдались характерные шесть узких линий слабой интенсивности ионов Mn^{2+} (спин ядра $I_n = 5/2$). Интенсивность линий этого секстета монотонно уменьшалась в направлении сильного магнитного поля. Для надежного разделения широких и узких линий и идентификации линий ЭПР ионов Mn^{2+} использовалась регистрация второй производной $\partial^2 \chi''(H)/\partial H^2$ спектра поглощения $\chi''(H)$ [33]. На спектрах ЭПР второй производной (ВП ЭПР) интенсивные широкие линии суперпарамагнитных частиц, наблюдаемые на обычных спектрах ЭПР, дают лишь небольшие добавки в области постоянного наклона. Поэтому в этом диапазоне спектра ВП ЭПР наблюдаются только узкие линии ионов Mn^{2+} , причем эти линии даже уже, чем линии обычных спектров ЭПР.

Спектр ВП ЭПР исходной полиминеральной глины в узкой области $g \approx 2.00$ показан на рис. 6.

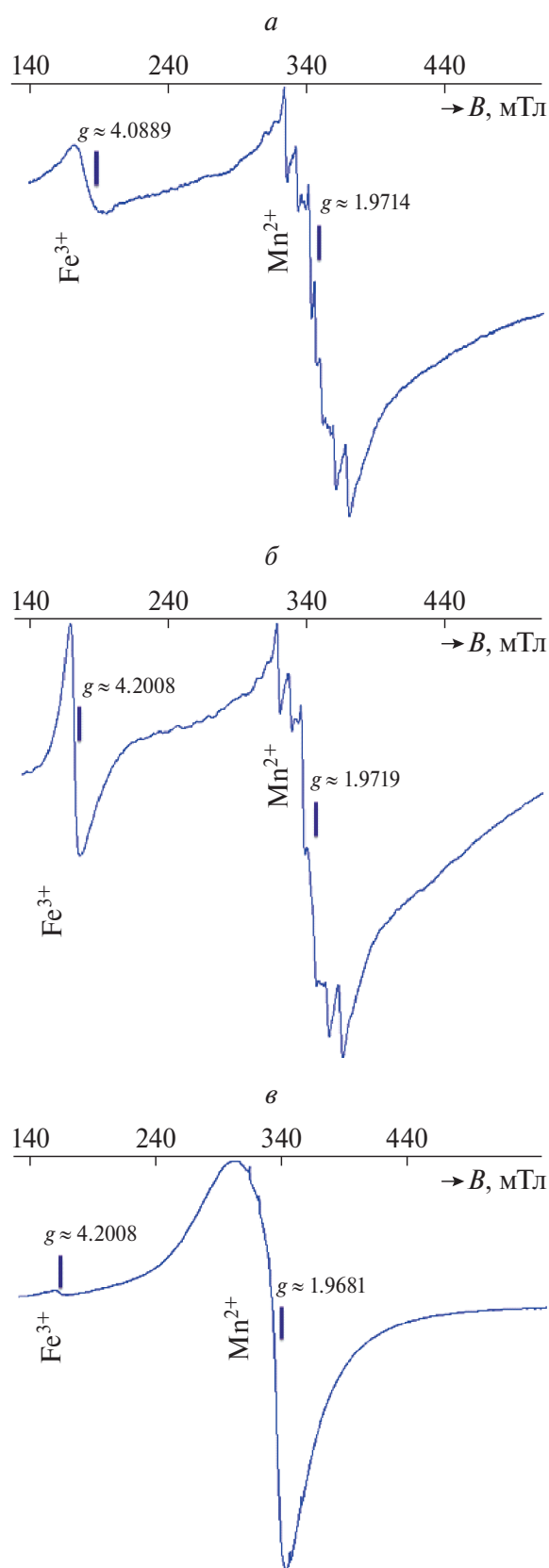


Рис. 5. Обзорные спектры ЭПР образца глины в исходном состоянии (а), после обжига при температурах 620 (б) и 900°C (в): представлены значения g -фактора парамагнитных центров железа и марганца.

Таблица 1. Спектроскопические параметры ионов Mn^{2+} в октаэдрической ячейке филлосиликатов

Положение иона	g -фактор	Константа СТВ, a , мТл	Взаимодействие с анионом
До обжига			
Mn(I)	1.9714	9.82	O^-
Mn(II)	1.9719	9.64	O^-
Mn(III)	1.9681	9.47 (^{25}Mn) 2.53 (1H)	OH^-
После обжига в течение 1 ч при 900°C			
Mn(I), Mn(II), Mn(III)	1.9708	8.98	O^-

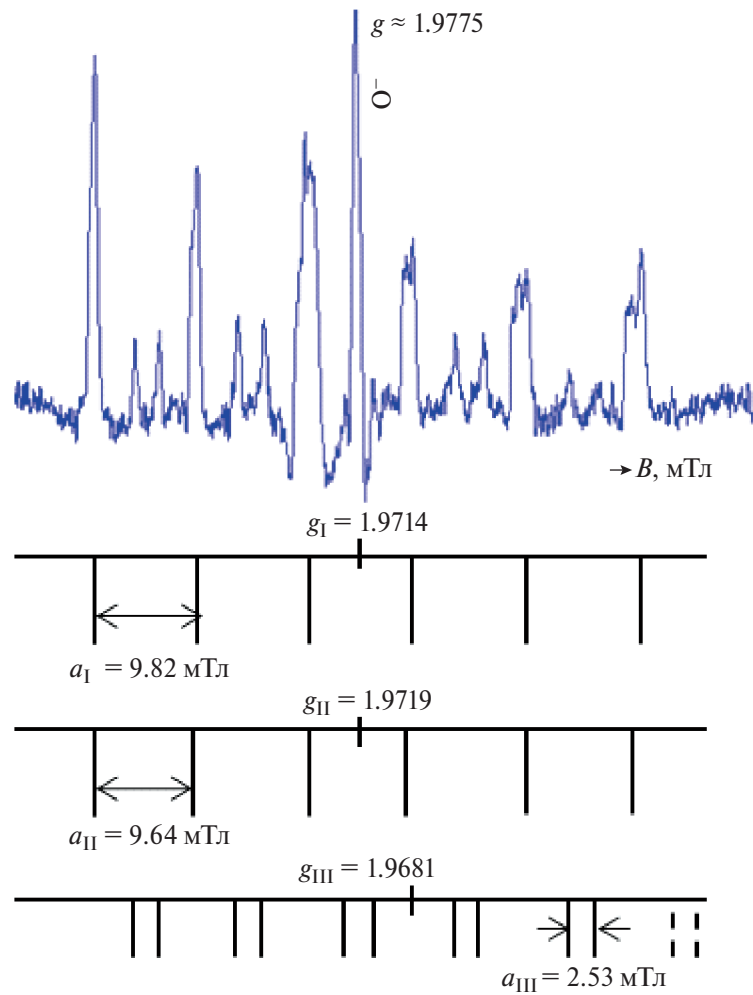


Рис. 6. Спектры второй производной ЭПР природной глины и диаграммы сверхтонких взаимодействий ионов Mn^{2+} . Значения g -фактора и константы сверхтонкого взаимодействия a представлены для трех положений ионов внутри октаэдрической решётки филлосиликатов.

Этот спектр может быть объяснен присутствием ионов Mn^{2+} в разных неэквивалентных положениях I, II и III внутри октаэдрических кристаллических пластин клинохлора и монтмориллонита (филлосиликатный октаэдрический лист). Эти ионы характеризуются различными g -факторами и константами сверхтонких взаимодействий (СТВ) a_I , a_{II} и a_{III} с ядрами ^{55}Mn (табл. 1). Ионы

$Mn(I)$ и $Mn(II)$ дают частично перекрывающиеся секстетные спектры. Схема сверхтонких расщеплений показана на рис. 6. Положения крайних левых линий секстетов $Mn(I)$ и $Mn(II)$ совпадают, что дает максимальную интенсивность этой линии, остальные линии только частично перекрываются, поэтому их наблюдаемые суммарные интенсивности уменьшаются. Сверхтонкие взаи-

модействия с ядерным спином этих ионов характеризуются константами $a_I = 9.97$ мТл для ионов Mn^{2+} в положении I и $a_{II} = 9.76$ мТл для ионов Mn^{2+} в положении II.

В нижней части схемы показаны наборы дублетных линий, наблюдаемых между секстетными линиями ионов $Mn(I)$ и $Mn(II)$. Набор дублетов на этом рисунке объясняется дополнительным сверхтонким взаимодействием ионов Mn^{2+} с ядрами, имеющими спин $I_n = 1/2$ (положение III). Единственными такими ядрами являются протоны ОН-групп в некоторых вершинах октаэдрических ячеек. Различия в интенсивности и расщепление дублетов указывают на то, что существует два набора, соответствующих сверхтонким взаимодействиям с ОН-группами в разных вершинах октаэдра (рис. 1). Неполное перекрывание дублетов приводит к ослаблению наблюдаемых интенсивностей до тех пор, пока последний шестой полностью не скроется в шумовом сигнале.

Простая замена ионов Al^{3+} ионами Mn^{2+} и сверхтонкие взаимодействия этих ионов с двумя протонами ОН-групп в одной кристаллической октаэдрической ячейке привели бы к появлению характерных триплетов в спектрах ВП ЭПР с отношением интенсивности 1:2:1 (для “химически” эквивалентных ОН-групп) или четырех линий (“дублет дублетов” в случае двух различных сверхтонких констант взаимодействия) для двух “химически” неэквивалентных ОН-групп. Наличие простых дублетов в спектре ВП ЭПР доказывает, что в каждой октаэдрической ячейке, содержащей ион Mn^{2+} , имеется только одна ОН-группа, которая может располагаться либо в вершине, либо в плоскости октаэдра. Соотношения интенсивностей линий неперекрывающихся компонентов дублетов Mn^{2+} –ОН указывают на равные вероятности этих двух возможных положений групп ОН.

Совокупность полученных данных позволила представить возможное расположение неэквивалентных ионов Mn^{2+} внутри кристаллической ячейки филлосиликатов вдоль трех типов вершин октаэдра, образованных атомами кислорода (рис. 7а). Первые два положения (I и II) соответствовали двум парам ионов Mn^{2+} , взаимодействующих с атомами кислорода в вершинах октаэдра, равноудаленных от ОН-групп, и ионам Mn^{2+} , взаимодействующим с протоном гидроксильной ОН-группы (тип III) [34].

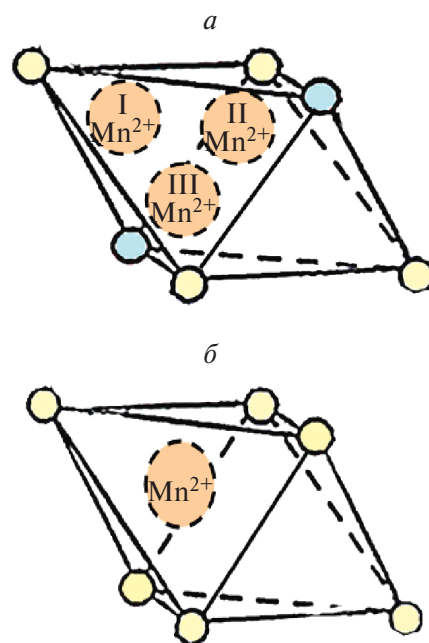


Рис. 7. Три положения ионов Mn^{2+} в элементарном октаэдре в исходной решетке (а); равновесное положение ионов Mn^{2+} в элементарной ячейке октаэдра после нагревания в течение 1 ч при 900°C (б).

Возможность различных расположений ионов Mn^{2+} в кристаллической ячейке указывает на существование шести локальных минимумов потенциальной энергии, способных снизить симметрию расположения этих примесных ионов и всей ячейки в целом. Это можно рассматривать как проявление эффекта Яна–Теллера – важного механизма спонтанного нарушения симметрии в твердых телах – как в кристаллографическом расположении примесных ионов Mn^{2+} , так и в спектрах ЭПР этих ионов. Узкие хорошо разрешенные линии спектров ЭПР и ВП ЭПР указывают на отсутствие динамических процессов “перескока ионов” из одного положения в другое. Это согласуется с большой “глубиной” потенциальных ям – локальных минимумов потенциальной энергии в кристаллической ячейке, энергия которых равна $E \gg kT$.

Делокализация неспаренных электронов Mn^{2+} на атомы водорода ОН-групп указывает на частично ковалентный характер химических связей ионов металлов с этими группами. К сожалению, точность современных квантовохимических методов расчета не позволила определить местоположение неэквивалентного Mn^{2+} внутри кристаллических ячеек в соответствии со спектрами ВП ЭПР.

Две дополнительные узкие линии в спектрах ВП ЭПР с $g \approx 2.0$ и $g \approx 1.9775$ (рис. 5а и 6а) объясняются наличием зарядовых дефектов. В спектрах ЭПР филлосиликатов локальные дефекты обычно дают наблюдаемые узкие линии с $g \approx 2.0$ (рис. 6) [18, 19]. Положение одной из этих линий зарядовых дефектов совпало с одной из компонент секстета. Второй сигнал от зарядовых дефектов характеризуется $g \approx 1.9775$ и обусловлен О-центрами, которые являются стабилизаторами замещения $\text{Mn}^{2+} \rightarrow \text{Al}^{3+}$. Узкие линии заряженных дефектов указывают на стабильную локализацию электрона в вершинах октаэдра.

Обычный спектр ЭПР полиминеральной глины после нагревания при температуре 620°C показан на рис. 5б. Можно видеть, что термическая активация не привела к заметным изменениям интенсивности, положения и ширины центральной широкой линии. Однако линия ЭПР высокоспиновых ионов Fe^{3+} значительно изменилась. Ее ширина уменьшилась примерно в 2.5 раза и составила $\Delta B \approx 8.4$ мТл, значение g -фактора достигло $g = 4.2008$, а амплитуда значительно увеличилась.

После обжига наблюдались также некоторые изменения в спектрах ВП ЭПР ионов Mn^{2+} . Происхождение этих трансформаций стало ясным после анализа изменений в спектрах ЭПР полиминеральной глины, вызванных обжигом при 900°C в течение 1 ч (рис. 5в). Как и ранее, этот нагрев не привел к заметным изменениям широкой центральной линии. Неожиданно после высокотемпературной обработки интенсивность линии спектра ЭПР высокоспиновых ионов Fe^{3+} существенно уменьшилась без заметных изменений ширины и положения. По-прежнему наиболее значительные преобразования линий ионов Mn^{2+} проявились в спектре ВП ЭПР (рис. 8). В спектре остался единственный “правильный” секстет ионов Mn^{2+} . Теперь все линии секстета ионов Mn^{2+} имеют одинаковые интенсивности и константы сверхтонких взаимодействий $a_I = a_{II} = 8.98$ мТл (см. табл. 1). Следовательно, после отжига ионы Mn^{2+} занимают новые химически эквивалентные положения внутри октаэдрических кристаллических ячеек. Узкая линия зарядовых дефектов трансформировалась в довольно широкую с изменением g -фактора, что стало откликом на значительные структурные перестройки октаэдрических ячеек, содержащих примесные ионы.

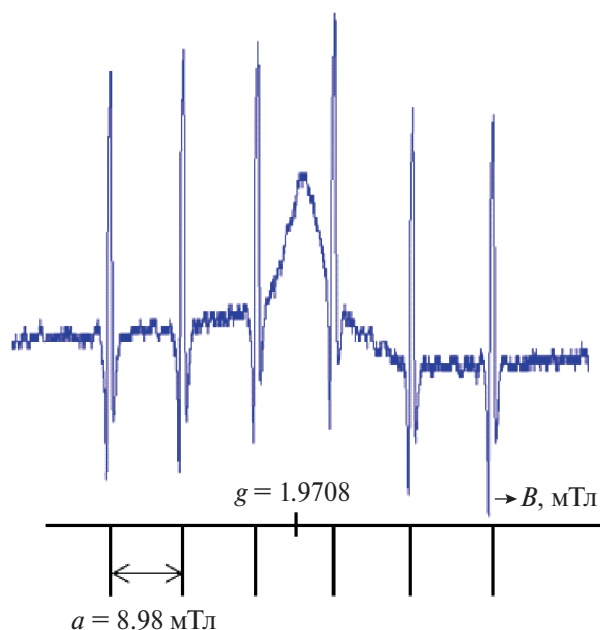


Рис. 8. Спектр ВП ЭПР глины после обжига в течение 1 ч при 900°C и диаграмма сверхтонких взаимодействий ионов Mn^{2+} . В нижней части рисунка представлены значения g -фактора и константы СТВ, a .

Во-первых, исчезновение дублетов означало удаление атомов Н из ОН-групп кристаллических ячеек, содержащих примесные ионы Mn^{2+} . Во-вторых, такая элиминация приводит к перераспределению зарядов кристаллических ячеек и, в-третьих, делает все ионы Mn^{2+} химически эквивалентными при одинаковых взаимодействиях с атомами кислорода. Эта эквивалентность не означает их присутствия в геометрическом центре кристаллической ячейки, поскольку эффект Яна–Теллера действителен даже после высокотемпературного нагрева. Следовательно, структура стала более равновесной, а положения парамагнитных ионов железа и марганца в структуре силикатов после обжига стали эквивалентными (рис. 7б).

Поведение ионов Mn^{2+} в филлосиликатном октаэдрическом слое объясняет изменения в спектрах ЭПР высокоспиновых ионов Fe^{3+} после нагрева. Как и ионы Mn^{2+} , ионы Fe^{3+} до нагрева находились в трех неэквивалентных положениях внутри искаженных октаэдрических кристаллических ячеек. Все эти положения характеризовались сильными тригональными искажениями локального электронного окружения ионов Fe^{3+} , что и формировало высокоспиновое состояние ($S = 5/2$) этих ионов. В филлосиликате три типа неэквивалентных ионов Fe^{3+} дали три неразрешенные линии ЭПР, которые появились в виде

одной размытой асимметричной линии при $g \approx 4.2008$. Ранее аналогичные, но хорошо разрешённые линии ЭПР примесных высокоспиновых ионов Fe^{3+} наблюдались в синтетических и природных каолинитах [33, 35, 36]. В работах этих авторов отмечено, что после высокотемпературного нагрева каолинита три линии слились в одну с $g \approx 4.3$, однако причины таких изменений не были указаны.

Вероятно, при нагревании филлосиликатов выше $600^\circ C$ произошла трансформация кристаллической ячейки, и все ионы Fe^{3+} перешли в эквивалентные состояния внутри октаэдрических ячеек. Таким образом, все три линии ЭПР высокоспиновых ионов Fe^{3+} слились в одну, при этом ее наблюдаемая ширина уменьшилась, а амплитуда выросла.

После нагрева при температуре $900^\circ C$ интенсивность линии спектров ЭПР ионов Fe^{3+} уменьшилась. Это обусловлено переходом ионов в низкоспиновое состояние $S = 1/2$ из-за уменьшения тригональных искажений локального окружения или выходом ионов из искажённых октаэдрических ячеек, как это было предложено в работе [37].

Все спектры ЭПР и ВП ЭПР примесных ионов Fe^{3+} и Mn^{2+} для частиц хлорита и монтмориллонита, одновременно присутствующих в полиминеральной глине, совпадают до и после нагрева. Следовательно, нет различий в физико-химических свойствах алюмосиликатных листов с хлоритными и монтмориллонитовыми компонентами исследуемой полиминеральной глины.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом ЭПР доказано нецентральное расположение примесных ионов Mn^{2+} ($S = 1/2$) и высокоспиновых ионов Fe^{3+} ($S = 5/2$) внутри искажённых октаэдрических кристаллических ячеек алюмосиликатных листов природных филлосиликатов. Для регистрации узких линий ионов Mn^{2+} на фоне широких линий суперпарамагнитного резонанса иных примесей использован метод регистрации второй производной линии поглощения. Наблюдаемые спектры высокоспиновых ионов Fe^{3+} и Mn^{2+} , а также искажения кристаллических ячеек объясняются действием эффекта Яна–Теллера, понижающего симметрию октаэдрических ячеек.

Определены g -факторы и константы сверхтонкого взаимодействия ионов Mn^{2+} для различных положений внутри искаженных кристаллических ячеек, а также константы сверхтонкого взаимодействия ионов Mn^{2+} с атомами водорода ОН-групп в различных положениях октаэдрических ячеек.

Доказана эффективность использования примесных ионов Fe^{3+} и Mn^{2+} в качестве парных спиновых меток при исследованиях термостимулированных структурных трансформаций в природных филлосиликатах методами ЭПР и ВП ЭПР. Для эффективного и надежного применения метода ЭПР проведено детальное физико-химическое исследование состава и строения природного филлосиликата — полиминеральной природной глины Южно-Уральского месторождения. Результаты исследования методом ЭПР доказывают химическое и физическое сходство алюмосиликатных листов хлоритных и монтмориллонитных компонент природного филлосиликата. Нагрев до $620^\circ C$ приводит к структурным преобразованиям подсистем, содержащих примесные ионы, и переходу ионов в эквивалентные местоположения внутри кристаллических ячеек, но не изменяет тригональных искажений для ионов Fe^{3+} . Обжиг образца при $900^\circ C$ в течение 1 ч приводит к удалению атомов Н из ОН-групп. Исследование процессов термостимулированных структурных переходов в природных филлосиликатах методами ЭПР и ВП ЭПР полезны для изучения и оптимизации процессов промышленного производства керамики.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Bleam W.F.* Soil and Environmental Chemistry. 2nd edition. Academic Press, 2016. Ch. 3. P. 87; <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-804178-9.00003-3>
2. *Schoonheydt R., Johnston C.T., Bergaya F.* // Dev. Clay Sci. 2018. V. 9. P. 1; <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102432-4.00001-9>
3. *Bailey S.W.* // Clays Clay Miner. 1972. V. 20. P. 381; <https://doi.org/10.1346/CCMN.1972.0200606>
4. *Yavuz F., Kumral Y.F., Karakaya M., Karakaya N.Ç., Yildirim M.* // Comput. Geosciences. 2015. V. 81. P. 101; <https://doi.org/10.1016/j.cageo.2015.04.011>
5. *Solodovnikov S.F.* // J. Struct. Chem. 2014. V. 55. P. 1191; <https://doi.org/10.1134/S0022476614070014>
6. *Osipov V.I., Sergeev E.M.* // Bull. Intern. Assoc. Eng. Geol. 1972. V. 5. P. 9; <https://doi.org/10.1007/BF02634646>
7. *Lund A., Masaru S., Shigetaka S.* Principles and Applications of ESR Spectroscopy. Dordrecht: Springer, 2011;

- <https://doi.org/10.1007/978-1-4020-5344-3>
8. Бортников Н.С., Минеева Р.М., Савко А.Д., Новиков В.М., Крайнов А.В. и др. // ДАН. 2010. Т. 433. № 2. С. 227.
 9. Hemanthkumar G.N., Parthasarathy G., Chakradhar R.P.S. et al. // Phys. Chem. Miner. 2009. V. 36. P. 447; <https://doi.org/10.1007/s00269-009-0291-5>
 10. McBride M.B. // Clays Clay Miner. 1976. V. 24. P. 88; <https://doi.org/10.1346/CCMN.1976.0240207>
 11. Метод спиновых меток. Теория и применение / Под ред. Л. Берлинера. Пер. с англ. М.: Мир, 1979.
 12. Вассерман А.М., Коварский А.Л. Спиновые метки и зонды в физикохимии полимеров / Под ред. акад. А.Л. Бучаченко. М.: Наука, 1986.
 13. Пармон В.Н., Кокорин А.И., Жидомиров Г.М. Стабильные бирадикалы / Под ред. акад. А.Л. Бучаченко. М.: Наука, 1980.
 14. Кокорин А.И., Громов О.И., Путников А.Е. и др. // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 3. С. 10; <https://doi.org/10.31857/S0207401X21030067>
 15. Шуваракова Е.И., Бедило А.Ф., Кенжин Р.М. и др. // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 6. С. 20; <https://doi.org/10.31857/S0207401X22060127>
 16. Кытин В.Г., Дувакина А.В., Константинова Е.А. и др. // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 6. С. 30; <https://doi.org/10.31857/S0207401X22060073>
 17. Симбирцева Г.В., Пивень Н.П., Бабенко С.Д. // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 4. С. 32; <https://doi.org/10.31857/S0207401X22040094>
 18. P. Hall // Clay Miner. 1980. V. 15. № 4. P. 321; <https://doi.org/10.1180/claymin.1980.015.4.01>
 19. Babińska J., Dyrek K., Wyszomirski P. // Mineralogia Polonica. 2007. V. 38. № 2. P. 125; <https://doi.org/10.2478/v10002-007-0021-x>
 20. ГОСТ Р 57923-2017 (ISO 24235:2007); <https://docs.cntd.ru/document/1200157643>
 21. ISO 21822:2019; <https://nd.gostinfo.ru/document/6479315.aspx>
 22. ГОСТ ISO 13099-2:2012; <https://docs.cntd.ru/document/1200140376>
 23. Четверикова А.Г. // Измер. техника. 2023. № 11. С. 67.
 24. ГОСТ 21216-2014; <https://docs.cntd.ru/document/1200115068>
 25. Grim R.E. Applied Clay Mineralogy. New York: McGraw-Hill, 1962.
 26. Каныгина О.Н., Бердинский В.Л., Филяк М.М., Четверикова А.Г., Макаров В.Н. и др. // Журн. техн. физики. 2020. Т. 90. № 8. С. 1311.
 27. Chen J., Min F., Liu L. et al. // Physicochem. Probl. Miner. Process. 2020. V. 56. P. 338.
 28. Shata S., Hesse R. // Can. Mineral. 1998. V. 36. P. 1525.
 29. Cui J., Zhang Z., Han F. // Appl. Clay Sci. 2020. V. 190. P. 105543; <https://doi.org/10.1016/j.clay.2020.105543>
 30. CMS Workshop Lectures. Clay Water Interface and its Rheological Implications / Eds. Güven N., Pollastro R.M. Boulder, Colorado (USA): The Clay Minerals Society, 1992. V. 4.
 31. Хацринов А.И., Корнилов А.В., Лыгина Т.З., Межевнич Ж.В. // Неорган. материалы. 2019. Т. 55. № 11. С. 1204.
 32. Slay D., Charilaou M., Cao D. et al. // J. Appl. Phys. 2021. V. 130. № 11. P. 113902; <https://doi.org/10.1063/5.0060769>
 33. Worasith N., Goodman B.A., Neampan J. et al. // Clay Miner. 2011. V. 46. P. 539; <https://doi.org/10.1180/claymin.2011.046.4.539>
 34. Chetverikova A.G., Kanygina O.N., Makarov V.N., Berdinskiy V.L., Seregin M.M. // Ceramica. 2022. V. 68. № 388. P. 441; <https://doi.org/10.1590/0366-69132022683883346>
 35. Balan E., Allard T., Boizot B. et al. // Clays Clay Miner. 1999. V. 47. P. 605; <https://doi.org/10.1346/CCMN.1999.0470507>
 36. Четверикова А.Г., Макаров В.Н., Каныгина О.Н., Серегин М.М., Строганова Е.А. // Конденсированные среды и межфазные границы. 2023. Т. 25. № 2. С. 18.
 37. Бортников Н.С., Минеева Р.М., Соболева С.В. // ДАН. 2008. Т. 422. № 1. С. 85.

IMPURITY IONS Mn^{2+} AND Fe^{3+} AS PAIRED SPIN LABELS FOR THE STUDY OF STRUCTURAL TRANSFORMATIONS IN PHYLLOSILICATES BY THE ESR METHOD

A.G. Chetverikova^{1*}, V.L. Berdinsky¹, O.N. Kanygina¹, E.K. Alidzhanov¹, A.N. Nikiyan¹

¹Department of Physics, Orenburg State University, 460018 Orenburg, Russia

*e-mail: kr-727@mail.ru

Impurity paramagnetic ions Mn^{2+} and high spin Fe^{3+} ($S=5/2$) are shown to be very informative “paired spin labels” to investigate structural transformations in natural aluminosilicate clay minerals by ESR spectroscopy. Second derivative ESR (SD ESR) enables to detect minor narrow lines of the ions against the background of intense broad lines of other paramagnetic impurities. Complex SD ESR spectra of the ions are explained by the Jahn-Teller effect and hyperfine interactions with OH-groups. SD ESR spectra before and after heating (620°C and 900°C) proved transformations of octahedral crystal cells accompanied by the loss of the OH-groups, displacement of the ions to equivalent positions.

Keywords: paramagnetic ions, spin labels, ESR spectroscopy, structure, phyllosilicates.

REFERENCES

1. *Bleam W.F.* Soil and Environmental Chemistry. 2nd edition. Academic Press, 2016. Ch. 3. P. 87; <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-804178-9.00003-3>
2. *Schoonheydt R., Johnston C.T., Bergaya F.* // Dev. Clay Sci. 2018. V. 9. P. 1; <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102432-4.00001-9>
3. *Bailey S.W.* // Clays Clay Miner. 1972. V. 20. P. 381; <https://doi.org/10.1346/CCMN.1972.0200606>
4. *Yavuz F., Kumral Y.F., Karakaya M., Karakaya N.C., Yildirim M.* // Comput. Geosciences. 2015. V. 81. P. 101; <https://doi.org/10.1016/j.cageo.2015.04.011>
5. *Solodovnikov S.F.* // J Struct Chem, 55, 1191 (2014). <https://doi.org/10.1134/S0022476614070014>
6. *Osipov V.I., Sergeev E.M.* // Bull. Intern. Assoc. Eng. Geol. 1972. V. 5. P. 9; <https://doi.org/10.1007/BF02634646>
7. *Lund A., Masaru S., Shigetaka S.* Principles and Applications of ESR Spectroscopy. Dordrecht: Springer, 2011; <https://doi.org/10.1007/978-1-4020-5344-3>
8. *Bortnikov N.S., Mineeva R.M., Novikov V.M. et al.* // Doklady Earth Sciences. 2010. V. 433(1). P. 927; <https://doi.org/10.1134/S1028334X10070184>
9. *Hemanthkumar G.N., Parthasarathy G., Chakradhar R.P.S. et al.* // Phys Chem Minerals. 2009. V. 36. P. 447; <https://doi.org/10.1007/s00269-009-0291-5>
10. *McBride M.B.* // Clays Clay Miner. 1976. V. 24. P. 88; <https://doi.org/10.1346/CCMN.1976.0240207>
11. *Berliner L.J., Reuben J.* Spin Labeling: Theory and Applications. New-York, Plenum Press, 1978.
12. *Vasserman A.M., Kovarsky A.L.* Spin labels and probes in the physicochemistry of polymers [Spinovyye metki i zondy v fizikokhimii polimerov in Rus], edited by A.L. Buchachenko. Moscow. Science, 1986.
13. *Parmon V.N., Kokorin A.I., Zhidomirov G.M.* Stable Biradicals [Stabil'nyye biradikaly in Rus], Ed. A.L. Buchachenko. Moscow. Science, 1980.
14. *Kokorin A.I., Putnikov A.E., Gromov O.I. et al.* // Russian Journal of Physical Chemistry B. 2021. Vol. 15. No 2. P. 212. <https://doi.org/10.1134/S1990793121020068>
15. *Shuvarakova E.I., Bedilo A.F., Kenzhin R.M., Ilyina E.V., Gerus Y.Y.* // Russian Journal of Physical Chemistry. B. 2022. V. 16(3). P. 411 <https://doi.org/10.1134/S199079312203023X>
16. *Kytin V.G., Duvakina A.V., Konstantinova E.A., Ovchenkov E.A., Korsakov I.E., Kupriianov E.E., Kulbachinskii V.A.* // Russian Journal of Physical Chemistry B. 2022. V. 16(3). P. 421; <https://doi.org/10.1134/S1990793122030186>
17. *Simbirseva G.V., Piven N.P., Babenko S.D.* // Russian Journal of Physical Chemistry B. 2022. V. 16(2). P. 323; <https://doi.org/10.1134/S199079312202023>
18. *Hall P.* // Clay Miner. 1980. V. 15. № 4. P. 321; <https://doi.org/10.1180/claymin.1980.015.4.01>
19. *Babińska J., Dyrek K., Wyszomirski P.* // Mineralogia Polonica. 2007. V. 38. № 2. P. 125; <https://doi.org/10.2478/v10002-007-0021-x>
20. ISO 24235:2007(en). Fine ceramics (advanced ceramics, advanced technical ceramics) — Determination of particle size distribution of ceramic powders by laser diffraction method. (<https://www.iso.org/obp/ui>).
21. ISO 21822:2019(en). Fine ceramics (advanced ceramics, advanced technical ceramics) — Measurement of iso-electric point of ceramic powder. (<https://www.iso.org/obp/ui>)
22. ISO 13099-2:2012(en). Colloidal systems — Methods for zeta-potential determination — Part 2: Optical methods (<https://www.iso.org/obp/ui>)
23. *Chetverikova A.G.* // Meas Tech. 2022. V. 64. P. 936; <https://doi.org/10.1007/s11018-022-02024-5>
24. Determination of Total Calcium and Magnesium Ion Concentration magnesium (canterbury.ac.nz), Interstate standard “Clay raw materials. Test methods”, GOST 21216-2014 [in Russian], Izd. standartov, Moscow (2015)

25. *Grim R.E.* Applied Clay Mineralogy. McGraw-Hill, New York, USA, 1962, 422 p.
26. *Kanygina O.N., Berdinskii V.L., Filyak M.M. et al.* // Tech. Phys. 2020. V. 65. P. 1261;
<https://doi.org/10.1134/S1063784220080095>
27. *Chen J., Min F., Liu L. et al.* // Physicochem. Probl. Miner. Process. 2020. V. 56. P. 338.
28. *Shata S., Hesse R.* // Can. Mineral. 1998. V. 36. P. 1525.
29. *Cui J., Zhang Z., Han F.* // Appl. Clay Sci. 2020. V. 190. P. 105543;
<https://doi.org/10.1016/j.clay.2020.105543>
30. CMS Workshop Lectures. Clay Water Interface and its Rheological Implications / Eds. Guven N., Pollastro R.M. Boulder, Colorado (USA): The Clay Minerals Society, 1992. V. 4.
31. *Khatsrinov A.I., Kornilov A.V., Lygina T.Z. et al.* // Inorg Mater. 2019. V. 55. P. 1138;
<https://doi.org/10.1134/S0020168519110062>
32. *Slay D., Charilaou M., Cao D. et al.* // J. Appl. Phys. 2021. V. 130. № 11. P. 113902;
<https://doi.org/10.1063/5.0060769>
33. *Worasith N., Goodman B.A., Neampan J. et al.* // Clay Miner. 2011. V. 46. P. 539;
<https://doi.org/10.1180/claymin.2011.046.4.539>
34. *Chetverikova A.G., Kanygina O.N., Makarov V.N., Berdinskiy V.L., Seregin M.M.* // Ceramica. 2022. V. 68. № 388. P. 441;
<https://doi.org/10.1590/0366-69132022683883346>
35. *Balan E., Allard T., Boizot B. et al.* // Clays Clay Miner. 1999. V. 47. P. 605;
<https://doi.org/10.1346/CCMN.1999.0470507>
36. *Chetverikova A.G., Kanygina O.N., Makarov V.N., Berdinskiy V.L., Seregin M.M.* // Condensed Matter and Interphases. 2023. V. 25(2). P. 482;
37. *Bortnikov N.S., Mineeva R.M., Soboleva S.V.* // Doklady Earth Sciences. 2008. V. 422(1). P. 1081;
<https://doi.org/10.1134/S1028334X08070179>

УДК 544.02;544.03

ДИНАМИКА РАЗРУШЕНИЯ КОМПОЗИЦИЙ ПОЛИЛАКТИД– НАТУРАЛЬНЫЙ КАУЧУК ПОД ДЕЙСТВИЕМ УФ-ИЗЛУЧЕНИЯ

© 2024 г. М. В. Подзорова^{1, 2*}, Ю. В. Тertyшная^{1, 2}

¹Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук, Москва, Россия

²Российский экономический университет им. Г.В. Плеханова, Москва, Россия

*E-mail: mariapdz@mail.ru

Поступила в редакцию 17.10.2022;

после доработки 02.11.2022;

принято в печать 21.11.2022

В работе изучено влияние ультрафиолетового излучения (УФ) различной длины волны ($\lambda = 254$ и 365 нм) на композиции на основе полилактида с добавлением натурального каучука. Установлено, что влияние УФ с $\lambda = 254$ нм на исследуемые образцы гораздо активнее, чем УФ с $\lambda = 365$ нм, что характеризуется снижением температуры плавления и степени кристалличности полилактида в композициях, а также ухудшением физико-механических свойств. Методом ИК-спектроскопии подтверждено, что процесс фотодеструкции протекает с изменением интенсивностей структурно-чувствительных полос полилактида и натурального каучука.

Ключевые слова: полилактид, натуральный каучук, фотодеструкция, температура плавления, ИК-спектры.

DOI: 10.31857/S0207401X24030035 EDN: VGOOFN

ВВЕДЕНИЕ

Основная часть применяемых пластмасс производится из невозобновляемых ресурсов [1]. В связи с тем, что во многих странах взят курс на создание и применение биоразлагаемых материалов, возникает вопрос о перспективных полимерах, которые способны эффективно разлагаться с низкой токсичностью под действием различных факторов окружающей среды [2–5].

Полимолочная кислота или полилактид (ПЛА), полученный из возобновляемых ресурсов, имеет превосходную биологическую совместимость, механические свойства и высокую чувствительность к воздействию УФ-излучения и воде [6–11].

Воздействие влаги, тепла и ультрафиолетового излучения, а также, что более важно, сочетание этих параметров может привести к снижению жесткости и прочности материала. Долговечность композитов при воздействии ультрафиолетового излучения вызывает особую озабоченность, поскольку ультрафиолетовое излучение может вызывать изменения в химическом составе поверхности композитов и привести к фоторазрушению.

В работе [11] была предложена схема деструкции ПЛА под воздействием ультрафиолетового излучения (рис. 1). В работах [11, 12] проводились исследования в условиях воздействия УФ с $\lambda = 254$ нм, было установлено, что ПЛА подвергается воздействию ультрафиолета.

Изменение свойств композитных материалов, предназначенных для длительного использования, должно контролироваться в режиме реального времени и условиях эксплуатации, но данные эксперименты достаточно длительные.

В литературе процесс фотодегradации, происходящий с $\lambda > 300$ нм, описывается как реакция, протекающая в соответствии с механизмом Норриша II [13, 14]. Карбонильная группа в присутствии в химической структуре ПЛА, поглощает ультрафиолетовое излучение при $\lambda \approx 280$ нм.

В последние годы были проведены некоторые исследования по изучению стойкости ПЛА и композитов на его основе к ультрафиолетовому излучению [15–17]. Были предложены другие механизмы для прогнозирования дегradации ПЛА при ультрафиолетовом облучении. Так, авторы работы [18], изучая влияние длины волны на фотодегра-

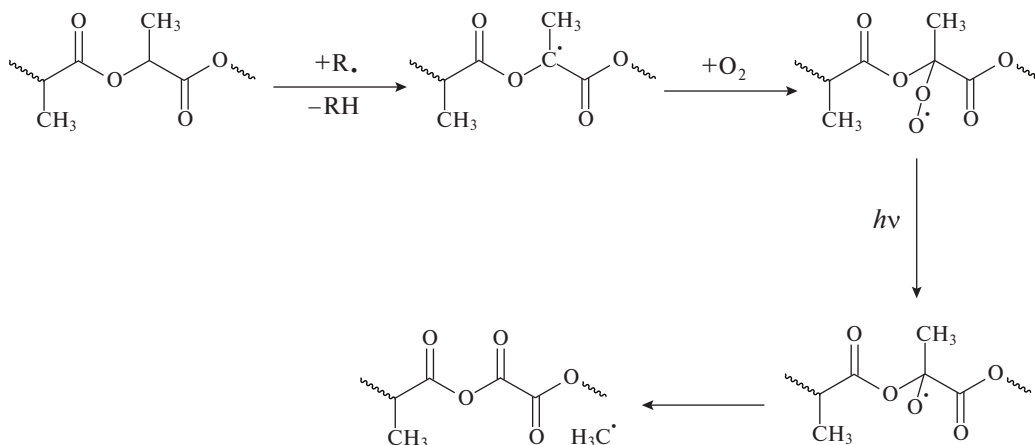


Рис. 1. Схема деструкции полилактида под воздействием ультрафиолетового излучения.

дацию ПЛА в диапазоне $\lambda = 232\text{--}500$ нм, пришли к выводу, что фотодеградация в основном происходит в интервале $\lambda = 200\text{--}300$ нм и предложили два механизма данного процесса. Один механизм приводит к разрыву основной цепи С–О в результате реакции фотолиза, а другой – к образованию производных гидропероксида и последующему разложению соединений, содержащих концевые группы карбоновой кислоты и diketона, путем фотоокисления.

Как было сказано выше, особое внимание на сегодняшний день уделяется композиционным материалам на основе полилактида, как наиболее перспективным. Цель данного исследования – определение влияния ультрафиолетового излучения с различной длиной волны на пленочные материалы на основе полилактида с добавкой натурального каучука (НК).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для исследования были использованы пленки на основе полилактида марки 4032D производства компании NatureWorks, (USA) с натуральным каучуком SVR-3L (Вьетнам) растворным методом в хлороформе в требуемом соотношении. Содержание полимеров в растворе составляло 9 мас. %. Содержание НК в композиции: 0, 5, 10 и 15 мас. %.

Процесс плавления образцов исследовали на дифференциальном сканирующем калориметре DSC 214 Polyma производства компании Netzsch (Germany) при скорости нагрева $10^\circ\text{C}/\text{мин}$ и массе образца (5 ± 0.3) мг.

Величину степени кристалличности ($\chi_{\text{кр}}$) рассчитывали по формуле $\chi_{\text{кр}} (\%) = 100\Delta H_{\text{пл}} / \Delta H_{\text{пл}}^*$,

где теплота плавления идеального кристалла ПЛА $\Delta H_{\text{пл}}^* = 93.1$ Дж/г [19]; $\Delta H_{\text{пл}}$ – теплота плавления, полученная экспериментально.

Исследование механических характеристик образцов смесей проводили на разрывной машине DVT GP UG 5 производства компании Devotrans (Турция) по ГОСТ 11262. Скорость нагружения составляла 50 мм/мин. Проводился анализ таких показателей, как прочность при растяжении и относительное удлинение для семи образцов каждого состава.

Методом инфракрасной спектроскопии анализировали химический состав до и после воздействия ультрафиолетового излучения с помощью ИК-Фурье спектрометра Lumos производства компании Bruker (Germany). Спектры были получены при температуре $(22 \pm 2)^\circ\text{C}$ в диапазоне длин волн $4000 \leq \lambda \leq 650$ см $^{-1}$ в отраженном свете методом неполного внутреннего отражения (МНПВО).

Микроскопические исследования образцов проводили на оптическом микроскопе компании Olympus (Japan) BX3M-PSLED с системой визуализации при температуре $(22 \pm 2)^\circ\text{C}$.

Исследуемые образцы **подвергали воздействию УФ-излучения** длиной волны $\lambda = 254$ и 365 нм. В качестве источника УФ-излучения использовали установку VL-6.LC производства компании Vilber Lourmat (France). Максимальное время эксперимента для $\lambda = 254$ нм составляет 100 ч, а для $\lambda = 365$ нм – 300 ч.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

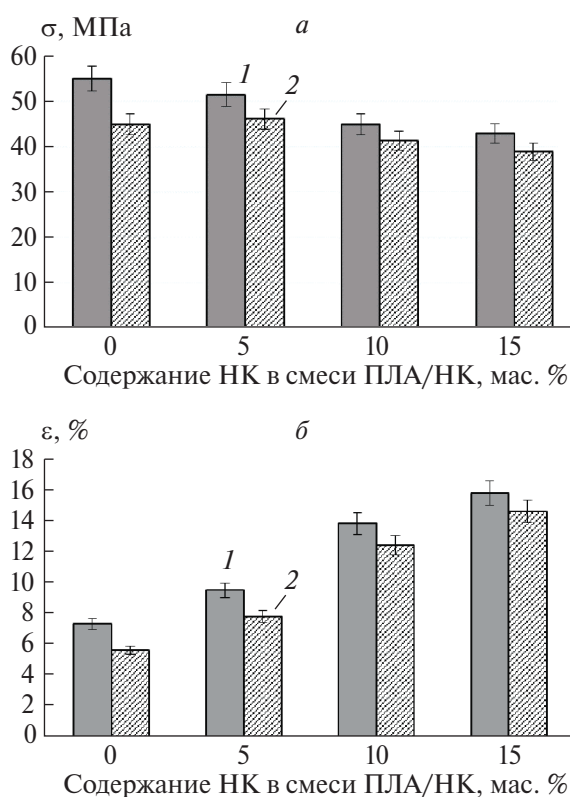
Небольшая полярность ПЛА способствует фотолизу, что приводит к его более быстрой дегра-

Таблица 1. Теплофизические характеристики смесей ПЛА/НК до и после действия УФ-излучения ($\lambda = 254$ нм) в течение 50 и 100 ч

Содержание НК, мас. %	$T_{пл}$ ПЛА, °C			$\chi_{кр}$ ПЛА, %		
	исходный	50 ч	100 ч	исходный	50 ч	100 ч
0	165	160	145	33	30	24
5	166	162	152	35	32	25
10	163	161	153	31	27	22
15	161	157	148	30	26	22

Таблица 2. Теплофизические характеристики смесей ПЛА/НК до и после действия УФ-излучения ($\lambda = 365$ нм) в течение 100 и 300 ч

Содержание НК, мас. %	$T_{пл}$ ПЛА, °C			$\chi_{кр}$ ПЛА, %		
	исходный	100 ч	300 ч	исходный	100 ч	300 ч
0	165	164	162	33	31	30
5	166	164	162	35	33	32
10	163	161	158	31	30	28
15	161	160	157	30	30	28

Рис. 2. Изменение тактических характеристик (прочность при разрыве (а) и относительное удлинение (б)) образцов ПЛА/НК до (1) и после (2) воздействия УФ-излучения с $\lambda = 365$ нм в течение 300 ч.

дации под действием ультрафиолетового излучения по сравнению с другими карбоцепными полимерами [20]. Фоторазрушение в конечном счете вызывает изменения в эксплуатационных характеристиках. По этой причине механические характеристики измеряются после или во время

воздействия УФ-излучения; при этом наблюдается резкое снижение прочности и относительного удлинения при разрыве, а также изменения кристалличности ПЛА. Изучение фотодеструкции ПЛА и его биокomпозитов важно, поскольку в процессе эксплуатации материалы должны быть устойчивы к деградации, а после применения могли бы разрушаться в окружающей среде. В работе [12] было показано, что механические свойства ПЛА снижаются после воздействия УФ-излучения с $\lambda = 254$ нм.

В результате исследования композиций на основе полилактида с добавлением натурального каучука при УФ-воздействии с $\lambda = 365$ нм в течение 300 ч отмечается снижение механических характеристик (рис. 2). Исследование проводилось после УФ-воздействия с $\lambda = 365$ нм, так как последняя наиболее приближена к реальным условиям окружающей среды. Во многих работах более короткие УФ-волны используются в качестве ускоренного эксперимента [21, 22]. Стоит отметить, что механические характеристики значительно снижаются и после УФ-воздействия с $\lambda = 254$ нм. Так, уже спустя 25 ч начинается хрупкое разрушение материала с содержанием натурального каучука менее 10 мас. %, которое характерно для ПЛА и композиций на его основе [12, 23].

Изменение в структуре и свойствах композиций ПЛА/НК наблюдается и при изучении теплофизических характеристик после УФ-воздействия с $\lambda = 254$ нм в течение 50 и 100 ч (табл. 1) и 365 нм в течение 100 и 300 ч (табл. 2).

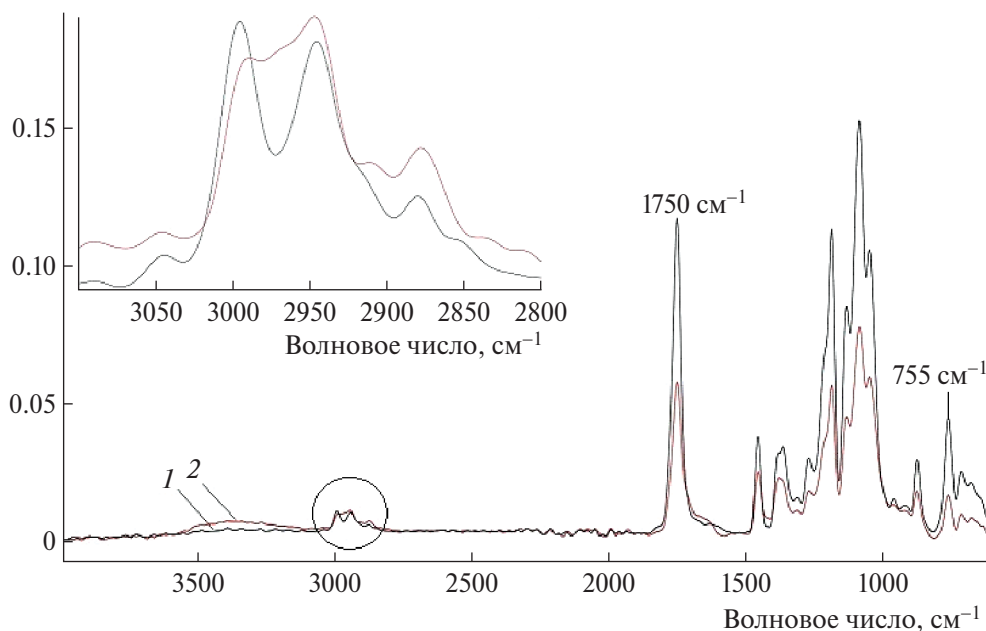


Рис. 3. ИК-спектры (МНПВО) образца 85ПЛА/15НК до (1) и после (2) воздействия УФ-излучения с $\lambda = 254$ нм в течение 100 ч.

Данные табл. 1 и 2 указывают на то, что ПЛА подвержен фоторазрушению при воздействии ультрафиолета с различной длиной волны. Поскольку молекулярная структура ПЛА способствует фотолизу его сложноэфирной группы. Снижение $T_{пл}$ и степени кристалличности наиболее активно происходит при $\lambda = 254$ нм; так, после облучения в течение 100 ч $T_{пл}$ полилактида снижается на 10–20°C, а степень кристалличности — на 8–10%. Наличие в композиции натурального каучука в количестве выше 10 мас. % способствует небольшому торможению фотолитических процессов. При УФ-воздействии с $\lambda = 365$ нм в течение 50 ч теплофизические характеристики практически не изменяются; через 300 ч облучения заметно уменьшение $T_{пл}$ полилактида на 3–5°C, а степени кристалличности на 2–3%.

В свою очередь авторы в работе [24] при изучении нетканых материалов ПЛА/НК при воздействии УФ-излучения с $\lambda = 365$ нм в течение 50 ч отмечают, что в образцах нетканого волокна ПЛА/НК температура стеклования ПЛА в композициях изменяется незначительно, а температура стеклования чистого волокна ПЛА увеличивается через 50 ч эксперимента. Возможно, что воздействие ультрафиолетового излучения ($\lambda = 365$ нм) в течение 50 ч вызывает эффект отжига, при котором теплофизические характеристики увеличиваются. Авторы предполагают, что более длительное воздействие УФ-излучения с $\lambda = 365$ нм приведет

к снижению температуры стеклования и плавления, а также степени кристалличности. В данном эксперименте подтверждается результат эксперимента из работы [24], и теплофизические характеристики при УФ-воздействии с $\lambda = 365$ нм в течение 300 и даже 100 ч снижаются.

В присутствии кислорода свет инициирует цепную окислительную реакцию, образуются радикалы, а затем процесс протекает по радикальному механизму, подобному процессу термоокислительной деградации [24]. Как было сказано ранее, основным механизмом фоторазрушения ПЛА является механизм Норриша II [25, 26]. Согласно этому механизму полимерная цепь поглощает фотон, что приводит к расщеплению связи С–О. Образование гидропероксидов приводит к деградации с образованием концевых групп карбоновой кислоты и diketона. Кроме того, фотолиз diketонов способствует гомолитическому расщеплению связи С–С между двумя карбонильными группами [18, 27].

Изменения интенсивности сигнала по отношению к конкретным химическим группам являются основой для анализа механизма реакции, а также состава производных продуктов реакции [11]. Изучение пленочных материалов ПЛА/НК после 50-часового УФ-воздействия $\lambda = 254$ нм методом ИК-спектроскопии (рис. 3) показало, что полоса при 860 см^{-1} перекрывается с полосой 863 см^{-1} , которая относится к С–Н-внеплоскостному деформационному колебанию группы

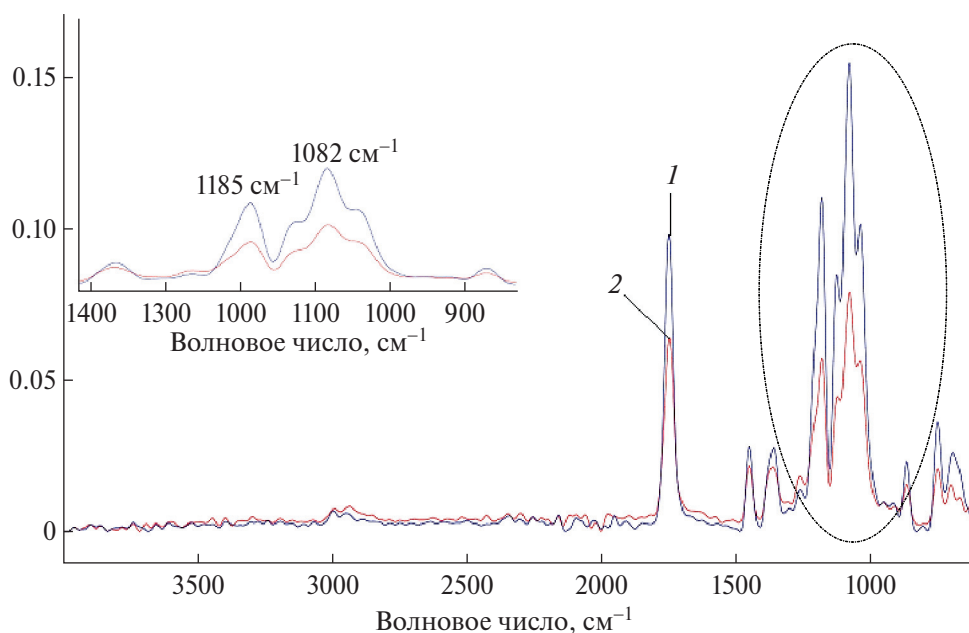


Рис. 4. ИК-спектры (МНПВО) образца 85ПЛА/15НК до (1) и после (2) воздействия УФ-излучения с $\lambda = 365$ нм в течение 300 ч.

$\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}$ в макромолекуле каучука. Происходит уменьшение интенсивности этой полосы в спектрах ПЛА/НК, что подтверждает деградацию ПЛА и натурального каучука. Также на ИК-спектрах в композициях с каучуком заметно увеличение интенсивности полос в области $3560\text{--}3050\text{ см}^{-1}$, что свидетельствует о накоплении гидроксильных групп, образовавшихся в процессе окисления полиизопрена.

При УФ-воздействии как с $\lambda = 254$ нм, так и с $\lambda = 365$ нм на композиции ПЛА/НК отмечается уменьшение интенсивности структурно чувствительных полос (рис. 4). Полосы поглощения при $1380\text{--}1000\text{ см}^{-1}$ относятся к пространственным флуктуациям --C--O-- групп. В интервале длин волн $1900\text{--}1600\text{ см}^{-1}$ выделяется пик при 1750 см^{-1} , который относится к группам --C=O . Уменьшение интенсивности этих полос, по-видимому, наблюдается благодаря разрушению связей при фотодеструкции.

Полосы при 755 и 870 см^{-1} , соответствующие кристаллической и аморфной фазам ПЛА, также менее интенсивны после фотодегradации. Подобный результат наблюдали и другие авторы [11, 12, 24].

Методом оптической микроскопии были получены микрофотографии исходных образцов и после воздействия на них УФ-излучения. Характер разрушения всех образцов ПЛА/НК подобен. В качестве примера на рис. 5 представлены ми-

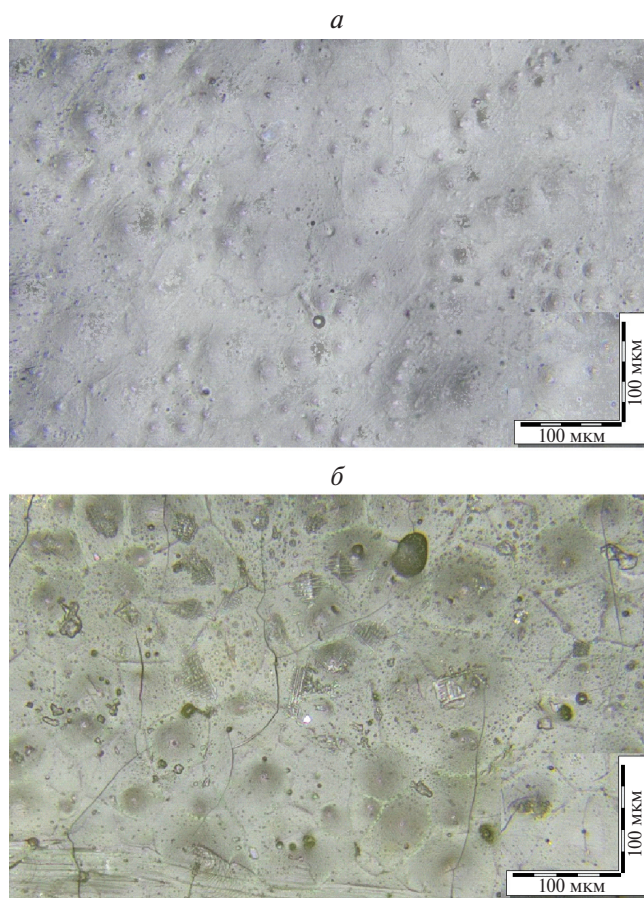


Рис. 5. Микрофотографии образца 85ПЛА/15НК до (а) и после (б) воздействия УФ-излучения с $\lambda = 254$ нм в течение 100 ч.

крофототграфии композиции с содержанием 15 мас. % натурального каучука. Действие УФ-излучения приводит к изменению в макроструктуре образца (рис. 5б), а именно к появлению темных пятен и трещинообразованию. Такие изменения влияют на микроструктуру полимерной матрицы: снижаются физико-механические свойства, изменяются температура плавления и степень кристалличности образца.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в данной работе была проведена комплексная оценка влияния времени воздействия как жесткого (254 нм), так и приближенного к естественному свету ультрафиолета (365 нм). В результате изучения пленочных материалов ПЛА/НК было установлено, что добавление натурального каучука не влияет на сам механизм фотодеструкции полилактида, но может сдерживать фотолиз. Установлено также, что динамика разрушения композиций может быть представлена следующим образом: УФ-излучение с длиной волны 254 и 365 нм влияет на структуру и свойства композиций — происходит разрушение кристаллической фазы матрицы ПЛА, что приводит к ухудшению физико-механических свойств исследуемых образцов. Таким образом, в зависимости от области применения и требуемых эксплуатационных характеристик, можно использовать более или менее стойкие к УФ-старению композиционные материалы ПЛА/НК.

Результаты исследования получены в рамках гранта Президента РФ на государственную поддержку молодых российских ученых — кандидатов наук № МК-2082.2022.1.3 “Функциональные материалы на основе полилактида и натурального каучука для промышленности и “зеленых” технологий выращивания сельскохозяйственных культур”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ates B., Koytepe S., Ulu A., Gurs-es C., Thakur V.K. // Chem. Rev. 2020. V. 120. № 17. P. 9304; <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.9b00553>
2. Hamad K., Kaseem M., Ayuoob M., Joo J., Deri F. // Prog. Polym. Sci. 2018. V. 85 P. 83; <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2018.07.001>
3. Подзорова М.В., Тертышная Ю.В. // ЖПХ. 2019. Т. 92. № 6. С. 737; <https://doi.org/10.1134/S0044461819060069>
4. Тертышная Ю.В., Шибряева Л.С., Левина Н.С. // Хим. волокна. 2020. №1. С. 40; <https://doi.org/10.1007/s10692-020-10148-z>
5. Попов А.А., Зыкова А.К., Масталыгина Е.Е. // Хим. физика В. 2020. Т. 39. № 6. P. 71; <https://doi.org/10.31857/S0207401X20060096>
6. Li Y., Qiu Sh., Sun J. et al. // Chem. Eng. J. 2022. V. 428. P. 131979. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.131979>
7. Yeo J.C.C., Muiruri J.K., Koh J.J. et al. // Adv. Funct. Mater. 2020. V. 30. № 30. P. 2001565; <https://doi.org/10.1002/adfm.v30.3010.1002/adfm.202001>
8. Тертышная Ю.В., Карпова С.Г., Попов А.А. // Хим. физика В. 2017. Т. 36. № 6. P. 84; <https://doi.org/10.7868/S0207401X17060140>
9. Huang Y., Zhang C., Pan Y., et al. // Polym. Degrad. Stab. 2013. V. 9. P. 943; <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2013.02.018>
10. Тертышная Ю.В., Хватов А.В., Попов А.А. // Хим. физика В. 2022. Т. 41. № 2. P. 86; <https://doi.org/10.31857/S0207401X22020133>
11. Olewnik-Kruszkowska E., Koter I., Skopin-ska-Wisniewskab J., Richert J. // J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 2015. № 311. P. 144. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2015.06.029>
12. Подзорова М.В., Тертышная Ю.В. // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 1. С. 57; <https://doi.org/10.31857/S0207401X20010173>
13. Ikada E. // J. Photopolym. Sci. Technol. 1997. V. 10. P. 265.
14. Tsuji H., Echizen Y., Nishimura Y. // Polym. Degrad. Stab. 2006. V. 91. Is. 5. P. 1128; <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2005.07.007>
15. Marek A.A., Verney V. // Eur. Polym. J. 2016. V. 81. P. 239.
16. Bao Q., Wong W., Liu S., Tao X. // Polymers. 2022. V. 14. P. 1216; <https://doi.org/10.3390/polym14061216>
17. Kaynak C., Sari B. // Appl. Clay Sci. 2016. V. 121–122. P. 86; <https://doi.org/10.1016/j.clay.2015.12.025>
18. Janorkar A.V., Metters A.T., Hirt D.E. // J. Appl. Polym. Sci. 2007. V. 106. P. 1042; <https://doi.org/10.1002/app.24692>
19. Lim L.-T., Auras R., Rubino M. // Prog. Polym. Sci. 2008. V. 33. P. 820; <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2008.05.004>
20. Li S., McCarthy S. // Macromolecules. 1999. V. 32. P. 4454; <https://doi.org/10.1021/ma990117b>
21. Jeon H.J., Kim M.N. // Intern. Biodeterior. Biodegrad. 2013. V. 85. P. 289; <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2013.08.013>
22. Pan F., Chen L., Jiang Y. et al. // Intern. J. Biol. Macromol. 2018. V. 119. P. 582; <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.07.189>
23. Bocchini S., Fukushima K., Di Blasio A., Fina A., Geobaldo F.F. // Biomacromolecules. 2010. V. 11. P. 2919; <https://doi.org/10.1021/bm1006773>

24. *Tertyshnaya Y., Podzorova M., Moskovskiy M.* // Polymers. 2021. V. 13. P. 461;
<https://doi.org/10.3390/polym13030461>
25. *Moura I., Botelho G., Machado A.V.* // J. Polym. Environ. 2014. V. 22. P. 148;
<https://doi.org/10.1007/s10924-013-0614-y>
26. *Zhang C., Man C., Wang W., Jiang L., Dan Y.* // Polym. Plast. Technol. 2011. V. 50. P. 810;
<https://doi.org/10.1080/03602559.2011.551970>
27. *Yang W., Dominici F., Fortunati E., Kenny J.M., Puglia D.* // Ind. Crop. Prod. 2015. V. 77. P. 833;
<https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2015.09.057>

DYNAMICS OF DEGRADATION OF POLYLACTIDE-NATURAL RUBBER COMPOSITIONS UNDER THE INFLUENCE OF UV-IRRADIATION

M. V. Podzorova^{1, 2*}, Yu. V. Tertyshnaya^{1, 2}

¹*Emanuel Institute of Biochemical Physics, Russian Academy of Sciences,
Russian Federation, 119334, 4 Kosygina str., Moscow*

²*Plekhanov Russian University of Economics, 117997, 36 Stremyanny per., Moscow*

*E-mail: mariapdz@mail.ru

The effect of ultraviolet radiation of various wavelengths (254 nm and 365 nm) on compositions based on polylactide with the addition of natural rubber was studied. It was found that the effect of the wavelength of 254 nm on the studied samples is much more active than 365 nm, which is characterized by a decrease in the melting temperature and the degree of crystallinity of polylactide in the compositions, as well as a deterioration in physical and mechanical properties. The IR spectroscopy method confirms the photodegradation process by changing the intensities of structurally sensitive polylactide and natural rubber bands.

Keywords: polylactide, natural rubber, photodegradation, melting point, IR spectra.

REFERENCES

1. Ates B., Koytepe S., Ulu A., Gurs-es C., Thakur V.K. // *Chem. Rev.* 2020. V. 120. № 17. P. 9304; <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.9b00553>
2. Hamad K., Kaseem M., Ayyoob M., Joo J., Deri F. // *Prog. Polym. Sci.* 2018. V. 85 P. 83; <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2018.07.001>
3. Podzorova M.V., Tertyshnaya Yu.V. // *Russ. J. Appl. Chem.* 2019. V. 92(6). P. 767; <https://doi.org/10.1134/S1070427219060065>
4. Tertyshnaya Yu.V., Shibryaeva L.S., Levina N.S. // *Fibre Chem.* 2019. V. 52(1). P. 43; <https://doi.org/10.1007/s10692-020-10148-z>
5. Popov A.A., Zykova A.K., Mastalygina E.E. // *Rus. J. Phys. Chem. B.* 2020. V. 14(3). P. 533; <https://doi.org/10.1134/S1990793120030239>
6. Li Y., Qiu Sh., Sun J. et al. // *Chem. Eng. J.* 2022. V. 428. P. 131979; <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.131979>
7. Yeo J.C.C., Muiruri J.K., Koh J.J. et al. // *Adv. Funct. Mater.* 2020. V. 30. № 30. P. 2001565; <https://doi.org/10.1002/adfm.v30.3010.1002/adfm.202001>
8. Tertyshnaya Y.V., Karpova S.G., Popov A.A. // *Rus. J. Phys. Chem. B.* 2017. V. 11. P. 531; <https://doi.org/10.1134/S1990793117030241>
9. Huang Y., Zhang C., Pan Y., et al. // *Polym. Degrad. Stab.* 2013. V. 9. P. 943; <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2013.02.018>
10. Tertyshnaya Y.V., Khvatov A.V., Popov A.A. // *Rus. J. Phys. Chem. B.* 2022. V. 16(1). P. 162; <https://doi.org/10.1134/S1990793122010304>
11. Olewnik-Kruszkowska E., Koter I., Skopin-ska-Wisniewskab J., Richert J. // *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 2015. № 311. P. 144; <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2015.06.029>
12. Tertyshnaya Y.V., Podzorova M.V. // *Rus. J. Phys. Chem. B.* 2020. V. 14. P. 167; <https://doi.org/10.1134/S1990793120010170>
13. Ikada E. // *J. Photopolym. Sci. Technol.* 1997. V. 10. P. 265.
14. Tsuji H., Echizen Y., Nishimura Y. // *Polym. Degrad. Stab.* 2006. V. 91. Is. 5. P. 1128; <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2005.07.007>
15. Marek A.A., Verney V. // *Eur. Polym. J.* 2016. V. 81. P. 239.
16. Bao Q., Wong W., Liu S., Tao X. // *Polymers.* 2022. V. 14. P. 1216; <https://doi.org/10.3390/polym14061216>
17. Kaynak C., Sari B. // *Appl. Clay Sci.* 2016. V. 121–122. P. 86; <https://doi.org/10.1016/j.clay.2015.12.025>
18. Janorkar A.V., Metters A.T., Hirt D.E. // *J. Appl. Polym. Sci.* 2007. V. 106. P. 1042; <https://doi.org/10.1002/app.24692>
19. Lim L.-T., Auras R., Rubino M. // *Prog. Polym. Sci.* 2008. V. 33. P. 820; <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2008.05.004>
20. Li S., McCarthy S. // *Macromolecules.* 1999. V. 32. P. 4454; <https://doi.org/10.1021/ma990117b>
21. Jeon H.J., Kim M.N. // *Intern. Biodeterior. Biodegrad.* 2013. V. 85. P. 289; <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2013.08.013>
22. Pan F., Chen L., Jiang Y. et al. // *Intern. J. Biol. acromol.* 2018. V. 119. P. 582; <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.07.189>
23. Bocchini S., Fukushima K., Di Blasio A., Fina A., Geobaldo F.F. // *Biomacromolecules.* 2010. V. 11. P. 2919; <https://doi.org/10.1021/bm1006773>
24. Tertyshnaya Y., Podzorova M., Moskovskiy M. // *Polymers.* 2021. V. 13. P. 461; <https://doi.org/10.3390/polym13030461>
25. Moura I., Botelho G., Machado A.V. // *J. Polym. Environ.* 2014. V. 22. P. 148; <https://doi.org/10.1007/s10924-013-0614-y>
26. Zhang C., Man C., Wang W., Jiang L., Dan Y. // *Polym. Plast. Technol.* 2011. V. 50. P. 810; <https://doi.org/10.1080/03602559.2011.551970>
27. Yang W., Dominici F., Fortunati E., Kenny J.M., Puglia D. // *Ind. Crop. Prod.* 2015. V. 77. P. 833; <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2015.09.057>

УДК 535.71

МЕХАНИЗМ ИНИЦИИРОВАНИЯ РЕАКЦИИ ОЛИГОМЕРИЗАЦИИ ИЗООЛЕФИНОВ В ПРИСУТСТВИИ КОМПЛЕКСНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ЭТИЛАЛЮМИНИЙДИХЛОРИД – ПРОТОНОДОНОР

© 2024 г. Г. Е. Заиков¹, М. И. Арцис^{1*}, В. А. Бабкин², Д. С. Андреев²,
А. В. Игнатов², Д. С. Захаров², В. В. Вовко³, В. С. Белоусова⁴

¹Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук, Москва, Россия.

²Себряковский филиал Волгоградского государственного технического университета
г. Михайловка Волгоградской обл., Россия

³Институт архитектуры и строительства Волгоградского государственного технического
университета, Волгоград, Россия

⁴Первый Московский государственный медицинский университет им. И.М. Сеченова
(Сеченовский университет), Москва, Россия

*E-mail: chembio@sky.chph.ras.ru

Поступила в редакцию 25.10.2022;
после доработки 15.11.2022;
принята к публикации 21.11.2022

Методом *ab initio* HF.3.21G изучен механизм инициирования изоолефинов в присутствии комплексных катализаторов этилалюминийдихлорид – протонодонор (вода, фенол, соляная кислота). Оценена энергетика этих реакций, получены значения ее энергии активации и тепловых эффектов. Установлено, что в ряду изучаемых катализаторов увеличение энергии активации реакции инициирования олигомеризации изоолефинов способствует возрастанию селективности процесса.

Ключевые слова: селективность, изоолефины, метод *ab initio* HF.3.21G, реакция инициирования, аквакомплекс этилалюминийдихлорида, катализаторы этилалюминийдихлорид – фенол, этилалюминийдихлорид – соляная кислота, энергия активации, энергия активации, тепловой эффект.

DOI: 10.31857/S0207401X24030045 EDN: VGNGKR

ВВЕДЕНИЕ

Механизм инициирования реакции олигомеризации (теломеризации, полимеризации, изомеризации и т.д.) в присутствии комплексных катализаторов этилалюминийдихлорид ($C_2H_5AlCl_2$) – протонодонор (H_2O , $HOCH_2CH_3$, HCl) достаточно подробно изучен только для изобутилена [1, 2]. Механизм инициирования остальных изоолефинов (2,3,3-триметилбутена-1, 2-метилбутена-1, 2,4-диметилпентена-1, 2,4,4-триметилпентена-1, 2-метилпентена-1) до сих пор не исследован. Эти реакции относятся к очень быстрым, изучению которых уделяется достаточно большое внимание последнее время, – как особенностям кинетики, так и квантовохимическому моделированию в растворе и газовой фазе [3–7]. В связи с этим остаются открытыми вопросы активности и селективности этих процессов и неизвестно строение активных центров (АЦ). В работе [2] достаточно

убедительно показано, что из-за высоких скоростей реакций изучать механизм инициирования вышеперечисленных изоолефинов логично методами квантовой химии.

В связи с этим цель настоящей работы – изучение механизма инициирования реакции олигомеризации изоолефинов в присутствии комплексных катализаторов $C_2H_5AlCl_2$ –протонодонор (вода, фенол, соляная кислота) как в газовой фазе, так и для сравнения, в гептане квантовохимическим методом *ab initio* в базисе HF.3.21G, точность которого составляет ± 5 кДж/моль [8].

МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Квантовохимический расчет изучаемых механизмов реакций выполнялся по методике, примененной, например, в работах [9–11], с использованием программного обеспечения [12–14], в рамках модели молекулы в газовой фазе и, для

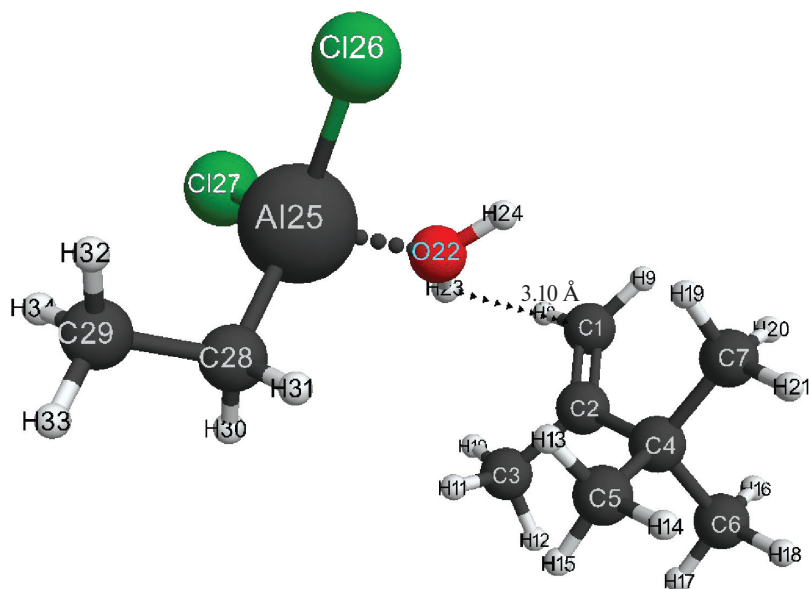


Рис. 1. Структура исходной модели комплексного катализатора $\text{AlCl}_2\text{C}_2\text{H}_5$ –вода (C_0) с 2,3,3-триметилбутеном-1.

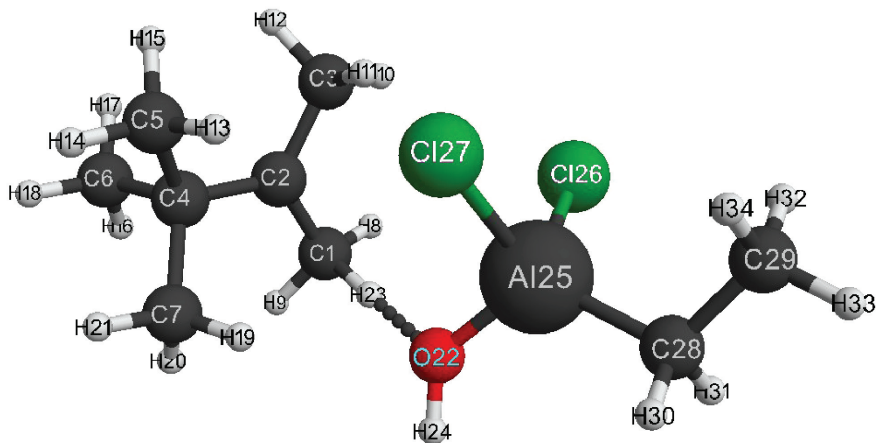


Рис. 2. Конечная атомно-молекулярная структура взаимодействия комплексного катализатора $\text{AlCl}_2\text{C}_2\text{H}_5$ –вода (C_0) с 2,3,3-триметилбутеном-1 (АЦ).

сравнения, в гептане. Общий заряд изучаемых систем равен нулю, мультиплетность равна единице. Оптимизация положения изучаемых изоолефинов относительно катализатора на каждом этапе взаимодействия выполнялась по всем параметрам. В качестве координат реакции были выбраны по два направления: $\text{H}^+ - \text{C}_\alpha$ (атака протоном на α -углеродный атом) и $\text{H}^+ - \text{C}_\beta$ (атака протоном на β -углеродный атом).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Структуры исходных и конечных моделей взаимодействия (т.е. АЦ) комплексных катализаторов на примере 2,3,3-триметилбутена-1 показаны на рис. 1–9, изменение зарядов на атомах —

в табл. 1–3. В процессе реакции инициирования катализатора $\text{AlCl}_2\text{C}_2\text{H}_5 - \text{H}_2\text{O}$ с мономером 2,3,3-триметилбутеном-1 происходит одновременный разрыв связей $\text{O}(22) - \text{H}(23)$, превращение двойной $\text{C}(1) = \text{C}(2)$ связи в одинарную и формирование новой связи — $\text{C}(1) - \text{H}(23)$ и противоиона $[\text{AlCl}_2\text{C}_2\text{H}_5 - \text{OH}]^-$. При этом формируется иницирующая частица $\text{H}^{+\delta}(23)$, которая далее присоединяется к наиболее гидрогенизированному атому изоолефина $\text{C}(1)$. Заряд на иницирующей частице $\text{H}^{+\delta}(23)$ увеличивается в процессе реакции от +0.5 до +0.6 (см. табл. 1), что соответствует весьма существенному увеличению кислотной силы в реакционной среде. Энергетический барьер реакции составляет 94 кДж/моль, а энталь-

Таблица 1. Заряды на всех атомах изучаемой молекулярной системы вдоль координаты реакции взаимодействия комплексного катализатора $\text{AlCl}_3\text{C}_2\text{H}_5$ — вода (C_0) с 2,3,3-триметилбутеном-1

Атом	Номер ступени взаимодействия																				
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21
C(1)	-0.445	-0.447	-0.450	-0.449	-0.451	-0.455	-0.464	-0.471	-0.483	-0.500	-0.517	-0.547	-0.574	-0.619	-0.658	-0.711	-0.759	-0.806	-0.846	-0.828	-0.774
C(2)	0.003	0.001	0.000	-0.015	-0.017	-0.020	-0.013	-0.013	-0.010	0.000	0.005	0.024	0.036	0.064	0.082	0.111	0.133	0.160	0.199	0.292	0.311
C(3)	-0.610	-0.610	-0.611	-0.615	-0.615	-0.615	-0.624	-0.625	-0.624	-0.624	-0.624	-0.625	-0.625	-0.628	-0.629	-0.632	-0.633	-0.638	-0.642	-0.691	-0.700
C(4)	-0.305	-0.305	-0.305	-0.302	-0.303	-0.302	-0.304	-0.304	-0.305	-0.306	-0.307	-0.308	-0.310	-0.314	-0.316	-0.320	-0.325	-0.331	-0.344	-0.382	-0.389
C(5)	-0.533	-0.534	-0.534	-0.536	-0.536	-0.537	-0.535	-0.535	-0.535	-0.534	-0.535	-0.533	-0.534	-0.530	-0.532	-0.531	-0.532	-0.534	-0.536	-0.542	-0.550
C(6)	-0.514	-0.514	-0.515	-0.516	-0.516	-0.516	-0.516	-0.516	-0.517	-0.517	-0.517	-0.518	-0.518	-0.517	-0.518	-0.518	-0.519	-0.520	-0.522	-0.528	-0.535
C(7)	-0.512	-0.513	-0.513	-0.518	-0.518	-0.518	-0.518	-0.518	-0.519	-0.519	-0.519	-0.520	-0.520	-0.522	-0.522	-0.524	-0.525	-0.527	-0.529	-0.550	-0.548
H(8)	0.220	0.222	0.223	0.226	0.227	0.230	0.235	0.238	0.241	0.245	0.250	0.256	0.262	0.271	0.278	0.286	0.294	0.301	0.305	0.265	0.279
H(9)	0.218	0.218	0.219	0.220	0.221	0.222	0.224	0.225	0.226	0.227	0.229	0.230	0.234	0.236	0.241	0.246	0.253	0.261	0.268	0.275	0.256
H(10)	0.226	0.227	0.227	0.236	0.237	0.238	0.244	0.245	0.247	0.250	0.251	0.255	0.255	0.259	0.260	0.263	0.266	0.271	0.280	0.263	0.294
H(11)	0.210	0.212	0.213	0.225	0.227	0.229	0.229	0.231	0.233	0.233	0.235	0.235	0.238	0.241	0.244	0.247	0.253	0.262	0.278	0.380	0.375
H(12)	0.228	0.229	0.230	0.229	0.230	0.231	0.233	0.234	0.234	0.234	0.235	0.235	0.236	0.235	0.236	0.236	0.238	0.242	0.245	0.251	0.264
H(13)	0.184	0.187	0.190	0.188	0.191	0.195	0.196	0.199	0.201	0.203	0.206	0.207	0.210	0.210	0.213	0.215	0.219	0.224	0.232	0.273	0.300
H(14)	0.213	0.213	0.213	0.215	0.215	0.215	0.213	0.213	0.214	0.214	0.214	0.214	0.214	0.214	0.215	0.215	0.217	0.219	0.223	0.228	0.221
H(15)	0.213	0.214	0.213	0.215	0.215	0.215	0.215	0.215	0.215	0.214	0.215	0.214	0.215	0.214	0.215	0.215	0.215	0.216	0.217	0.225	0.207
H(16)	0.213	0.213	0.213	0.213	0.213	0.213	0.213	0.213	0.213	0.213	0.214	0.214	0.214	0.215	0.216	0.216	0.217	0.219	0.221	0.221	0.224
H(17)	0.205	0.205	0.205	0.206	0.206	0.207	0.206	0.207	0.207	0.208	0.208	0.209	0.209	0.209	0.209	0.210	0.211	0.212	0.215	0.222	0.223
H(18)	0.205	0.205	0.206	0.205	0.206	0.206	0.207	0.208	0.208	0.209	0.210	0.210	0.210	0.212	0.213	0.214	0.217	0.220	0.227	0.240	0.250
H(19)	0.162	0.161	0.163	0.179	0.179	0.179	0.179	0.179	0.179	0.180	0.179	0.180	0.181	0.184	0.185	0.190	0.194	0.199	0.211	0.257	0.280
H(20)	0.214	0.214	0.213	0.210	0.210	0.210	0.210	0.210	0.211	0.211	0.211	0.211	0.212	0.210	0.211	0.210	0.210	0.211	0.211	0.205	0.206
H(21)	0.213	0.214	0.214	0.210	0.211	0.212	0.212	0.213	0.214	0.214	0.215	0.215	0.216	0.217	0.218	0.219	0.220	0.221	0.223	0.225	0.226
O(22)	-0.804	-0.806	-0.808	-0.813	-0.816	-0.819	-0.822	-0.826	-0.830	-0.834	-0.840	-0.844	-0.850	-0.854	-0.861	-0.866	-0.871	-0.876	-0.878	-0.872	-0.895
H(23)	0.494	0.494	0.494	0.495	0.496	0.497	0.496	0.499	0.503	0.508	0.516	0.524	0.535	0.547	0.562	0.578	0.592	0.598	0.583	0.503	0.448
H(24)	0.497	0.496	0.496	0.492	0.492	0.491	0.491	0.490	0.488	0.487	0.485	0.483	0.480	0.478	0.475	0.471	0.465	0.457	0.445	0.410	0.398
Al(25)	1.464	1.464	1.464	1.469	1.470	1.471	1.480	1.482	1.482	1.480	1.482	1.481	1.482	1.482	1.483	1.484	1.488	1.493	1.500	1.509	1.521
Cl(26)	-0.626	-0.626	-0.628	-0.628	-0.629	-0.630	-0.633	-0.633	-0.633	-0.635	-0.635	-0.636	-0.636	-0.637	-0.637	-0.638	-0.640	-0.643	-0.647	-0.652	-0.704
Cl(27)	-0.611	-0.611	-0.610	-0.616	-0.616	-0.616	-0.616	-0.617	-0.618	-0.620	-0.622	-0.624	-0.626	-0.629	-0.632	-0.636	-0.641	-0.649	-0.663	-0.711	-0.708
C(28)	-0.902	-0.902	-0.902	-0.903	-0.903	-0.903	-0.909	-0.910	-0.909	-0.907	-0.908	-0.906	-0.906	-0.906	-0.906	-0.905	-0.905	-0.904	-0.901	-0.894	-0.901
C(29)	-0.591	-0.590	-0.591	-0.591	-0.591	-0.590	-0.592	-0.591	-0.591	-0.592	-0.590	-0.591	-0.591	-0.591	-0.591	-0.591	-0.591	-0.591	-0.590	-0.589	-0.586
H(30)	0.219	0.219	0.219	0.217	0.216	0.216	0.214	0.213	0.212	0.211	0.210	0.210	0.209	0.208	0.206	0.204	0.201	0.197	0.188	0.189	0.200
H(31)	0.221	0.221	0.220	0.220	0.220	0.219	0.218	0.218	0.217	0.218	0.217	0.217	0.216	0.217	0.216	0.216	0.214	0.212	0.210	0.203	0.206
H(32)	0.211	0.211	0.212	0.212	0.212	0.212	0.214	0.213	0.213	0.213	0.213	0.214	0.213	0.213	0.213	0.213	0.213	0.214	0.214	0.211	0.206
H(33)	0.207	0.207	0.207	0.207	0.206	0.206	0.206	0.205	0.205	0.205	0.204	0.204	0.203	0.203	0.202	0.201	0.200	0.198	0.195	0.188	0.188
H(34)	0.211	0.211	0.211	0.210	0.210	0.210	0.210	0.210	0.210	0.210	0.210	0.210	0.210	0.210	0.210	0.210	0.209	0.209	0.208	0.205	0.207

Таблица 2. Заряды на всех атомах изучаемой молекулярной системы вдоль координаты реакции взаимодействия комплексного катализатора $\text{AlCl}_3\text{C}_2\text{H}_5$ — фенол (C_a) с 2,3,3-триметилбутеном-1

Номер ступени взаимодействия																					
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	
C(1)	-0.444	-0.448	-0.450	-0.457	-0.461	-0.470	-0.476	-0.491	-0.502	-0.519	-0.541	-0.567	-0.598	-0.637	-0.686	-0.732	-0.782	-0.827	-0.852	-0.799	-0.758
C(2)	0.006	0.006	0.003	0.007	0.005	0.011	0.009	0.015	0.017	0.023	0.034	0.045	0.061	0.081	0.106	0.128	0.154	0.184	0.227	0.302	0.315
C(3)	-0.624	-0.625	-0.626	-0.624	-0.625	-0.623	-0.624	-0.628	-0.628	-0.627	-0.627	-0.632	-0.632	-0.633	-0.642	-0.645	-0.649	-0.656	-0.669	-0.690	-0.697
C(4)	-0.300	-0.299	-0.300	-0.301	-0.301	-0.302	-0.303	-0.306	-0.306	-0.307	-0.309	-0.310	-0.313	-0.315	-0.318	-0.323	-0.328	-0.336	-0.352	-0.386	-0.398
C(5)	-0.529	-0.529	-0.531	-0.529	-0.530	-0.528	-0.529	-0.523	-0.522	-0.523	-0.523	-0.522	-0.523	-0.523	-0.528	-0.528	-0.529	-0.530	-0.534	-0.545	-0.545
C(6)	-0.520	-0.520	-0.520	-0.521	-0.521	-0.522	-0.522	-0.519	-0.519	-0.520	-0.521	-0.521	-0.522	-0.522	-0.517	-0.518	-0.519	-0.520	-0.524	-0.532	-0.538
C(7)	-0.525	-0.524	-0.525	-0.524	-0.525	-0.524	-0.525	-0.525	-0.525	-0.525	-0.525	-0.524	-0.524	-0.524	-0.530	-0.531	-0.532	-0.533	-0.535	-0.534	-0.537
H(8)	0.209	0.210	0.211	0.212	0.214	0.216	0.218	0.230	0.235	0.238	0.244	0.251	0.257	0.265	0.277	0.286	0.296	0.304	0.307	0.286	0.284
H(9)	0.218	0.218	0.220	0.221	0.222	0.223	0.225	0.223	0.225	0.227	0.230	0.232	0.236	0.241	0.241	0.248	0.256	0.263	0.269	0.266	0.266
H(10)	0.216	0.217	0.217	0.218	0.218	0.219	0.220	0.228	0.232	0.235	0.240	0.248	0.251	0.254	0.260	0.261	0.265	0.270	0.282	0.296	0.293
H(11)	0.242	0.247	0.251	0.251	0.255	0.254	0.259	0.267	0.265	0.264	0.260	0.259	0.258	0.257	0.271	0.278	0.284	0.297	0.318	0.352	0.375
H(12)	0.227	0.227	0.227	0.226	0.227	0.226	0.227	0.223	0.225	0.226	0.227	0.229	0.230	0.231	0.227	0.229	0.232	0.235	0.243	0.259	0.265
H(13)	0.175	0.176	0.178	0.179	0.181	0.182	0.184	0.191	0.191	0.194	0.194	0.195	0.198	0.201	0.220	0.222	0.226	0.232	0.246	0.285	0.293
H(14)	0.206	0.206	0.206	0.206	0.206	0.205	0.205	0.203	0.203	0.203	0.204	0.204	0.204	0.205	0.205	0.206	0.208	0.211	0.216	0.221	0.224
H(15)	0.231	0.231	0.233	0.232	0.234	0.233	0.235	0.226	0.226	0.228	0.229	0.230	0.232	0.232	0.217	0.218	0.219	0.219	0.220	0.207	0.206
H(16)	0.208	0.208	0.208	0.207	0.207	0.207	0.207	0.209	0.209	0.208	0.208	0.208	0.208	0.208	0.211	0.212	0.213	0.215	0.219	0.226	0.228
H(17)	0.208	0.208	0.209	0.209	0.210	0.210	0.211	0.209	0.210	0.211	0.212	0.213	0.213	0.214	0.209	0.210	0.211	0.212	0.216	0.220	0.224
H(18)	0.202	0.202	0.203	0.203	0.203	0.204	0.204	0.204	0.205	0.206	0.206	0.206	0.207	0.208	0.209	0.211	0.214	0.218	0.227	0.246	0.253
H(19)	0.192	0.192	0.192	0.191	0.192	0.191	0.192	0.191	0.192	0.192	0.192	0.193	0.193	0.195	0.204	0.207	0.212	0.219	0.232	0.267	0.280
H(20)	0.208	0.208	0.208	0.209	0.209	0.209	0.209	0.207	0.207	0.208	0.208	0.208	0.209	0.209	0.204	0.205	0.205	0.206	0.208	0.218	0.222
H(21)	0.202	0.202	0.202	0.203	0.203	0.203	0.204	0.205	0.205	0.206	0.206	0.207	0.207	0.208	0.209	0.210	0.211	0.213	0.217	0.224	0.225
H(22)	0.497	0.496	0.496	0.496	0.496	0.497	0.499	0.500	0.505	0.510	0.517	0.525	0.535	0.547	0.562	0.575	0.584	0.582	0.550	0.466	0.430
O(23)	-0.860	-0.861	-0.862	-0.863	-0.864	-0.867	-0.868	-0.871	-0.875	-0.879	-0.883	-0.889	-0.893	-0.898	-0.904	-0.909	-0.913	-0.917	-0.922	-0.942	-0.962
C(24)	0.316	0.317	0.315	0.316	0.314	0.315	0.314	0.323	0.327	0.328	0.331	0.334	0.334	0.335	0.333	0.336	0.341	0.351	0.373	0.435	0.467
C(25)	-0.242	-0.243	-0.243	-0.244	-0.244	-0.245	-0.246	-0.257	-0.258	-0.258	-0.259	-0.258	-0.259	-0.259	-0.253	-0.255	-0.257	-0.261	-0.268	-0.288	-0.297
C(26)	-0.233	-0.234	-0.234	-0.234	-0.234	-0.234	-0.234	-0.233	-0.233	-0.232	-0.232	-0.232	-0.231	-0.231	-0.231	-0.230	-0.230	-0.230	-0.228	-0.227	-0.227
C(27)	-0.229	-0.229	-0.229	-0.230	-0.230	-0.230	-0.230	-0.231	-0.231	-0.231	-0.232	-0.232	-0.233	-0.233	-0.234	-0.235	-0.237	-0.239	-0.245	-0.258	-0.264
C(28)	-0.235	-0.235	-0.235	-0.235	-0.235	-0.235	-0.235	-0.232	-0.232	-0.232	-0.232	-0.231	-0.231	-0.231	-0.232	-0.232	-0.232	-0.232	-0.231	-0.228	-0.228
C(29)	-0.246	-0.247	-0.247	-0.248	-0.247	-0.248	-0.248	-0.249	-0.250	-0.251	-0.252	-0.254	-0.255	-0.256	-0.266	-0.268	-0.270	-0.275	-0.283	-0.301	-0.304
H(30)	0.314	0.315	0.314	0.315	0.314	0.315	0.314	0.308	0.307	0.304	0.301	0.297	0.295	0.293	0.280	0.278	0.276	0.273	0.266	0.251	0.246
H(31)	0.271	0.271	0.271	0.271	0.271	0.271	0.271	0.270	0.270	0.269	0.269	0.268	0.268	0.267	0.264	0.263	0.262	0.259	0.254	0.243	0.238
H(32)	0.264	0.264	0.264	0.264	0.264	0.264	0.263	0.264	0.263	0.263	0.263	0.262	0.262	0.262	0.261	0.260	0.258	0.256	0.250	0.239	0.234
H(33)	0.267	0.267	0.267	0.267	0.267	0.266	0.266	0.267	0.267	0.267	0.267	0.266	0.266	0.266	0.267	0.266	0.264	0.262	0.257	0.246	0.242
H(34)	0.285	0.285	0.285	0.285	0.285	0.284	0.284	0.286	0.286	0.287	0.287	0.288	0.288	0.287	0.303	0.300	0.298	0.294	0.286	0.267	0.260
Al(35)	1.509	1.509	1.511	1.511	1.514	1.513	1.515	1.511	1.511	1.513	1.514	1.517	1.518	1.519	1.528	1.531	1.536	1.544	1.556	1.580	1.593
C(36)	-0.907	-0.906	-0.907	-0.907	-0.907	-0.906	-0.906	-0.906	-0.906	-0.906	-0.906	-0.906	-0.906	-0.906	-0.905	-0.904	-0.904	-0.903	-0.902	-0.901	-0.901
Cl(37)	-0.633	-0.634	-0.633	-0.634	-0.634	-0.635	-0.635	-0.629	-0.631	-0.630	-0.631	-0.631	-0.632	-0.634	-0.647	-0.650	-0.654	-0.662	-0.676	-0.718	-0.737
Cl(38)	-0.618	-0.618	-0.619	-0.619	-0.620	-0.620	-0.621	-0.628	-0.630	-0.633	-0.635	-0.639	-0.641	-0.642	-0.638	-0.641	-0.645	-0.652	-0.665	-0.688	-0.700
C(39)	-0.589	-0.589	-0.590	-0.589	-0.590	-0.589	-0.589	-0.591	-0.591	-0.591	-0.591	-0.591	-0.591	-0.591	-0.591	-0.591	-0.591	-0.591	-0.590	-0.589	-0.589
H(40)	0.215	0.214	0.214	0.213	0.212	0.212	0.211	0.214	0.214	0.215	0.215	0.216	0.216	0.216	0.219	0.218	0.218	0.217	0.216	0.210	0.208
H(41)	0.221	0.222	0.222	0.222	0.222	0.222	0.222	0.221	0.221	0.220	0.220	0.218	0.218	0.217	0.214	0.214	0.214	0.213	0.213	0.214	0.214
H(42)	0.208	0.209	0.209	0.209	0.209	0.209	0.209	0.211	0.211	0.211	0.211	0.211	0.210	0.210	0.208	0.208	0.207	0.207	0.205	0.204	0.203
H(43)	0.213	0.212	0.212	0.211	0.211	0.211	0.211	0.209	0.208	0.208	0.207	0.208	0.208	0.208	0.210	0.209	0.209	0.209	0.209	0.206	0.206
H(44)	0.204	0.204	0.204	0.203	0.203	0.203	0.203	0.203	0.203	0.203	0.202	0.202	0.202	0.201	0.201	0.201	0.200	0.199	0.196	0.193	0.191

Таблица 3. Заряды на всех атомах изучаемой молекулярной системы вдоль координаты реакции взаимодействия комплексного катализатора $\text{AlCl}_2\text{C}_2\text{H}_5$ — соляная кислота (C_α) с 2,3,3-триметилбутеном-1

Атом	Номер ступени взаимодействия																				
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21
C(1)	-0.443	-0.444	-0.446	-0.448	-0.450	-0.449	-0.453	-0.457	-0.464	-0.484	-0.494	-0.509	-0.541	-0.560	-0.584	-0.608	-0.626	-0.665	-0.703	-0.715	-0.595
C(2)	0.017	0.017	0.015	0.014	0.013	0.001	-0.001	-0.002	-0.002	0.014	0.017	0.025	0.051	0.066	0.086	0.115	0.150	0.211	0.269	0.303	0.008
C(3)	-0.611	-0.611	-0.612	-0.612	-0.613	-0.613	-0.612	-0.612	-0.612	-0.612	-0.612	-0.612	-0.614	-0.616	-0.618	-0.623	-0.631	-0.645	-0.660	-0.670	-0.617
C(4)	-0.301	-0.302	-0.302	-0.303	-0.303	-0.298	-0.298	-0.298	-0.298	-0.302	-0.303	-0.305	-0.310	-0.313	-0.318	-0.327	-0.343	-0.366	-0.388	-0.406	-0.280
C(5)	-0.521	-0.522	-0.523	-0.524	-0.525	-0.527	-0.528	-0.529	-0.529	-0.527	-0.528	-0.529	-0.528	-0.530	-0.532	-0.534	-0.537	-0.540	-0.545	-0.550	-0.533
C(6)	-0.516	-0.516	-0.515	-0.515	-0.515	-0.521	-0.521	-0.521	-0.521	-0.521	-0.521	-0.521	-0.522	-0.522	-0.523	-0.524	-0.526	-0.528	-0.528	-0.527	-0.537
C(7)	-0.522	-0.523	-0.523	-0.523	-0.523	-0.536	-0.537	-0.538	-0.538	-0.536	-0.537	-0.538	-0.537	-0.538	-0.540	-0.542	-0.547	-0.550	-0.552	-0.552	-0.532
H(8)	0.213	0.214	0.216	0.217	0.219	0.223	0.225	0.228	0.232	0.236	0.241	0.247	0.253	0.262	0.272	0.284	0.298	0.309	0.307	0.296	0.242
H(9)	0.224	0.225	0.226	0.228	0.230	0.244	0.246	0.249	0.252	0.256	0.260	0.266	0.272	0.280	0.289	0.301	0.318	0.330	0.334	0.322	0.257
H(10)	0.219	0.219	0.220	0.220	0.221	0.215	0.215	0.216	0.218	0.219	0.221	0.224	0.226	0.230	0.236	0.244	0.259	0.278	0.291	0.295	0.284
H(11)	0.211	0.212	0.214	0.215	0.217	0.213	0.215	0.217	0.219	0.221	0.224	0.227	0.229	0.234	0.239	0.247	0.258	0.266	0.272	0.284	0.247
H(12)	0.224	0.224	0.225	0.226	0.226	0.233	0.234	0.236	0.237	0.237	0.239	0.240	0.242	0.245	0.249	0.256	0.266	0.277	0.287	0.289	0.289
H(13)	0.191	0.193	0.195	0.197	0.199	0.202	0.204	0.205	0.208	0.206	0.210	0.213	0.215	0.221	0.227	0.237	0.252	0.268	0.283	0.311	0.252
H(14)	0.208	0.208	0.208	0.208	0.209	0.211	0.212	0.212	0.213	0.213	0.213	0.214	0.215	0.217	0.219	0.223	0.228	0.235	0.243	0.250	0.214
H(15)	0.204	0.204	0.204	0.205	0.205	0.196	0.197	0.198	0.198	0.200	0.200	0.201	0.202	0.203	0.204	0.205	0.207	0.211	0.215	0.222	0.212
H(16)	0.210	0.210	0.210	0.211	0.211	0.208	0.208	0.208	0.208	0.209	0.209	0.210	0.211	0.211	0.212	0.214	0.217	0.219	0.221	0.218	0.216
H(17)	0.199	0.199	0.199	0.200	0.200	0.200	0.200	0.201	0.201	0.202	0.203	0.203	0.204	0.205	0.207	0.209	0.212	0.216	0.217	0.217	0.217
H(18)	0.202	0.202	0.203	0.203	0.204	0.205	0.206	0.207	0.207	0.208	0.209	0.211	0.212	0.215	0.218	0.223	0.231	0.238	0.243	0.244	0.233
H(19)	0.203	0.204	0.204	0.204	0.205	0.233	0.235	0.236	0.238	0.233	0.235	0.238	0.236	0.239	0.245	0.253	0.269	0.280	0.292	0.297	0.254
H(20)	0.205	0.206	0.206	0.206	0.206	0.205	0.205	0.205	0.205	0.207	0.207	0.208	0.209	0.210	0.210	0.211	0.211	0.213	0.213	0.210	0.206
H(21)	0.203	0.204	0.204	0.205	0.206	0.202	0.202	0.203	0.204	0.204	0.205	0.206	0.208	0.209	0.212	0.215	0.219	0.224	0.227	0.231	0.215
H(22)	0.283	0.283	0.284	0.284	0.284	0.284	0.283	0.282	0.280	0.279	0.276	0.272	0.271	0.268	0.269	0.278	0.302	0.330	0.355	0.373	0.293
Cl(23)	-0.256	-0.259	-0.263	-0.267	-0.272	-0.272	-0.277	-0.282	-0.288	-0.294	-0.302	-0.312	-0.323	-0.342	-0.375	-0.431	-0.529	-0.613	-0.660	-0.682	-0.602
Al(24)	1.426	1.426	1.427	1.427	1.428	1.434	1.435	1.436	1.438	1.440	1.442	1.445	1.447	1.452	1.457	1.465	1.478	1.487	1.489	1.490	1.501
C(25)	-0.902	-0.902	-0.902	-0.902	-0.902	-0.901	-0.901	-0.900	-0.900	-0.900	-0.900	-0.899	-0.898	-0.897	-0.896	-0.893	-0.890	-0.887	-0.885	-0.885	-0.896
Cl(26)	-0.555	-0.556	-0.556	-0.557	-0.557	-0.561	-0.562	-0.564	-0.566	-0.567	-0.570	-0.572	-0.576	-0.580	-0.586	-0.596	-0.615	-0.633	-0.648	-0.652	-0.620
Cl(27)	-0.556	-0.556	-0.556	-0.557	-0.558	-0.568	-0.570	-0.572	-0.574	-0.575	-0.577	-0.581	-0.583	-0.587	-0.594	-0.605	-0.623	-0.643	-0.657	-0.675	-0.421
C(28)	-0.595	-0.595	-0.594	-0.594	-0.594	-0.595	-0.595	-0.595	-0.595	-0.595	-0.595	-0.595	-0.595	-0.595	-0.594	-0.593	-0.593	-0.592	-0.592	-0.593	-0.591
H(29)	0.244	0.244	0.244	0.244	0.243	0.243	0.243	0.243	0.243	0.243	0.242	0.242	0.241	0.240	0.238	0.235	0.231	0.228	0.225	0.223	0.234
H(30)	0.245	0.244	0.244	0.244	0.243	0.243	0.243	0.243	0.242	0.242	0.241	0.241	0.240	0.239	0.237	0.235	0.231	0.227	0.223	0.222	0.231
H(31)	0.211	0.211	0.211	0.211	0.211	0.212	0.212	0.212	0.212	0.213	0.213	0.212	0.212	0.212	0.211	0.210	0.209	0.207	0.206	0.205	0.199
H(32)	0.223	0.222	0.222	0.222	0.221	0.221	0.221	0.221	0.220	0.220	0.219	0.218	0.218	0.216	0.214	0.211	0.207	0.202	0.199	0.197	0.206
H(33)	0.213	0.213	0.213	0.213	0.213	0.212	0.212	0.212	0.212	0.211	0.211	0.211	0.211	0.210	0.210	0.209	0.208	0.207	0.207	0.208	0.213

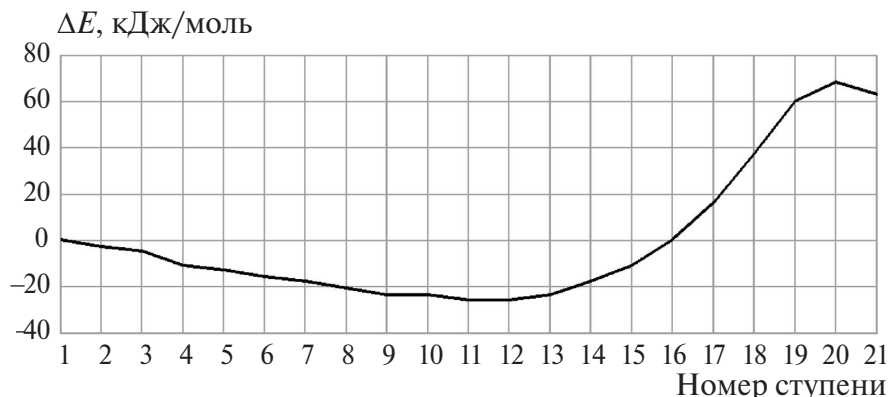


Рис. 3. Изменение общей энергии (ΔE) вдоль координаты реакции взаимодействия комплексного катализатора $\text{AlCl}_2\text{C}_2\text{H}_5$ –вода (C_6) с 2,3,3-триметилбутеном-1.

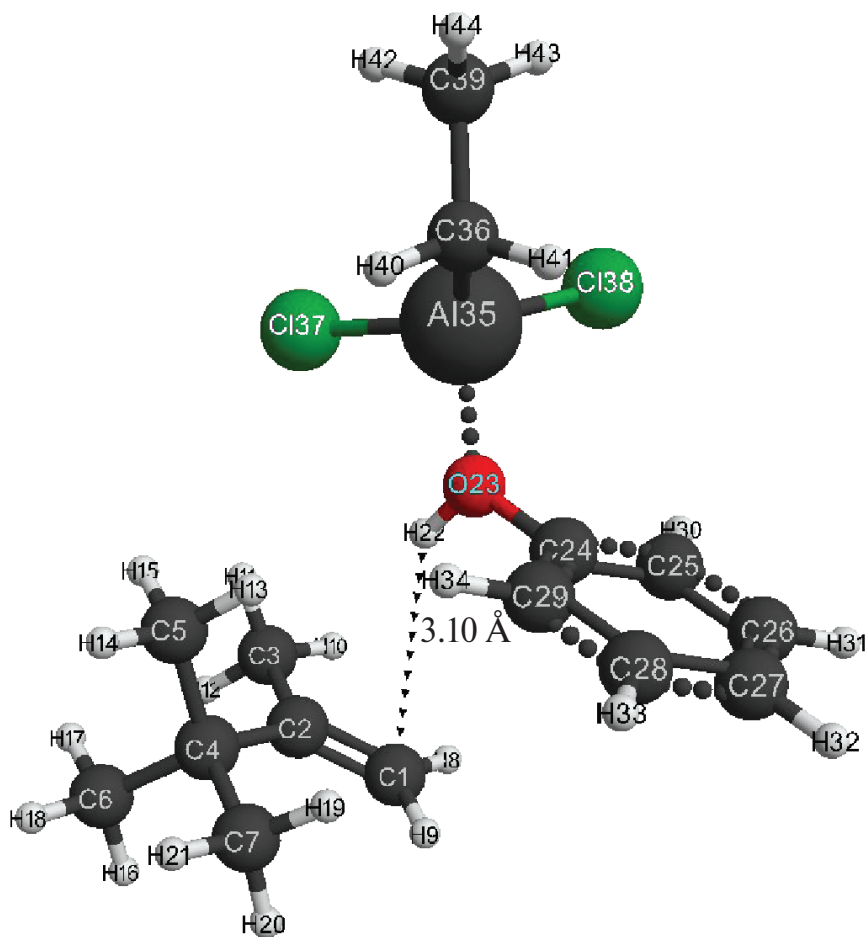


Рис. 4. Структура исходной модели комплексного катализатора $\text{AlCl}_2\text{C}_2\text{H}_5$ –фенол (C_6) с 2,3,3-триметилбутеном-1.

пия равна -89 кДж/моль (см. табл. 4). Реакция экзотермична и идет по схеме согласованных взаимодействий.

При взаимодействии 2,3,3-триметилбутена-1 с катализатором $\text{AlCl}_2\text{C}_2\text{H}_5\text{--HOC}_6\text{H}_5$ (при проявлении им протондонорной активности) происходит одновременный разрыв связей $\text{O}(23)\text{--}$

$\text{H}(22)$ и превращение двойной связи $\text{C}(1)=\text{C}(2)$ в одинарную и формирование новой связи $\text{--C}(1)\text{--H}(22)$ и противоиона $[\text{AlCl}_2\text{C}_2\text{H}_5\text{--OC}_6\text{H}_5]^-$. При этом формируется иницирующая частица $\text{H}^{+\delta}(22)$, которая присоединяется к наиболее гидрогенизированному атому изоолефина $\text{C}(1)$. Заряд на иницирующей частице $\text{H}^{+\delta}(22)$

увеличивается в процессе реакции от +0.5 до +0.6 (см. табл. 2), что соответствует увеличению кислотной силы в реакционной среде. Энергетический барьер реакции составляет 68 кДж/моль, а тепловой эффект равен –63 кДж/моль (см. табл. 5). Реакция носит эндотермический харак-

тер и проходит по схеме согласованных взаимодействий.

Анализ изменения длин связей реакции инициирования катализатора $\text{AlCl}_2\text{C}_2\text{H}_5\text{—HCl}$ с этим же изоолефином показал, что происходит обычное акцептирование протона $\text{H}^{+\delta}(22)$ из каталитиче-

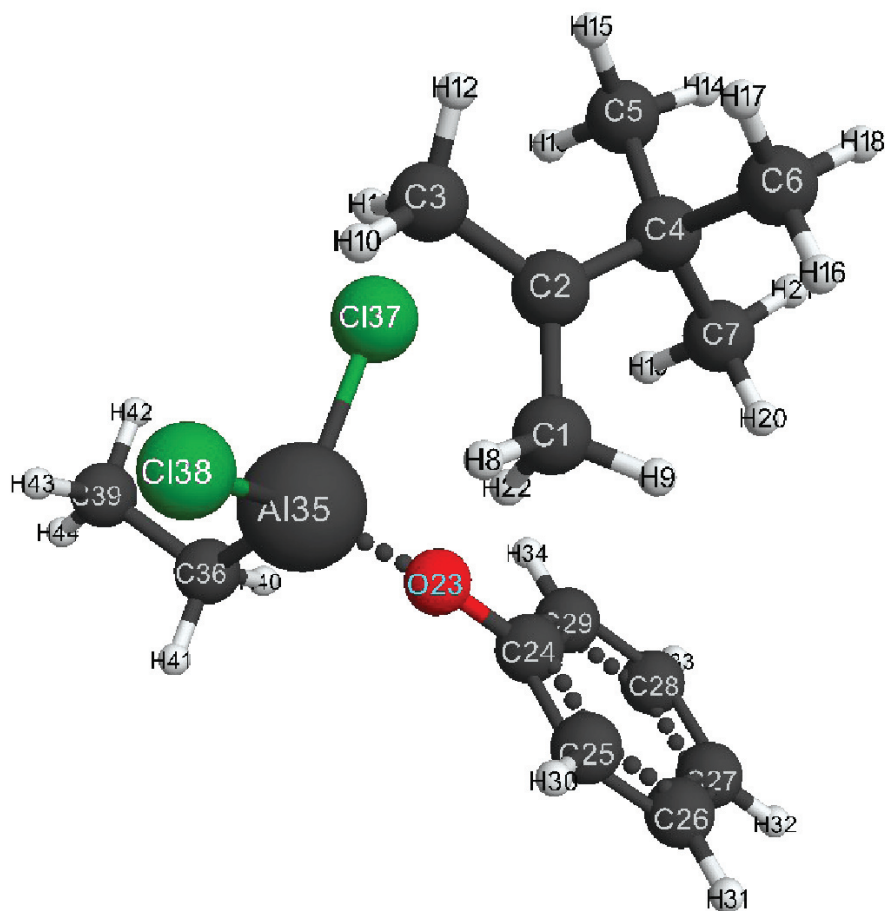


Рис. 5. Конечная атомно-молекулярная структура взаимодействия комплексного катализатора $\text{AlCl}_2\text{C}_2\text{H}_5\text{—фенол}$ (C_6) с 2,3,3-триметилбутеном-1 (АЦ).

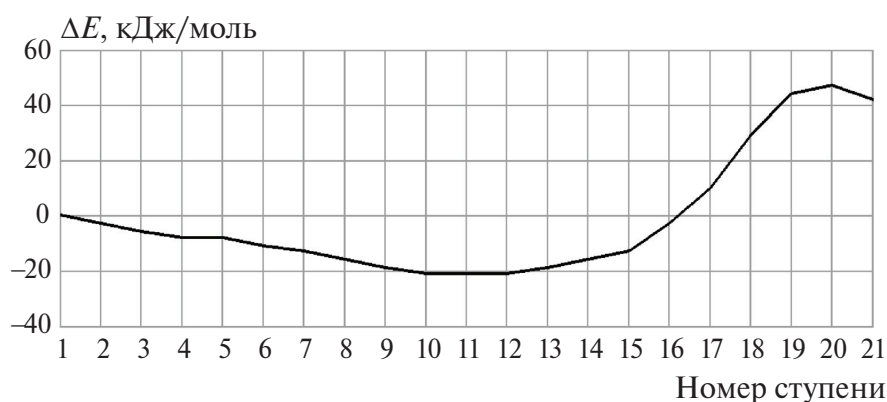


Рис. 6. Изменение общей энергии (ΔE) вдоль координаты реакции взаимодействия комплексного катализатора $\text{AlCl}_2\text{C}_2\text{H}_5\text{—фенол}$ (C_6) с 2,3,3-триметилбутеном-1.

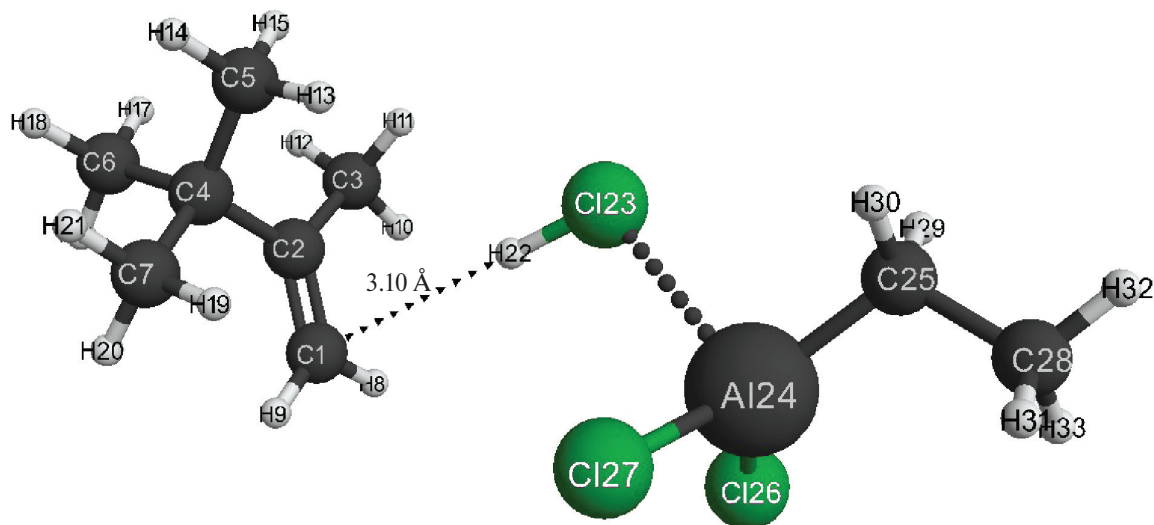


Рис. 7. Структура исходной модели комплексного катализатора $\text{AlCl}_2\text{C}_2\text{H}_5$ –соляная кислота (C_α) с 2,3,3-триметилбутеном-1.

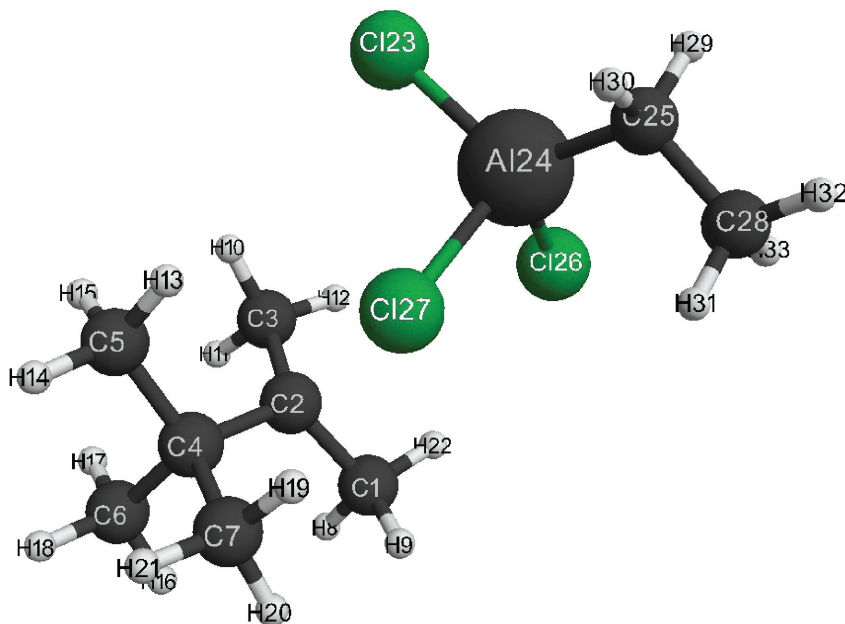


Рис. 8. Конечная атомно-молекулярная структура взаимодействия комплексного катализатора $\text{AlCl}_2\text{C}_2\text{H}_5$ –соляная кислота (C_α) с 2,3,3-триметилбутеном-1 (АЦ).

ского комплекса (разрыв связи $\text{H}(22)\text{—Cl}(23)$) и присоединение его к α -углеродному атому изоолефина по правилу Марковникова ($\text{C}(1)\text{—H}(22)$). В этом случае двойная связь $\text{C}(1)=\text{C}(2)$ превращается в одинарную и формируется противоион $[\text{AlCl}_3\text{C}_2\text{H}_5]^+$. При этом формируется иницирующая частица $\text{H}^{+\delta}(22)$, которая далее присоединяется к наиболее гидрогенизированному атому изоолефина $\text{C}(1)$ в соответствии с правилом Марковникова. Заряд на иницирующей частице $\text{H}^{+\delta}(22)$ возрастает в процессе реакции от +0.28

до +0.37 (см. табл. 3), что соответствует увеличению кислотной силы в реакционной среде, как и в случае с катализаторами $\text{C}_2\text{H}_5\text{AlCl}_2\text{—H}_2\text{O}$ и $\text{C}_2\text{H}_5\text{AlCl}_2\text{—HOC}_6\text{H}_5$ (см. табл. 1–3, из которых также видно, что закон сохранения заряда четко работает на каждой стадии взаимодействия катализатора и изоолефина). Тепловой эффект реакции равен +158 кДж/моль. Реакция экзотермична, носит безбарьерный характер и проходит по схеме акцептирования протона из каталитического комплекса. Для остальных изоолефинов реакции

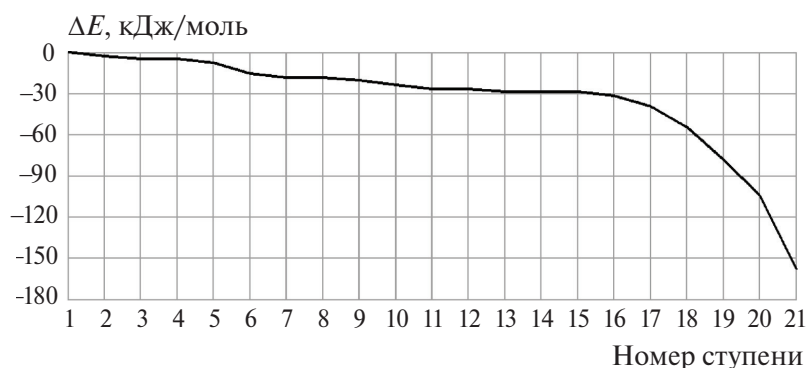


Рис. 9. Изменение общей энергии (ΔE) вдоль координаты реакции взаимодействия комплексного катализатора $\text{AlCl}_2\text{C}_2\text{H}_5$ –соляная кислота (C_α) с 2,3,3-триметилбутеном-1.

Таблица 4. Энергии активации (E_a) и тепловые эффекты (Q) реакции инициирования изоолефинов.
Катализатор – этилалюминийдихлорид – вода

Субстрат	Координата реакции Н–С $_\alpha$				Координата реакции Н–С $_\beta$	
	E_a^*	E_a^{**}	Q^*	Q^{**}	E_a^*	Q^*
	кДж/моль				кДж/моль	
Изобутилен	99	92	–99	–89	161	–87
2,3,3-Триметилбутен-1	94	118	–89	–118	155	–100
2,4-Диметилпентен-1	105	105	–2	–10	163	–100
2,4,4-Триметилпентен-1	121	89	–121	–86	160	–108
2-Метилбутен-1	112	111	–57	–16	160	–91
2-Метилпентен-1	123	112	–123	–60	150	–90

* Энергия активации без растворителя.

** Энергия активации в гептане.

Таблица 5. Энергии активации (E_a) и тепловые эффекты (Q) реакции инициирования изоолефинов.
Катализатор – этилалюминийдихлорид – фенол

Субстрат	Координата реакции Н–С $_\alpha$				Координата реакции Н–С $_\beta$	
	E_a^*	E_a^{**}	Q^*	Q^{**}	E_a^*	Q^*
	кДж/моль				кДж/моль	
Изобутилен	79	76	–76	–76	155	–13
2,3,3-Триметилбутен-1	68	69	–63	–64	160	–42
2,4-Диметилпентен-1	71	64	–63	–61	155	–29
2,4,4-Триметилпентен-1	71	71	–66	–66	152	–40
2-Метилбутен-1	73	73	–37	–34	152	–18
2-Метилпентен-1	74	74	–34	–34	152	–18

в присутствии этих же катализаторов аналогичны (см. табл. 4–6).

Изменение зарядов на атомах, поведение фрагментов реакции, разрывы и формирование новых связей свидетельствуют о том, что реакция инициирования изоолефинов с катализаторами этилалюминийдихлорид – вода и этилалюминийдихлорид – фенол идет по схеме согласованных взаимодействий, а с катализатором этилалюминий-

дихлорид – соляная кислота – по схеме акцептирования протона из каталитического комплекса. Здесь необходимо отметить, что на каждом этапе взаимодействия катализатора с изоолефином для всех моделей четко работает закон сохранения энергии (сумма зарядов на атомах в каждом столбце табл. 1–3 равна нулю).

Из табл. 4–6 видно, что энергия активации инициирования изоолефинов при атаке на

Таблица 6. Энергии активации (E_a) и тепловые эффекты (Q) реакции инициирования изоолефинов.
Катализатор – этилалюминийдихлорид – соляная кислота

Субстрат	Координата реакции Н–С $_{\alpha}$				Координата реакции Н–С $_{\beta}$	
	E_a^*	E_a^{**}	Q^*	Q^{**}	E_a^*	Q^*
	кДж/моль				кДж/моль	
Изобутилен	0	0	+129	+134	113	+103
2,3,3-Триметилбутен-1	0	0	+158	+146	105	–19
2,4-Диметилпентен-1	0	0	+140	+139	110	+21
2,4,4-Триметилпентен-1	0	0	+142	+141	108	+32
2-Метилбутен-1	0	0	+137	+160	100	+13
2-Метилпентен-1	0	0	+136	+142	105	+6

α -углеродный атом на 27–58 кДж/моль больше, чем на β -углеродный для катализатора с водой), с фенолом – на 78–84 кДж/моль, с соляной кислотой – на 100–110 кДж/моль, что находится в полном соответствии с правилом Марковникова. Механизмы инициирования при атаке иницирующей частицы на β -углеродный атом аналогичны, но менее энергетически выгодны. Сравнивая значения E_a^* и E_a^{**} соответственно в газовой фазе и в гептане (см. табл. 4–6) в ряду катализаторов $C_2H_5AlCl_2-H_2O$, $C_2H_5AlCl_2-HOC_6H_5$ и $C_2H_5AlCl_2-HCl$, легко заметить, что диапазон этих энергетических параметров уменьшается: соответственно (94–124)* кДж/моль ((92–118)** кДж/моль), (68–79)* кДж/моль ((64–74)** кДж/моль) и 0* кДж/моль (0** кДж/моль). Механизмы инициирования всех изучаемых изоолефинов в присутствии катализаторов $C_2H_5AlCl_2$ –протонодонор практически идентичны механизму инициирования изобутилена [2], экспериментальные значения селективности которого составляют 100%. Судя по значениям E_a^* и E_a^{**} селективность исследуемых олефинов будет находиться в диапазоне от 79 до 100% для $C_2H_5AlCl_2-H_2O$, от 53 до 79% – для $C_2H_5AlCl_2-HOC_6H_5$, и от 0 до 53% для $C_2H_5AlCl_2-HCl$. Кроме того, важно отметить тот факт, что рассчитанные нами значения E_a^* и E_a^{**} для $C_2H_5AlCl_2H_2O$ больше, чем для продукта его превращения $Al_2Cl_4O-H_2O$ [10], но не только для изобутилена, но и для всех изоолефинов, и находится соответственно в диапазонах (84–113)* кДж/моль, (89–118)** кДж/моль, (78–84)* кДж/моль и (76–83)* кДж/моль. То есть E_a^* и E_a^{**} по своим значениям соответствуют $C_2H_5AlCl_2-OHC_6H_5$, селективность которого составляет 76–79%, а селективность исходного $C_2H_5AlCl_2H_2O$ – 100% [2]. Следовательно, можно утверждать, что истинными АЦ, ответственными

за реакцию олигомеризации инициирования изоолефинов являются не аквакомплексы алюмоксана, а исходные аквакомплексы этилалюминийдихлорид для всех изучаемых изоолефинов.

Также необходимо отметить (см. табл. 4), что рост энергии активации в ряду изучаемых катализаторов, как в растворителе (гептан), так и в газовой фазе, способствует увеличению селективности этих инициаторов, а это, в свою очередь, находится в полном соответствии с классическим правилом катионной полимеризации олефинов: увеличение кислотной силы катализаторов электрофильных реакций олигомеризации (полимеризации, теломеризации, изомеризации и т.д.) способствует усилению их активности, но уменьшает селективность их процесса [2].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, был изучен механизм инициирования изоолефинов в присутствии комплексных катализаторов этилалюминийдихлорид – вода, этилалюминийдихлорид – фенол, этилалюминийдихлорид – соляная кислота. Оценена энергетика этих реакций, получены значения ее энергетического барьера и энтальпии. Показано, что энергия активации инициирования изоолефинов при атаке на α -углеродный атом меньше, чем на β -углеродный. Установлено, что изученные реакции имеют барьерный характер, в присутствии катализатора с водой (реакция экзотермична) и фенолом (реакция эндотермична) – носят черты согласованных взаимодействий, а с соляной кислотой реакция безбарьерна экзотермична и представляет собой обычное акцептирование протона из каталитического комплекса. Очевидно, что полученные данные квантовохимических расчетов механизма инициирования

изоолефинов в присутствии катализаторов этилалюминийдихлорид — протонодонор (вода, фенол, соляная кислота) могут способствовать более глубокому пониманию избирательности действия этих инициаторов [2].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Заиков Г.Е., Арцис М.И., Андреев Д.С., Игнатов А.В. // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 7. С. 23; <https://doi.org/10.31857/S0207401X22070160>
2. Бабкин В.А., Заиков Г.Е., Минскер К.С. // Квантово-химический аспект катионной полимеризации олефинов. Уфа: Гилем, 1996.
3. Кольцов Н.И. // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 9. С. 23; <https://doi.org/10.31857/S0207401X2009006X>
4. Тереза А.М., Агафонов Г.Л., Андержанов Э.К. и др. // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 8. С. 58; <https://doi.org/10.31857/S0207401X20080129>
5. Тарасов Д.Н., Тигер Р.П. // Хим. физика. 2019. Т. 38. № 5. С. 45–53; <https://doi.org/10.1134/S0207401X19050133>
6. Волохов В.М., Зюбина Т.С., Волохов А.В. и др. // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 1. С. 3; <https://doi.org/10.31857/S0207401X21010131>
7. Цирельсон В.Г. // Квантовая химия. Молекулы, молекулярные системы и твердые тела. М.: Бином, 2010.
8. Babkin V.A., Andreev D.S., Ignatov A.V. et al. // Oxid. Commun. 2019. V. 42. № 1. P. 56;
9. Babkin V.A., Andreev D.S., Ignatov A.V. et al. // Oxid. Commun. 2020. V. 43. № 1. P. 24;
10. Babkin V.A., Andreev D.S., Ignatov A.V. et al. // Oxid. Commun. 2020. V. 43. № 2. P. 171;
11. Granovsky A.A. <http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html>
12. Schmidt M.W., Baldridge K.K., Boatz J.A. et al. // J. Comput. Chem. 1993. V. 14. P. 1347.
13. Bode B.M., Gordon M.S. // J. Mol. Graphics. Modell. 1998. № 16. P. 133.
14. Pasynkiewicz S., Boleslawski M., Sadownik A. // J. Organomet. Chem. 1976. V. 113. № 4. P. 303.

THE INITIATION MECHANISM OF THE ISOOLEFIN OLIGOMERIZATION REACTION IN THE PRESENCE OF ETHYLALUMINUM DICHLORIDE – PROTONODONOR COMPLEX CATALYSTS

G. E. Zaikov¹, M. I. Artsis^{1*}, V. A. Babkin², D. S. Andreev², A. V. Ignatov²,
D. S. Zakharov², V. V. Vovko³, V. S. Belousova⁴

¹*Institute of Biochemical Physics, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia*

²*Sebryakovsky branch of the Volgograd State Technical University, Mikhailovka, Volgograd region, Russia*

³*Architecture and Building Institute of Volgograd State Technical University, 1, Akademicheskaya Street, Volgograd, Russia*

⁴*Sechenov First Moscow State Medical University, Moscow, Russia*

*E-mail: chembio@sky.chph.ras.ru

The mechanism of isoolefins initiation in the presence of ethylaluminum dichloride – proton donor (water, phenol, hydrochloric acid) complex catalysts has been studied by *ab initio* HF.3.21G. The energetics of these reactions was estimated, the values of its activation energy and thermal effects were obtained. It was found that among the studied catalysts, an increase in the activation energy of the reaction of initiation of oligomerization of isoolefins contributes to an increase in the selectivity of the process.

Keywords: selectivity, isoolefins, *ab initio* HF.3.21G method, initiation reaction, ethylaluminum dichloride aqua complex, ethylaluminum dichloride – phenol, ethylaluminum dichloride – hydrochloric acid, activation energy, heat effect.

REFERENCES

1. Zaikov G.E., Artsis M.I., Andreev D.S., Ignatov A.V. // Russian Journal of Physical Chemistry B. 2022. V. 16. № 4. P. 606–614.
2. Babkin V.A., Zaikov G.E., Minsker K.S. // Ufa: Gilem Publ., 1996. 182 p.
3. Kol'tsov N. I. // Russian Journal of Physical Chemistry B. 2020. V. 14. № 5. P. 765–772.
<https://doi.org/10.1134/S1990793120050061>.
4. Tereza A.M., Agafonov G.L., Anderzhanov E.K., Medvedev S.P., Khomik S.V., Petrov S.K., Chernyshov M.V. // Russian Journal of Physical Chemistry B. 2020. V. 14. № 4. P. 654–659.
<https://doi.org/10.1134/S1990793120040247>.
5. Tarasov D.N., Tiger R.P. // Russian Journal of Physical Chemistry B. 2019. V. 13. No 3. P. 478–485.
<https://doi.org/10.1134/S1990793119030138>.
6. Volokhov V.M., Zyubina T.S., Volokhov A.V., Amosova E.S., Varlamov D.A., Lempert D.B., Yanovskii L.S. // Russian Journal of Physical Chemistry B. 2021. V. 15. № 1. P. 12–24.
<https://doi.org/10.1134/S1990793121010127>
7. Tsirelson V.G. // Moscow: Binom, 2010. 422 p.
8. Babkin V.A., Andreev D.S., Ignatov A.V., Lisina L.M., Belousova V.S., Fomichev V.T., Prochukhan K.Yu., Artsis M.I., Zaikov G.E. // Oxidation Communications. 2019. V. 42. № 1. P. 56–62.
9. Babkin V.A., Andreev D.S., Ignatov A.V., Belousova V.S., Fomichev V.T., Artsis M.I., Zaikov G.E. // Oxidation Communications. 2020. V. 43. № 1. P. 24–30.
10. Babkin V.A., Andreev D.S., Ignatov A.V., Belousova V.S., Fomichev V.T., Akchurin T.K., Artsis M.I., Zaikov G.E. // Oxidation Communications. 2020. V. 43. № 2. P. 171–176.
11. Granovsky A.A. 2013. <http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html>
12. Schmidt M.W., Baldridge K.K., Boatz J.A., Elbert S.T., Gordon M.S., Jensen J.H., Koseki S., Matsunaga N., Nguyen K.A., Su S.J., Windus T.L., Dupuis M., Montgomery J.A. // J.Comput.Chem. 1993. V. 14. P. 1347–1363.
13. Bode B.M., Gordon M.S. // Journal of Molecular Graphics. 1998. No. 16. P. 133–138.
14. Pasynkiewicz S., Boleslawski M., Sadownik A. // Journal of Organometallic Chemistry. 1976. V. 113. № 4. P. 303–309.

УДК 541.124:547.235.5:547.772.1

КИНЕТИКА ТЕРМИЧЕСКОГО РАСПАДА N-ПРОПАРГИЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ 7H-ДИФУРАЗАНОФУРОКСАНОАЗЕПИНА И 7H-ТРИФУРАЗАНОАЗЕПИНА

© 2024 г. А. И. Казаков^{1*}, Д. Б. Лемперт¹, А. В. Набатова¹, Е. Л. Игнатьева¹,
Д. В. Дашко², В. В. Разносчиков¹, Л. С. Яновский^{1, 3}

¹ФИЦ ПХФ и МХ Российской академии наук, Черноголовка, Россия

²СКТБ “Технолог”, Санкт-Петербург, Россия

Национальный исследовательский университет “МЭИ”, Москва, Россия

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

Поступила в редакцию 16.12.2022;

после доработки 28.12.2022;

принята в печать 20.01.2023

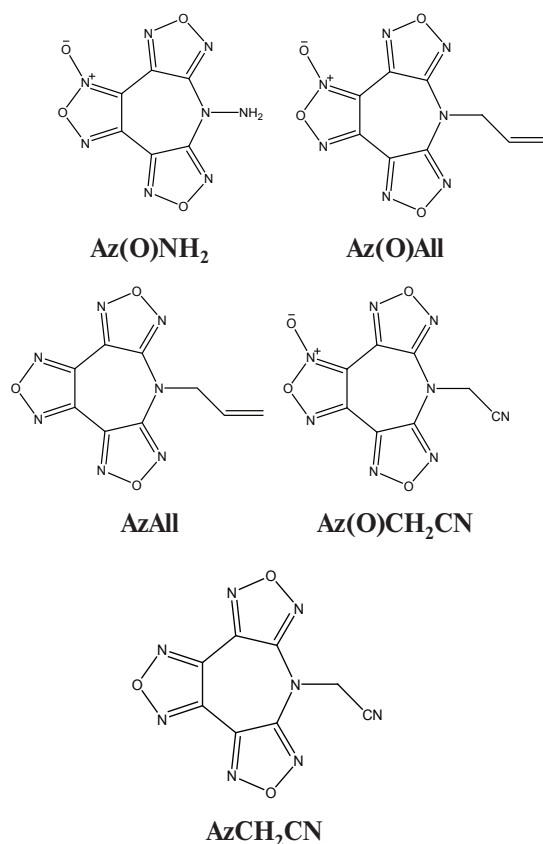
Изучена термическая стабильность новых энергетических соединений N-пропаргильных производных 7H-дифуразанофуроксаноазепина и 7H-трифуразаноазепина в неизотермическом и изотермическом режимах. Определены формально-кинетические закономерности распада и температурные зависимости констант скоростей реакций. Сопоставлена термическая стабильность пропаргильных, цианометильных, аллильных и аминных производных фуразаноазепинов.

Ключевые слова: 7H-дифуразанофуроксаноазепин, 7H-трифуразаноазепин, пропаргильные производные фуразаноазепинов, термический распад, кинетика.

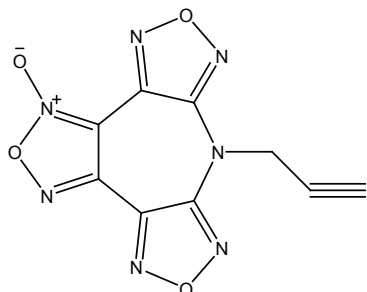
DOI: 10.31857/S0207401X24030053 EDN: VGHIRS

ВВЕДЕНИЕ

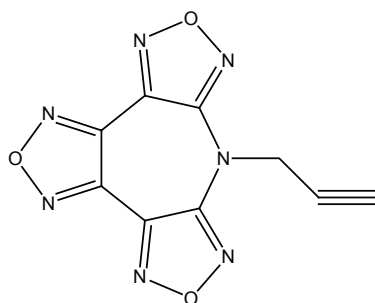
В последнее время в различных областях техники находят применение высокоэнтальпийные полиазотистые соединения с относительно низким кислородным коэффициентом, содержащие фуразановые, фуроксановые и азепиновые N-гетероциклы [1–10]. Типичные представители такого класса соединений — производные фуразаноазепинов с различными N-заместителями. Важным свойством, определяющим наряду с другими характеристиками возможность практического применения этих высокоэнергетических соединений, является их термическая стабильность. В работах [5–7] изучена кинетика тепловыделения в реакциях термического разложения соединений 7-амин-7H-дифуразано[3,4-*b*:3',4'-*f*]фуроксано[3'',4''-*d*]азепина (**Az(O)NH₂**), 7-аллил-7H-дифуразано[3,4-*b*:3',4'-*f*]фуроксано[3'',4''-*d*]азепина (**Az(O)All**), 7-аллил-7H-трифуразано[3,4-*b*:3',4'-*d*:3'',4''-*f*]азепина (**AzAll**), 7-цианометил-7H-дифуразано[3,4-*b*:3',4'-*f*]фуроксано[3'',4''-*d*]азепина (**Az(O)CH₂CN**), 7-цианометил-7H-трифуразано[3,4-*b*:3',4'-*d*:3'',4''-*f*]азепина (**AzCH₂CN**)



и проанализирована связь термической стабильности исследуемых соединений со строением их молекул. Недавно были синтезированы 7-пропаргил-7*H*-дифуразано[3,4-*b*:3',4'-*f*]фуросано[3'',4''-*d*]азепин (**Az(O)Prg**), и 7-пропаргил-7*H*-трифуразано[3,4-*b*:3',4'-*d*:3'',4''-*f*]азепин (**AzPrg**)



Az(O)Prg



AzPrg

исследована их кристаллическая структура, определена экспериментальная энтальпия образования и на основе этих данных оценена их энергоэффективность [4]. Настоящая работа посвящена изучению кинетики термического разложения соединений **AzPrg** и **Az(O)Prg**.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Соединения **AzPrg** и **Az(O)Prg** получали из 7*H*-трифуразано[3,4-*b*:3',4'-*f*:3'',4''-*d*]азепина и 7*H*-дифуразано[3,4-*b*:3',4'-*f*]фуросано[3'',4''-*d*]азепина соответственно по реакции с бромистым пропаргиллом [4]. Высокая чистота продуктов подтверждается результатами элементного анализа и данными ЯМР-спектроскопии [4]. Методики, примененные при исследовании кинетики тепловыделения при термических превращениях образцов синтезированных соединений в изотермических условиях на автоматическом дифференциальном микрокалориметре ДАК-1-2 [11] и в неізотермическом режиме с использованием синхронного термического анализатора STA 449 F3 (Netzsch, Germany), описаны в работах [6, 7].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Кинетические закономерности тепловыделения при разложении AzPrg

На рис. 1 представлены результаты по кинетике термического разложения **AzPrg**, полученные методом термогравиметрии (ТГ) и дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК). На кривой ДСК при разложении образца **AzPrg** наблюдаются два эндотермических пика. Первый из них при температуре 127.1 °С соответствует плавлению соединения, теплота этого процесса равна –76.73 Дж/г. Второй эндотермический пик при температуре 262.0 °С с тепловым эффектом, равным –230.2 Дж/г, характеризуется алгебраи-

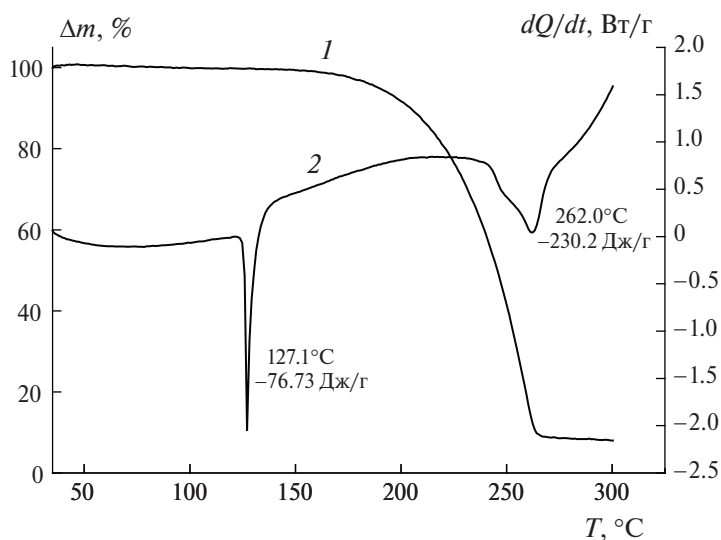


Рис. 1. Кривые ТГ (1) и ДСК (2) при термическом разложении **AzPrg**. Масса навески ~2 мг, скорость нагрева – 5 К/мин, скорость продувки аргоном – 40 мл/мин.

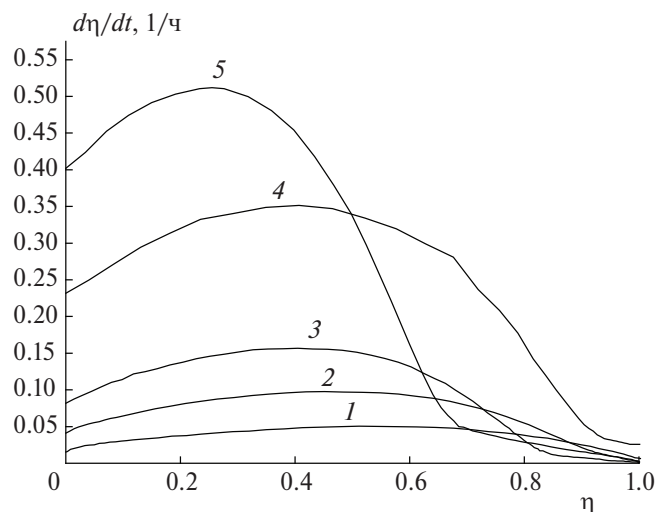


Рис. 2. Кривые зависимости скорости реакции термического разложения **AzPrg** от глубины разложения при различных температурах: 1 – 188.8, 2 – 200.4, 3 – 210.5, 4 – 220.0, 5 – 230.0 °C.

ческой суммой двух разнознаковых процессов: экзотермического разложения и эндотермического испарения с большим вкладом по величине последнего. Протекание обоих процессов приводит к 92%-ному расходованию вещества при 300°C.

Для получения данных, необходимых для расчета глубины разложения исследуемого соединения как функции температуры и времени, было проведено изучение кинетики реакции в изотермических условиях на дифференциальном автоматическом микрокалориметре с определением закона зависимости скорости реакции от глубины разложения и зависимости кинетических констант от температуры. Полученные экспериментальные кривые зависимости скоростей реакции разложения **AzPrg** от глубины превращения в интервале температур 188.8–230.0 °C в изотермических условиях представлены на рис. 2.

Полный тепловой эффект реакции термического разложения **AzPrg** в изотермических экспериментах в запаянных ампулах составляет около 2.1 кДж/г. Форма кривых зависимости скорости реакции от глубины разложения с максимумом скорости при примерно 50%-ной глубине разложения при всех температурах, за исключением 230°C, (рис. 2) свидетельствует о протекании процесса разложения по закону автокаталитической реакции первого порядка:

$$(dQ/dt)/Q_0 = d\eta/dt = k_2(1 - \eta)(\eta + k_1/k_2),$$

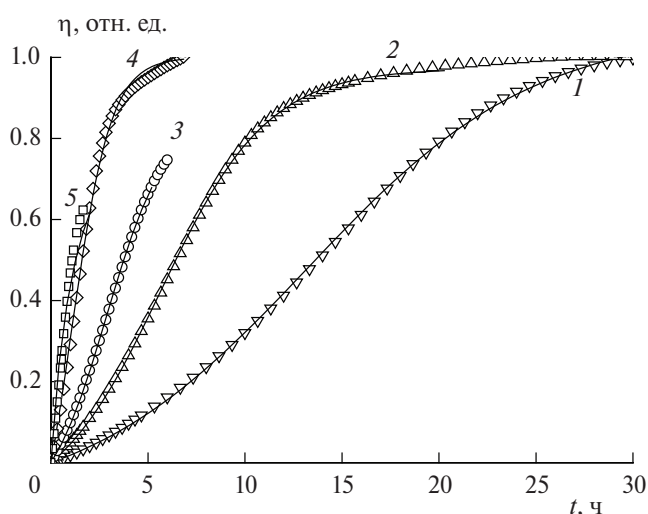


Рис. 3. Кинетические зависимости глубины разложения **AzPrg** от времени при различных температурах: 1 – 188.8, 2 – 200.4, 3 – 210.5, 4 – 220.0, 5 – 230.0 °C. Точки – эксперимент, сплошные кривые – расчет по уравнению (1).

где $k_1, \text{с}^{-1}$ – константа скорости некаталитической реакции; $k_2, \text{с}^{-1}$ – константа скорости каталитической реакции. Таким же кинетическим законом описывается и зависимость скорости термического разложения от глубины реакции при разложении **Az(O)NH₂** [5]. При температуре 230°C максимум скорости достигается уже при приблизительно 30%-ной глубине превращения, что, вероятно, объясняется возрастанием величины константы скорости начальной некаталитической стадии реакции с ростом температуры вследствие ее более высокой энергии активации и постепенным “вырождением” автокаталитического характера реакции.

В интегральное уравнение зависимости глубины разложения в автокаталитической реакции первого порядка от времени входят два неизвестных параметра: константы скорости некаталитической, k_1 , и каталитической, k_2 , стадий реакции:

$$\eta = \frac{(k_1/k_2)(\exp\{(k_1 + k_2)t\} - 1)}{1 + (k_1/k_2)\exp\{(k_1 + k_2)t\}}. \quad (1)$$

Применение программы Origin позволяет методом фиттинга (fitting), т.е. подбора значений k_1 и k_2 , построить расчетную кривую зависимости глубины разложения от времени с минимальным отклонением расчетных значений от экспериментальных (рис. 3). Результатом такого подбора является установление (выдача) значений k_1 и k_2 для

Таблица 1. Значения констант скорости реакций термического разложения AzPrg и Az(O)Prg

Параметры	Значения параметров						
	AzPrg						
$T, ^\circ\text{C}$	188.8	200.4	210.5	220			
$k_1 \cdot 10^6, \text{c}^{-1}$	4.5	12	31	68			
$k_2 \cdot 10^5, \text{c}^{-1}$	4.2	8.3	12	23			
	Az(O)Prg						
$T, ^\circ\text{C}$	129.5	136.1	142.0	150.1	170.2	174.8	185.5
$k_1 \cdot 10^5, \text{c}^{-1}$	2.2	3.6	5.7	9.4	32	37	74

каждой конкретной температуры эксперимента (табл. 1).

Установленные температурные зависимости констант скорости представлены в следующем виде:

$$k_1 = 10^{14.7 \pm 1.0} \exp \left[(-177.7 \pm 9.6) \cdot 10^3 / RT \right], \text{c}^{-1};$$

$$k_2 = 10^{6.8 \pm 0.8} \exp \left[(-98.7 \pm 7.3) \cdot 10^3 / RT \right], \text{c}^{-1},$$

где $R = 8.314 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{град})$.

Варьирование отношения величины массы навески к величине внутреннего объема ампулы, m/V , примерно в 2.5 раза в процессе исследования разложения AzPrg не повлияло на величину степени автокатализа. Следовательно, скорость разложения увеличивается по ходу процесса разложения AzPrg за счет накопления конденсированных продуктов разложения.

Кинетические закономерности тепловыделения при термическом превращении Az(O)Prg

На рис. 4 приведены результаты по кинетике реакции термического разложения соединения Az(O)Prg, полученные методами ТГ и ДСК.

На кривой ДСК наблюдаются три пика – эндотермический и два экзотермических. Первый из них при температуре 129.4°C отвечает плавлению соединения, теплота этого процесса равна -34.15 Дж/г . Два экзотермических пика на кривой ДСК при температурах 214.7 и 342.9°C отвечают двум стадиям термического превращения Az(O)Prg с тепловыми эффектами 974.5 и 742.7 Дж/г соответственно. При нагревании до температуры 450°C потеря массы составила $\sim 50\%$. Таким образом, в процессе разложения Az(O)Prg при высоких температурах в условиях открытой проточной системы образуется около 50% конденсированного продукта реакции. Этим соединением Az(O)Prg от-

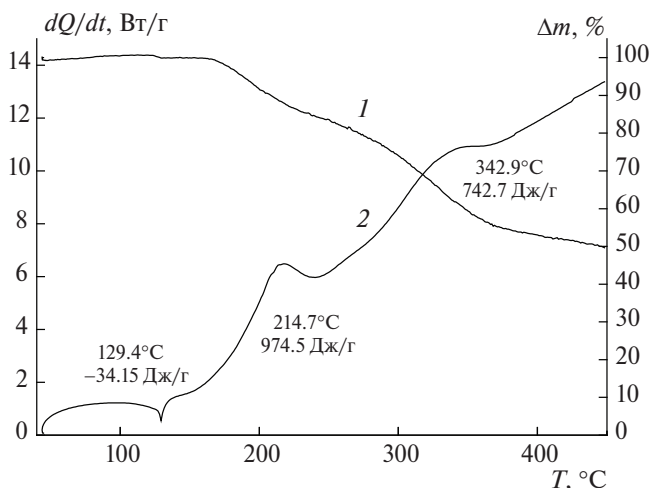


Рис. 4. Кривые ТГ (1) и ДСК (2) при термическом разложении Az(O)Prg. Масса навески $\sim 2 \text{ мг}$, скорость нагрева – 5 К/мин , скорость продувки аргоном – 40 мл/мин .

личается от AzPrg, в случае которого потеря массы близка к 100% за счет образования газообразных продуктов и испарения исходного Az(O)Prg.

На рис. 5 для нескольких температур представлены кривые зависимости скорости тепловыделения от количества тепла, выделившегося к моменту времени t и пропорционального глубине разложения Az(O)Prg. При температуре 119.7°C термическое превращение Az(O)Prg протекает по кинетическому закону, формально совпадающему с уравнением автокаталитической реакции первого порядка. С увеличением температуры автокатализ “вырождается”, и скорость реакции описывается законом реакции первого порядка.

Максимальный тепловой эффект реакции первого порядка наблюдается при температуре 150.1°C и составляет примерно 2.1 кДж/г . Теплота превращения соединения Az(O)Prg в изотермических условиях в закрытой системе больше, чем количество теплоты термического превращения

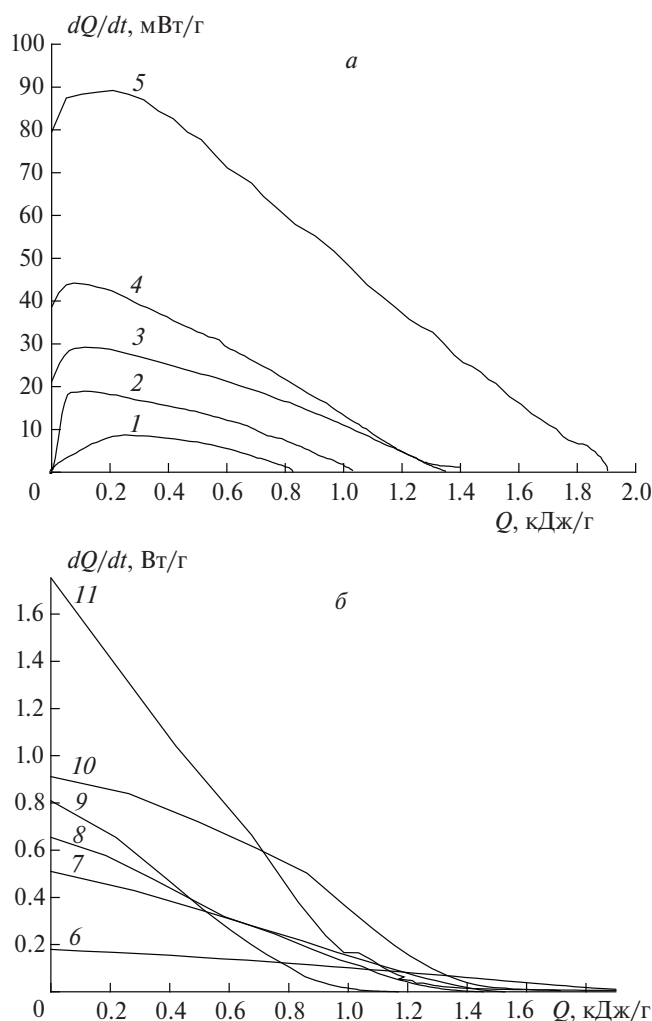


Рис. 5. Зависимости скорости тепловыделения dQ/dt от количества тепла, выделившегося к данному моменту времени при разложении соединения **Az(O)Prg** при различных температурах: а) 1 – 119.7, 2 – 124.6, 3 – 129.5, 4 – 136.1, 5 – 142.0; б) 6 – 150.1, 7 – 170.2, 8 – 174.8, 9 – 185.5, 10 – 190.0 °C.

Az(O)Prg при температуре первого экзотермического пика в открытой системе (~ 1 кДж/г), измеренной методом ДСК. Вероятно, это связано с испарением и уносом из реакционной зоны части навески **Az(O)Prg**. При проведении изотермических экспериментов при температурах больше 150 °C наблюдаемая величина полного теплового эффекта реакции уменьшается, так как при высоких температурах реакция проходит на значительную глубину за время прогрева ампулы с веществом до достижения температуры ячейки в микрокалориметре.

Величины константы скорости реакции первого порядка k_1 (табл. 1) находили так же, как было описано выше для соединения **AzPrg**, с ис-

пользованием программы Origin методом подбора значений $Q_{1,0}$ и k_1 , при построении расчетной кривой зависимости текущей теплоты процесса Q_t от времени, задаваемой интегральным уравнением реакции первого порядка (рис. 6):

$$Q_t = Q_{1,0} [1 - \exp(-k_1 t)] \quad (2)$$

с минимальным отклонением расчетных значений от экспериментальных. Найденная температурная зависимость константы скорости реакции первого порядка (в с^{-1}) представляется в виде $k_1 = 10^{7.6 \pm 0.2} \exp((-94.4 \pm 1.5) \cdot 10^3 / RT)$, $R = 8.314$ Дж/(моль · град).

Можно предположить, что данная реакция представляет собой термически инициированный процесс полимеризации по тройной связи пропаргильной группы. Для инициирования реакции полимеризации по пропаргильной группе необходимо термически инициированное зарождение в реагирующей системе свободных радикалов. В данном случае реакцией зарождения цепи может быть раскрытие фуроксановых циклов по связи N–O с образованием бирадикальных фрагментов [12]. Раскрытие фуроксановых циклов протекает с большими скоростями по сравнению со скоростью раскрытия фуразановых циклов, и уже в относительно низком интервале температур концентрация образующихся бирадикальных фрагментов достаточна, чтобы инициировать наблюдаемую реакцию полимеризации **Az(O)Prg**. Рост скорости реакции при 119.7 °C с глубиной реакции (рис. 5), вероятно, связан с увеличением вязкости среды в процессе полимеризации и, следовательно, уменьшением коэффициента диффузии макрорадикалов и уменьшением константы скорости обрыва цепи.

Раскрытие фуразановых циклов в случае соединения **AzPrg** с образованием бирадикальных фрагментов протекает в существенно более высоком интервале температур. Возможная реакция полимеризации, вероятно, успевает закончиться за время прогрева ампулы с веществом в калориметре, и поэтому она не фиксируется на микрокалориметре. После прогрева ампулы до температуры термостата регистрируется уже скорость реакции термического разложения продукта полимеризации **AzPrg** по тройной связи.

Величины константы скорости начальной реакции термического превращения при 250 °C в ряду уже исследованных соединений соотносятся как **Az(O)Prg** : **Az(O)All** : **AzPrg** : **Az(O)CH₂CN** : **Az(O)**

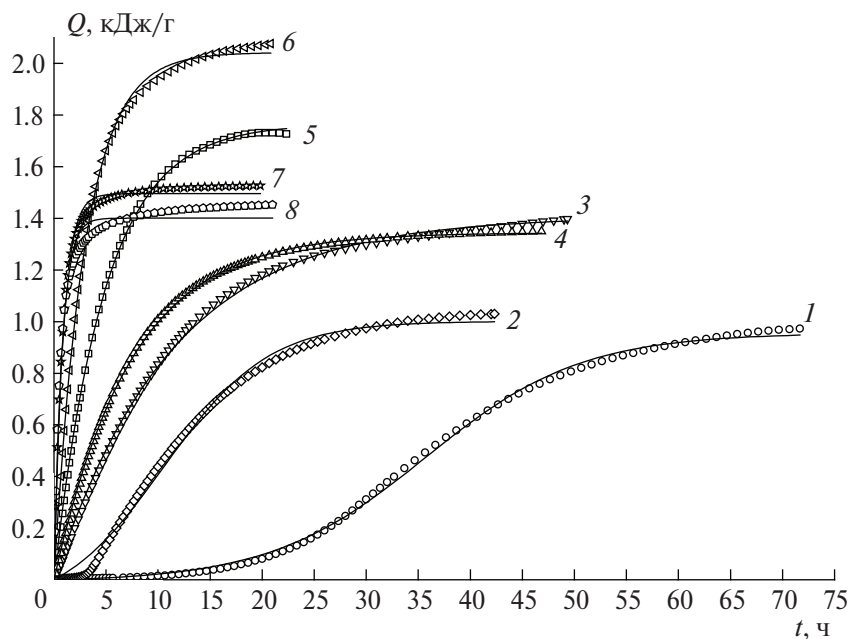


Рис. 6. Кинетические зависимости количества теплоты Q , выделившегося при термическом превращении соединения $\text{Az}(\text{O})\text{Prg}$, от времени при различных температурах: 1 – 119.7, 2 – 124.6, 3 – 129.5, 4 – 136.1, 5 – 142.0, 6 – 150.1, 7 – 170.2, 8 – 174.8 °C. Точки – эксперимент, сплошные кривые – расчет по уравнению (2).

$\text{NH}_2 : \text{AzAll} : \text{AzCH}_2\text{CN} = 430 : 90 : 26 : 2 : 1 : 0.15 : 0.01$. За единицу принята константа скорости реакции разложения $\text{Az}(\text{O})\text{NH}_2$. В каждой родственной паре азепин, содержащий фуроксановое кольцо ($\text{Az}(\text{O})\text{R}$), менее термостабилен по сравнению со своим аналогом, в составе которого имеются только фуразановые кольца (AzR). Наименее термостабильны фуроксансодержащие соединения $\text{Az}(\text{O})\text{Prg}$ и $\text{Az}(\text{O})\text{All}$, имеющие в составе заместителей с кратными связями, которые подвержены уже при относительно низких температурах реакции термически инициированной полимеризации. В реакции полимеризации тройные связи в $\text{Az}(\text{O})\text{Prg}$ примерно в пять раз реакционноспособней двойных связей в $\text{Az}(\text{O})\text{Al}$.

ВЫВОДЫ

1. Установлено, что температуры плавления и теплоты плавления соединений 7-пропаргил-7H-трифуразано[3,4-b:3',4'-d:3'',4''-f]азепина (AzPrg) и 7-пропаргил-7H-дифуразано[3,4-b:3',4'-f]фуроксано[3'',4''-d]азепина ($\text{Az}(\text{O})\text{Prg}$) составляют 127.1 °C, –76.73 Дж/г и 129.4 °C, –34.15 Дж/г соответственно.

2. Срединение AzPrg в температурном интервале 190–230.0 °C разлагается с тепловыделением по закону автокаталитической реакции первого порядка по исходному веществу и первого порядка

по продукту реакции. Менее термостабильное соединение $\text{Az}(\text{O})\text{Prg}$ разлагается с тепловыделением по закону реакции первого порядка в температурном интервале 130–190 °C.

3. Величины константы скорости начальных стадий термического превращения при 250 °C AzPrg и $\text{Az}(\text{O})\text{Prg}$ в ряду уже исследованных соединений AzCH_3CN , $\text{Az}(\text{O})\text{CH}_2\text{CN}$, AzAll , $\text{Az}(\text{O})\text{All}$ и $\text{Az}(\text{O})\text{NH}_2$ соотносятся как $\text{Az}(\text{O})\text{Prg} : \text{Az}(\text{O})\text{All} : \text{AzPrg} : \text{Az}(\text{O})\text{CH}_2\text{CN} : \text{Az}(\text{O})\text{NH}_2 : \text{AzAll} : \text{AzCH}_2\text{CN} = 430 : 90 : 26 : 2 : 1 : 0.15 : 0.01$. Термостабильность изученных соединений определяется наличием или отсутствием в их составе фуроксановых циклов, наличием связи N–N азепинового цикла с заместителем, наличием кратных связей в заместителе и фазовым состоянием соединения, в котором протекает разложение.

Работа выполнена по темам госзадания № АААА-А19-119101690058-9 и № АААА-А19-119120690042-9.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лемперт Д.Б., Игнатьева Е.Л., Степанов А.И. и др. // Хим. физика. 2023. Т. 42. № 2. С. 3.
2. Лемперт Д.Б., Игнатьева Е.Л., Степанов А.И. и др. // Хим. физика. 2023. Т. 42. № 5. С. 11.
3. Лемперт Д.Б., Игнатьева Е.Л., Степанов А.И. и др. // Хим. физика. 2023. Т. 42. № 9. С. 20.

4. Лемперт Д.Б., Игнатьева Е.Л., Степанов А.И. и др. // Хим. физика. 2024. Т. 43. № 1. С. 66.
5. Казаков А.И., Лемперт Д.Б., Набатова А.В. и др. // Журн. прикл. химии. 2019. Т. 92. № S13. С. 1651; <https://doi.org/10.1134/S0044461819130036>
6. Казаков А.И., Лемперт Д.Б., Набатова А.В. и др. // Хим. физика. 2023. Т. 42. № 5. С. 3.
7. Казаков А.И., Лемперт Д.Б., Набатова А.В. и др. // Хим. физика. 2023. Т. 42. № 9. С. 3.
8. Жолудев А.Ф., Кислов М.Б., Аверьков И.С. и др. // Изв. АН. Сер. хим. 2021. № 4. С. 685.
9. Яновский Л.С., Лемперт Д.Б., Разносчиков В.В., Аверьков И.С. // Журн. прикл. химии. 2019. Т. 92. № 3. С. 322; <https://doi.org/10.1134/S0044461819030071>
10. Лемперт Д.Б., Разносчиков В.В., Яновский Л.С. // Там же. 2019. Т. 92. № 12. С. 1577; <https://doi.org/10.1134/S0044461819120089>
11. Гальперин Л.Н., Колесов Ю.Р., Машинов Л.Б., Тернер Ю.Э. // Труды шестой Всесоюзной конференции по калориметрии. Тбилиси: Мецниереба, 1973. С. 539.
12. Манелис Г.Б., Назин Г.М., Рубцов Ю.И., Струнин В.А. Термическое разложение и горение взрывчатых веществ и порохов. М.: Наука, 1996.

KINETICS OF THERMAL DECOMPOSITION OF N-PROPARGIL DERIVATIVES OF 7H-DIFURAZANOFUXANOAZEPINE AND 7 H-TRIFURASANOAZEPINE

A. I. Kazakov^{1*}, D. B. Lempert¹, A. V. Nabatova¹, E. L. Ignatieva¹,
D. V. Dashko², V. V. Raznoschikov¹, L. S. Yanovskiy^{1,3}

¹ Federal Research Center of Problems of Chemical Physics and Medicinal Chemistry, Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, 142432 Russia

² "Tekhnolog" Special Design and Technological Bureau, St. Petersburg, 193076 Russia

³ Moscow Energetic Institute, 111250, Moscow

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

The thermal stability of the propargyl derivatives of 7H-difurazanofuroxanoazepine and 7H-trifurazanoazepine in isothermal and non-isothermal modes has been studied. Formal kinetic regularities of decomposition and temperature dependences of reaction rate constants are determined. The thermal stability of propargyl, cyanomethyl, allyl and amine derivatives of azepines is compared.

Keywords: 7H-difurazanofuroxanoazepine, 7H-trifurazanoazepine, propargyl derivatives of azepines, thermal decomposition, kinetics.

REFERENCES

1. Lempert D.B., Ignatieva E.L., Stepanov A.I. et al. // Russ. J. Phys. Chem. B. 2023. V. 17. № 1. P. 1.
2. Lempert D.B., Ignatieva E.L., Stepanov A.I. et al. // Russ. J. Phys. Chem. B. 2023. V. 17. № 3. P. 702.
3. Lempert D.B., Ignatieva E.L., Stepanov A.I. et al. // Russ. J. Phys. Chem. B. 2023. V. 17. № 5. P. 1106.
4. Lempert D.B., Ignatieva E.L., Stepanov A.I. et al. // Russ. J. Phys. Chem. B. 2024. V. 18. № 1. P. 172.
5. Kazakov A.I., Lempert D.B., Nabatova A.V. et al. // Russian Journal of Applied Chemistry. 2019. V. 92(12). P. 1696 (2019); <https://doi.org/10.1134/S0044461819130036>
6. Kazakov A.I., Lempert D.B., Nabatova A.V. et al. // Russ. J. Phys. Chem. B. 2023. V. 42. № 5. P. 3.
7. Kazakov A.I., Lempert D.B., Nabatova A.V. et al. // Russ. J. Phys. Chem. B. 2023. V. 42. № 9. P. 3.
8. Zholudev A.F., Kislov M.B., Averkov I.S. et al. // Russian Chemical Bulletin. 2021. V. 70(4). P. 685; <https://doi.org/10.1007/s11172-021-3137-z>
9. Yanovskii L.S., Lempert D.B., Raznoschikov V.V., Aver'kov I.S. // Russian Journal of Applied Chemistry. 2019. V. 92(3). P. 367; <https://doi.org/10.1134/S1070427219030078>
10. Lempert D.B., Raznoschikov V.V., Yanovskii L.S. // Russian Journal of Applied Chemistry. 2019. V. 92(12). P. 1690; <https://doi.org/10.1134/S1070427219120097>
11. Galperin L.N., Kolesov Yu.R., Mashkinov L.B., Turner Yu.E. // Differential automatic calorimeters (DAC) for various purposes, Proceedings of the Sixth All-Union Conference on Calorimetry. Tbilisi: Metsniereba, 1973. P. 539.
12. Manelis G.B., Nazin G.M., Rubtsov Yu.I., Strunin V.A. // Thermal decomposition and combustion of explosives and propellants. London and New York: Taylor and Francis Group, 2003. 376 p.; <https://doi.org/10.1201/9781482288261>

УДК 535:341;544.454

ЗАЖИГАНИЕ КАМЕННЫХ УГЛЕЙ ЛАЗЕРНЫМИ ИМПУЛЬСАМИ ВТОРОЙ ГАРМОНИКИ НЕОДИМОВОГО ЛАЗЕРА В РЕЖИМЕ МОДУЛЯЦИИ ДОБРОТНОСТИ

© 2024 г. Б. П. Адуев^{1*}, Д. Р. Нурмухаметов¹, Я. В. Крафт¹, З. Р. Исмагилов¹¹Институт углехимии и химического материаловедения Федерального исследовательского центра угля и углехимии отделения Российской академии наук Кемерово, Россия

*E-mail: lesinko-iuxm@yandex.ru

Поступила в редакцию 29.11.2022;

после доработки 17.05.2023;

принята в печать 22.05.2023

Изучено зажигание таблетизированных образцов каменных углей следующих марок: длинно-пламенного газового (ДГ), газового (Г), жирного (Ж), коксового (К), с размерами частиц ≤ 63 мкм лазерными импульсами с длиной волны $\lambda = 532$ нм, длительностью $\tau_i = 10$ нс. При превышении критической плотности энергии излучения $H_{cr}^{(1)}$, конкретной для каждой марки угля, происходят оптический пробой и образование плотной плазмы со сплошным спектром свечения. По мере разлета и разрежения плазмы в спектрах регистрируется свечение ионов углерода СII, возбужденных атомов азота N, возбужденных молекул углерода C_2 и окиси углерода CO. Максимум интенсивности свечения плазмы наблюдается по окончании лазерного импульса, время релаксации свечения составляет ~ 1 мкс. Амплитуда свечения плазмы нелинейно возрастает с ростом плотности энергии лазерных импульсов. При плотности энергии излучения $H \geq H_{cr}^{(2)}$, конкретной для каждой марки угля, происходит инициирование термохимических реакций в объеме микрочастиц и зажигание угольных частиц в субмиллисекундном временном интервале.

Ключевые слова: лазерное зажигание, оптический пробой, уголь, спектры свечения, полосы Свана, кинетика свечения, угольная плазма.

DOI: 10.31857/S0207401X24030067 EDN: VGFYPJ

1. ВВЕДЕНИЕ

Лазерное излучение в перспективе может быть использовано для розжига пылеугольного топлива в котельных установках. Для разработки такой технологии, прежде всего, необходимо проведение различного рода фундаментальных исследований механизма лазерного зажигания пылеугольного топлива. В качестве мощного теплового источника весьма удобно использовать импульсные лазеры, излучение которых нагревает частицы топлива, вызывая их воспламенение [1–11]. Важной практической характеристикой лазерного излучения для зажигания угля является минимальная тепловая энергия, при которой происходит воспламенение угольных частиц. Учет этих характеристик необходим при разработке безопасных методов работы с угольными частицами в шахтах и угольных печах [12, 13].

В наших работах [4–9] при воздействии импульсов неодимового лазера в режиме свободной генерации ($\tau_i = 120$ мкс) с использованием регистрации зажигания электронно-оптической аппаратурой высокого временного разрешения установлены детали механизма зажигания некоторых каменных углей в зависимости от плотности энергии. Во время лазерного импульса происходит зажигание микровыступов на поверхности частиц углей при достижении пороговой плотности энергии $H_{cr}^{(1)}$. При увеличении H до $H_{cr}^{(2)}$ происходят инициирование химических реакций в объеме частиц, выход и зажигание летучих веществ за время ~ 10 мс. При увеличении плотности энергии излучения H до $H_{cr}^{(3)}$ происходит инициирование другого типа термохимических реакций, приводящих к зажиганию нелетучего остатка за время ≤ 100 мс.

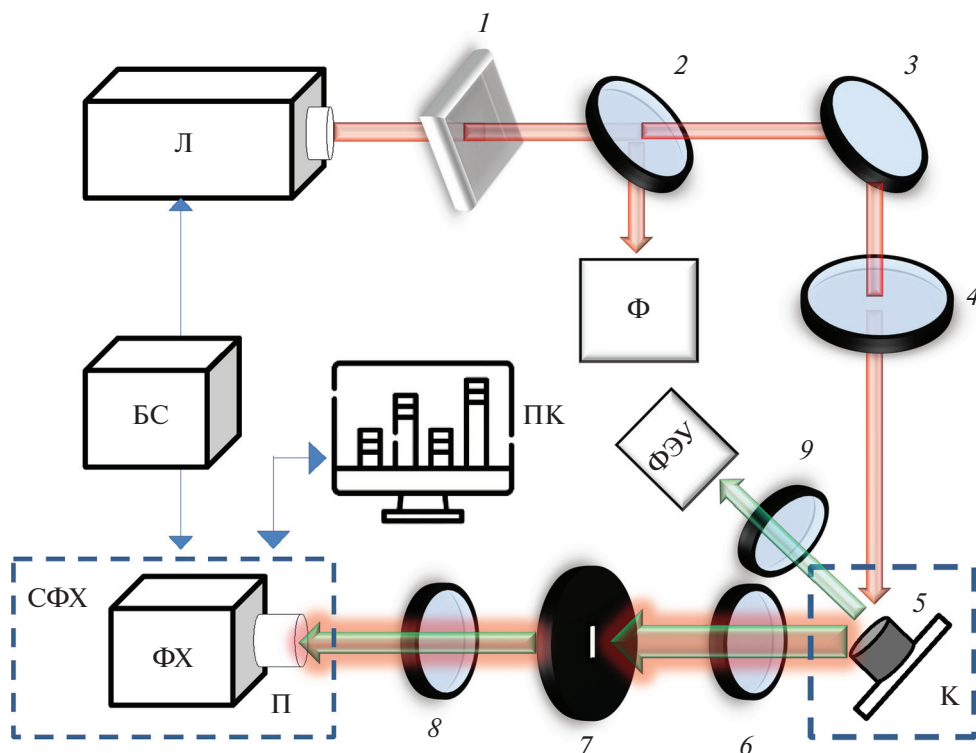


Рис. 1. Функциональная схема экспериментальной установки: 1 – нейтральные светофильтры; 2 – светоделительная пластина; 3 – поворотное зеркало; 4 – линза ($F = 25$ см); 5 – экспериментальная сборка с образцом; 6, 8, 9 – линзы ($F = 10$ см); 7 – спектрально-временная щель; Л – импульсный Nd:YAG-лазер, Ф – фотодиод, ФХ – фотохронограф, П – полихроматор, СФХ – спектрофотохронограф “ВЗГЛЯД-2А”, БС – блок синхронизации, ПК – персональный компьютер, ФЭУ – фотоэлектронный умножитель, К – экспериментальная камера.

В нашей работе [10] проведено исследование зажигания каменных углей импульсами первой гармоники неодимового лазера в режиме модулированной добротности с длиной волны $\lambda = 1064$ нм длительностью 14 нс). Выделены две стадии зажигания, имеющие пороговый характер. Первая стадия с порогом $H_{cr}^{(1)}$ связана с образованием плазменного факела, выходом и зажиганием летучих веществ. При увеличении плотности энергии до $H_{cr}^{(2)}$ во временном интервале ≤ 1 мс наблюдается зажигание нелетучего остатка угольных частиц. Таким образом, результаты работы [10] показали различие в механизмах лазерного зажигания углей импульсами с длительностью 120 мкс и 14 нс.

Для уточнения механизма зажигания рассмотренных в работе [10] марок углей необходимо проведение спектральных измерений. Настоящая работа является продолжением исследований, начатых в [10]. Для зажигания углей используется вторая гармоника неодимового лазера (532 нм, 10 нс). Проведено измерение энергетических характеристик зажигания и спектрально-кинетических характеристик свечения, возникающего при

воздействии лазерных импульсов на таблетизированные образцы частиц углей с размерами ≤ 63 мкм. Проведено сравнение с результатами работы [10].

2. ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В экспериментах применялись следующие марки углей Кузнецкого угольного бассейна (Россия): длинно-пламенный газовый (ДГ) Соколовского месторождения, газовый (Г) Ленинского месторождения, жирный (Ж) Никитинского месторождения, коксовый (К) Киселевско-Прокпьевского месторождения. Для получения экспериментальных образцов производили помол угля на шаровой мельнице АГО-2 и мокрое просеивание через сито с ячейкой 63 мкм. Просеянный порошок собирали в специальную посуду, закрытую для доступа воздуха. Распределение частиц по размерам проводилось с помощью лазерного дифрактометра Analystette 22 производства компании Fritsch (Germany). Размеры частиц находятся в диапазоне 0.5–63 мкм с максимумом

Таблица 1. Результаты технического анализа аналитических проб углей

Марка угля	Технический анализ, %			C, %
	W^a	A^d	V^{daf}	
ДГ, шахта “им. В.Д. Ялевского”	5.7	4.7	42.6	74.3
Г, шахта “им. Кирова”	1.2	3.3	40.4	81.3
Ж, шахта “Тихова”,	0.8	7.8	33.3	80.2
К, ООО “Участок Коксовый”	0.6	4.9	21.3	87.7

Примечание: W^a – влага аналитическая, A^d – зольность, V^{daf} – выход летучих веществ, C – содержание углерода на органическую массу угля.

распределения при 20 мкм. Результаты технического анализа приведены в табл. 1.

В экспериментах использовались прессованные образцы в виде таблеток плотностью $\rho = 1 \text{ г/см}^3$, диаметром 5 мм и толщиной 2 мм. Эксперименты проводились на установке, функциональная схема которой представлена на рис. 1.

Зажигание углей осуществлялось при помощи единичных импульсов излучения второй гармоники ($\lambda = 532 \text{ нм}$) YAG : Nd³⁺-лазера, работающего в режиме модуляции добротности с длительностью импульса $\tau_i = 10 \text{ нс}$ и энергией в импульсе до 0.5 Дж. Излучение лазера ослаблялось нейтральными светофильтрами 1 (рис. 1). Для контроля энергии часть излучения (8%) отводилась прозрачной стеклянной пластиной 2 на калиброванный фотодиод. При помощи поворотного зеркала 3 и фокусирующей линзы 4 с фокусным расстоянием $F = 25 \text{ см}$ излучение направлялось на образец 5, находящийся на массивном основании в экспериментальной камере. Конструкция держателя позволяла устанавливать образец 5 под углом 45° к лазерному лучу и оптической оси измерительной схемы. Диаметр лазерного пятна на образце составлял $d = 2.5 \text{ мм}$. Энергия лазерного излучения определялась с помощью пирозлектрического измерителя энергии PE50BF-C производства компании Ophir® Photonics (Israel).

Для регистрации свечения в приповерхностной области образца использовалось два канала. В первом канале изображение поверхности образца с помощью линзы 9 (рис. 1) с фокусным расстоянием 10 см строилось на фотокатоде фотоэлектронного умножителя в масштабе 1 : 1. По данному каналу регистрировалась кинетика интегрального по спектру свечения. Второй канал включает полихроматор и фотохронограф на базе электронно-оптического преобразователя (ЭОП), работающий в режиме линейной развертки, ко-

торые в едином комплексе представляют собой спектрофотохронограф. Изображение поверхности образца с помощью линзы 6 строилось в плоскости спектрально-временной щели 7. Отверстие в щели имело размеры $0.2 \cdot 0.1 \text{ мм}$ и определяло спектральное и временное разрешение регистрирующей системы. Изображение спектрально-временной щели с помощью линзы 8 в масштабе 1 : 1 передавалось на вход полихроматора. Таким образом, пространственное разрешение в области объекта соответствовало размеру щели. Полихроматор раскладывал свечение на составляющие в спектральном диапазоне 350–750 нм. Далее полоска спектра с помощью фотохронографа разворачивалась во времени. Световая матрица с выходного экрана ЭОП считывалась ПЗС-матрицей (ПЗС – прибор с зарядовой связью). Сигнал ПЗС-матрицы передавался на запоминающее устройство в компьютер для последующей цифровой обработки. Спектральное разрешение составляло величину равную 10 нм, временное разрешение определялось используемой разверткой фотохронографа. В данной работе использовалась развертка 520 нс/экран (временное разрешение – 7 нс) и развертка 2 мс/экран (временное разрешение – 20 мкс). Запуск лазера и развертки фотохронографа в соответствующие моменты времени осуществлялся с помощью импульсного генератора Г5-56.

Зарегистрированный сигнал представлял собой матрицу, вертикальные элементы которой позволяли построить спектр свечения образца в диапазоне 350–750 нм в определенный момент времени, а горизонтальные элементы – кинетику свечения образца на выбранной длине волны в пределах указанного выше спектрального диапазона. Цифровую обработку информации по спектрам свечения, зарегистрированным на экране ЭОП, проводили с использованием прикладного пакета программ [14]. Для коррекции

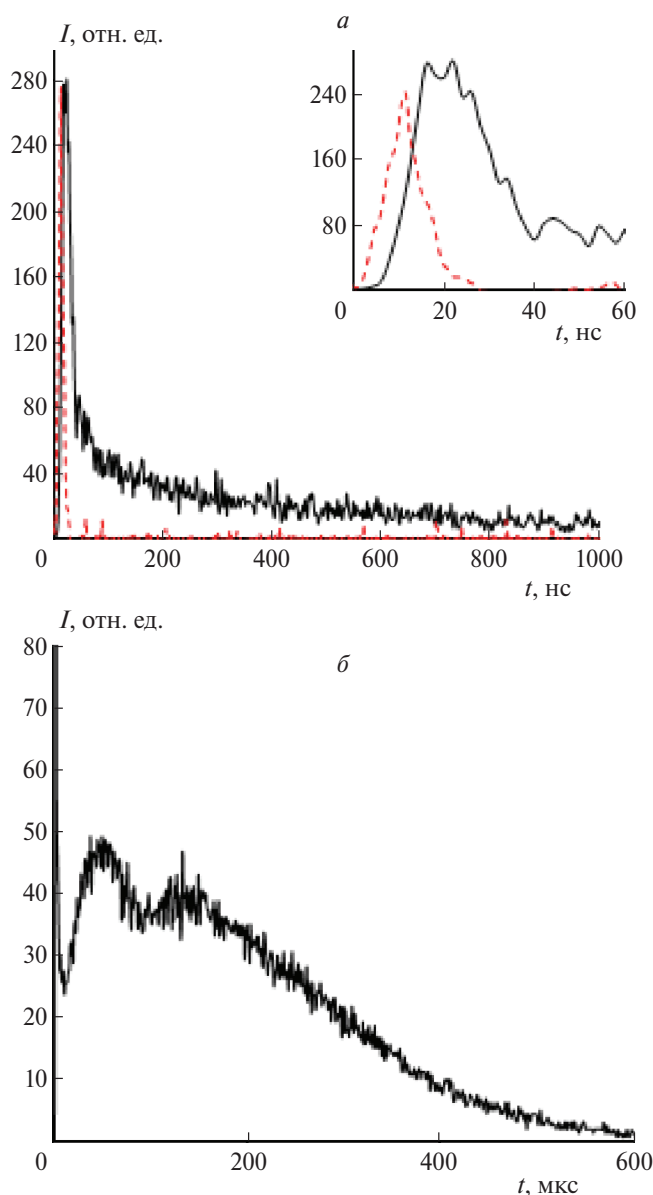


Рис. 2. Типичные осциллограммы первого (а) и второго (б) типов свечения угля марки ДГ (на врезке представлен начальный участок свечения во временном интервале 0–60 нс; штриховая линия — лазерный импульс).

спектров свечения на спектральную чувствительность измерительного тракта применялся метод эталонной лампы [15].

3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

В работе проведено исследование порогов зажигания всех указанных выше марок углей и кинетических характеристик свечения в зависимости от плотности энергии лазерных импульсов. Эксперименты проводились в среде воздуха при атмосферном давлении. Использовался первый

канал измерительной схемы (рис. 1). Для всех марок углей выделено два типа свечения, имеющие резко различающиеся пороговые характеристики в зависимости от плотности энергии лазерного излучения.

Типичные осциллограммы для угля марки ДГ представлены на рис. 2. Кинетические кривые свечения первого типа (рис. 2а) для углей марок Г, Ж, и К имеют аналогичный характер. Интенсивность свечения достигает максимального значения в момент окончания лазерного импульса. После этого следуют быстрый спад за время ~30–40 нс и последующая релаксация свечения во временном интервале ~1 мкс. На кинетической кривой свечения второго типа (рис. 2б) для угля марки Г, как и для угля марки ДГ, наблюдается два максимума. Для углей марок Ж и К второй максимум отсутствует. Для всех марок углей свечение второго типа регистрируется во временном интервале 30–500 мкс (рис. 2б).

Зажигание энергетических материалов, к которым относятся взрывчатые вещества и различные виды топлив, в том числе и уголь, имеет статистический характер. В связи с этим измерялись вероятности появления обнаруженных типов свечения в зависимости от плотности энергии лазерных импульсов. Для этого проводилось облучение единичными импульсами $N = 10$ образцов определенной марки угля на фиксированной плотности энергии и вычислялась вероятность P :

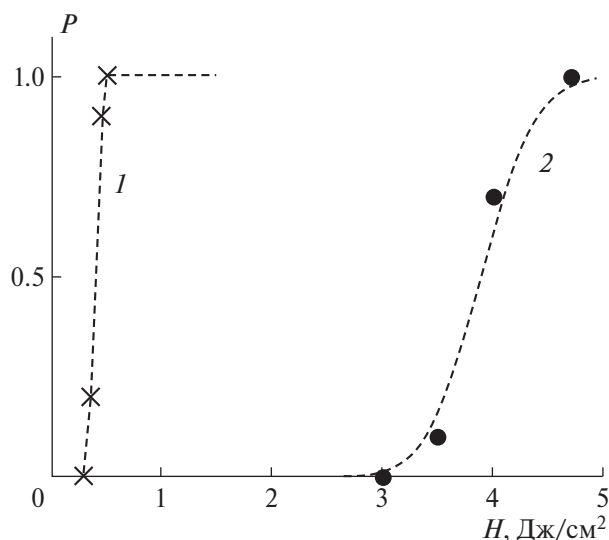


Рис. 3. Зависимость вероятности появления (P) обнаруженных типов свечения для угля марки ДГ от плотности энергии лазерных импульсов: 1 — первый тип свечения, $H_{cr}^{(1)} = (0.40 \pm 0.05)$ Дж/см² (рис. 2а); 2 — второй тип свечения, $H_{cr}^{(2)} = (3.9 \pm 0.4)$ Дж/см² (рис. 2б).

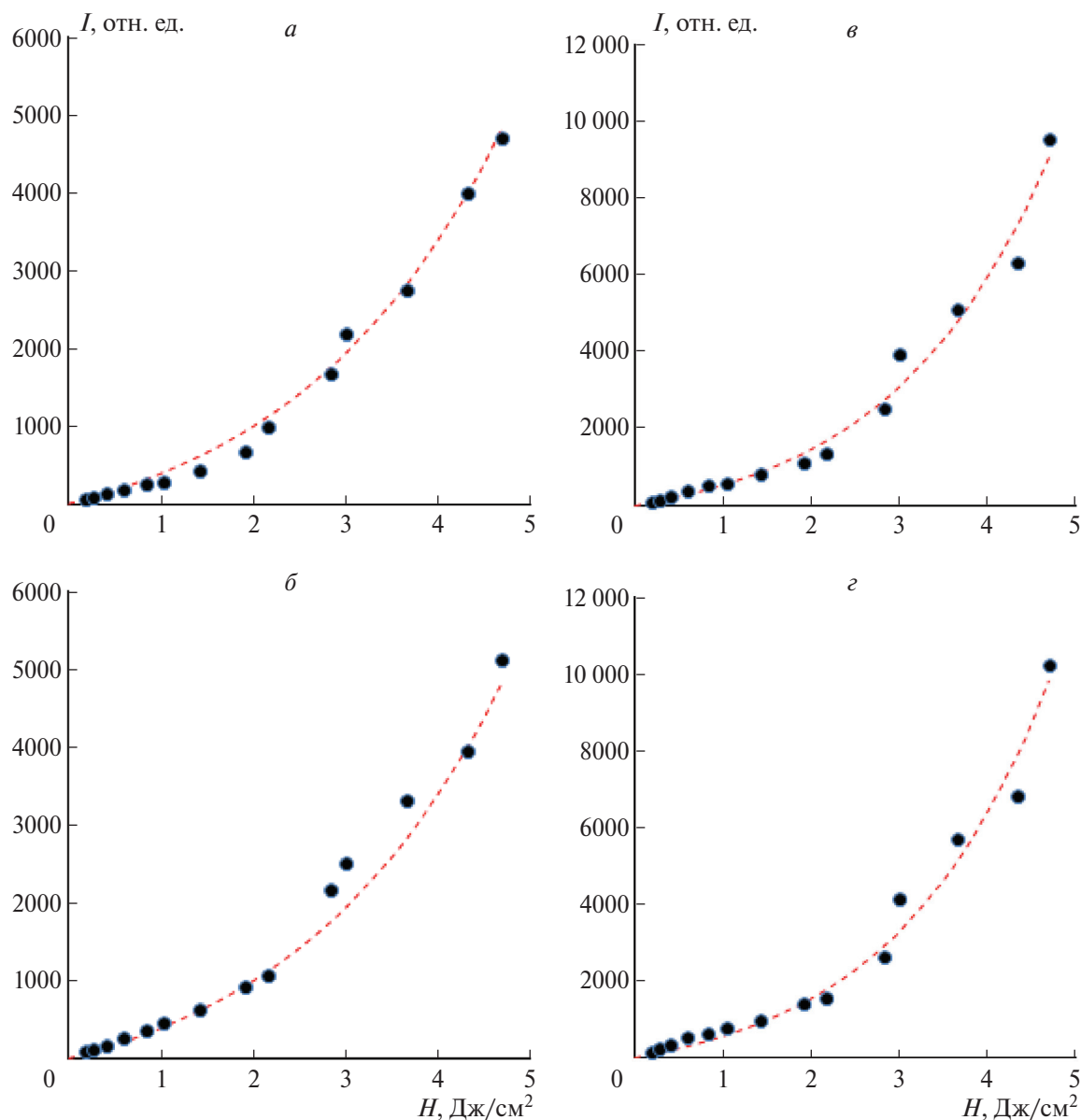


Рис. 4. Зависимость амплитуды интенсивности свечения I от плотности энергии H в момент времени, соответствующий окончанию лазерного импульса, для следующих марок угля: а – ДГ, б – Г, в – Ж, г – К.

$$P = n/N = n/10, \quad (1)$$

где n – число зарегистрированных фотоумножителем вспышек.

Эксперименты повторялись при различных плотностях энергии для обоих типов свечения. Для примера, результат для угля марки ДГ представлен на рис. 3.

В предположении, что вероятность события зажигания образцов распределяется по нормальному закону, экспериментальные точки аппроксимировались интегралом вероятностей, (кривые на рис. 3):

$$p(H) = \frac{1}{\Delta H \sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^H \exp \left\{ -\frac{(t - H_{cr})^2}{2\Delta H^2} \right\} dt, \quad (2)$$

где H – плотность энергии лазерного излучения, H_{cr} – плотность энергии, соответствующая 50%-ной вероятности появления вспышки, которую принимаем за порог зажигания; ΔH – среднеквадратичное отклонение. Как видно из рис. 3, экспериментальные значения $p(H)$ хорошо описываются выражением (2), что свидетельствует о правильности предположения о нормальном распределении $p(H)$.

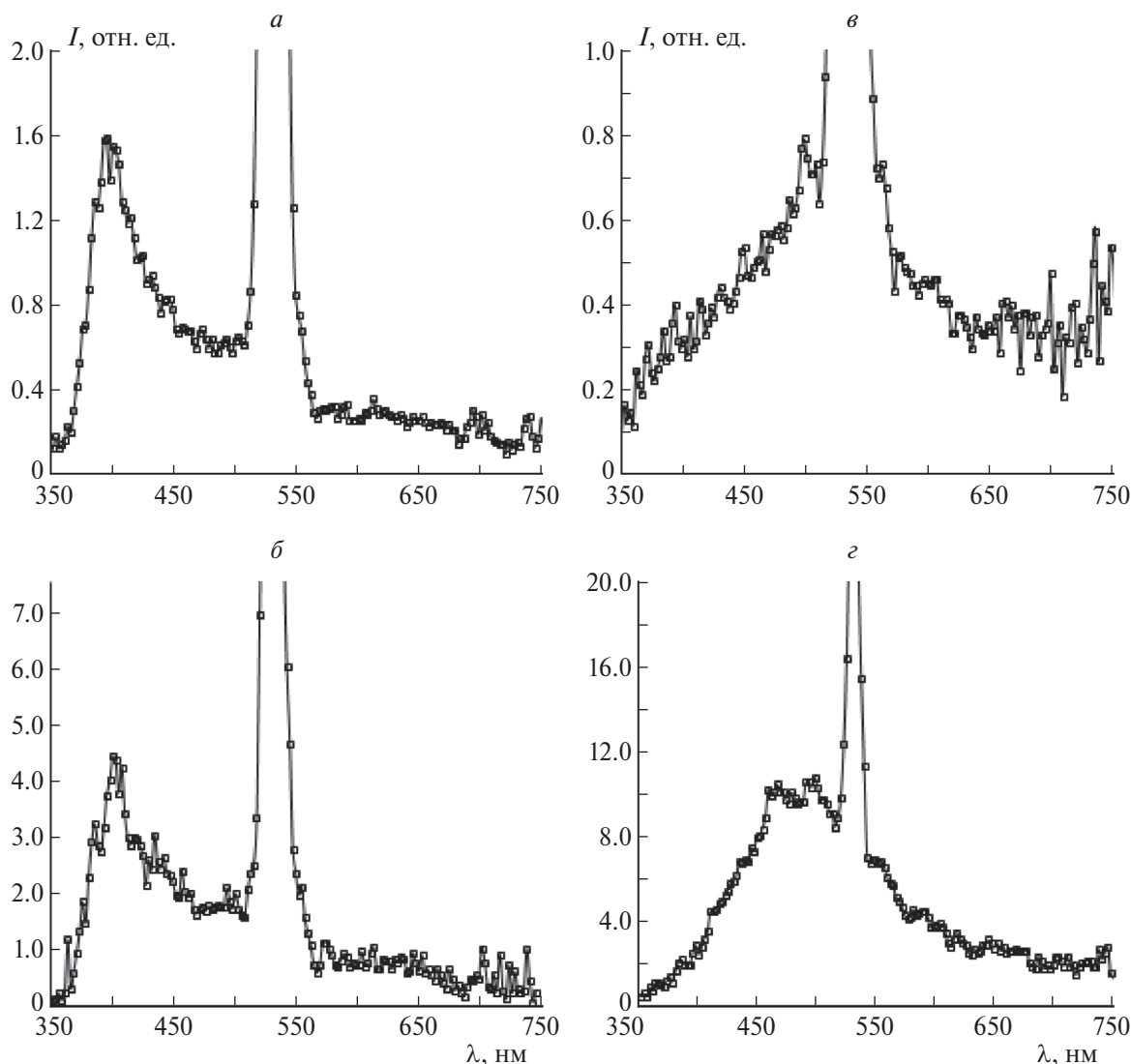


Рис. 5. Спектры свечения образцов в момент времени 20 нс от начала лазерного импульса для следующих марок угля: *а* – ДГ, *б* – Г, *в* – Ж, *г* – К.

Эксперимент проводился для всех марок углей. Результаты обработки представлены в табл. 2.

Во второй серии экспериментов были проведены измерения амплитуды интенсивности свечения I всех марок углей в зависимости от плотности энергии H в момент времени, соответствующий окончанию лазерного импульса. Результаты представлены на рис. 4. Наблюдается существенно нелинейная зависимость $I(H)$.

В следующей серии экспериментов использовался второй канал регистрации свечения (рис. 1), с помощью которого возможно измерение спектров свечения образцов углей в различные моменты времени от начала лазерного импульса. Спектры свечения первого типа в моменты времени 20 и 100 нс от начала лазерного импульса

для всех исследуемых марок углей представлены на рис. 5 и 6 соответственно. На рис. 5а участок спектра 500–560 нм перекрывается рассеянным лазерным излучением (532 нм), которое попадает на фотокатод ЭОП, несмотря на принятые меры для его фильтрации, и дает сигнал с амплитудой, как правило, выходящий за предел возможности измерительной аппаратуры. На спектры свечения через 100 нс (рис. 5б) после начала воздействия лазерного импульса рассеянное лазерное излучение влияния не оказывает.

На рис. 7 представлены спектры свечения в моменты времени, соответствующие максимумам на кинетических кривых типа представленной на рис. 2б для всех марок углей.

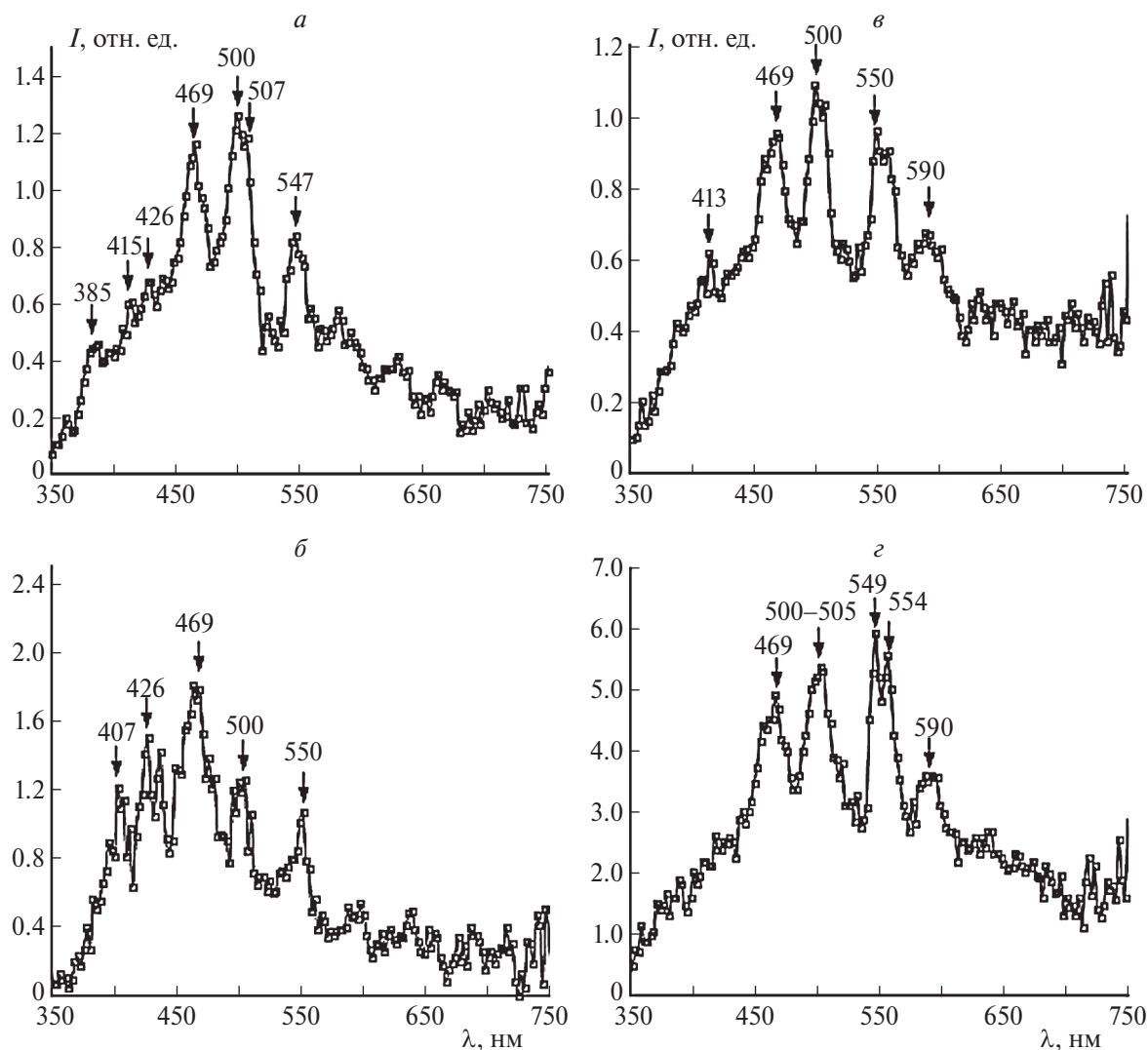


Рис. 6. Спектры свечения образцов в момент времени 100 нс от начала лазерного импульса следующих марок угля: а – ДГ, б – Г, в – Ж, г – К

4. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Использование таблетизированных образцов связано с тем, что при воздействии мощного импульсного лазерного излучения на образцы насыпной плотности угольные частицы разлетаются в результате возникновения импульса отдачи при инициировании процессов в них, изучаемых в данной работе. Тем не менее изучаемые процессы связаны с зажиганием отдельных частиц, а распространение пламени между частицами образца отсутствует.

Этот вывод сделан на основании следующих экспериментов. В работе [1] угольные частицы зажигались в восходящем ламинарном потоке с использованием неодимового лазера с длительностью импульса 150 мкс. Концентрация частиц

была такова, что исключалась передача пламени от одной частицы к другой, поэтому регистрировалось свечение отдельных частиц. Длительность свечения частиц антрацита и битумозного угля составляла 30 и 50 мс соответственно [1].

В наших экспериментах при зажигании угольных таблеток и образцов насыпной плотности лазерными импульсами с длительностью 120 мкс установлено, что максимальное время горения составляет от 30 до 100 мс для бурого угля [7, 8]. Таким образом, в условиях наших экспериментов регистрировалось горение отдельных частиц и отсутствовало распространение пламени в образцах углей. При использовании излучения с наносекундной длительностью импульса ситуация не изменится.

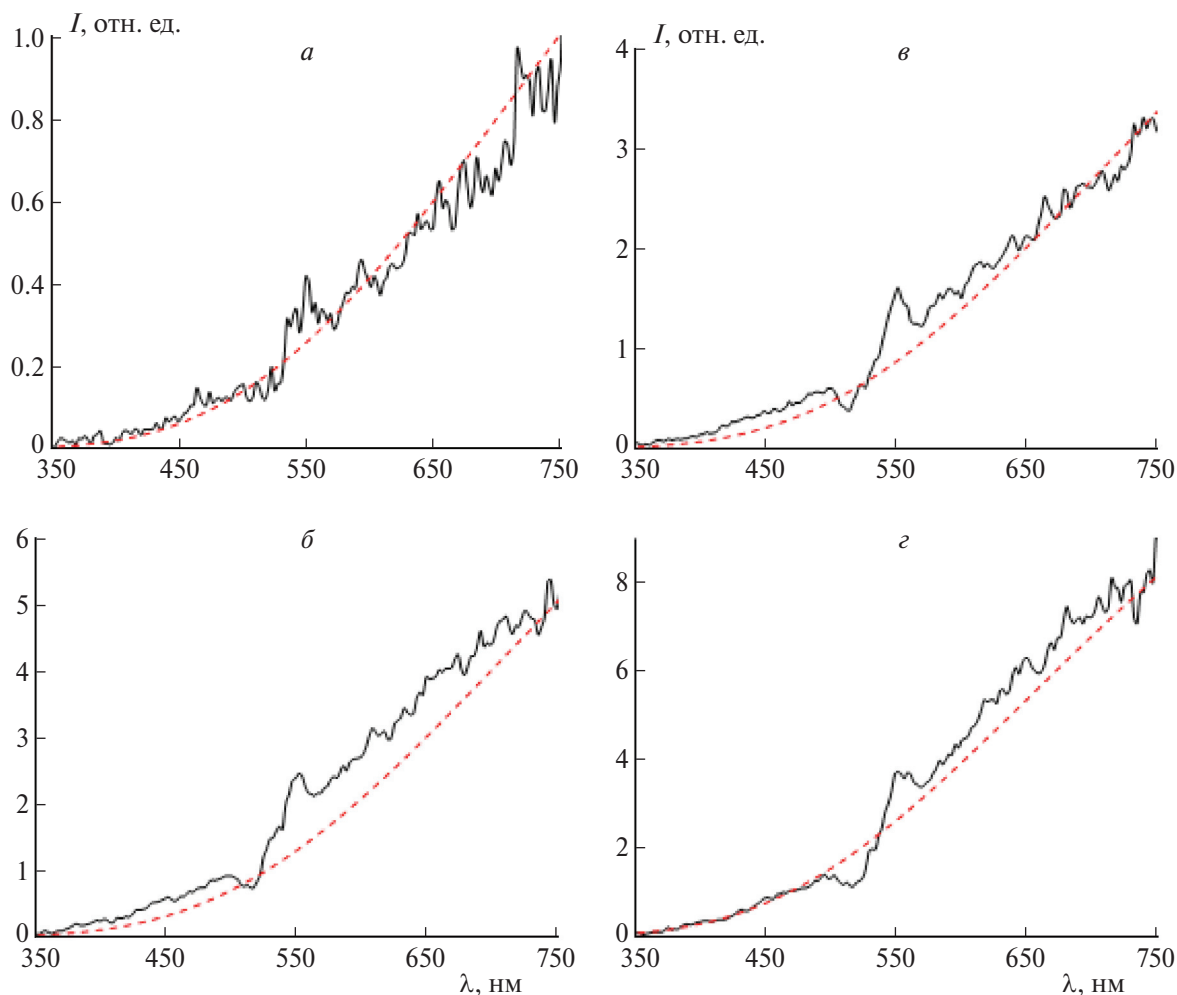


Рис. 7. Спектры свечения образцов в моменты времени, соответствующие максимумам на кинетических кривых типа рис. 2б, для следующих иарок угля: а – ДГ, б – Г, в – Ж, г – К. Штриховые кривые – аппроксимация формулой Планка при температуре (2400 ± 100) К.

Таблица 2. Пороги зажигания углей на различных стадиях

Марка угля	$H_{cr}^{(1)}$, Дж/см ²	$H_{cr}^{(2)}$, Дж/см ²
ДГ	0.40 ± 0.05	3.9 ± 0.4
Г	0.30 ± 0.05	3.5 ± 0.3
Ж	0.25 ± 0.03	3.0 ± 0.2
К	0.20 ± 0.02	2.5 ± 0.2

Прежде всего, отметим кардинальное различие спектрально-кинетических и энергетических характеристик стадий зажигания углей лазерными импульсами микросекундной [4–9] и наносекундной длительности, используемыми в [10] и данной работе. Это связано с различием мощности излучения при использовании импульсов с одинаковыми плотностями энергии, которые в 10^5 раз выше у импульсов наносекундной длительности.

Сравнение с результатами работы [10], где проводились исследования кинетических характеристик свечения при воздействии на образцы тех же марок углей излучением лазерных импульсов первой гармоники (1064 нм, 14 нс), позволяет сделать вывод о качественном подобии кинетических характеристик (рис. 2) при воздействии лазерным излучением различных длин волн. Как и в [10], наблюдается два типа кинетических зависимостей, интегральных по спектру свечения, имеющих пороговый характер.

На рис. 8 представлены зависимости $H_{cr}^{(1)}$ и $H_{cr}^{(2)}$, от выхода летучих веществ, измеренные при воздействии излучением с $\lambda = 532$ и 1064 нм. Для $\lambda = 532$ нм значения H_{cr} взяты из табл. 2, для $\lambda = 1064$ нм – из работы [10]. Пороги для H_{cr} при использовании излучения с $\lambda = 532$ нм для каждой

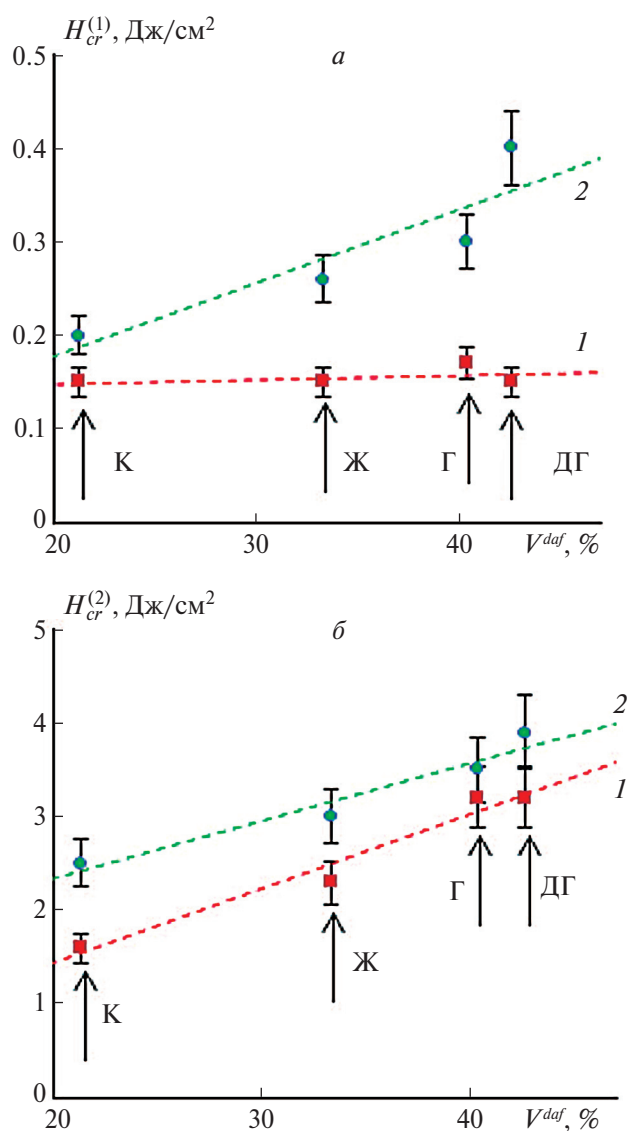


Рис. 8. Зависимости $H_{cr}^{(1)}$ (а) и $H_{cr}^{(2)}$ (б) от выхода летучих веществ, V_{daf} , измеренные при воздействии излучением с $\lambda = 1064$ (1) и 532 нм (2).

марки угля превышают соответствующие значения для излучения с $\lambda = 1064$ нм.

Для однозначного объяснения различия значений H_{cr} для $\lambda = 532$ и 1064 нм требуются дополнительные исследования. На данном этапе можно предположить, что инициирование химических реакций в углях при поглощении излучения первой гармоники лазера с наносекундной длительностью импульса осуществляется при меньших плотностях энергии излучения.

В работе [10] диапазон плотностей мощности, воздействующей на образцы был следующим: $W = (0.15-9) \cdot 10^8$ Вт/см². В настоящей работе использован диапазон $(0.15-5) \cdot 10^8$ Вт/см². Согласно

Таблица 3. Значения параметров A и H_0 для зависимости $I(H)$ в формуле (3)

Марка угля	A	H_0 , Дж/см ²
ДГ	720	2,3
Г	720	2,3
Ж	720	1,8
К	720	1,75

изложенному в работах [16–19], в этом диапазоне плотностей мощности лазерных импульсов с длительностью $\sim 10^8$ с при поглощении излучения непрозрачными материалами происходят процессы плавления, испарения и оптический пробой, сопровождающийся лавинной ионизацией испаренного вещества.

Можно предположить, что при плотностях энергии $H > H_{cr}^{(1)}$ в соответствующих марках углей осуществляется оптический пробой с образованием частично ионизированной плазмы. С этих позиций рассмотрим зависимость интенсивности свечения образцов углей от плотности энергии лазерных импульсов (рис. 4). Рассматриваемое свечение возникает в результате излучательной рекомбинации электронов с ионами или в результате неупругого столкновения электронов с атомами в плазменном факеле.

Предполагаем, что интенсивность свечения пропорциональна концентрации электронов, образующихся в процессе лавинной ионизации вещества в поле электромагнитной волны во время лазерного импульса с плотностью энергии $H > H_{cr}^{(1)}$,

В этом случае можно получить рабочую формулу для обработки зависимости амплитуды интенсивности свечения (I) от плотности энергии (H) лазерного импульса:

$$I = A(e^{H/H_0} - 1), \quad (3)$$

где A и H_0 – подгоночные параметры; H_0 имеет смысл характеристической плотности энергии, при которой интенсивность свечения при разномножении электронов в процессе лавинной ионизации возрастает в 1.7 раза. Штриховые кривые на рис. 4 построены с помощью формулы (3) при значениях A и H_0 , указанных в табл. 3. Таким образом, нелинейные зависимости амплитуды свечения углей от плотности энергии лазерных импульсов удовлетворительно объясняются в рамках модели оптического пробоя исследуемых материалов.

Таблица 4. Линии свечения плазмы углей в спектрах на рис. 6

λ_{exp} , нм	Центр свечения	λ_{lit} , нм	Марка угля
382, 385	C ₂	382.56, 385.22 [20]	ДГ, Г, Ж, К
400, 407, 413	N	400.36, 405.78, 410.99 [21]	ДГ, Г, Ж, К
			ДГ, Г, К
426	СII, CI	426.7 426.9 [21]	ДГ, Г, Ж, К
438	СII, CI	437.5, 437.1 [21]	ДГ, Г, К
469	C ₂	450–475 [22] $\Delta v = -1$	ДГ, Г, Ж, К
500	C ₂	480–515 [22] $\Delta v = 0$	ДГ, Г, Ж, К
550	C ₂	525–565 [22] $\Delta v = 1$	ДГ, Г, Ж, К
590	СII	588.98, 589.16 [21]	ДГ, Г, Ж, К

Рассмотрим спектры свечения первого типа, представленные на рис. 5. Спектры свечения, представленные на рис. 5а, измерены в момент окончания лазерного импульса и имеют сплошной характер. Для углей марок ДГ и Г максимум спектров свечения сосредоточен в УФ-области с максимумом при $\lambda = 400$ нм. Аналогичный спектр свечения мы получили при более жесткой фокусировке излучения и пробоя в среде воздуха при атмосферном давлении.

Для углей марок Ж и К максимумы спектров свечения находятся в видимой области (рис. 5в, г). Спектры свечения обоих типов, подобные спектрам на рис. 5, наблюдались при поглощении излучения СО₂-лазера непрозрачными микровключениями в щелочногалоидных кристаллах и оптическом пробое [17]. Таким образом, спектры на рис. 5 можно связать с оптическим пробоем вещества и образованием плотной плазмы.

С течением времени происходит расширение и разрежение плазмы, поэтому в спектрах на рис. 6, измеренных через 100 нс после начала лазерного импульса, можно выделить линии возбужденных атомов азота N и углерода (нейтрального атома CI и однократно ионизированного атома CII). Наиболее интенсивные полосы свечения связаны с колебательно-вращательным излучением диуглеродной молекулы C₂ (полосы Свана, переход $a^3\Pi_u - d^3\Pi_g$) [22]: $\lambda = 469$ нм ($\Delta\lambda = 450-475$ нм, $\Delta v = -1$); $\lambda = 500$ нм ($\Delta\lambda = 480-515$ нм, $\Delta v = 0$); $\lambda = 550$ нм ($\Delta\lambda = 525-565$ нм, $\Delta v = 1$). Длины волн линий свечения, наблюдаемые во всех исследованных марках углей, собраны в табл. 4.

Следует отметить, что спектральное разрешение в наших экспериментах составляло 10 нм, поэтому наблюдаемые близкорасположенные

пики свечения сгруппированы и их надежное разрешение возможно при использовании аппаратуры с лучшим спектральным разрешением, но, как правило, с гораздо худшим временным разрешением [18, 19], нежели в нашем случае.

Главный результат — это наблюдение свечения ионов CII, свидетельствующее об образовании частично ионизированной плазмы, возникающей в результате оптического пробоя угольных образцов. Таким образом, экспериментальные данные, представленные на рис. 5 и 6, также укладываются в рамки модели оптического пробоя и образования плазменного факела.

Проведем сравнительное качественное рассмотрение порогов $H_{cr}^{(1)}$, которое мы связываем с началом оптического пробоя образцов (рис. 3). Напряженность поля электромагнитной волны при оптическом пробое зависит от частоты излучения [23]:

$$E_{cr} = E_{cr}^0 (1 + \omega^2 \tau^2)^{1/2}, \quad (4)$$

где $E_{cr}^{(0)}$ — напряженность поля для статического случая, τ — время релаксации импульса электрона в лавине, ω — частота лазерного излучения. Из выражения (4) следует, что в общем случае $E_{cr}(\omega_2) > E_{cr}(\omega_1)$, поскольку $\omega_2 = 2\omega_1$. Так как $H_{cr} \sim E_{cr}^2$, то $H_{cr}(\omega_2) > H_{cr}(\omega_1)$ для соответствующей марки угля, что наблюдается в эксперименте (рис. 8).

При достижении критической плотностью энергии значения $H_{cr}^{(2)}$ (см. табл. 2 и рис. 2б) регистрируется свечение в субмиллисекундном временном интервале. Наблюдаемое свечение связано с инициированием термохимических реакций в объеме образцов углей, что приводит к воспламенению последних. В спектрах, представленных на рис. 7, можно выделить планковские составляющие с спектра, которые выделены штриховыми

линиями. Яркостные температуры указаны в подписи к рис. 7. Свечение связано с раскаленными углеродными частицами. На планковские спектры накладываются спектры свечения, связанные с выходом и воспламенением летучих веществ. Процессы зажигания микрочастиц каменных углей с подобными спектрами свечения мы наблюдали ранее при воздействии излучения с $\lambda = 1064$ нм и длительностью 120 мкс [24].

5. ВЫВОДЫ

1. При воздействии лазерных импульсов с длиной волны 532 нм длительностью 10 нс на микрочастицы каменных углей марок ДГ, Г, Ж, К выделено две стадии, различающиеся по кинетическим характеристикам свечения и порогам зажигания.

2. При превышении плотности энергии $H_{cr}^{(1)}$, конкретной для каждой марки угля, происходят оптический пробой и образование плотной плазмы со сплошным спектром свечения. По мере разлета и разрежения плазмы в спектрах регистрируется свечение однократно ионизированных атомов углерода СII, возбужденных атомов азота N, возбужденных молекул углерода C_2 и окиси углерода CO.

3. Максимум интенсивности свечения, связанный с плазмой, наблюдается по окончании лазерного импульса, время релаксации свечения составляет ~ 1 мкс. Амплитуда интенсивности свечения плазмы нелинейно возрастает с ростом плотности энергии H лазерных импульсов выше $H_{cr}^{(1)}$ для соответствующей марки угля, что свидетельствует о лавинном характере процесса образования центров свечения.

4. Пороги образования $H_{cr}^{(1)}$ при воздействии излучения с $\lambda = 532$ нм выше, чем $H_{cr}^{(1)}$, при воздействии излучения с $\lambda = 1064$ нм, что качественно согласуется с моделью оптического пробоя угольных образцов.

5. При плотности энергии излучения $H > H_{cr}^{(2)}$, конкретной для каждой марки угля, происходят инициирование термохимических реакций в объеме микрочастиц углей, выход и зажигание летучих веществ и нелетучего остатка угольных частиц в субмиллисекундном временном интервале.

Авторы выражают благодарность А.Н. Заостровскому за предоставленные образцы углей, Н.И. Федоровой за проведение технического анализа образцов и В.Д. Волкову за подготовку экспериментальных образцов углей.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-13-20041, (<https://rscf.ru/project/22-13-20041/>) и за счет гранта Кемеровской области – Кузбасса (соглашение с № 2 от 22.03.2022).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Chen J.C., Taniguchi M., Narato K., Ito K.* // Combust and Flame. 1994. V. 97. № 1. P. 107; [https://doi.org/10.1016/0010-2180\(94\)90119-8](https://doi.org/10.1016/0010-2180(94)90119-8)
2. *Глова А.Ф., Лысиков А.Ю., Зверев М.М.* // Квантовая электрон. 2009. Т. 39. № 6. С. 537.
3. *Taniguchi M., Kobayashi H., Kiyama K., Shimogori Y.* // Fuel. 2009. V. 88. № 8. P. 1478; <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2009.02.009>
4. *Адуев Б.П., Нурмухаметов Д.Р., Крафт Я.В., Исмагилов З.Р.* // ФМЗика горения и взрыва. 2022. Т. 58. № 5. С. 115; <https://doi.org/10.15372/FGV20220514>
5. *Адуев Б.П., Нурмухаметов Д.Р., Крафт Я.В., Исмагилов З.Р.* // Оптика спектроскопия. 2022. Т. 130. № 8. С. 1193; <https://doi.org/10.21883/OS.2022.08.52905.3750-22>
6. *Адуев Б.П., Нурмухаметов Д.Р., Крафт Я.В., Исмагилов З.Р.* // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 3. С. 13; <https://doi.org/10.31857/S0207401X22030025>
7. *Адуев Б.П., Нурмухаметов Д.Р., Нелюбина Н.В. и др.* // Хим. физика. 2016. Т. 35. № 12. С. 47; <https://doi.org/10.7868/S0207401X16120025>
8. *Адуев Б.П., Нурмухаметов Д.Р., Ковалев Р.Ю. и др.* // Оптика спектроскопия. 2018. Т. 125. № 2. С. 277; <https://doi.org/10.21883/OS.2018.08.46373.29-18>
9. *Aduев B.P., Kraft Y.V., Nurmukhametov D.R., Ismagilov Z.R.* // Combust. Sci. Technol. 2022. P. 1; <https://doi.org/10.1080/00102202.2022.2075699>
10. *Адуев Б.П., Нурмухаметов Д.Р., Белокуров Г.М., Крафт Я.В., Исмагилов З.Р.* // ХТТ. 2021. № 3. С. 65; <https://doi.org/10.31857/S0023117721030026>
11. *Коротких А.Г., Сорокин И.В., Архипов В.А.* // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 3. С. 41; <https://doi.org/10.31857/S0207401X22030074>
12. *Валиулин С.В., Онищук А.А., Палеев Д.Ю.* // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 4. С. 41; <https://doi.org/10.31857/S0207401X21040130>
13. *Адуев Б.П., Нурмухаметов Д.Р., Нелюбина Н.В., Лисков И.Ю., Исмагилов З.Р.* // Хим. физика. 2023. Т. 42. № 3. С. 3; <https://doi.org/10.31857/S0207401X23030032>
14. *Швайко В.Н., Кречетов А.Г., Адуев Б.П., Гудилин А.В., Серов С.А.* // ЖТБ. 2005. Т. 75. № 6. С. 59.
15. *Левшин Л.В., Салецкий А.М.* Люминесценция и ее измерения. М.: МГУ, 1989.
16. *Делоне Н.Б.* Взаимодействие лазерного излучения с веществом. Курс лекций. Уч. рук.-во. М.: Наука, 1989.

17. Горбунов А.В., Классен Н.В., Максимук М.Ю. // ЖТФ. 1992. Т.62. № 12. С. 39.
18. Liu K., He C., Zhu C. et al. // Trends Analyt. Chem. 2021. V. 143. P. 116357; <https://doi.org/10.1016/j.trac.2021.116357>
19. Cai J., Dong M., Zhang Y. et al. // Spectrochim. Acta, Part B. 2021. V. 180. P. 106195; <https://doi.org/10.1016/j.sab.2021.106195>
20. Пирс Р., Гейдон А. Отождествление молекулярных спектров М: Из-во иностр. лит., 1949.
21. NIST Standard Reference Database 78; <https://dx.doi.org/10.18434/T4W30F>
22. Ikegami T., Nakanishi F., Uchiyama M., Ebihara K. // Thin Solid Films. 2004. V. 457. № 1. P. 7; <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2003.12.033>
23. Сверхкороткие световые импульсы // Под ред. Шапиро С., М.: Мир, 1981.
24. Адуев Б.П., Нурмухаметов Д.Р., Крафт Я.В., Исмагилов З.Р. // Оптика и спектроскопия. 2020. Т. 128. № 12. С. 1898; <https://doi.org/10.21883/OS.2020.12.50327.187-20>

IGNITION OF COAL MICROPARTICLES BY LASER PULSES OF THE SECOND HARMONIC OF A NDODYMIUM LASER IN THE Q-SWITCHED REGIME

B. P. Aduiev^{1*}, D. R. Nurmukhametov¹, Ya. V. Kraft¹, and Z. R. Ismagilov¹

¹*Institute of Coal Chemistry and Material Science SB RAS, Kemerovo, Russia*

*E-mail: lesinko-iuxm@yandex.ru

The ignition of pelletized samples of hard coals of the long-flame gas (DG), gas (G), fat (L), coke (K) grades with particle sizes $\leq 63 \mu\text{m}$ by laser pulses ($\lambda = 532 \text{ nm}$, $\tau_i = 10 \text{ ns}$) was studied. When the critical radiation energy density $H_{cr}^{(1)}$, specific for each grade of coal, is exceeded, an optical breakdown occurs and a dense plasma with a continuous emission spectrum is formed. As the plasma expands and rarefies, the spectra show the emission of carbon ions CII, excited nitrogen atoms N, excited carbon molecules C_2 , and carbon monoxide CO. The plasma glow intensity peaks at the end of the laser pulse, and the glow relaxation time is $\sim 1 \mu\text{s}$. The plasma glow amplitude increases nonlinearly with increasing laser pulse energy density. At radiation energy density $H \geq H_{cr}^{(2)}$, specific for each grade of coal, thermochemical reactions are initiated in the volume of microparticles and coal particles are ignited in a submillisecond time interval.

Keywords: laser ignition, optical breakdown, coal, emission spectra, Swan bands, emission kinetics, coal plasma.

REFERENCES

1. Chen J.C., Taniguchi M., Narato K., Ito K. // *Combust and Flame*. 1994. V. 97. № 1. P. 107; [https://doi.org/10.1016/0010-2180\(94\)90119-8](https://doi.org/10.1016/0010-2180(94)90119-8)
2. Glova A.F., Lysikov A.Ju., Zverev M.M. // *Quantum Electron*. 2009. V. 39(6). P. 537; <https://doi.org/10.1070/QE2009v039n06ABEH013906>
3. Taniguchi M., Kobayashi H., Kiyama K., Shimogori Y. // *Fuel*. 2009. V. 88. № 8. P. 1478; <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2009.02.009>
4. Aduiev B.P., Nurmukhametov D.R., Kraft Y.V., Ismagilov Z.R. // *Combust. Explos. Shock Waves*. 2020. V. 58. P. 5; <https://doi.org/10.1134/S0010508222050148>
5. Aduiev B.P., Nurmukhametov D.R., Kraft Y.V., Ismagilov Z.R. // *Opt. Spectrosc.* 2022. V. 130. P. 962; <https://doi.org/10.21883/EOS.2022.08.54769.3750-22>
6. Aduiev B.P., Nurmukhametov D.R., Kraft Y.V., Ismagilov Z.R. // *Russ. J. Phys. Chem. B*. 2022. V. 16. P. 227; <https://doi.org/10.1134/S1990793122020026>
7. Aduiev B.P., Nurmukhametov D.R., Nelyubina N.V., Kovalev R.Y., Ismagilov Z.R. // *Russ. J. Phys. Chem. B*. 2016. V. 10. P. 963; <https://doi.org/10.1134/S1990793116060154>
8. Aduiev B.P., Nurmukhametov D.R., Kovalev R.Y., Kraft Ya.V., Ismagilov Z.R. // *Opt. Spectr.* 2018. V. 125. P. 293; DOI: 10.1134/S0030400X18080039
9. Aduiev B.P., Kraft Y.V., Nurmukhametov D.R., Ismagilov Z.R. // *Combust. Sci. Technol.* 2022. P. 1; <https://doi.org/10.1080/00102202.2022.2075699>
10. Aduiev B.P., Nurmukhametov D.R., Belokurov G.M., Kraft Ya.V., Ismagilov Z.R. // *Solid Fuel Chem.* 2021. V. 55. P. 194; <https://doi.org/10.3103/S0361521921030022>
11. Korotkikh A.G., Sorokin I.V., Arkhipov V.A. // *Russ. J. Phys. Chem. B*. 2022. V. 16. P. 253; <https://doi.org/10.1134/S1990793122020075>
12. Valiulin S.V., Onishchuk A.A., Paleev D.Yu. // *Russ. J. Phys. Chem. B*. 2021. V. 40. P. 41; <https://doi.org/10.31857/S0207401X21040130>
13. Aduiev B.P., Nurmukhametov D.R., Nelyubina N.V., Liskov I.Yu., Ismagilov Z.R. // *mRuss. J. Phys. Chem. B*. 2023. V. 17. P. 361; <https://doi.org/10.1134/S1990793123020033>
14. Shvaiko V.N. Photochronograph control "Vzglyad-2A"-Processing (Sight-Processing): A.s. № 2004610836. Rospatent. 2004. [in Russian].
15. Levshin L.V., Saletskii A.M. Luminescence and its measurements (Mosk. Gos. Univ., Moscow, 1989). [in Russian].
16. Delone N.B. Interaction of laser radiation with matter. Lecture course. Study guide. (Moscow: Nauka, Ch. ed. Phys.-Math. lit., 1989). [in Russian].
17. Gorbunov A.V., Klassen N.V., Maksimuk M.Yu. // *Tech. Phys.* 1992. V. 62. P. 39;
18. Liu K., He C., Zhu C. et al. // *Trends Analyt. Chem.* 2021. V. 143. P. 116357; <https://doi.org/10.1016/j.trac.2021.116357>
19. Cai J., Dong M., Zhang Y. et al. // *Spectrochim. Acta, Part B*. 2021. V. 180. P. 106195; <https://doi.org/10.1016/j.sab.2021.106195>
20. Pearse R., Gaydon A. The Identification of Molecular Spectra (Springer, Netherlands, 1976).
21. NIST Standard Reference Database 78 <https://dx.doi.org/10.18434/T4W30F>.
22. Ikegami T., Nakanishi F., Uchiyama M., Ebihara K. // *Thin Solid Films*. 2004. V. 457. № 1. P. 7; <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2003.12.033>
23. Ultrashort Light Pulses. Ed. S. Shapiro. M.: Mir. 1981. 480p.
24. Aduiev B.P., Nurmukhametov D.R., Belokurov G.M., Kraft Ya.V., Ismagilov Z.R. // *Opt. Spectrosc.* 2020. V. 128. P. 2008. <https://doi.org/10.1134/S0030400X20120838>

УДК 66.092.9:541.6

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ПРОЦЕССА ТЕРМИЧЕСКОЙ ДЕСТРУКЦИИ ПОЛИМЕРНЫХ СВЯЗУЮЩИХ ПРИ ПРОИЗВОЛЬНЫХ РЕЖИМАХ НАГРЕВА

© 2024 г. В. М. Юдин*

Центральный аэрогидродинамический институт им. проф. Н.Е. Жуковского, Жуковский, Россия

*E-mail: vmyudin@yandex.ru

Поступила в редакцию 18.12.2022;

после доработки 26.01.2023;

принята в печать 20.02.2023

Разработана математическая модель процесса термической деструкции полимерных связующих, учитывающая экспериментально установленные зависимости глубины разложения от температуры и величины коксового остатка от скорости нагрева. Разработана методика определения кинетических параметров процесса методом обратных задач. Определены кинетические параметры модели для шести связующих.

Ключевые слова: термическая деструкция, математическая модель, полимерные связующие, кинетические параметры, обратная задача.

DOI: 10.31857/S0207401X24030074 EDN: VGEDNS

ВВЕДЕНИЕ

При высокотемпературном нагреве элементов конструкций летательных аппаратов из армированных полимеров в поверхностных, прогретых до высоких температур, слоях материала происходит термическая деструкция связующего, оказывающая существенное влияние на работоспособность как самого элемента, так и всего аппарата. Поступление продуктов разложения в пограничный слой приводит к изменению теплообмена на наружной поверхности аппарата. Меняется процесс распространения тепла в материале — существенную роль начинают играть тепловые эффекты реакций разложения, перенос тепла газообразными продуктами разложения, изменение теплофизических свойств материала из-за образования пор и изменения химического состава связующего. Все это приводит к значительному изменению температур в элементах конструкции и, вследствие существенной зависимости прочностных характеристик армированных полимеров от температуры и степени разложения связующего — к изменению их несущей способности. Образующийся коксовый остаток оказывает влияние на радиофизические

характеристики материала, что может нарушить работу бортового радиолокатора.

Чтобы обеспечить работоспособность и эффективность летательного аппарата, указанные факторы необходимо учитывать при проектировании аппарата. Для этого необходимо иметь математическое описание процесса термической деструкции при произвольных режимах нагрева, знать или уметь определять входящие в это уравнение кинетические параметры процесса разложения используемого материала.

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ ПРОЦЕССА ТЕРМИЧЕСКОЙ ДЕКТРУКЦИИ ПОЛИМЕРНЫХ СВЯЗУЮЩИХ

Термическая деструкция полимерных связующих представляет собой сложный многостадийный процесс превращения исходного высокомолекулярного вещества в газообразные, жидкие и твердые продукты разложения [1, 2]. Согласно теории сложных химических реакций [3, 4] кинетику таких процессов можно описать суммарным кинетическим уравнением с эффективными кинетическими параметрами:

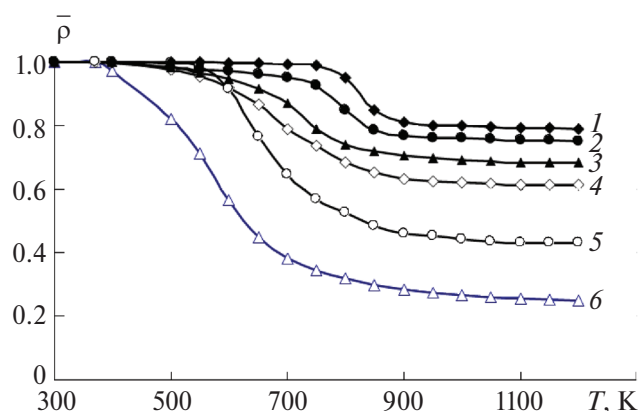


Рис. 1. Кривые зависимости глубины разложения от температуры для различных полимерных связующих: 1 – К-9ФА, 2 – К-9Х, 3 – ТСК, 4 – ФН, 5 – ЭТФ, 6 – ВШ-27Ф.

$$\frac{d\bar{\rho}}{dt} = -B \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) (\bar{\rho} - \bar{\rho}_c)^n, \quad (1)$$

где n , E , B – кинетические параметры: порядок реакции, энергия активации и коэффициент скорости, R – универсальная газовая постоянная, $\bar{\rho} = \rho/\rho_0$ – относительная плотность, $\bar{\rho}_c$ – относительная плотность коксового остатка, ρ_0 – начальная плотность, ρ – плотность в процессе нагрева.

Уравнение (1) использовалось практически во всех классических методах определения кинетических параметров процесса разложения веществ [5]. Существенным недостатком уравнения (1) является то, что в нем не учитывается следующий экспериментально установленный факт: глубина разложения полимера зависит от температуры (см. рис. 1), т.е. существует термогравиметрическая кривая разложения $\bar{\rho}_{gr}(T)$ – кривая изменения плотности полимера от температуры при его очень медленном нагреве и длительной выдержке при постоянной температуре.

В работе [6] уравнение (1) было модифицировано с учетом зависимости глубины разложения от температуры, определяемой термогравиметрической кривой зависимости $\bar{\rho}_{gr}(T)$:

$$\frac{d\bar{\rho}}{dt} = -B \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) [\bar{\rho} - \bar{\rho}_{gr}(T)]^n. \quad (2)$$

Там же разработан метод нахождения кинетических параметров в уравнении (2), проведены экспериментальные исследования и определены величины параметров для фенолформальдегидного резольного связующего с использованием данных по потере веса при нагреве по линейному

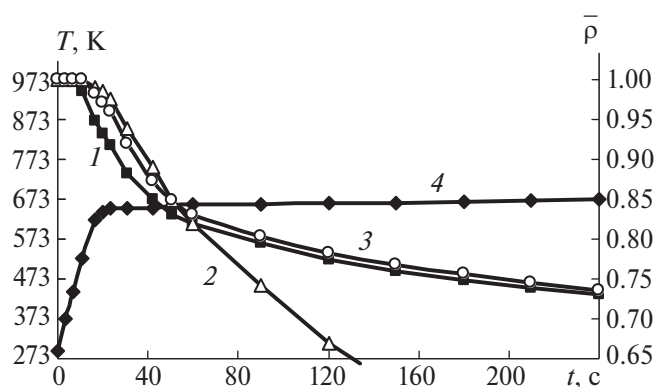


Рис. 2. Сравнение экспериментальных данных и результатов расчета термической деструкции фенолформальдегидного резольного связующего по уравнениям (1) и (2): 1 – эксперимент, 2 – расчет по уравнению (1), 3 – расчет по уравнению (2), 4 – температура.

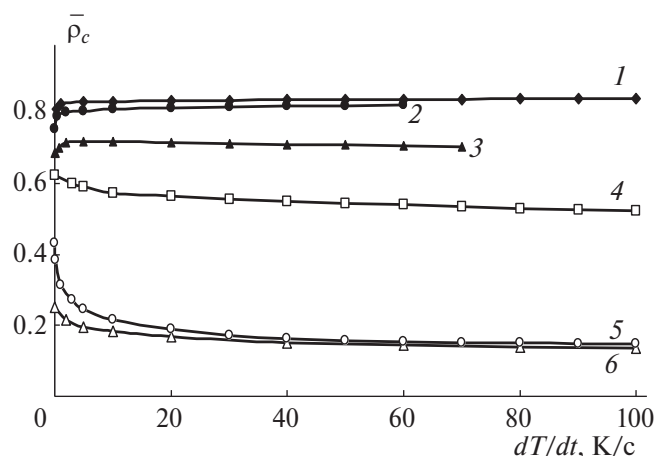


Рис. 3. Кривые зависимости величины коксового остатка от скорости нагрева для различных полимерных связующих: 1 – К-9ФА, 2 – К-9Х, 3 – ТСК, 4 – ФН, 5 – ЭТФ, 6 – ВШ-27Ф.

закону в диапазоне скоростей $\dot{T} = 1 - 10$ К/с. Было показано, что с учетом зависимости глубины разложения от температуры обеспечивается принципиальное улучшение описания процесса термической деструкции полимерных связующих (рис. 2).

В работе [7] при исследовании термической деструкции основных классов связующих было обнаружено, что величина коксового остатка зависит от скорости нагрева, причем для некоторых связующих эта зависимость весьма существенна. На рис. 3 представлены сглаженные кривые зависимости величины коксового остатка от скорости нагрева для ряда связующих.

Такая зависимость может быть обусловлена тем, что при различных скоростях подвода энергии разрыв молекулярных цепей полимера происходит в различных местах. Исходя из этого, можно предположить, что для каждой скорости нагрева $\dot{T}$ существует своя зависимость предельного разложения (термогравиметрическая кривая) — $\bar{\rho}_{gr}(T, \dot{T})$ и что эту зависимость можно представить в виде

$$\frac{1 - \bar{\rho}_{gr}(T, \dot{T})}{1 - \bar{\rho}_{gr}(T, 0)} = \frac{1 - \bar{\rho}_c(\dot{T})}{1 - \bar{\rho}_c(0)}. \quad (3)$$

Для обеспечения возможности расчета процесса деструкции при произвольных режимах нагрева примем, что в каждый момент времени разложение оставшейся реакционноспособной части материала происходит в соответствии с текущей температурой и скоростью ее изменения. Тогда кинетическое уравнение деструкции примет вид

$$\frac{d\bar{\rho}}{dt} = -B \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) [\bar{\rho} - \bar{\rho}_{gr}(T(t))]^n, \quad (4)$$

где $\bar{\rho}_{gr}(T(t))$ — термогравиметрическая кривая для данного закона изменения температуры, определяемая в процессе расчета деструкции.

Определим степень разложения полимера в процессе нагрева по произвольному режиму соотношением

$$\eta(t) = \int_0^t \frac{|d\bar{\rho}/d\tau|}{1 - \bar{\rho}_c(\dot{T})} d\tau. \quad (5)$$

Величина образовавшегося на данный момент времени кокса будет равна

$$\bar{\rho}_c(t) = \int_0^t \frac{|d\bar{\rho}/d\tau|}{1 - \bar{\rho}_c(\dot{T})} \bar{\rho}_c(\dot{T}) d\tau. \quad (6)$$

Если дальнейший нагрев будет происходить с постоянной скоростью, соответствующей скорости на данный момент времени, величину коксового остатка можно определить из выражения

$$\bar{\rho}_c(t) = \bar{\rho}_c(t) + \bar{\rho}_c(\dot{T}(t))(1 - \eta(t)). \quad (7)$$

С учетом принятых допущений и соотношений (3), (5)–(7) для термогравиметрической кривой при произвольном режиме нагрева получаем

$$\bar{\rho}_{gr}(T(t)) = 1 - \frac{1 - \bar{\rho}_{gr}(T, 0)}{1 - \bar{\rho}_c(0)} [1 - \bar{\rho}_c(t)]. \quad (8)$$

Для удобства последующего изложения материала и решения преобразуем уравнение (4) к виду

$$\frac{d\bar{\rho}}{dt} = -\exp\left(b - \frac{\Delta E}{T}\right) (\bar{\rho} - \bar{\rho}_{gr})^n, \quad (9)$$

где $b = \ln B$, $\Delta E = E/R$.

Уравнение (9) и соотношения (5)–(8) хорошо описывают процесс деструкции при произвольных режимах нагрева.

2. ПОСТАНОВКА И РЕШЕНИЕ ОБРАТНОЙ ЗАДАЧИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КИНЕТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ПОЛИМЕРОВ

Для определения кинетических параметров n , b и ΔE , входящих в уравнение (9), воспользуемся методом, предложенным в работе [6] и основанном на использовании данных об изменении веса образцов (относительной плотности связующего) при их нестационарном нагреве в изучаемом диапазоне скоростей и решении соответствующей обратной задачи. Этот метод предполагает измерение в процессе нагрева температуры $T^E(t)$ и веса $\omega^E(t)$ образца, по которому вычисляется относительная плотность разлагающегося полимера $\bar{\rho}^E(t)$.

Итак, пусть в результате проведения экспериментальных исследований получены: термогравиметрическая кривая при очень малой скорости нагрева или ступенчатом нагреве, зависимость величины коксового остатка от скорости нагрева и данные об изменении температуры испытуемого образца и относительной плотности связующего при линейном нагреве в изучаемом диапазоне скоростей нагрева. Полагая, что разложение связующего описывается уравнением (9) с учетом соотношений (5)–(8), можно вычислить изменение относительной плотности для всех испытанных образцов, а, следовательно, и поставить задачу определения кинетических параметров из условия наилучшего совпадения расчетных и экспериментальных кривых изменения относительной плотности для всей обрабатываемой серии из K испытаний. Принимая за меру близости расчетной и экспериментальной зависимостей величину среднеквадратичного отклонения, получаем уравнение

$$F(n, b, \Delta E) = \frac{1}{K} \sum_{k=1}^K \frac{1}{t_k} \int_0^{t_k} [\bar{\rho}(t) - \bar{\rho}^E(t)]^2 dt = \min, \quad (10)$$

решение которого при вытекающих из термохимических соображений ограничениях:

$$n > 0, \quad b > 0, \quad \Delta E > 0,$$

и определит искомые кинетические параметры. Здесь k — номер эксперимента, t_k — продолжительность эксперимента.

Для решения задачи (10) положим, что порядок реакции n является постоянным, коэффициент скорости b зависит от степени разложения, а энергия активации ΔE — от температуры. Представляя указанные зависимости в виде линейных сплайнов:

$$b(\eta) = b(b_1, \dots, b_M), \quad \Delta E = \Delta E(\Delta E_1, \dots, \Delta E_L), \quad (11)$$

сводим задачу (10) к отысканию минимума функции F относительно $1 + M + L$ переменных — порядка реакции и параметров сплайнов.

Для определения расчетных зависимостей относительной плотности полимера уравнение (9) решается численно с использованием неявной формы метода Эйлера:

$$\bar{\rho}_j = \bar{\rho}_{j-1} - \exp\left(b_j - \frac{\Delta E}{T_j}\right)(\bar{\rho}_j - \bar{\rho}_{gr,j})^n \Delta t, \quad (12)$$

где Δt — шаг интегрирования.

Интегралы в выражениях (5) и (6) вычисляются по методу прямоугольников:

$$\eta_j = \sum_{i=1}^j \frac{|\bar{\rho}_i - \bar{\rho}_{i-1}|}{1 - \bar{\rho}_{c,i}}, \quad (13)$$

$$\bar{\rho}_{cj} = \sum_{i=1}^j \frac{|\bar{\rho}_i - \bar{\rho}_{i-1}|}{1 - \bar{\rho}_{c,i}} \bar{\rho}_{c,i}, \quad (14)$$

$$\bar{\rho}_{gr,j} = 1 - \frac{1 - \bar{\rho}_{gr}(T_j, 0)}{1 - \bar{\rho}_c(0)} (1 - \bar{\rho}_{c,j}). \quad (15)$$

В связи с нелинейностью разностного уравнения (12) вся система (11)–(15) решается на каждом временном шаге итерационным методом.

Соответственно, разностный аналог уравнения (10) имеет вид

$$F = \left[\frac{1}{K} \sum_{k=1}^K \frac{1}{t_k} \sum_{j=1}^{J_k} (\bar{\rho}_{kj} - \bar{\rho}_{kj}^E)^2 \Delta t_k \right]^{1/2} = \min. \quad (16)$$

Для отыскания минимума функции F используется метод сопряженных градиентов. Необходимые для этого компоненты градиента функции F по искомым параметрам определяются прямым численным методом — вычислением функции на

приращениях искомых параметров. Особо следует отметить, что минимизируемая функция F имеет так называемый овражный характер. Поэтому целесообразно отыскивать решение задачи определения кинетических параметров методом последовательного увеличения числа узлов сплайнового представления разыскиваемых функций, начиная с 1 и используя полученные результаты в качестве начальных для последующего приближения. Эта процедура продолжается до тех пор, пока величина среднеквадратичного отклонения расчетных значений относительной плотности от экспериментальных не станет меньше погрешности измерения или не перестанет уменьшаться. Решение системы уравнений (11)–(16) в совокупности с поиском минимума методом сопряженных градиентов обеспечивает определение кинетических параметров процесса терморазложения исследуемого материала.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КИНЕТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В соответствии с изложенной математической моделью процесса термической деструкции и методом определения кинетических параметров были проведены расчеты по определению указанных параметров для следующих марок полимерных связующих:

- 1) ЭТФ на основе эпокситрифенольной и анилиноформальдегидной смол,
- 2) ФН на основе фенолформальдегиднофурфурольной смолы,
- 3) ВШ-27Ф на основе фенолфталеинфурфурилформальдегидной и эпоксидной смолы,
- 4) К-9ФА на основе полиметилфенилсилоксановой смолы,
- 5) К-9Х на основе полиметилфенилсилоксановой и полиметилсилазанфосфортитаноксановой смолы,
- 6) ТКС на основе полиорганосилоксановой смолы с фенильными, винильными и гидридными группами.

В качестве исходной информации для обратной задачи определения кинетических параметров использовались результаты испытаний, приведенные в работе [7]. Результаты получены в ходе испытаний в среде аргона при атмосферном давлении образцов в виде тонких (0.2–0.4 мм) плас-

Таблица 1. Данные о проведенных испытаниях образцов

Связующее	Диапазон скоростей нагрева, К/с	Число испытаний образцов
ЭТФ	0.1–83	13
ФН	1–84	17
ВШ-27Ф	0.9–83	14
К-9ФА	0.1–68	15
К-9Х	0.16–63	15
ТКС	0.77–24.2	10

Таблица 2. Результаты аппроксимации экспериментальных данных при переменных кинетических параметрах

Связующее	n	Среднеквадратичное отклонение, %	Максимальное отклонение, %
ЭТФ	1.53	4.52	15.6
ФН	1.12	2.96	8.11
ВШ-27Ф	1.13	3.83	9.66
К-9ФА	1.01	1.21	4.87
К-9Х	1.17	1.42	6.24
ТКС	1.28	1.64	6.39

тинок размерами в плане 40×40 мм с заделанной в середине термопарой диаметром 0.05 мм. Полученные значения веса образцов лежат в пределах 500–1500 мг. Для двустороннего нагрева образцов в диапазоне скоростей от 0.1 до 100 К/с использовали графитовые пластинчатые нагреватели. Максимальный перепад температуры по толщине образца не превышал величины 10 К. В процессе нагрева фиксировались температура и вес образца. Для измерения веса образцов использовали весы на основе электронно-механического датчика (механотрона). Чувствительность термовесов составляла 0.16 мВ/мг в диапазоне измерений 0–50 мВ. Показания термовесов контролировали взвешиванием на аналитических весах образца после испытания. В табл. 1 приведены данные о диапазоне скоростей нагрева образцов и числе испытаний для каждого связующего.

Расчеты по определению кинетических параметров процесса термической деструкции исследуемых связующих проводили, начиная с определения постоянных значений параметров, а затем — в предположении, что порядок реакции постоянный, а коэффициент скорости и энергия активации зависят, соответственно, от степени разложения и температуры. Поиск конечномерного сплайнового представления искомых зависимостей из-за “овражного” характера минимизируемой функции F осуществляли методом последовательного (после каждого цикла минимизации) увеличения числа узлов сплайнов до тех

Таблица 3. Значения коэффициента скорости $B \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ в зависимости от степени разложения

Связующее	$\eta = 0$	$\eta = 0.5$	$\eta = 1.0$
ЭТФ	63970	91.91	282.1
ФН	374.1	8.313	126.1
ВШ-27Ф	131.6	14.38	20.49
К-9ФА	507.6	136.8	283.3
К-9Х	19110	87.62	42.1
ТКС	3444	186.8	119.4

пор, пока величина среднеквадратичного отклонения расчетных значений относительной плотности от экспериментальных не станет меньше погрешности измерения или не перестанет уменьшаться. При постоянных значениях кинетических параметров величины среднеквадратичного и максимального по модулю отклонения расчетных значений относительной плотности от экспериментальных превышают допустимые. Поэтому были проведены расчеты с использованием сплайнового представления искомых зависимостей. Уже при числе узлов, равном 3, среднеквадратичное отклонение у всех связующих не превышает 5%, а максимальное по модулю (кроме ЭТФ) — 10% (табл. 2).

Для ЭТФ эта величина равна 15.6%, что при среднеквадратичном отклонении в 4.52% можно считать приемлемым. При дальнейшем увеличении числа узлов заметного уменьшения отклонений не наблюдается. Полученные зависимости

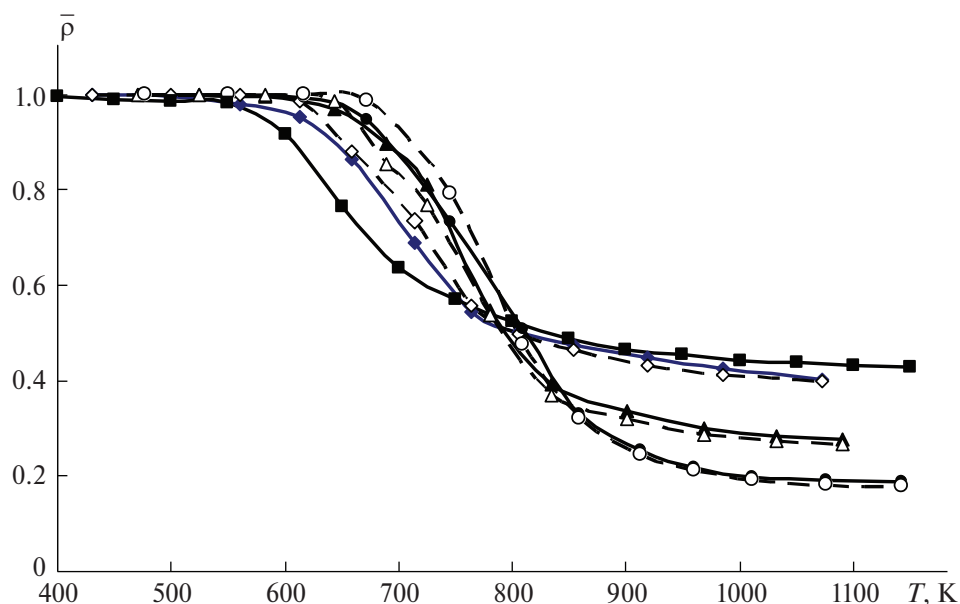


Рис. 4. Сопоставление расчетных (светлые точки) и экспериментальных (темные) кривых изменения относительной плотности полимерного связующего ЭТФ при различных скоростях нагрева: $dT/dt = 0.11$ ($\diamond$, $\blacklozenge$); 2.39 ($\triangle$, $\blacktriangle$), 28.3 ($\circ$, $\bullet$); $\blacksquare$ – термогравиметрическая кривая.

Таблица 4. Зависимость энергии активации от температуры

Связующее	T , К	$(E/R) \cdot 10^{-3}$
ЭТФ	500	19.31
	800	8.99
	1100	9.15
ФН	400	9.09
	800	10.04
	1200	10.05
ВШ-27Ф	400	8.83
	750	9.03
	1100	9.30
К-9ФА	700	13.50
	900	14.96
	1100	12.88
К-9Х	400	11.63
	800	14.30
	1200	10.59
ТКС	400	10.70
	800	12.82
	1200	10.33

коэффициента скорости реакции от степени разложения и энергии активации от температуры приведены соответственно в табл. 3 и 4.

Характер совпадения расчетных и экспериментальных кривых разложения для связующего ЭТФ при различных скоростях нагрева показан на

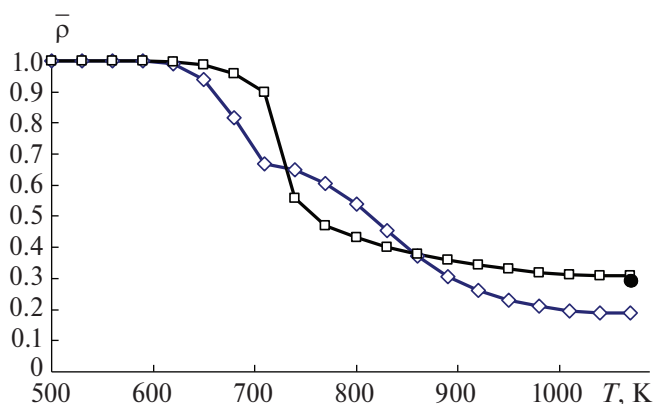


Рис. 5. Расчетные кривые изменения относительной плотности при сложных режимах нагрева: $\square$ – 30 и 1 К/с; $\diamond$ – 1 и 30 К/с, и совпадение расчетной и экспериментально полученной ($\bullet$) величин коксового остатка.

рис. 4. Там же приведена термогравиметрическая кривая для этого связующего. Из сопоставления кривых видно, что формулы (1) и (2) не могут быть использованы для описания деструкции ЭТФ и других связующих, коксовое число у которых уменьшается с ростом скорости нагрева.

Для оценки поведения кривых разложения и работоспособности предложенной модели процесса термической деструкции полимерных связующих при сложных законах нагрева были проведены расчеты для двух режимов нагрева до одной и той же температуры связующего ЭТФ. Оба

режима характеризуются двумя линейными участками изменения температуры (30 и 1 К/с, 1 и 30 К/с), стыкующимися при температуре 710 К.

На рис. 5 приведены расчетные кривые изменения относительной плотности образцов для обоих режимов. Из рисунка видно, что в конце нагрева при одной и той же температуре величина твердого остатка существенно различается. Темным кружком показан остаток, полученный в эксперименте при нагреве по первому режиму. Близость экспериментального результата к расчетной кривой по первому режиму подтверждает правомерность принятой модели термической деструкции.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработана математическая модель процесса термической деструкции полимерных связующих, учитывающая экспериментально установленные зависимости глубины разложения от температуры и величины коксового остатка от скорости нагрева. Разработана методика определения кинетических параметров процесса методом обратных задач. Определены кинетические параметры модели для шести связующих.

Хорошее совпадение расчетных и экспериментальных результатов — среднеквадратичные отклонения во всем диапазоне скоростей нагрева

не превышают 5%, а максимальные — меньше 10%, за исключением ЭТФ, у которого эта величина равна 15.6%, а также тот факт, что величина коксового остатка полученная экспериментально, при сложном режиме нагрева (30 и 1 К/с) практически совпадает с расчетной кривой, подтверждают, что предложенная математическая модель дает адекватное описание процесса термической деструкции полимерных связующих и может быть использована для расчетов при произвольных режимах нагрева.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Мадорский С.Л.* Пер. с англ. Термическое разложение органических полимеров. М.: Мир, 1967.
2. *Коршак В.В.* Термостойкие полимеры. М.: Наука, 1969.
3. *Семенов Н.Н.* О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности. М.: Изд-во АН СССР, 1954.
4. *Хитрин Л.Н.* Физика горения и взрыва. М.: Изд-во Московского университета, 1957.
5. *Уэндландт У.* Термические методы анализа. Пер. с англ. М.: Изд-во Мир, 1978.
6. *Вишневский Г.Е., Юдин В.М.* // Инж.-физ. журн. 1969. Т. 16. № 5. С. 879.
7. *Юдин В.М., Ходжаев Ю.Д., Кузенкова В.И. и др.* Вып. 2065. М.: Труды ЦАГИ, 1980.

MATHEMATICAL MODEL OF THE PROCESS OF THERMAL DESTRUCTION OF POLYMER BINDERS UNDER ARBITRARY HEATING CONDITIONS

V. M. Yudin*

Central Aerohydrodynamic Institute, Zhukovsky, Russia

**E-mail: vmyudin@yandex.ru*

A mathematical model of the process of thermal destruction of polymer binders has been developed, taking into account experimentally established dependences of the decomposition depth on temperature and the amount of coke residue on the heating rate. A method for determining the kinetic parameters of the process by the method of inverse problems has been developed. Kinetic parameters of the model for six binders are determined.

Keywords: thermal destruction, mathematical model, polymer binders, kinetic parameters, inverse problem.

REFERENCES

1. *Madorsky S.L.* Thermal decomposition of organic polymers // M.: Publishing House "Mir", (1967).
2. *Korshak V.V.* Heat-resistant polymers // M.: "Science", 1969.
3. *Semenov N.N.* On some problems of chemical kinetics and reactivity // Publishing House of the USSR Academy of Sciences, 1964.
4. *Khitrin L.N.* Physics of gorenje and explosion // Publishing house of Moscow State University. 1967.
5. *Wendlandt U.* Thermal analysis methods // M.: Publishing house "Mir", (1978).
6. *Vishnevsky G.E., Yudin V.M.* // IFZH. 1969. V. 16, № 5, P. 879.
7. *Yudin V.M., Khodzhaev Yu.D., Kuzenkova V.I. et al.* // Issue 2065. M.: Proceedings of TsAGI. 1980. 27 p.

УДК 536.46

ВЛИЯНИЕ СОДЕРЖАНИЯ НИКЕЛЯ И МЕХАНИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ НА ГОРЕНИЕ В СИСТЕМЕ $5\text{Ti} + 3\text{Si} + x\text{Ni}$

© 2024 г. Н. А. Кочетов^{1*}, И. Д. Ковалев¹

¹Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А. Г. Мерджанова
Российской академии наук, Черноголовка, Россия

*E-mail: kolyan_kochetov@mail.ru

Поступила в редакцию 20.12.2022;
после доработки 13.02.2023;
принята в печать 20.03.2023

В системе $5\text{Ti} + 3\text{Si} + x\text{Ni}$ методами самораспространяющегося высокотемпературного синтеза и механосинтеза синтезированы интерметаллидные сплавы. Проведено исследование влияния содержания никеля на морфологию, размер и выход композитных частиц после механической активации (МА) смесей. Изучены зависимости максимальных температур и скоростей горения, фазового состава, морфологии и удлинения образцов продуктов синтеза от содержания никеля для исходных и МА-смесей. В условиях экспериментов, проводившихся в данной работе, процесс горения удалось реализовать, и при этом образцы сгорали полностью при содержании никеля от 10 до 60 мас. % в системе $5\text{Ti} + 3\text{Si} + x\text{Ni}$. После МА образцы из смеси $5\text{Ti} + 3\text{Si}$ сгорели до конца, а в процессе активации смеси $5\text{Ti} + 3\text{Si} + 40\%$ Ni произошел механохимический синтез. Установлено, что с увеличением содержания никеля температура горения убывает, а скорость горения ведет себя немонотонно. Размер композитных частиц возрастает и уменьшается выход смеси после механической активации. Последняя практически не повлияла на максимальные температуры горения смесей $5\text{Ti} + 3\text{Si} + x\text{Ni}$. Зафиксировано многократное (от 0.7 до 2.9 см/с) увеличение скорости горения образцов из МА-смесей с возрастанием содержания Ni от 20 до 30 мас. %. Показано, что возрастание содержания никеля приводит к увеличению содержания тройных фаз и количества расплава в продуктах синтеза смесей $5\text{Ti} + 3\text{Si} + x\text{Ni}$.

Ключевые слова: горение, механическая активация, интерметаллидный сплав, система $\text{Ti} + \text{Si} + \text{Ni}$, фазовый состав продуктов, механохимический синтез, примесное газовыделение

DOI: 10.31857/S0207401X24030086 EDN: VFXJED

ВВЕДЕНИЕ

Новый класс материалов — сплавы с памятью формы, в частности на основе никелида титана, находят широкое применение в медицине и технике [1–3]. Многие работы посвящены исследованию горения гетерогенных систем [4, 5]. В нормальных условиях при комнатной температуре не удастся реализовать процесс послойного горения системы $\text{Ti} - \text{Ni}$. Для реализации горения этой системы используется предварительный нагрев [6–8]. Альтернативой нагреву является предварительная механическая активация (МА) порошковой смеси [6, 9–11].

Силицид титана (Ti_5Si_3) обладает следующими показателями: высокими стойкостью к окислению, температурой плавления (2120°C), сопро-

тивлением ползучести и удельной прочностью, что делает его достаточно перспективным материалом [12]. Многие исследования посвящены изучению синтеза этого соединения [12–14]. Основным ограничением для применения Ti_5Si_3 является низкая вязкость разрушения. Добавление в состав легирующего элемента и уменьшение размера зерна повышают трещиностойкость материала при комнатной температуре [15–17]. Добавление в состав материала металла приводит к уменьшению размера кристаллитов, увеличению чистоты продукта и является эффективным способом улучшения физических и механических свойств этого соединения [17–20]. Никель является одним из возможных кандидатов среди металлов, используемых для улучшения свойств материала на основе Ti_5Si_3 .

В литературе сообщается о шести соединениях в тройной системе Ti–Si–Ni: $\text{Ni}_{16}\text{Ti}_6\text{Si}_7$, $\text{Ni}_3\text{Ti}_2\text{Si}$, $\text{Ni}_{49}\text{Ti}_{14}\text{Si}_{37}$, $\text{Ni}_4\text{Ti}_4\text{Si}_7$, NiTiSi и $\text{Ti}_6\text{Ni}_5\text{Si}$ [21–27]. Среди опубликованных работ практически нет исследований, посвященных влиянию содержания никеля и механической активации на процесс горения в системе Ti–Si–Ni. В данной работе была поставлена цель получить интерметаллидные сплавы на основе системы $5\text{Ti} + 3\text{Si} + x\text{Ni}$ и экспериментально выявить влияние содержания Ni и МА на процесс горения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали титановый порошок марки ПТС (средний размер частиц – 55 мкм), порошок кремния марки КР0 (средний размер частиц – 50 мкм) и карбонильный никель марки ПНК (чистота 99.9 мас. %, средний размер частиц – 10 мкм). Смеси порошков $5\text{Ti} + 3\text{Si} + x\text{Ni}$ готовили путем перемешивания исходных компонентов в фарфоровой ступке в заданном количестве (значение x менялось от 0 до 70 мас. %).

Механическая активация смесей порошков осуществлялась в механоактиваторе АГО-2 [8, 11, 13, 14] с водяным охлаждением в воздушной атмосфере при ускорении 90 g в течение 5 мин. Соотношение массы шаров к массе смеси составляло 20:1.

Из исходной и активированной смесей методом двухстороннего холодного прессования получали цилиндрические образцы высотой 13–15 мм и диаметром 10 мм. Масса образцов изменялась в зависимости от содержания никеля в смеси и составляла 2.5–4 г, высота – 13–15 мм. Давление прессования образцов из исходных смесей составляло 130 кг/см^2 , а из активированных смесей – $110\text{--}130 \text{ кг/см}^2$. Различия в давлении прессования обусловлены изменением прессуемости смесей после МА.

Процесс горения спрессованных образцов осуществлялся в камере постоянного давления в инертной среде аргона при давлении 760 Торр [8, 11, 13, 14]. Видеозапись велась на видеокамеру через смотровое стекло. Для обеспечения стабильных условий зажигания синтез инициировался с верхнего торца образца через поджигающую таблетку состава $\text{Ti} + 2\text{B}$ нагретой вольфрамовой спиралью. Максимальная температура измерялась вольфрам-рениевой термопарой BP5/BP20 с тол-

щиной спая 0.2 мм. Термопара вводилась с нижнего торца образца по его оси на расстояние 5 мм.

В процессе МА часть порошковой смеси налипает (наклепывается) на поверхность шаров и стенки барабанов активатора [28, 29]. За выход смеси после МА принималось отношение массы неналипшей активированной смеси, которую можно легко извлечь после МА из барабана, к массе исходной порошковой смеси, закладываемой в барабан перед МА [29]. Отношение высоты сгоревших образцов к высоте исходных принималось за относительное удлинение образцов.

Значения максимальной температуры, скорости горения, относительного удлинения образцов и выхода смеси после МА определяли, как среднее по результатам нескольких экспериментов с погрешностью в пределах 10%. Морфологию частиц смесей исследовали методом сканирующей электронной микроскопии на микроскопе Ultra Plus фирмы Carl Zeiss (Germany).

Рентгенофазовый анализ (РФА) активированных смесей, а также продуктов синтеза исходных и активированных смесей осуществлялся с помощью дифрактометра “Дрон-3М” (Буревестник, Россия) на медном излучении, в диапазоне углов 2θ от 20° до 90° . Полученные данные анализировали с использованием базы данных PDF-2.

Фракционный состав и распределение частиц смеси по размеру определяли по стандартной методике на лазерном анализаторе размера частиц “Микросайзер-201С”. Погрешность измерений не превышала 1.2%.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Рентгенофазовый анализ смесей $5\text{Ti} + 3\text{Si} + x\text{Ni}$ ($x = 0\text{--}30$ масс. %) после МА продолжительностью 5 мин не выявил образования новых фаз. На рентгенограммах активированных смесей наблюдались следы гидрида титана и рефлексы исходных компонентов (рис. 1а). Небольшое количество гидрида титана содержится в исходном титановом порошке марки ПТС.

При содержании Ni 40 мас. % в активируемой смеси $5\text{Ti} + 3\text{Si}$ в процессе МА происходит механохимический синтез с образованием продуктов Ti_5Si_3 , TiNiSi , $\text{Ni}_3\text{Ti}_3\text{O}$. Кроме того, на рентгенограмме активированной смеси $5\text{Ti} + 3\text{Si} + 40\%\text{Ni}$ присутствуют рефлексы непрореагировавшего никеля (рис. 1б).

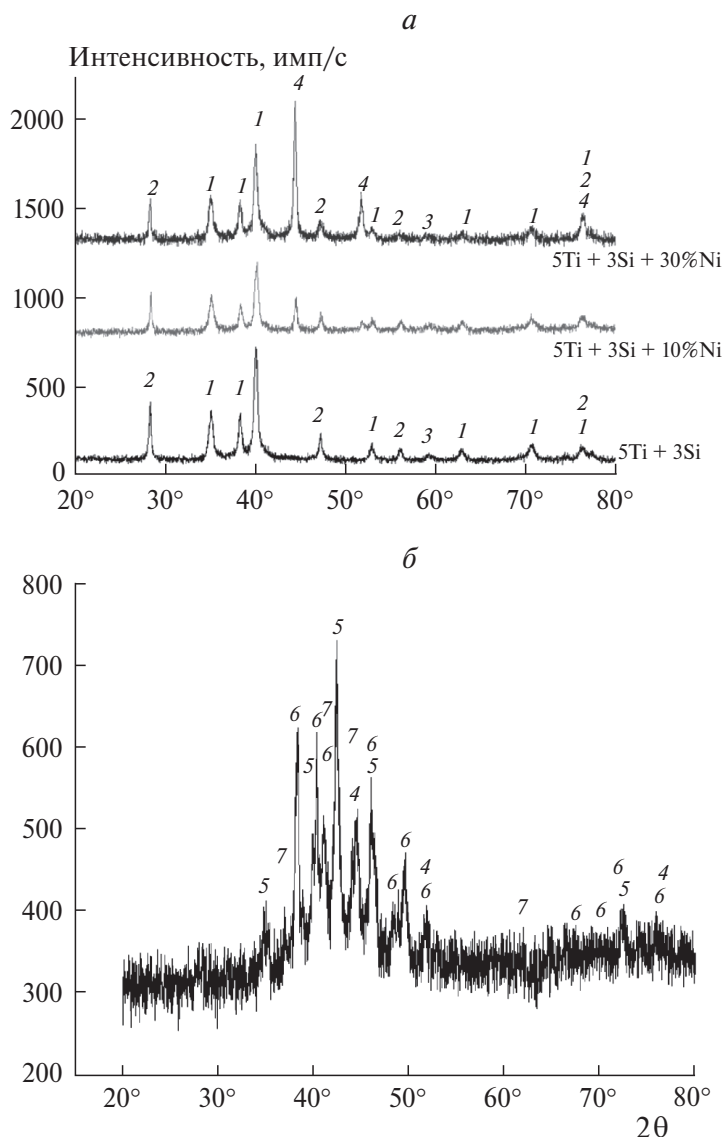


Рис. 1. Результаты рентгенофазового анализа: а – активированных смесей $5\text{Ti} + 3\text{Si} + x\text{Ni}$ ($x = 0, 10, 30$ мас. %); б – продуктов механосинтеза смеси $5\text{Ti} + 3\text{Si} + 40\%\text{Ni}$. Цифрами обозначены рефлексы фаз: 1 – Ti, 2 – Si, 3 – $\text{TiH}_{1.5}$, 4 – Ni, 5 – $\text{Ni}_3\text{Ti}_3\text{O}$, 6 – TiNiSi , 7 – Ti_5Si_3 .

Сравнение рентгенограмм исходной и активированных смесей показало уширение всех рефлексов и уменьшение отношения интенсивности этих рефлексов к интенсивности фона после МА. Можно сделать вывод об увеличении дефектности кристаллической структуры компонентов смесей [11, 28, 29].

Частицы титана и кремния имеют характерный размер около 50 мкм, частицы никеля значительно меньше – около 10 мкм. Фотографии частиц исходной и активированной смесей $5\text{Ti} + 3\text{Si}$, МА-смеси $5\text{Ti} + 3\text{Si} + 10\%\text{Ni}$ и продуктов механосин-

теза смеси $5\text{Ti} + 3\text{Si} + 40\%\text{Ni}$ представлены на рис. 2.

Исходная порошковая смесь состоит из крупных частиц кремния осколочной формы и частиц титана, имеющих дендритную форму (рис. 2а). В процессе активации смеси $5\text{Ti} + 3\text{Si}$ исходные частицы деформируются, разрушаются и агломерируются. В результате частицы титана приобретают форму, близкую к сферической. Разрушение исходных частиц приводит к образованию множества мелких частиц – обломков (рис. 2б).

После добавления в активируемую смесь более пластичного по сравнению с титаном и кремнием

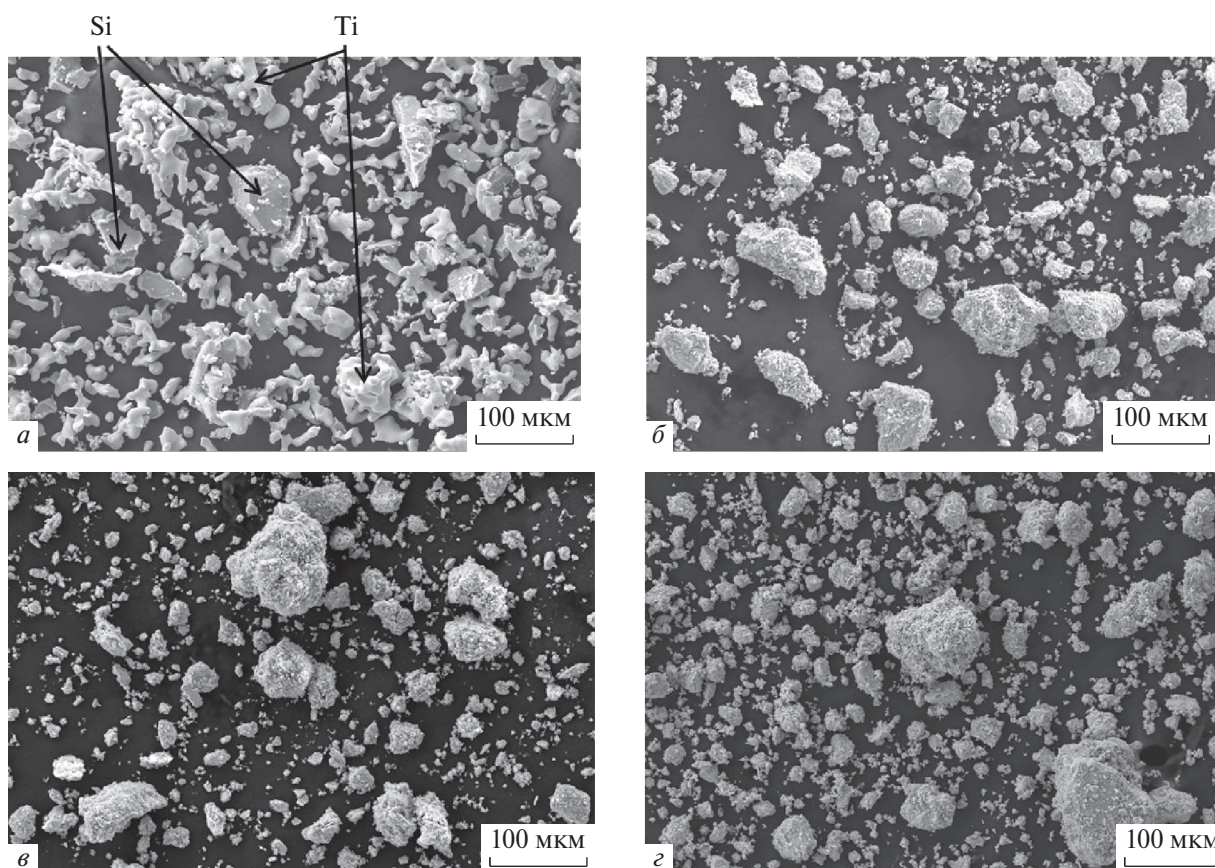


Рис. 2. Фотографии частиц исходной смеси $5\text{Ti} + 3\text{Si}$ (а); частиц активированной смеси $5\text{Ti} + 3\text{Si}$ (б); композитных частиц, образовавшихся в процессе МА-смеси $5\text{Ti} + 3\text{Si} + 10\%\text{Ni}$ (в), частиц продуктов механосинтеза смеси $5\text{Ti} + 3\text{Si} + 40\%\text{Ni}$ (г).

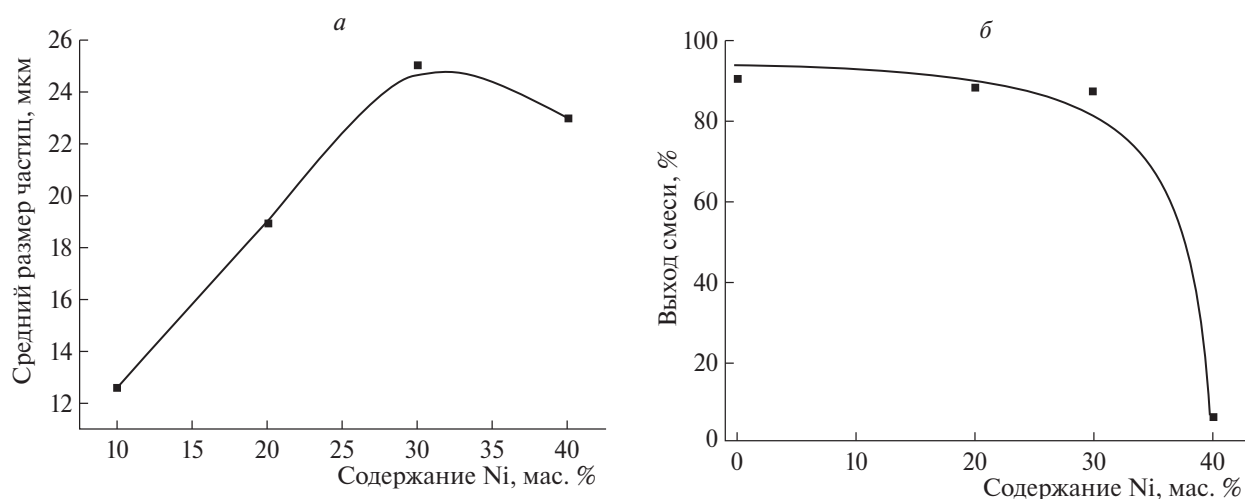


Рис. 3. Зависимость среднего размера частиц (а), выхода активированной смеси $5\text{Ti} + 3\text{Si} + x\text{Ni}$ (б) от содержания никеля.

никеля многие мелкие частицы агломерируются с образованием композитных частиц (рис. 2в). Это приводит к возрастанию среднего размера композитных частиц активированной смеси $5\text{Ti} + 3\text{Si} + x\text{Ni}$ ($x = 0\text{--}30$ мас. %) с увеличением содержания никеля (рис. 3а). Частицы продуктов

механосинтеза, произошедшего в процессе активации смеси $5\text{Ti} + 3\text{Si} + 40\%\text{Ni}$, по размеру несколько меньше композитных частиц активированной смеси $5\text{Ti} + 3\text{Si} + 30\%\text{Ni}$ (рис. 3а) и близки к ним по форме (рис. 2г).

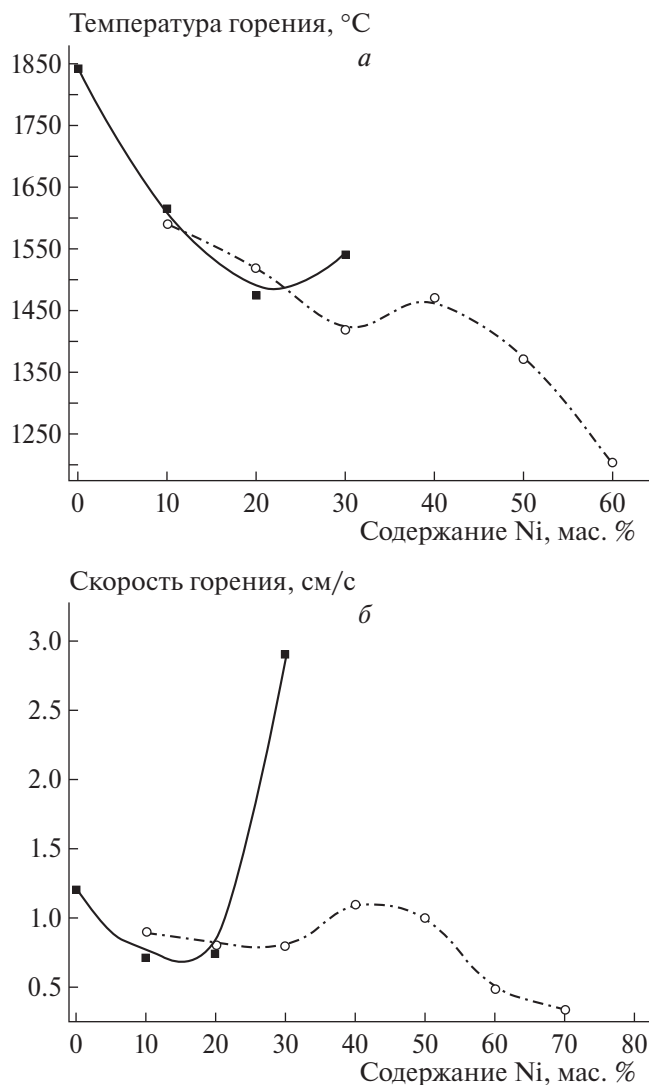


Рис. 4. Экспериментально измеренные зависимости максимальной температуры (а), скорости горения (б) от процентного содержания никеля в исходной (о, штрих-пунктирная линия) и активированной (■, сплошная линия) смесях $5\text{Ti} + 3\text{Si} + x\text{Ni}$.

Кроме того, возрастание содержания более пластичного никеля в активируемой смеси $5\text{Ti} + 3\text{Si} + x\text{Ni}$ приводит к увеличению налипания смеси на стенки барабана и поверхность шаров в процессе МА. В результате наблюдается тенденция к уменьшению выхода активированной смеси после МА с увеличением содержания никеля в системе $5\text{Ti} + 3\text{Si} + x\text{Ni}$ (рис. 3б). Значительное уменьшение выхода смеси (продуктов реакции) наблюдается после протекания механосинтеза в процессе МА.

Экспериментально измеренные зависимости максимальной температуры и скорости горения от процентного содержания никеля в исходной и

активированной смесях $5\text{Ti} + 3\text{Si} + x\text{Ni}$ представлены на рис. 4. Образец из исходной смеси $5\text{Ti} + 3\text{Si}$ не догорел до конца. При добавлении в смесь $5\text{Ti} + 3\text{Si}$ никеля образцы сгорали до конца до достижения содержания никеля, равного 60 мас. %. Образец из смеси $5\text{Ti} + 3\text{Si} + 70\%\text{Ni}$ так же как из смеси $5\text{Ti} + 3\text{Si}$, не догорел до конца. Механоактивация смеси позволила реализовать горение смеси $5\text{Ti} + 3\text{Si} + x\text{Ni}$ с полным сгоранием образца при содержании Ni до 30 мас. %. В процессе МА смеси $5\text{Ti} + 3\text{Si} + 40\%\text{Ni}$ происходил механохимический синтез с образованием продуктов реакции.

Из рис. 4а видно, что измеренные максимальные температуры горения близки для исходной и активированной смеси. То есть МА практически не повлияла на максимальную температуру горения смесей $5\text{Ti} + 3\text{Si} + x\text{Ni}$. Кроме того, заметна тенденция уменьшения максимальной температуры горения смесей $5\text{Ti} + 3\text{Si} + x\text{Ni}$ с увеличением содержания никеля. Это происходит вследствие того, что с увеличением содержания Ni, кроме основной экзотермической реакции $5\text{Ti} + 3\text{Si}$ с образованием продукта Ti_5Si_3 , в смеси $5\text{Ti} + 3\text{Si} + \text{Ni}$ происходят и другие, менее экзотермичные реакции с участием Ni. В результате этих реакций образуются тройные фазы – интерметаллидные сплавы TiNiSi , $\text{Ti}_2\text{Ni}_3\text{Si}$ (рис. 5а). На рентгенограмме продуктов горения смеси $5\text{Ti} + 3\text{Si} + 50\%\text{Ni}$ рефлексы фазы Ti_5Si_3 не зафиксированы, присутствуют лишь рефлексы тройных фаз. При высоком содержании никеля (60 мас. %) на рентгенограммах продуктов реакции наблюдаются рефлексы исходных компонентов Ni, Si, Ti и тройной фазы $\text{Ni}_{16}\text{Ti}_6\text{Si}_7$.

Рентгенограммы продуктов синтеза МА-смесей содержат рефлексы фазы Ti_5Si_3 и тройной фазы TiNiSi (рис. 5б). При содержании Ni 20 и 30 мас. % на рентгенограммах продуктов горения МА-смесей $5\text{Ti} + 3\text{Si} + x\text{Ni}$ наблюдаются также рефлексы двойного оксида $\text{Ni}_3\text{Ti}_3\text{O}$. Небольшое количество кислорода могло попасть в смесь в процессе МА в воздушной атмосфере.

Как и значения максимальных температур, измеренные значения скоростей горения образцов близки для исходной и МА-смеси при небольшом содержании никеля в смесях – до 20 мас. % (рис. 4б). Для обеих смесей зависимость скорости горения от содержания Ni немонотонна – скорость горения сначала убывает, потом возрастает.

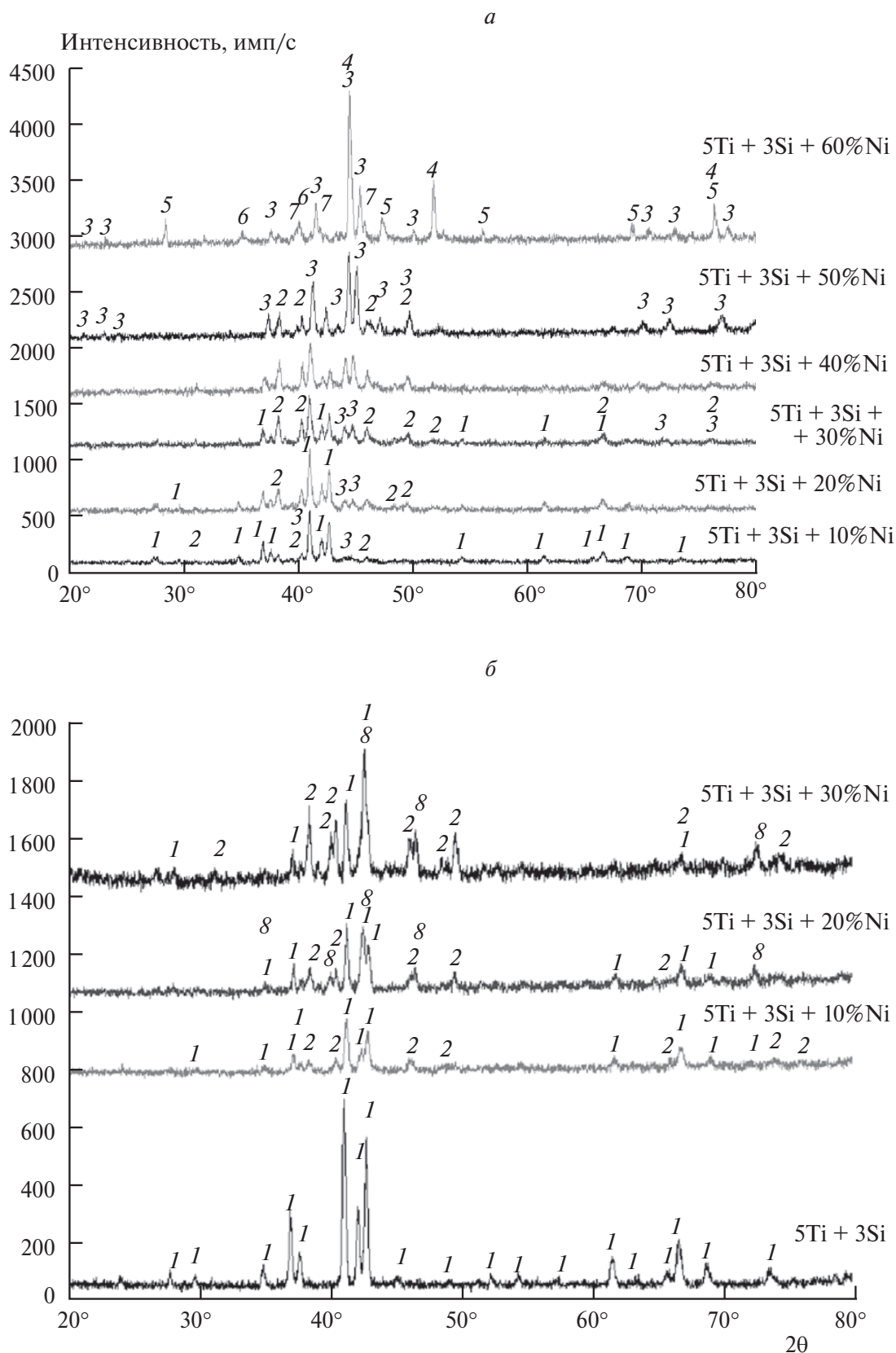


Рис. 5. Результаты рентгенофазового анализа продуктов синтеза исходной (а) и активированной (б) смесей 5Ti + 3Si + xNi с различным содержанием никеля. Цифрами обозначены рефлексы фаз: 1 – Ti_5Si_3 , 2 – TiNiSi , 3 – $\text{Ti}_2\text{Ni}_3\text{Si}$, 4 – Ni, 5 – Si, 6 – Ti, 7 – $\text{Ni}_{16}\text{Ti}_6\text{Si}_7$, 8 – $\text{Ni}_3\text{Ti}_3\text{O}$.

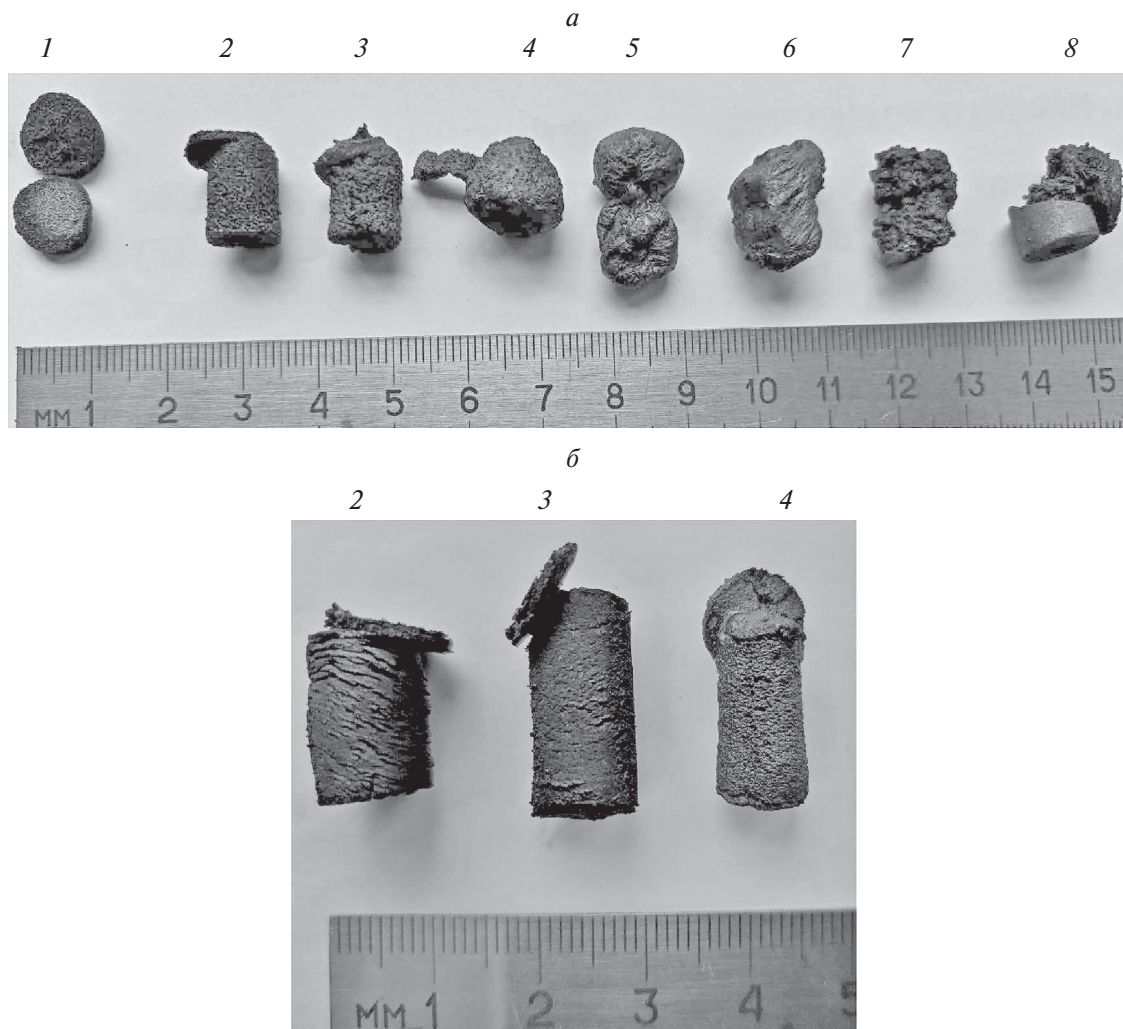


Рис. 6. Фотография образцов продуктов горения исходной (а) и активированной (б) смесей $5\text{Ti} + 3\text{Si} + x\text{Ni}$ с различным содержанием никеля: 1 – 0, 2 – 10, 3 – 20, 4 – 30, 5 – 40, 6 – 50, 7 – 60, 8 – 70 мас. %.

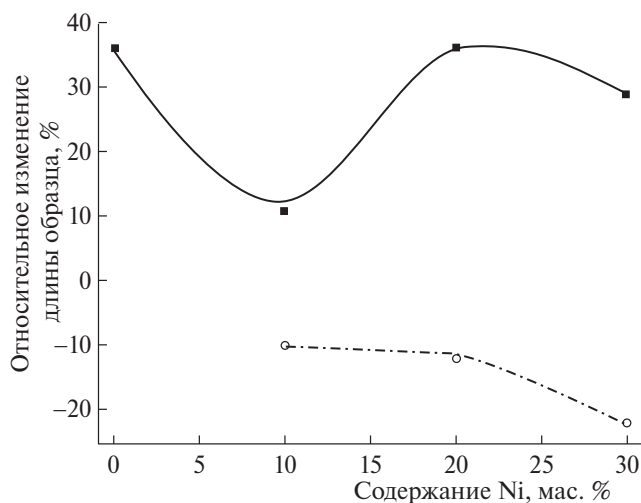


Рис. 7. Зависимость относительного удлинения образцов продуктов синтеза исходной смеси $5\text{Ti} + 3\text{Si} + x\text{Ni}$ (○, штрих-пунктирная линия), МА-смеси $5\text{Ti} + 3\text{Si} + x\text{Ni}$ (■, сплошная линия) от содержания никеля.

Для исходной смеси при высоких содержаниях никеля скорость горения уменьшается с увеличением его содержания.

На скорость горения образцов влияют противоположно действующие факторы. С одной стороны, с увеличением содержания никеля в смесях $5\text{Ti} + 3\text{Si} + x\text{Ni}$ уменьшается максимальная температура горения, что также должно уменьшать и скорость горения. С другой – с увеличением содержания никеля в продуктах реакции появляются значительно более легкоплавкие, по сравнению с Ti_5Si_3 (температура плавления – 2120°C), тройные фазы TiNiSi , $\text{Ti}_2\text{Ni}_3\text{Si}$ (температура плавления – 1100°C – 1200°C [30]), и их содержание увеличивается. То есть увеличивается содержание жидкой фазы в продуктах реакции в процессе синтеза. Об этом также свидетельствует фотография образцов продуктов синтеза исходных

смесей $5\text{Ti} + 3\text{Si} + x\text{Ni}$ (рис. 6а). Визуальные следы плавления появляются уже в образцах продуктов горения смеси $5\text{Ti} + 3\text{Si} + 20\%\text{Ni}$. При дальнейшем увеличении содержания никеля в смесях образцы продуктов теряют первоначальную форму, т.е. жидкой фазы становится больше, несмотря на уменьшение максимальной температуры синтеза.

Этот факт подтверждается также зависимостью изменения длины образцов продуктов исходных смесей $5\text{Ti} + 3\text{Si} + x\text{Ni}$ от содержания никеля (рис. 7). Данная зависимость построена при тех значениях содержания никеля, когда при изменении формы образцов продуктов горения можно было измерить изменение длины. Видно, что с увеличением содержания никеля в исходных смесях $5\text{Ti} + 3\text{Si} + x\text{Ni}$ возрастает усадка образцов продуктов синтеза.

Согласно конвективно-кондуктивной модели горения примесные газы, выделяющиеся за фронтом горения, оказывают давление на расплав [31, 32]. Это должно увеличивать скорость перемещения расплава, т.е. скорость распространения волны горения. С увеличением количества жидкой фазы этот эффект может проявляться сильнее. Таким образом, увеличение содержания жидкой фазы во фронте реакции может приводить к увеличению скорости горения образцов.

Можно сделать вывод о том, что при содержании в смесях $5\text{Ti} + 3\text{Si} + x\text{Ni}$ никеля до 20 мас. % преобладает воздействие фактора, уменьшающего скорость горения образцов с увеличением содержания Ni. При возрастании содержания никеля от 20 до 40 мас. % преобладает воздействие фактора, увеличивающего скорость горения, т.е. увеличения содержания жидкой фазы в продуктах реакции. При дальнейшем увеличении содержания никеля в смеси (более 40 мас. %) опять преобладает воздействие фактора уменьшения теплового эффекта реакции, приводящее к уменьшению скорости горения (рис. 4б).

Более значительное увеличение скорости горения при возрастании содержания никеля >20 мас. % наблюдалось при горении образцов из активированных смесей. В предыдущих работах отмечалось, что в процессе МА в активируемые смеси вносятся дополнительные примесные газы [33, 34]. Выделение этих газов за фронтом горения приводит к увеличению длины образцов продуктов в случае МА-смесей вместо усадки про-

дуктов в случае исходных смесей [35, 36] (рис. 7). Кроме того, выделение дополнительных примесных газов за фронтом горения МА-смесей приводит к более существенному возрастанию скорости горения образцов (рис. 4б).

По вышеуказанной причине образцы продуктов МА-смесей сохраняют свою форму в отличие от образцов продуктов исходных смесей во всем исследованном диапазоне значений содержания никеля в смесях $5\text{Ti} + 3\text{Si} + x\text{Ni}$ (рис. 6б). Результаты данной работы могут быть использованы при получении интерметаллидных сплавов на основе системы Ti–Si–Ni.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучено влияние механической активации и содержания никеля в системе $5\text{Ti} + 3\text{Si} + x\text{Ni}$ на скорость и максимальную температуру горения, удлинение образцов в процессе синтеза, размер композитных частиц и выход смеси после МА, фазовый состав и морфологию продуктов реакции.

Механическая активация смеси $5\text{Ti} + 3\text{Si}$ позволила реализовать горение, и при этом образцы сгорали полностью. В процессе МА-смеси $5\text{Ti} + 3\text{Si} + 40\%\text{Ni}$ происходил механохимический синтез продуктов, содержащих тройную фазу – интерметаллидный сплав TiNiSi .

Увеличение содержания более пластичного по сравнению с титаном и кремнием никеля приводит к возрастанию усадки образцов продуктов, увеличению содержания тройных фаз и расплава в продуктах синтеза исходных смесей, а также увеличению размера композитных частиц и уменьшению выхода смеси после МА. Синтезированы интерметаллидные сплавы – тройные фаза TiNiSi , $\text{Ti}_2\text{Ni}_3\text{Si}$, $\text{Ni}_{16}\text{Ti}_6\text{Si}_7$.

Максимальная температура горения монотонно убывает с увеличением содержания никеля в смесях $5\text{Ti} + 3\text{Si} + x\text{Ni}$ как для исходных, так и для МА-смесей. Это происходит из-за того, что с увеличением содержания Ni, кроме основной экзотермической реакции $5\text{Ti} + 3\text{Si}$ с образованием продукта Ti_5Si_3 , в смеси $5\text{Ti} + 3\text{Si} + \text{Ni}$ происходят и другие, менее экзотермичные реакции с участием Ni.

Зависимость скорости горения образцов от содержания никеля немонотонна из-за противоположно действующих на скорость горения факторов. С одной стороны, увеличение содержания никеля

уменьшает температуру горения, что снижает скорость горения. С другой — с увеличением содержания никеля увеличивается содержание легкоплавких фаз в продуктах синтеза, что увеличивает скорость горения. Зафиксировано резкое возрастание скорости горения при увеличении содержания никеля от 20 до 30 мас. % в смесях $5\text{Ti} + 3\text{Si} + x\text{Ni}$ после МА. После МА усадка образцов продуктов горения сменяется их удлинением из-за выделения примесных газов в процессе синтеза.

Авторы работы признательны О.Д. Боярченко и М.Л. Бусуриной за помощь в экспериментах, Б.С. Сеплярскому за проявленный интерес и обсуждение.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тихонов А.С., Герасимов А.П., Прохорова И.И. Применение эффекта памяти формы в современном машиностроении. М.: Машиностроение, 1981.
2. Гюнтер В.Э., Котенко В.В., Миргазизов М.З. и др. Сплавы с памятью формы в медицине. Томск: Изд-во Том. ун-та, 1986.
3. Гюнтер В.Э., Итин В.И., Монасевич Л.А. и др. Эффекты памяти форм и их применение в медицине. Новосибирск: Наука, 1992.
4. Сычев А.Е., Вадченко С.Г., Шукин А.С. и др. // Хим. физика. 2022. Т.41. № 1. С. 69; <https://doi.org/10.31857/S0207401X22010150>
5. Вадченко С.Г., Алымов М.И. // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 3. С. 22; <https://doi.org/10.31857/S0207401X2203013X>
6. Итин В.И., Монасевич Т.В., Братчиков А.Д. // Физика горения и взрыва. 1997. Т. 33. № 5. С. 48.
7. Итин В.И., Найорденко Ю.С. Высокотемпературный синтез интерметаллических соединений. Томск: Из-во Томского ун-та, 1989.
8. Кочетов Н.А., Сеплярский Б.С. // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 9. С. 39; <https://doi.org/10.31857/S0207401X20090058>
9. Корчагин М.А., Григорьева Т.Ф., Бохонов Б.Б. и др. // Физика горения и взрыва. 2003. Т. 39. № 1. С. 51.
10. Корчагин М.А., Григорьева Т.Ф., Бохонов Б.Б. и др. // Физика горения и взрыва. 2003. Т. 39. № 1. С. 60.
11. Кочетов Н.А., Сеплярский Б.С., Шукин А.С. // Физика горения и взрыва. 2019. Т. 55. № 3. С.63; <https://doi.org/10.15372/FGV20190308>
12. Kasraee K., Yousefpoura M., Tayebifard S.A. // Mater. Chem. Phys. 2019. V. 222. P. 286; <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2018.10.024>
13. Кочетов Н.А., Сеплярский Б.С. // ЖФХ. 2018. Т. 92. № 1. С. 56; <https://doi.org/10.7868/S0044453718010119>
14. Кочетов Н.А., Студеникин И.А. // Хим. физика. 2018. Т. 37. № 1. С. 43; <https://doi.org/10.7868/S0207401X18010089>
15. Jiao Y., Huang L., Wang S. et al. // J. Alloy. Comp. 2017. V. 704. P. 269; <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.02.044>
16. Wang H.Y., Zha M., Lü S.J. et al. // Solid State Sci. 2010. V. 12 P. 1347; <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2010.05.006>
17. Yeh C., Hwang P., Chen Y. // J. Alloy. Comp. 2017. V. 714. P. 567; <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.04.283>
18. Wang H.Y., Lü S.J., Xiao W. et al. // J. Am. Ceram. Soc. 2013. V. 96. P. 950. <https://doi.org/10.1111/jace.12079>
19. Kasraee K., Tayebifard A., Salahi E. // Adv. Powder Technol. 2014. V. 25. P. 885; <https://doi.org/10.1016/j.appt.2014.01.008>
20. Zha M., Wang H.Y., Li S.T., et al. // Mater. Chem. Phys. 2009. V. 114. P. 709. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2008.10.024>
21. Beattie H.J., Ver Snyder F.L., Jr. // Nature. 1956. V. 178. P. 20.
22. Beattie H.J., Hagel W.C., Jr. // Trans. Met. Soc. AIME. 1957. V. 209. P. 911.
23. Gladyshevskii E.I. // Sov. Powder Metall. Met. Ceram. 1962. V. 1. P. 262.
24. Bardos D.I., Gupta K.P., Beck P.A. // Trans. Met. Soc. AIME. 1961. V. 221. P. 1087.
25. Steinmets J., Albrecht J.-M., Malaman B. // C.R. Hebd. Séances Acad. Sci., Ser. C, Sci. Chem. 1974. V. 279C. P. 1119.
26. Jeitschko W., Jordan A.G., Beck P.A. // Trans. Met. Soc. AIME. 1969. V. 245. P. 335.
27. Shoemaker C.B., Shoemaker D.P. // Acta Crystallogr. 1965. V. 18. P. 900.
28. Кочетов Н.А. // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 7. С. 39; <https://doi.org/10.31857/S0207401X2207007X>
29. Kochetov N.A., Sytshev A.E. // Mater. Chem. Phys. 2021. V. 257. P. 123727; <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2020.123727>
30. Weitzer F., Naka M., Krendelsberger N. et al. // Z. Anorg. Allg. Chem. 2010. V. 636. № 6. P. 982; <https://doi.org/10.1002/zaac.201000017>
31. Сеплярский Б.С. // Докл. РАН. 2004. Т. 396. № 5. С. 640.
32. Seplyarskii B.S., Kochetkov R.A., Lisina T.G. et al. // Combustion and Flame. 2022. V. 236. 111811; <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2021.111811>
33. Vadchenko S.G. // Intern. J. Self-Propag. High-Temp. Synth. 2016. V. 25. № 4. P. 210; <https://doi.org/10.3103/S1061386216040105>
34. Vadchenko. S.G. // Ibid. 2015. V. 24. № 2. P. 90; <https://doi.org/10.3103/S1061386215020107>
35. Kamynina O.K., Rogachev A.S., Sytshev A.E. et al. // Ibid. 2004. V. 13. № 3. P.193.
36. Камынина О.К., Рогачев А.С., Умаров Л.М. // Физика горения и взрыва. 2003. Т. 39. № 5. С. 69.

THE EFFECT OF NICKEL CONTENT AND MECHANICAL ACTIVATION ON COMBUSTION IN THE 5Ti+3Si+xNi SYSTEM

N. A. Kochetov^{1*}, I. D. Kovalev¹

¹*Merzhanov Institute of Structural Macrokinetics and Materials Science, Rus. Ac. Sci., Chernogolovka, Russia*

E-mail: kolyan_kochetov@mail.ru

Intermetallic alloys were synthesized in the 5Ti + 3Si + xNi system by the method of self-propagating high-temperature synthesis (SHS) and mechanosynthesis. The influence of nickel content on the morphology, size and yield of composite particles after mechanical activation (MA) of mixtures was studied. The dependences of the maximum temperatures and combustion rates, phase composition, morphology and elongation of synthesis products on the nickel content for the initial and MA mixtures are studied. Under the conditions of the experiments conducted in this work, combustion process was able to realize and at the same time the samples burned completely at a nickel content of 10 to 60 wt.% in the 5Ti + 3Si + xNi system. After MA, the samples from the 5Ti + 3Si mixture burned to the end, and during the activation of the 5Ti + 3Si + 40% Ni mixture, mechanochemical synthesis occurred. With increasing nickel content combustion temperature decreases, and combustion velocity behaves nonmonotonically, increases the size of composite particles and decreases the yield of the mixture after MA. MA practically did not affect the maximum combustion temperatures of mixtures of 5Ti + 3Si + xNi. A multiple (from 0.7 to 2.9 cm/s) increase in the burning rate of samples from MA mixtures with an increase in the Ni content from 20 to 30 wt. % was recorded. An increase in the nickel content leads to an increase in the content of triple phases and the amount of melt in the synthesis products of mixtures of 5Ti + 3Si + xNi. Shrinkage of product samples increases with increasing nickel content in the initial mixtures. After MA, the shrinkage of the product samples is replaced by their growth. Explanations of the observed dependencies are proposed.

Keywords: combustion, mechanical activation, intermetallic alloy, Ti + Si + Ni, phase composition of products, mechanochemical synthesis, impurity gas release.

REFERENCES

1. Tikhonov A.S., Gerasimov A.P., Prokhorova I.I. // Application of shape memory effect in modern mechanical engineering. Moscow: Mashinostroenie, 1981. P. 80.
2. Gunter V.E., Kotenko V.V., Mirgazitov M.Z. et al. // Shape memory Alloys in medicine. Tomsk: Publishing house Tomsk. Univ. 1986, P. 208.
3. Gyunter V.E., Itin V.I., Monasevich L.A. et al. // Effects of shape memory and their application in medicine. Novosibirsk: Nauka, 1992.
4. Sytshev A.E., Vadchenko S.G., Shchukin A.S. et al. // Russ. J. Phys. Chem. B. 2022. V. 16(1). P. 167; <https://doi.org/10.1134/S1990793122010158>
5. Vadchenko S.G., Alymov M.I. // Russ. J. Phys. Chem. B. 2022. V. 16.(2). P. 236; <https://doi.org/10.1134/S1990793122020130>
6. Itin V.I., Monasevich T.V., Bratchikov A.D. // Combust. Explos. Shock Waves. 1997. V. 33(5). P. 553; <https://doi.org/10.1007/BF02672741>
7. Itin V.I., Naiborodenko Y.S. // High-temperature synthesis of intermetallic compounds. Tomsk: Publishing house Tomsk. Univ., 1989, P. 214.
8. Kochetov N.A., Seplyarskii B.S. // Combust. Explos. Shock Waves. 2020. V. 56(3). P. 308; <https://doi.org/10.1134/S0010508220030077>
9. Korchagin M.A., Grigor'eva T.F., Bokhonov B.B. et al. // Combust. Explos. Shock Waves. 2003. V. 39(1). P. 43; <https://doi.org/10.1023/A:10221972187492>
10. Korchagin M.A., Grigor'eva T.F., Bokhonov B.B. et al. // Combust. Explos. Shock Waves. 2003. V. 39(1). P. 51; <https://doi.org/10.1023/A:1022197218749>
11. Kochetov N.A., Seplyarskii B.S., Shchukin A.S. // Combust. Explos. Shock Waves. 2019. V. 55(3). P. 300; <https://doi.org/10.1134/S0010508219030080>
12. Kasraee K., Yousefpoura M., Tayebifard S.A. // Mater. Chem. Phys. 2019. V. 222. P. 286; <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2018.10.024>
13. Kochetov N.A., Seplyarskii B.S. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2018. V. 92(1). P. 47; <https://doi.org/10.1134/S1990793118050172>
14. Kochetov N.A., Studenikin I.A. // Russ. J. Phys. Chem. B. 2018. V. 12(1). P. 77; <https://doi.org/10.1134/S1990793118010086>
15. Jiao Y., Huang L., Wang S. et al. // J. Alloy. Comp. 2017. V. 704. P. 269; <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.02.044>
16. Wang H.Y., Zha M., Lu S.J. et al. // Solid State Sci. 2010. V. 12 P. 1347; <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2010.05.006>
17. Yeh C., Hwang P., Chen Y. // J. Alloy. Comp. 2017. V. 714. P. 567; <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.04.283>
18. Wang H.Y., Lu S.J., Xiao W. et al. // J. Am. Ceram. Soc. 2013. V. 96. P. 950. <https://doi.org/10.1111/jace.12079>
19. Kasraee K., Tayebifard A., Salahi E. // Adv. Powder Technol. 2014. V. 25. P. 885; <https://doi.org/10.1016/j.appt.2014.01.008>

20. *Zha M., Wang H.Y., Li S.T., et al.* // Mater. Chem. Phys. 2009. V. 114. P. 709.
<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2008.10.024>
21. *Beattie H.J., Ver Snyder F.L., Jr.* // Nature. 1956. V. 178. P. 20.
22. *Beattie H.J., Hagel W.C., Jr.* // Trans. Met. Soc. AIME. 1957. V. 209. P. 911.
23. *Gladyshevskii E.I.* // Sov. Powder Metall. Met. Ceram. 1962. V. 1. P. 262.
24. *Bardos D.I., Gupta K.P., Beck P.A.* // Trans. Met. Soc. AIME. 1961. V. 221. P. 1087.
25. *Steinmets J., Albrecht J.-M., Malaman B.* // C.R. Hebd. Seances Acad. Sci., Ser. C, Sci. Chem. 1974. V. 279C. P. 1119.
26. *Jeitschko W., Jordan A.G., Beck P.A.* // Trans. Met. Soc. AIME. 1969. V. 245. P. 335.
27. *Shoemaker C.B., Shoemaker D.P.* // Acta Crystallogr. 1965. V. 18. P. 900.
28. *Kochetov N.A.* // Russ. J. Phys. Chem. B. 2022. V. 16(4). P. 621;
<https://doi.org/10.1134/S1990793122040078>
29. *Kochetov N.A., Sytshev A.E.* // Mater. Chem. Phys. 2021. V. 257. P. 123727;
<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2020.123727>
30. *Weitzer F., Naka M., Krendelsberger N. et al.* // Z. Anorg. Allg. Chem. 2010. V. 636. № 6. P. 982;
<https://doi.org/10.1002/zaac.201000017>
31. *Septyarskii B.S.* // Dokl. Phys. Chem. 2004. V. 396(4–6). P. 130.
32. *Septyarskii B.S., Kochetkov R.A., Lisina T.G. et al.* // Combustion and Flame. 2022. V. 236. 111811;
<https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2021.111811>
33. *Vadchenko S.G.* // Intern. J. Self-Propag. High-Temp. Synth. 2016. V. 25. № 4. P. 210;
<https://doi.org/10.3103/S1061386216040105>
34. *Vadchenko S.G.* // Ibid. 2015. V. 24. № 2. P. 90;
<https://doi.org/10.3103/S1061386215020107>
35. *Kamynina O.K., Rogachev A.S., Sytshev A.E. et al.* // Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth. 2004. V. 13(3). P. 193.
36. *Kamynina O.K., Rogachev A.S., Umarov L.M. et al.* // Combust. Explos. Shock Waves. 2003. V. 39(5). P. 548;
<https://doi.org/10.1023/A:1026161818701>

УДК 539.63:541.124

ПРОФИЛИ МАССОВОЙ СКОРОСТИ ПРИ НЕИДЕАЛЬНОЙ ДЕТОНАЦИИ СМЕСЕЙ НИТРОМЕТАНА И ПЕРХЛОРАТА АММОНИЯ, ОБОГАЩЕННЫХ АЛЮМИНИЕМ. ИЗМЕРЕНИЯ И РАСЧЕТ

© 2024 г. Б. С. Ермолаев^{1*}, П. В. Комиссаров^{1,2}, С. С. Басакина^{1,2}, В. В. Лавров³

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

²Объединенный институт высоких температур Российской академии наук, Москва, Россия

³Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии
Российской академии наук, Черноголовка, Россия

*E-mail: boris.ermolaev44@mail.ru

Поступила в редакцию 16.01.2023;
после доработки 16.02.2023;
принята в печать 20.02.2023

Ранее путем сопоставления результатов математического моделирования с экспериментальными данными по скорости неидеальной детонации тройных смесей нитрометана и перхлората аммония с избытком алюминия были определены скорости экзотермических реакций и степень превращения компонентов в пределах зоны реакции детонационной волны. Для расчетов использовалась квазиодномерная модель стационарной детонации, в которой все компоненты имеют общее давление и движутся с общей массовой скоростью, а экзотермическое превращение осуществляется в три стадии, которые включают разложение нитрометана и перхлората аммония и диффузионное горение алюминия. Чтобы подтвердить полученные результаты и применимость сравнительно простой теоретической модели, проведены расчеты профиля массовой скорости при детонации одной из тройных смесей с содержанием нитрометана 17%. Расчеты находятся в согласии с измеренным профилем массовой скорости по форме профиля, амплитуде и темпу спада массовой скорости вдоль зоны реакции детонационной волны. Дана оценка времени нарастания сигнала датчика с учетом рассчитанной кривизны ударного фронта детонационной волны.

Ключевые слова: математическое моделирование, скорость экзотермического превращения, неидеальная детонация, смесевые взрывчатые вещества, нитрометан, перхлорат аммония, алюминий.

DOI: 10.31857/S0207401X24030096 EDN: VFSEHY

1. ВВЕДЕНИЕ

Трехкомпонентные смеси нитрометана (НМ) и перхлората аммония (ПХА), обогащенные алюминием (Al), представляют интерес для разработки композиций, обеспечивающих повышение эффективности взрывных волн за счет дожигания избытка алюминия в окружающей среде (воздух или вода). Ранее было показано [1–4], что эти смеси детонируют в неидеальном режиме со скоростями, которые значительно уступают идеальным скоростям детонации, получаемым в результате термодинамических расчетов. Неидеальный характер детонации связан со стадийностью экзотермического превращения смеси, в котором вслед за быстрой стадией превращения НМ следуют гораздо

более медленная стадия превращения ПХА и еще более медленная стадия горения алюминия.

Наибольший интерес представляет доля ПХА, успевшего сгореть в пределах зоны реакции детонационной волны. Оценки, проведенные с использованием математического моделирования стационарной детонации [4], показали, что при соотношении Al/ПХА, равном 1 : 1, в пределах зоны реакции сгорает около половины ПХА, а при соотношении Al/ПХА 2 : 1 — около одной трети.

Получение информации о скоростях экзотермического превращения, которая необходима для моделирования неидеальной детонации многокомпонентных смесей, является непростой зада-

чей. Путем согласования результатов расчета с экспериментальными данными по зависимости скорости детонации от диаметра заряда можно получить значения только двух коэффициентов, входящих в уравнение скорости экзотермического превращения. Это, в принципе, достаточно для одностадийной реакции, однако если экзотермическое превращение включает несколько стадий, то требуется дополнительная информация. Такие сведения можно, например, получить, анализируя с помощью математического моделирования экспериментальные данные по детонации отдельных компонентов смеси.

Результаты математического моделирования неидеальной детонации тройных смесей НМ/ПХА/Al, в которых алюминий взят с большим избытком, приведены в работе [4]. Использована модель, в которой все компоненты имеют общее давление и движутся с общей массовой скоростью, а экзотермическое превращение смеси протекает в три стадии, включающих разложение НМ и ПХА и диффузионное горение алюминия. Значения констант скоростей превращения НМ и ПХА определялись из наилучшего согласия расчетов с экспериментами по зависимости скорости детонации от диаметра заряда для двойной смеси НМ с содержанием ПХА 54%. Показатели степени по давлению были положены равными единицы. Константа скорости диффузионного горения алюминия была выбрана по результатам анализа экспериментов по скорости детонации смесей ПХА с алюминием. Показатель степени по давлению был положен равным нулю. Расчеты дали хорошие согласие с опытными данными по скорости детонации тройных смесей в стальных оболочках диаметром 18 мм с варьированием в широком диапазоне содержания НМ и соотношения ПХА/алюминий.

Применение сравнительно простой теоретической модели для описания детонации сложной трехкомпонентной смеси со стадийным превращением компонентов ставит задачу получения дополнительных результатов, подтверждающих модель и сведения, полученные с ее помощью. В данной статье представлен следующий этап исследований, который связан с получением и анализом профиля массовой скорости при детонации смесей НМ/ПХА/Al. Профиль массовой скорости, измеряемый с помощью электромагнитной методики, является одной из важнейших

характеристик волны неидеальной детонации. Темп спада массовой скорости по мере удаления от ударного фронта волны непосредственно связан со скоростью экзотермического превращения ВВ. Согласие расчетов с измерениями профиля массовой скорости будет служить дополнительным аргументом, повышающим доверие к методике и оценкам скоростей экзотермического превращения компонентов смеси, которые были получены в работе [4].

Ниже приводятся результаты измерений профиля массовой скорости при детонации тройной смеси НМ/ПХА/Al. Далее рассмотрены результаты теоретических расчетов и рассчитанный профиль массовой скорости сравнивается с экспериментом. В конце статьи даются краткое обобщение полученных результатов и выводы исследования.

2. ЭКСПЕРИМЕНТ

Электромагнитный метод измерения массовой скорости широко применяется для изучения детонации конденсированных ВВ, определения параметров ударных волн и волн разгрузки [5–9]. Метод основан на возникновении ЭДС в проводнике, движущемся в магнитном поле. Датчик представляет собой П-образную полоску из тонкой алюминиевой фольги, которая размещается в исследуемом взрывчатом материале таким образом, чтобы рабочее плечо датчика, являющееся чувствительным элементом, было направлено строго параллельно фронту детонационной волны и силовым линиям магнитного поля. При прохождении детонационной волны датчик увлекается в движение вместе с продуктами взрыва. Электродвижущая сила, возникающая в датчике в результате пересечения магнитных силовых линий, изменяется пропорционально скорости движения датчика, которая полагается равной массовой скорости вещества.

Опыты проводились в экспериментальной установке, схема которой приведена на рис. 1. Исследуемая смесь помещалась в полипропиленовую трубу (внутренний диаметр — 21.2 или 31.4 мм, длина — 370 мм). Инициатор состоял из капсуля-детонатора и навески аммонита № 6ЖВ насыпной плотности, который занимал 40 мм длины трубы у открытого торца. Для измерения скорости детонации служили пять оконтактных датчиков, которые устанавливались в углублениях

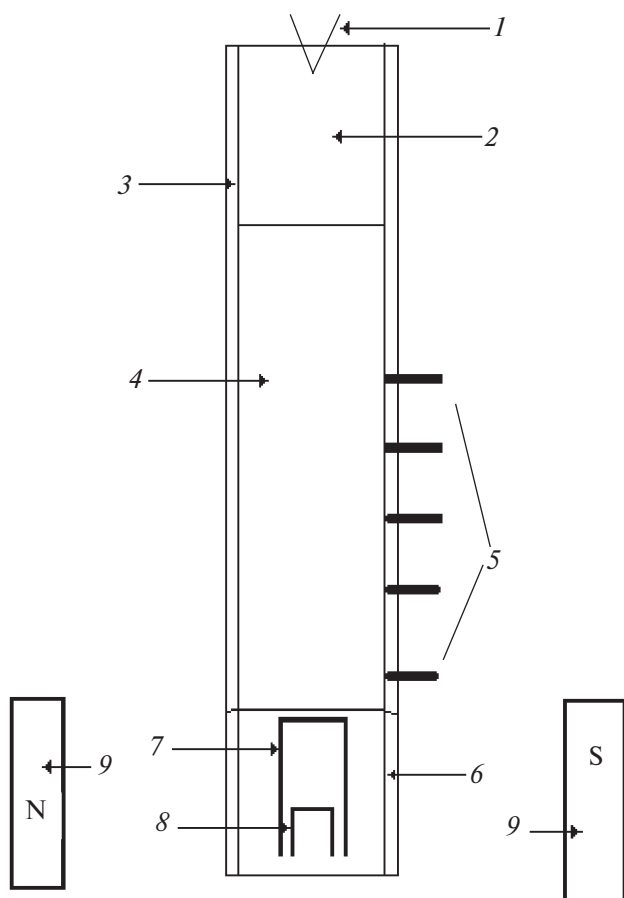


Рис. 1. Схема электромагнитной методики измерения массовой скорости при детонации конденсированных ВВ: 1 – капсюль-детонатор, 2 – промежуточный детонатор, 3 – трубка, 4 – исследуемый образец ВВ, 5 – электро-контактные датчики для измерения скорости детонации, 6 – секция с электромагнитными датчиками, 7 – первый датчик для измерения массовой скорости, 8 – второй датчик для контроля скорости детонации, 9 – полюса электромагнита.

в оболочке ближе к дальнему от инициатора торцу трубы на расстоянии 20 мм друг от друга. К этому торцу трубы прикреплялась секция в виде отрезка трубы длиной 30 мм; в ней размещались два электромагнитных датчика, изготовленные из алюминиевой фольги толщиной 150 мкм с чувствительным участком (плечом) размерами 10×10 мм. Датчики располагались один над другим строго по центру на расстоянии 20 мм друг от друга. Первый датчик, ближайший к торцу трубы, служил для измерения массовой скорости. Второй датчик использовался для контроля скорости детонации. Пустая часть секции заполнялась исследуемой смесью.

В одном сечении с пятым контактным датчиком, который располагался на расстоянии 15 мм

от торца трубы и использовался для измерения скорости детонации, размещался еще один контактный датчик, который служил для запуска осциллографа, регистрирующего ЭДС. Последний возникает на контактных клеммах электромагнитных датчиков при их движении в поле электромагнита. Система регистрации обеспечивала измерение ЭДС с частотой дискретизации 500 МГц. Ширина полосы пропускания – 200 МГц. Диаметр наконечников полюсов электромагнита равен 220 мм, зазор между полюсами – 600 мм, напряженность магнитного поля – 400 Э, неоднородность поля на расстоянии в пределах 100 мм от оси не превышала 1.5%. Погрешность измерений массовой скорости согласно оценке составляет около 5%.

Большое количество алюминия в исследуемых смесях могло привести к искажениям сигнала из-за появления проводимости и налипания расплавленных частиц алюминия на рабочее плечо датчика. Чтобы по возможности избежать этих эффектов, дюралюминиевые датчики покрывали лаковым изоляционным слоем. Опыты показали, что такие датчики позволяют получить вполне интерпретируемые профили массовой скорости. На рис. 2 приведены примеры записей, которые были получены при детонации смеси плотностью 1.1 г/см^3 , содержащей 17% НМ при отношении ПХА/Al 1 : 1. В двух опытах использовались полипропиленовые трубы диаметром 21.2 и 31.4 мм (толщина стенок – 5.4 и 3.8 мм соответственно), в третьем опыте – труба из нержавеющей стали (внутренний диаметр – 32 мм, толщина стенок – 1.2 мм).

Во всех трех опытах скорость детонации составляла $\approx 3000 \text{ м/с}$. Передний фронт массовой скорости имел характерный “завал” длительностью 0.3–0.5 мкс. Максимальное значение амплитуды массовой скорости находится в диапазоне 1260–1380 м/с. После достижения максимума массовая скорость снижается по мере удаления от фронта волны с темпом, который составил 160–200 м/с за 1 мкс для опытов в полипропиленовых трубах и около 100 м/с за 1 мкс для опыта в оболочке из нержавеющей стали. Профили на этом участке имеют слабую выпуклость вниз без характерных для идеальных ВВ изломов, которые, как считается, ограничивают зону реакции детонационной волны. Обычная длительность записи без искажений составляла около 4 мкс.

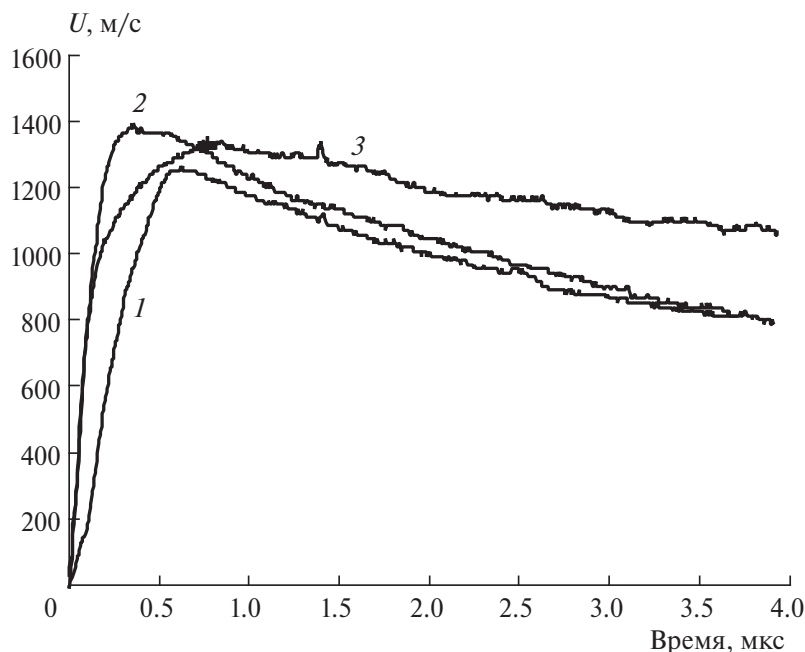


Рис. 2. Измеренные профили массовой скорости при детонации смеси 17% НМ + ПХА/Ал (1 : 1) плотностью 1.1 г/см³. Использовали тонкостенные полипропиленовые трубы внутренним диаметром 21.45 (1) и 31.84 мм (2), а также трубу из нержавеющей стали (3).

3. МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

Для расчетов применялась квазиодномерная модель стационарной неидеальной детонации, разработанная для односкоростной двухфазной реагирующей среды и подробно представленная в ряде публикаций [3, 10–12]. При анализе тройных смесей НМ/ПХА/Ал предполагалось, что экзотермическое превращение включает три стадии: разложение НМ и ПХА и диффузионное горение алюминия. В работе [4] путем анализа результатов моделирования и сравнения расчетов с экспериментальными данными по зависимости скорости детонации от условий опыта определены константы скоростей экзотермического превращения для всех трех стадий.

В уравнения для скоростей химического превращения НМ и ПХА включены массовая доля компонента (η) и давление:

$$M = \rho_0 (\eta/\eta_0)^k G(P/P_r)^n. \quad (1)$$

Здесь ρ_0 — теоретическая максимальная плотность исходного компонента, η_0 — его начальная массовая доля в смеси. Параметр P_r введен для удобства, чтобы коэффициент G имел размерность с⁻¹ независимо от величины n , и выбран равным 1 ГПа.

Для обеих реакций показатель степени по давлению, n , принят равным единице, показатель деградации горения, k , принят равным 2/3 для ПХА и 0.3 для НМ. Для диффузионного горения частиц алюминия показатели $n = 0$ и $k = 2/3$. Уравнение скорости горения, как следует из [13], включает прямо пропорциональную зависимость от концентрации окисляющих агентов, образующихся в ходе превращения НМ и ПХА. Для смесей, приготовленных на основе ПХА с размером частиц 40 мкм, получены следующие значения коэффициента G для стадий разложения НМ, ПХА и горения алюминия: 0.2, 0.03 и 0.25 мкс⁻¹ соответственно. Расчеты, проведенные при этих значениях коэффициентов G , дали хорошее согласие по скорости детонации смесей НМ/ПХА/Ал с различным соотношением компонентов в прочных стальных оболочках.

Проблема, однако, состоит в том, что из-за трудностей, связанных с равномерным заполнением исследуемой смесью секции с электромагнитными датчиками, опыты с измерением профиля массовой скорости проводились при гораздо более низкой плотности смеси, которая составила 1.1 г/см³, вместо 1.48 г/см³, как в опытах в прочных стальных оболочках, когда измерялась только скорость детонации. Значительное увеличение пор, заполненных воздухом, может при-

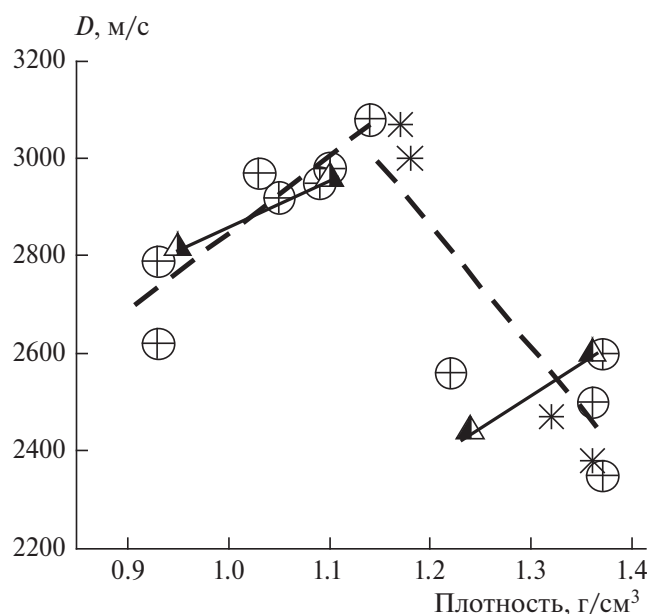


Рис. 3. Зависимость скорости детонации от плотности смеси полипропиленовые трубы внутренним диаметром 32.4 мм, толщина стенок – 3.8 мм: $\oplus$ – опытные данные для смеси 17% НМ + Al/ПХА (1 : 1); * – опытные данные для смеси 20.5% НМ + Al/ПХА (1 : 1); $\blacktriangle$ – расчет с коэффициентами G , взятыми из [4] (0.2, 0.03 и 0.25 мкс⁻¹ для скоростей разложения НМ, ПХА и горения алюминия соответственно); $\triangle$ – расчет с коэффициентами G , равными 0.28, 0.06 и 0.25 мкс⁻¹

вести к появлению максимума на зависимости скорости детонации от плотности смеси, как это наблюдалось, к примеру, при детонации чистого ПХА [14]. Чтобы воспроизвести этот эффект при численном моделировании, нужно будет подбирать новые значения коэффициентов G для скорости превращения ПХА или НМ.

На рис. 3 приведены экспериментальные данные по зависимости скорости детонации смеси 17% НМ + Al/ПХА (1 : 1) от плотности в интервале ее значений от 0.92 до 1.37 г/см³. Опыты проводились в полипропиленовых трубах внутренним диаметром 32.4 мм. Несмотря на значительный разброс, в результатах измерений, превышающий 100 м/с отчетливо видно, что на зависимости скорости детонации от плотности имеется максимум при плотности около 1.14 г/см³. На графике наличие максимума показано двумя штриховыми линиями. Кроме того, спад скорости детонации при увеличении плотности от 1.14 г/см³ до 1.37 г/см³ подтверждается опытами, которые проводились для смеси, содержащей 20.5% НМ. Результаты этих опытов и расчетов, выполненных с константами скоростей экзотермического превращения компо-

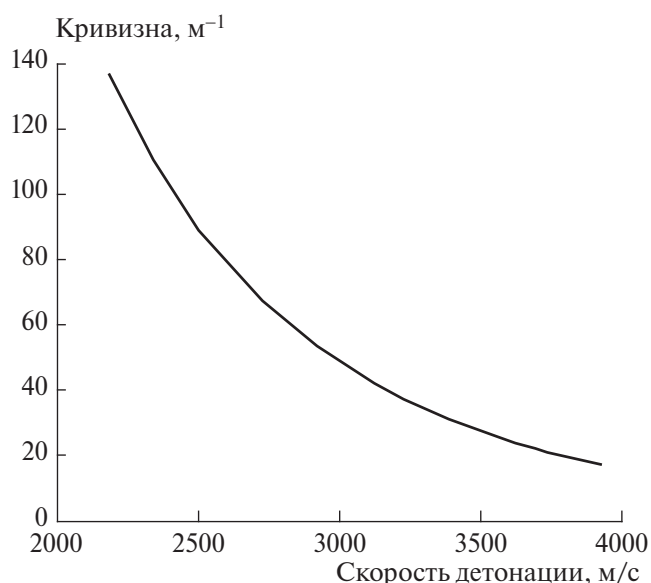


Рис. 4. Зависимость кривизны фронта от скорости детонации. Расчет для смеси 17% НМ + Al/ПХА (1 : 1) при плотности 1.1 г/см³.

нентов смеси 17% НМ + Al/ПХА (1 : 1), полученными в [4], также приведены на рис. 3. Использована версия модели с плоским фронтом, в которой течение в зоне реакции дивергентно благодаря боковому расширению оболочки, осуществляющемуся в инерционном режиме. При плотности смеси 1.36 г/см³ рассчитанная скорость детонации составила 2600 м/с, что попадает в диапазон измеренных значений. Однако при уменьшении плотности смеси рассчитанная скорость детонации, естественно, снижается, тогда как экспериментальные значения растут.

Чтобы получить согласие расчетов с экспериментом при плотности смеси 1.1 г/см³, значения коэффициентов G взяли равными 0.28, 0.06 и 0.25 мкс⁻¹. Рассчитанная скорость детонации совпала с измеренной, составив 2960 м/с. При дальнейшем снижении плотности рассчитанная скорость детонации падает приблизительно так же, как в эксперименте.

Полученные значения коэффициентов G были использованы для расчетов профиля массовой скорости. Расчеты проводили с помощью версии модели с искривленным фронтом волны. Зависимость кривизны фронта от скорости детонации, рассчитанная для смеси 17% НМ + Al/ПХА (1 : 1) при плотности 1.1 г/см³, приведена на рис. 4. Кривизна фронта при скорости детонации 2900 м/с составила 53.6 м⁻¹. Соответственно, радиус кривизны фронта детонационной волны, равный

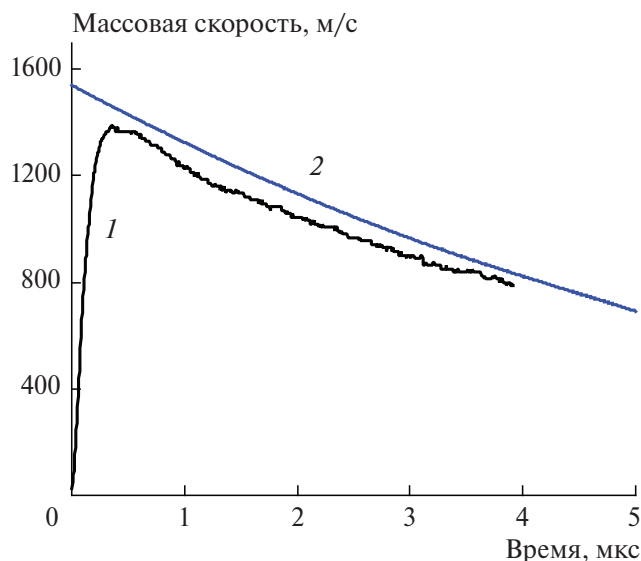


Рис. 5. Сравнение профилей массовой скорости, измеренной (1) и рассчитанной (2) по версии модели с искривленным фронтом. Смесь 17% НМ + Al/ПХА (1 : 1), полипропиленовая оболочка диаметром 32.4 мм, толщина стенок — 3.8 мм, плотность образца — 1.1 г/см³. Скорость детонации в опыте составляла 2990 м/с, в расчете — 2900 м/с.

обратной величине кривизны, умноженной на 2, равен 37 мм.

Анализируя причины “завала” фронта на экспериментальном профиле массовой скорости, мы убедились, что наблюдаемый эффект не связан с системой регистрации. Наиболее вероятной причиной является неодновременный приход ударного фронта детонационной волны на плечо датчика с отставанием по длине плеча из-за кривизны ударного фронта. Зная радиус кривизны фронта (37 мм) и длину плеча датчика (10 мм), получим, что отставание ударного фронта на длине плеча составляет 1.5 мм, что при скорости детонации около 3000 м/с дает для характерного времени нарастания сигнала оценку в 0.5 мкс. Примерно такую величину имеет “завал” фронта на экспериментальных записях массовой скорости, которые приведены на рис. 2.

Профиль массовой скорости, рассчитанный при скорости детонации 2900 м/с, приведен на рис. 5. Там же для сравнения дан профиль массовой скорости, полученный в эксперименте. Скорость детонации, измеренная в этом опыте, составила 2990 м/с. В расчете мы использовали несколько меньшее значение: 2900 м/с, которое лучше согласуется с измерениями скорости детонации при плотности 1.1 г/см³, приведенными на рис. 3.

Видно, что рассчитанный профиль, как и его экспериментальный аналог, имеет слабую вогнутость. Средний спад массовой скорости равен 160 м/с за 1 мкс, а расхождение между профилями не выходит за пределы погрешности измерений. Рассчитанное значение массовой скорости на ударном фронте волны равно 1540 м/с; давление на фронте составляет около 5 ГПа. Полное время вдоль зоны реакции от ударного фронта до поверхности Чепмена–Жуге, полученное в расчете, равно ≈ 5 мкс. Таким образом, расчеты позволяют сделать вывод, что измеренный профиль массовой скорости целиком приходится на зону реакции детонационной волны.

3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Ранее в работе [4] был выполнен теоретический анализ неидеальной детонации тройных смесей НМ/ПХА/Al, содержащих избыток алюминия. Анализ позволил оценить степень превращения компонентов в пределах зоны реакции детонационной волны и определить скорости экзотермических реакций. Вместе с тем при использовании сравнительно простой теоретической модели, в которой все компоненты движутся с общей массовой скоростью и имеют общее давление, а экзотермическое превращение осуществляется в три стадии, которые включают разложение НМ и ПХА и диффузионное горение алюминия, необходимо получать дополнительные данные, которые могли бы служить подтверждением модели и полученных с ее помощью результатов.

В данной статье приведены результаты измерений профиля массовой скорости детонационной волны в тройной смеси 17% НМ + Al/ПХА (1 : 1) и дан их теоретический анализ. Трудность анализа состояла в том, что опыты проводились в тонкостенных полипропиленовых трубах при существенно более низкой плотности смеси (1.1 г/см³) по сравнению с той (1.48 г/см³), при которой проводились опыты и определение скоростей превращения компонентов в работе [4]. Измерения скорости детонации, проведенные при различной плотности смеси в диапазоне ее значений от 0.92 до 1.37 г/см³, показали, что зависимость проходит через максимум при плотности около 1.14 г/см³. Поскольку теоретически при неизменных коэффициентах скорости экзотермического превращения уменьшение плотности приводит к уменьшению скорости детона-

ции, становится очевидным, что при плотности 1.1 г/см^3 , т.е. вблизи максимума, на зависимости скорости детонации от плотности, скорость превращения компонентов должна быть выше, чем определенная ранее в [4].

После соответствующей корректировки коэффициентов G для скоростей разложения НМ и ПХА, проведенной путем согласования расчетов с измерениями скорости детонации при плотности смеси 1.1 г/см^3 , были проведены расчеты кривизны ударного фронта волны и профиля массовой скорости применительно к экспериментальным данным при скорости детонации 2900 м/с . Рассчитанный профиль по форме, амплитуде и темпу спада массовой скорости по мере удаления от фронта волны согласуется с экспериментальной кривой. Рассчитанное время вдоль зоны реакции от ударного фронта до поверхности Чепмена–Жуге составляет около 5 мкс . Это означает, что экспериментальный профиль целиком приходится на зону реакции детонационной волны.

Различие в профилях имеет место на переднем фронте волны, где в опыте наблюдается “завал” длительностью около $0.3\text{--}0.5 \text{ мкс}$. По оценке, выполненной с использованием значения радиуса кривизны фронта, рассчитанного для скорости детонационной волны в 2900 м/с , время формирования полноценного сигнала составляет 0.5 мкс .

4. ВЫВОДЫ

1. Измерен профиль массовой скорости при неидеальной детонации тройной смеси $17\% \text{ НМ} + \text{Ал/ПХА}$ ($1:1$), заключенной в тонкостенные трубы из полипропилена или нержавеющей стали.

2. Профиль массовой скорости, рассчитанный для данной смеси с помощью стационарной квазиодномерной модели неидеальной детонации, согласуется с экспериментальной кривой по форме, амплитуде и темпу спада массовой скорости по мере удаления от переднего фронта волны.

3. Результаты расчета использованы для оценки времени “завала” переднего фронта на экспериментальном профиле массовой скорости, вызванного кривизной фронта волны.

Работа выполнена при финансовом содействии Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 20-08-00654).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Комиссаров П.В., Соколов Г.Н., Ермолаев Б.С., Борисов А.А. // Хим. физика. 2011. Т. 30. № 6. С. 61.
2. Ермолаев Б.С., Комиссаров П.В., Соколов Г.Н., Борисов А.А. // Хим. физика. 2012. Т. 31. № 9. С. 55.
3. Комиссаров П.В., Сулимов А.А., Ермолаев Б.С. и др. // Хим. физ. 2020. Т. 39. № 8. С. 21.
4. Ермолаев Б.С., Комиссаров П.В., Басакина С.С., Лавров В.В. // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 9. С. 63.
5. Зайцев В.М., Похил П.Ф., Шведов К.К. // Докл. АН СССР. 1960. Т. 132. № 6. С. 1339.
6. Зубарев В.Н. // ЖПМТФ. 1965. № 2. С. 54.
7. Дремин А.Н., Савров С.Д., Трофимов В.С., Шведов К.К. Детонационные волны в конденсированных средах. М.: Наука, 1970.
8. Vorthman J., Andrews G., Wakerle J. // Proc. 8th Intern. Sympos. on Detonation. Fort Belvoir, USA: DTIC ADA247997, 1985. P. 99 –110.
9. Мартынюк В.Ф., Сулимов А.А., Дубовицкий В.Ф. // Физика горения и взрыва. 1981. Т. 17. № 4. С. 136.
10. Ermolaev B.S., Khasainov B.A., Presles N., Vidal P. // Proc. Second European Combustion Meeting (ECM. 2005). Louvain-la-Neuve, Belgium, CD ROM: ECM-2005.
11. Ермолаев Б.С., Сулимов А.А. Конвективное горение и низкоскоростная детонация пористых энергетических материалов. М.: Торус Пресс, 2017.
12. Ермолаев Б.С., Шевченко А.А., Долгобородов А.Ю., Маклашова И.В. // Хим. физика. 2019. Т. 38. № 2. С. 52.
13. Beckstead M.W. // Proc. Intern. aerodynamics in solid rocket propulsion. Neuilly-sur-Seine Cedex, France: RTO-EN-023, 2024. P. 5-1.
14. Price D., Clairmont A.R., Jr., Jaffe I. // Combust. and Flame. 1967. V. 11. Issue 5. P. 415.

MASS VELOCITY PROFILES FOR NON-IDEAL DETONATION OF MIXTURES OF NITROMETHANE AND AMMONIUM PERCHLORATE OVERLOADED WITH ALUMINUM. MEASUREMENTS AND CALCULATION

B. S. Ermolaev^{1*}, P. V. Komissarov^{1,2}, S. S. Basakina^{1,2}, V. V. Lavrov³

¹*Semenov Institute of Chemical Physics, RAS, Moscow, Russia*

²*Joint Institute for High Temperatures, RAS, Moscow, Russia*

³*Federal Research Center of Problems of Chemical Physics and Medicinal Chemistry, RAS, Chernogolovka, Russia*

*E-mail: boris.ermolaev44@mail.ru

Earlier, by comparing the results of mathematical modeling with experimental data on the non-ideal detonation velocities of triple mixtures of nitromethane and ammonium perchlorate with aluminum excess, the rates of exothermic reactions and the consumption degree of components within the detonation wave reaction zone were determined. A quasi-one-dimensional model of steady detonation was used for calculations, in which all components have a common pressure and move with a common mass velocity, and exothermic conversion is carried out in three stages, which include decomposition of nitromethane and ammonium perchlorate and diffusion combustion of aluminum. To confirm the obtained results and the applicability of the relatively simple theoretical model, calculations of the mass velocity profile during detonation of one of the triple mixtures with 17% nitromethane have been carried out. The calculation results are in agreement with the measured mass velocity profile, concerning the shape of the profile, the amplitude and the rate of decrease of the mass velocity along the detonation reaction zone. A possible explanation of a “leaning” of the beginning portion of the mass velocity profile observed in experiments has been proposed, and an estimate of the rise time of the sensor signal is given, taking into account the calculated curvature of the shock front of the detonation wave.

Keywords: mathematical modeling, exothermic transformation rate, non-ideal detonation, explosive mixtures, nitromethane, ammonium perchlorate, aluminum.

REFERENCES

1. Komissarov P.V., Sokolov G.N., Ermolaev B.S., Borisov A.A. // Russian Journal of Physical Chemistry B. 2011. V. 5. № 3. P. 502–512.
2. B.S. Ermolaev, P.V. Komissarov, G.N. Sokolov, A.A. Borisov // Russian Journal of Physical Chemistry B. 2012. V. 6. № 5. P. 613–625.
3. Komissarov P.V., Sulimov A.A., Ermolaev B.S. et al. // Russian Journal of Physical Chemistry B. 2020. V. 14. № 4. P. 618–624.
4. Ermolaev B.S., Komissarov P.V., Basakina S.S., Lavrov V.V. Otsenka skorostei ekzotermicheskikh reaktsii pri neidealnoi detonatsii troinykh smesei nitrometan/perchlorate ammoniya/ aluminii // Khimicheskaya Fizika, 2022, accepted for publication.
5. Zaitsev V.M., Pochil P.F., Shvedov K.K. // Doklady AN SSSR. 1960. V. 132. № 6. P. 1339–1340.
6. Zubarev V.N. // PMTF. 1965. № 2. P. 54–58.
7. Drem'in A.N., Savrov S.D., Trofimov V.S., Shvedov K.K. Detonatsionnye volny v kondensirovannykh sredakh // M.: Nauka, 1970. 169 P.
8. Vorthman J., Andrews G., Wakerle J. // Proceedings of the 8-th Int. Symposium on Detonation, 1985, Albuquerque, N.M., DTIC ADA247997, P. 99–110.
9. Martynuk V.F., Sulimov A.A., Dubovitskii V.F. // Combustion, Explosion, and Shock Waves. 1981. V. 17. № 4. P. 136–140.
10. Ermolaev B.S., Khasainov B.A., Presles N., Vidal P. // Proc. Second European Combustion Meeting, ECM. 2005. Louvain-la-Neuve, Belgium, CD ROM: ECM-2005.
11. Ermolaev B.S., Sulimov A.A. Convective Burning and Low-Velocity Detonation in Porous Media // Destech Publ., 2019, endorsed by IBS, 335 P.
12. Ermolaev B.S., Shevehenko A.A., Dolgoborodov A.Y., Maklashova I.V. // Russian Journal of Physical Chemistry B. 2019. V. 13. № 1. P. 145–155.
13. Beckstead M.W. A summary of aluminum combustion // Internal aerodynamics in solid rocket propulsion, Rhode-Saint-Genese, Belgium, 2004. RTO-EN-023, P. 5-1–5-45.
14. D. Price, A.R. Clairmont Jr., I. Jaffe // Combustion and Flame. 1967. V. 11. Issue 5. P. 415–425.

УДК 541.6

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ПОЛУЧЕНИЯ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИЛАКТИДА НА ИХ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ И РЕОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

© 2024 г. Э. Р. Бакирова^{1*}, Р. Ю. Лаздин¹, А. С. Шуршина¹,
В. В. Чернова¹, Е. М. Захарова¹, Е. И. Кулиш¹

¹Уфимский университет науки и технологий, Уфа, Россия

*E-mail: elina_bakirova@mail.ru

Поступила в редакцию 25.03.2023;

после доработки 16.04.2023;

принята в печать 20.04.2023

Работа посвящена изучению влияния условий получения материалов на основе синтетического полимера полилактида на их физико-механические и реологические характеристики. Данные материалы перспективны для создания биодеградируемых полимерных имплантатов временного действия с целью поддержания механических свойств сломанных костей в период заживления. Они призваны заменить используемые на сегодняшний день для этих целей титановые фиксаторы, что связано не только с необходимостью повторной операции по их извлечению, но и с тем, что показатели прочности и модуля упругости титановых фиксаторов на порядок величины превышают значения показателей прочности кости, что может вызвать явление резорбции кости и снижение ее прочности. Установлено, что с увеличением температуры в зоне пластикации и прессования, а также с увеличением давления в прессе происходит закономерное уменьшение вязкости расплава полилактида, значений модуля упругости и разрывного напряжения твердых образцов. Варьирование скорости охлаждения материала в процессе прессования сказывается на степени его кристалличности. При этом, чем ниже скорость охлаждения, тем больше степень кристалличности полилактида и тем больше значения модуля упругости и разрывного напряжения.

Ключевые слова: биодеградируемость, биополимеры, переработка полимеров, полилактид, физико-механические свойства.

DOI: 10.31857/S0207401X24030103 EDN: VFRSXD

1. ВВЕДЕНИЕ

Материалы, имплантированные для поддержания механических свойств сломанных костей в период заживления, должны по определению иметь достаточную прочность и износостойчивость. В настоящее время основным является использование титановых фиксаторов, которые являются прочными, но и, что немаловажно, инертными по отношению к тканям пациента [1–3]. Однако в силу того, что значения показателей прочности титановых фиксаторов на порядок величины выше, чем у кости, а значения модуля — упругости даже на два порядка [3], возможно явление резорбции кости и снижение ее прочности. Явление адаптивной перестройки кости в ответ на контакт с металлическими фиксаторами, известное как “stress sheiding”, очень

часто приводит к явлению околоимплантного остеопороза. Кроме того, необходимо учитывать тот факт, что со временем используемые титановые фиксаторы должны удаляться при помощи оперативного вмешательства. Понятно, что гораздо более разумным является использование биодеградируемых фиксаторов. В качестве подобных материалов в настоящее время используются различные природные и синтетические полимеры [4–18], в том числе и полилактид [12–18]. При использовании полимерных биодеградируемых фиксаторов адаптивной перестройки кости и остеопороза не происходит.

На современном этапе развития травматологии и ортопедии достаточно точно определены области, где биодеградируемые системы эффективны и конкурентно способны [19–23].

Основные требования, которые предъявляются к биodeградируемым полимерным фиксаторам, — обеспечение надежного соединения костных отломов и постепенное, по мере их сращивания, выведение из организма. Для этого необходимо сочетание достаточно высокой начальной устойчивости полимерного имплантата к воздействию механической нагрузки при температуре живого организма и такой скорости биodeградации полимера, которая должна быть сопоставима со скоростью восстановления костной ткани в процессе остеосинтеза [24–28]. В связи с этим исследование структуры и физико-механических свойств полимеров, в том числе и полилактида, направленное на поиск получения материалов со свойствами, которые обеспечивают возможность их эффективного использования в качестве биodeградируемых имплантатов в хирургических операциях по сращиванию костных отломов, является весьма актуальным. Цель данной работы — установление зависимости физико-механических характеристик полимерных материалов из полилактида от условий их получения для создания полимерных имплантатов временного действия, предназначенных для замены титановых фиксаторов.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали два образца полилактида (ПЛА): марки bio-101 (Biopoly, Shanhai Huiang Industrial Co.) — ПЛА-1 и марки L175 (Product Data Sheet Luminy) — ПЛА-2. Оба образца представляли собой гранулы со средним размером 3 мм. Образцы полилактида подвергались предварительной сушке при 65°C в течение двух суток. Значения средне-вязкостной молекулярной массы определяли по значению характеристической вязкости, определенной в хлороформе при температуре 25°C при помощи уравнения Марка–Куна–Хаувинка со значениями констант $K = 4.41 \cdot 10^{-4}$ и $\alpha = 0.72$ [29]. Процесс переработки осуществляли в расплаве на лабораторном пластографе “PlastographEC” производства компании Brabender, (Germany) при нагрузке 200 Н. Время нахождения в камере пластографа составляло 10 мин, температура — от 160 до 200°C. Скорость вращения роторов — 10 об/мин, что соответствовало скорости сдвига в 1 с^{-1} . Количество загружаемого полимера составляло 25 г. Прессование осуществляли на автоматическом гидравлическом прессе “AutoMH-NE” производ-

ства компании Carver (USA) при 160–200 °C и выдержке под давлением от 1000 до 10000 кгс в течение 10 мин. Скорость охлаждения образцов варьировалась от 60 до 10°C/мин.

Испытания получаемых материалов на разрыв проводили на универсальной испытательной машине серии AGS-X производства компании Shimadzu ” (Japan). Скорость растяжения составляла 5 мм/мин, толщина пленочного материала составляла ≈ 0.3 мм. Результаты усредняли по 10 образцам. Ошибка эксперимента не превышала 7%.

ИК-спектры записывали на ИК-фурье-спектрометре “IRAffinity-1S” с приставкой НПВО (Shimadzu, Japan) в области 400–3600 см^{-1} .

Реологические исследования проводили на модульном динамическом реометре “Haake Mars III” производства компании Thermo Fisher Scientific (USA) при 190°C в осцилляционном режиме. Результаты эксперимента усредняли по 5 образцам. Ошибка эксперимента не превышала 5%.

Теплофизические характеристики определяли методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Данные были получены на приборе фирмы “NETZSCH-Gerätebau GmbH” (Germany) со скоростью повышения температуры 10°C/мин с абсолютной погрешностью по температуре $\pm(0.3–0.4)^\circ\text{C}$. Величину степени кристалличности χ_c рассчитывали по следующей формуле: $\chi_c(\%) = 100\text{DH}_m/\text{DH}_m^*$, где DH_m^* —теплота плавления 100%-ного кристалла, равная для полилактида 93 Дж/г [30].

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Возможность использования полилактида в качестве биodeградируемых имплантатов определяется прежде всего способностью полимера выдерживать заданную механическую нагрузку при температуре организма. На кривой зависимости теплового потока от температуры для исследуемых образцов полилактида (рис. 1) наблюдаются следующие переходы: скачок в области 67°C (ПЛА-1) и 64°C (ПЛА-2), связанный с “расстекловыванием” полимера, и эндотермический пик плавления, наблюдающийся для ПЛА-1 и ПЛА-2 при температурах 150 и 175°C соответственно. Можно отметить, что исследуемые образцы ПЛА достаточно сильно различаются между собой по значениям как температур плавления, так и степеней кристалличности. В то время как образец ПЛА-2

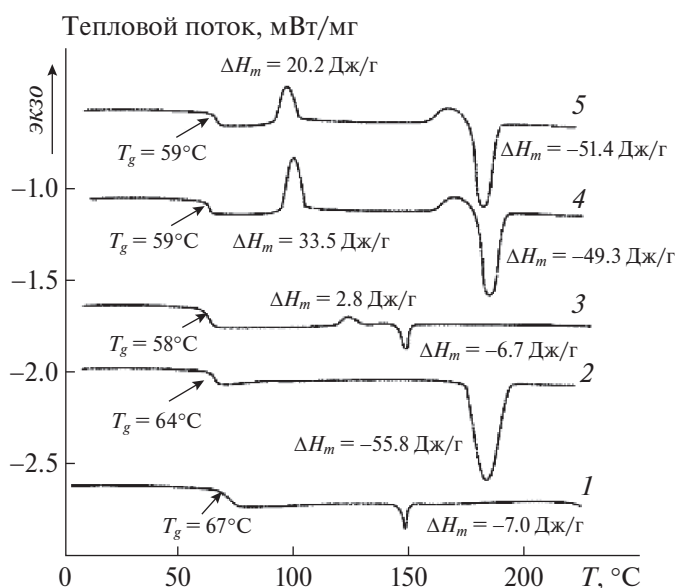


Рис. 1. Термограммы образцов ПЛА-1 (1, 3) и ПЛА-2 (2, 4, 5). Кривые 1, 2 относятся к исходным образцам, кривые 3–5 – к образцам, полученным при температурах в зоне пластикации/прессования 190°C/190°C и давлении в прессе 10 000 кгс. Скорость охлаждения температуры в прессе составляла 60 (3, 4) и 15°C/мин (5).

имеет степень кристалличности $\chi_c \sim 60\%$, ПЛА-1 является практически аморфным полимером (степень кристалличности $\chi_c \approx 7\%$).

Несмотря на то, что значения температуры стеклования заведомо выше температуры тела человека, необходимо учитывать следующее. Например, для ПЛА в работе [18] установлено, что при уменьшении длины цепи аморфного полилактида до значения $M_p = 1.3 \cdot 10^4$ происходит резкое снижение температуры стеклования. При этом она оказывается меньше температуры живого организма, что не позволяет использовать такие материалы в качестве хирургических. Таким образом, при использовании аморфного полилактида необходимо учитывать, что температуру организма без необратимой деформации способны выдержать лишь полимеры, молекулярная масса которых значительно превышает значение $M_p = 1.3 \cdot 10^4$, тогда как имплантаты из ПЛА с высокой степенью кристалличности даже с короткими цепями не переходят в вязкотекучее состояние вплоть до температуры плавления их кристаллитов. Тем не менее, учитывая, что в процессе переработки кристаллический полимер может аморфизоваться, необходимо тщательно следить за деструктивными процессами в ходе получения материала с целью недопущения значений критических молекуляр-

ных масс, приводящих к существенному уменьшению температуры стеклования.

Процесс переработки полимеров с соблюдением условий реальных процессов может быть успешно смоделирован с использованием реометров крутящего момента Plastograph ЕС компании Brabender (Germany) [31]. При этом необходимо учесть, что стадия пластикации характеризуется интенсивным механическим и термическим воздействием на материал, что может сопровождаться протеканием процессов термоокислительной и механодеструкции. Однако, как было показано ранее [32], значение показателя текучести расплава (ПТР) полилактида, не прошедшего стадию пластикации, составляет 4.4 г за 10 мин и совпадает со значением ПТР полилактида, подвергнутого пластикации при температурах порядка 160–190°C, что с формальной точки зрения говорит о том, что деструктивных процессов в процессе переработки не происходит. Тем не менее, исследование расплава ПЛА на реометре в режиме осцилляции выявило тот факт, что образцы, формально характеризующиеся одинаковыми или близкими значениями ПТР, на самом деле с реологической точки зрения неравнозначны. Различия в значениях вязкости можно оценить только в условиях низких значений скоростей сдвига, а не в тех, которые реализуются при измерении показателя текучести расплава.

Из данных, полученных в режиме осцилляции, установлено, что чем больше температура в зоне пластикации и прессования и чем больше давление в прессе, тем меньше значения вязкости, а стало быть, и молекулярной массы полимера. Так, значение комплексной вязкости исходных образцов ПЛА-1, определенное при частоте осцилляции 0.1 Гц, составляло 2450 Па·с; образца ПЛА-1, прошедшего зону пластикации/прессования при температурах 160°C/160°C – 1895 Па·с, а образцов, полученных при 190°C/190°C – 525 Па·с. Более того, определение характеристической вязкости $[\eta]$ образцов, полученных при температурах в зоне пластикации/прессования 160°C/160°C и 190°C/190°C показало, что она составляет 1.72 и 1.68 дл/г, что соответствует значениям средневязкостных молекулярных масс 97 000 и 94 000. Исходный образец ПЛА-1 имел значения характеристической вязкости и молекулярной массы, равные 1.77 дл/г и 101 000. Таким образом, прохождение зоны пластикации и прессования, дей-

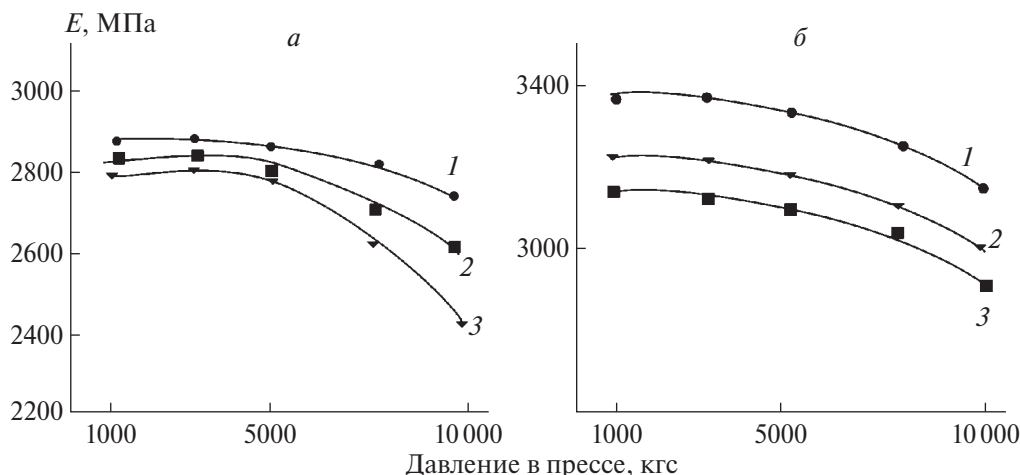


Рис. 2. Зависимость модуля упругости образцов ПЛА-1 (а) и ПЛА-2 (б) от величины давления в прессе для образцов, полученных со скоростью охлаждения после прессования 10 (1), 15 (2) и 60°С/мин (3).

ствительно, сопровождается незначительным падением молекулярной массы образцов. Аналогичные закономерности имеют место и для образца ПЛА-2. Исходное значение молекулярной массы данного образца составляло 128000 (значение характеристической вязкости $[\eta] = 2.10$ дл/г), а после прохождения им зоны пластикации/прессования при 190°С/190°С – 115700 (значение характеристической вязкости $[\eta] = 1.95$ дл/г).

О том, что в процессе переработки образцы претерпевают изменения, свидетельствуют и данные ДСК. Как видно из кривых 3, 4 рис. 1, для образцов, прошедших стадию пластикации и прессования, в области между температурой стеклования аморфной фазы и температурой плавления кристаллической фазы появляются экзотермические пики, которых не было получено для исходных образцов. Эти изменения связаны с процессом “холодной кристаллизации”. Процесс “холодной кристаллизации” проявляется как экзотермический пик при температуре порядка 100°С для ПЛА-2 и собственно кристаллизации, предшествующей эндотермическому пику плавления, а во время процесса нагревания – при 130°С для ПЛА-1 и при 160°С для ПЛА-2. Очевидно, что в процессе переработки происходит частичная аморфизация образцов как ПЛА-1 (на 3–4%), так и ПЛА-2 (на 20–30%). Тем не менее следует отметить, что при выбранных условиях переработки протекание деструктивных процессов не сопровождается существенным изменением температуры стеклования.

Изменения в фазовом и реологическом (вследствие протекания деструктивных процессов) со-

стоянии образцов полилактида находят свое закономерное отражение в значениях физико-механических показателей, формируемых из полилактида материалов.

Как было установлено ранее [33], образцы ПЛА-1 и ПЛА-2, принципиально различающиеся между собой по значениям степени кристалличности, отличаются и по своим физико-механическим характеристикам. В общем случае повышение температуры в зоне пластикации сопровождается закономерным уменьшением модуля упругости и разрывного напряжения, а также незначительным повышением значений разрывного удлинения. Очевидно, данный факт обусловлен тем, что образцы ПЛА-2, характеризующиеся высокой степенью кристалличности, полностью не расплавляются при температуре 180°С (температура плавления кристаллической фазы данного образца составляла 175°С), в связи с чем имеют невысокие физико-механические показатели.

Максимальные значения модуля упругости, разрывного напряжения и разрывного удлинения наблюдаются при давлении в прессе 1000–5000 кгс. Рост давления в прессе выше 5000 кгс сопровождается существенным уменьшением вязкости вследствие деструкции и приводит к уменьшению значений модуля упругости и разрывного напряжения. Значения разрывного удлинения слабо зависят от условий прессования.

Регулирование прочностных характеристик материалов из ПЛА может быть осуществлено за счет изменения скорости охлаждения материалов.

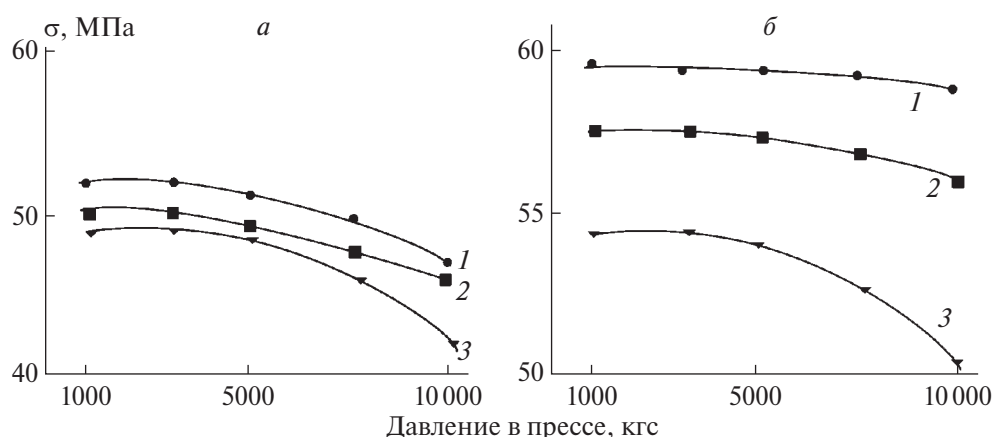


Рис. 3. Зависимость разрывного напряжения образцов ПЛА-1 (а) и ПЛА-2 (б) от величины давления в прессе для образцов, полученных со скоростью охлаждения после прессования 10 (1), 15 (2) и 60°С/мин (3).

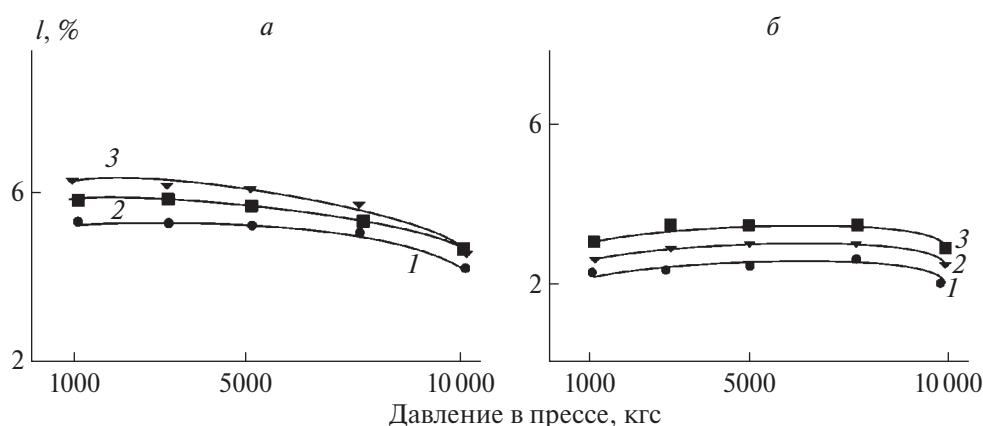


Рис. 4. Зависимость разрывного удлинения образцов ПЛА-1 (а) и ПЛА-2 (б) от величины давления в прессе для образцов, полученных со скоростью охлаждения после прессования 10 (1), 15 (2) и 60°С/мин (3).

Например, уменьшение скорости охлаждения с 60 до 10°С/мин в минуту приводит в случае высококристаллического образца ПЛА-2 к возможности дополнительного повышения модуля упругости и значений разрывного напряжения, что связано с возможностью кристаллизации образца при охлаждении (рис. 2 и 3). Значения разрывного удлинения при этом практически не изменяются (рис. 4). В случае практически аморфного образца ПЛА-1, изменения в физико-механических показателях материалов при изменении скорости охлаждения образцов в прессе менее существенны.

О том, что различия в физико-механических характеристиках образцов, полученных при различной скорости охлаждения, связаны с изменением степени их кристалличности, косвенно свидетельствуют данные ИК-спектроскопии. Сравнительная оценка ИК-спектров показала, что интенсивность аналитической полосы при

1268 см^{-1} , чувствительной к процессу аморфизации полилактида [28], образца ПЛА-2, полученного при скорости охлаждения в прессе 60°С/мин несколько больше, чем для ПЛА-2, охлаждаемого со скоростью 15°С/мин. Напротив, полосы при 1197, 1106 и 920 см^{-1} , вызванные колебаниями ПЛА в кристаллической фазе, имеют чуть большую интенсивность для более медленно охлаждаемых образцов.

О том, что с уменьшением скорости охлаждения возрастает степень кристалличности, свидетельствуют и данные ДСК (рис. 1). Например, для образцов ПЛА-2, полученных при скорости охлаждения 60 и 15°С/мин значения степени кристалличности различаются на 14–20%.

Таким образом, физико-механические характеристики материалов на основе полилактида зависят в существенной мере от его реологических характеристик и степени кристалличности образцов, которые во многом определяются условиями

получения материала. С понижением (вследствие деструкции) молекулярной массы образцов происходит закономерное уменьшение жесткости и прочности материалов. Важно то, что в предлагаемых условиях получения материалов значения температуры стеклования остаются в необходимых пределах (выше температуры тела человека).

ВЫВОДЫ

1. Методом дифференциальной-сканирующей калориметрии установлено, что при выбранных условиях переработки протекание деструктивных процессов не сопровождается существенным изменением температуры стеклования, что позволяет использовать материалы, полученные на основе изучаемых образцов полилактида, в медицинской практике.

2. Увеличение температуры в зоне пластикации и прессования, а также увеличение давления в прессе сопровождаются закономерным уменьшением модуля упругости и разрывного напряжения. Значения разрывного удлинения практически не изменяются.

3. Дополнительной возможностью регулирования физико-механических свойств материалов за счет регулирования степени кристалличности полилактида является регулирование скорости охлаждения образцов в процессе прессования. Чем ниже скорость охлаждения, тем больше степень кристалличности и тем больше значение модуля упругости и разрывного напряжения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wang Q., Zhou P., Liu S. et al. // *Nanomaterials*. 2020. V. 10. P. 1244.
2. Nicholson W. J. // *Prosthesis*. 2020. V. 2. P. 100.
3. Black J. *Biological Performance of Materials: Fundamentals of Biocompatibility*. N.W.: CSC Press, 1992.
4. Hench L.L., Jones J.R. *Biomaterials, artificial organs and tissue engineering*. Boca Raton: CRC Press, 2005.
5. Wong J.Y., Bronzino J.D. *Biomaterials*. Boca Raton: CRC Press, 2007.
6. Штильман М.И. *Полимеры медико-биологического назначения*. М.: ИКЦ "Академкнига", 2006.
7. Кирилова И.А., Подорожная В.Т., Легостаева Е.В. и др. // *Хирургия позвоночника*. 2010. № 1. С. 81.
8. Волова Т.Г. // *Журн. Сиб. федерального ун-та. Сер. Биология*. 2014. Т. 7. № 2. С. 103.
9. Бояндин А.Н., Николаева Е.Д., Шабанов А.В. и др. // *Журн. Сиб. федерального ун-та. Сер. Биология*. 2014. Т. 7. № 2. С. 174.
10. Misra S., Ansari T., Valappil S. // *Biomaterials*. 2010. № 31. С. 2806.
11. Park H., Temenoff J.S., Mikos A.G. // *Engineering of Functional Skeletal Tissues*. 2007. V. 3. P. 55.
12. Шибряева Л.С., Крашенинников В.Г., Горшенева В.Н. // *Высокомолекуляр. соединения. А*. 2019. Т. 61. № 2. С. 139.
13. Роговина С.З. // *Высокомолекуляр. соединения. С*. 2016. Т. 58. № 1. С. 68.
14. Аверьянов И.В., Коржиков В.А., Тенникова Т.Б. // *Высокомолекуляр. соединения. Б*. 2015. Т. 57. № 4. С. 281.
15. Коржиков В.А., Влах Е.Г., Тенникова Т.Б. // *Высокомолекуляр. соединения. А*. 2012. Т. 54. № 8. С. 1203.
16. Роговина С.З., Алексанян К.В., Владимиров Л.В. и др. // *Химическая физика*. 2019. Т. 38. № 9. С. 39.
17. Fujihara Y., Hikita A., Takato T. et al. // *Physiol*. 2018. V. 233. P. 1490.
18. MacDonald R.T., McCarthy S.P., Gross R.A. // *Macromolecules*. 1996. V. 29. № 23. P. 7356.
19. Dhillon M., Lokesh A. // *Indian J. Orthop*. 2006. V. 40. № 4. P. 205.
20. Burkhart S.S. // *Biomaterials*. 2000. V. 21. № 24. P. 2631.
21. Kristensen G., Lind T., Lavard P. et al. // *Arthrosc. J. Arthrosc. Relat. Surg*. 1990. V. 6. № 3. P. 242.
22. Macarini L., Murrone M., Marini S. et al. // *Radiol. Med*. 2004. V. 107. № 1–2. P. 47.
23. McFarland E.G., Park H.B., Keyurapan E. et al. // *Amer. J. Sports Med*. 2005. V. 33. № 12. P. 1918.
24. Круль Л.П., Белов Д.А., Бутовская Г.В. // *Вестн. Белорус. гос. ун-та. Сер. 2. Химия*. 2011. № 3. С. 5.
25. Zhang J., Duan Y., Sato H. // *Macromolecules*. 2005. V. 38. № 19. P. 8012.
26. Nakayama N., Hayashi T. // *Polym. Degrad. Stab*. 2007. V. 92. P. 1255.
27. Тертышная Ю.В., Подзорова М.В. // *Хим. физика*. 2020. Т. 39. № 1. С. 57.
28. Zhang J., Tsuji H., Noda I. et al. // *Macromolecules*. 2004. V. 37. № 17. P. 6433.
29. Lim L.-T., Auras R., Rubino M. // *Prog. Polym. Sci*. 2008. V. 33. № 8. P. 820.
30. Fischer E.W., Sterzel H.J., Wegner G. // *Colloid Polym. Sci*. 1973. № 251. P. 980.
31. Schramm G.A. *Practical Approach to Rheology and Rheometry*. 2nd ed. Karlsruhe: Thermo Electron GmbH, 2000.
32. Бакирова Э.Р., Лаздин Р.Ю., Чернова В.В. и др. // *Бутлеровские сообщ.* 2022. Т. 70. № 4. С. 59.
33. Бакирова Э.Р., Лаздин Р.Ю., Чернова В.В. и др. // *Матер. XVI научно-практической конф. "Фундаментальные и прикладные проблемы получения новых материалов: исследования, инновации и технологии"*. "Астрахань: ФГБОУ ВПО "АстГУ", 2022. С. 3.

INFLUENCE OF CONDITIONS FOR OBTAINING POLYLACTIDE-BASED MATERIALS ON THEIR PHYSICO-MECHANICAL AND RHEOLOGICAL CHARACTERISTICS

**E. R. Bakirova^{1*}, R. Y. Lazdin¹, A. S. Shurshina¹,
V. V. Chernova¹, E. M. Zakharova¹, E. I. Kulish¹**

¹*Ufa University of Science and Technology, Ufa, Russia*

**E-mail: elina_bakirova@mail.ru*

The work is devoted to the study of the influence of the conditions for obtaining materials based on the synthetic polymer polylactide on their physico-mechanical and rheological characteristics. These materials are promising for the creation of biodegradable polymer implants of temporary action to maintain the mechanical properties of broken bones during the healing period. They are designed to replace the titanium fixators currently used for these purposes, which is due not only to the need for repeated surgery to extract them, but also to the fact that the strength and modulus of elasticity of titanium fixators exceed the values of bone strength indicators by an order of magnitude, which can cause the phenomenon of bone resorption and a decrease in its strength. It has been established that with an increase in temperature in the plasticization and pressing zone, as well as with an increase in pressure in the press, there is a natural decrease in the viscosity of the polylactide melt, as well as the values of the elastic modulus and breaking stress of solid samples. Varying the cooling rate of the material during the pressing process affects the degree of its crystallinity. At the same time, the lower the cooling rate, the greater the degree of crystallinity of the polylactide and the greater the values of the elastic modulus and breaking stress.

Keywords: biodegradability, biopolymers, polymer processing, polylactide, physical and mechanical properties.

REFERENCES

1. Wang Q., Zhou P., Liu S. *et al.* // *Nanomaterials*. 2020. V. 10. P. 1244.
2. Nicholson W.J. // *Prosthesis*. 2020. V. 2. P. 100.
3. Black J. *Biological Performance of Materials: Fundamentals of Biocompatibility*. N.W.: CSC Press, 1992.
4. Hench L.L., Jones J.R. *Biomaterials, artificial organs and tissue engineering*. Boca Raton: CRC Press, 2005.
5. Wong J.Y., Bronzino J.D. *Biomaterials*. Boca Raton: CRC Press, 2007.
6. Shtilman M.I. *Polymers for medical and biological purposes*. M.: ICC "Academic book", 2006.
7. Kirilova I.A., Podorozhnaya V.T., Legostaeva E.V. *et al.* // *Spinal surgery*. 2010. No. 1. P. 81.
8. Volova T.G. // *Journal Siberian Federal University. Biology series*. 2014. V. 7. No. 2. P. 103.
9. Boyandin A.N., Nikolaeva E.D., Shabanov A.V. *et al.* // *Journal Siberian Federal University. Biology series*. 2014. V. 7. No. 2. P. 174.
10. Misra S., Ansari T., Valappil S. // *Biomaterials*. 2010. № 31. C. 2806.
11. Park H., Temenoff J.S., Mikos A.G. // *Engineering of Functional Skeletal Tissues*. 2007. V. 3. P. 55.
12. Shibryaeva L.S., Krashenninnikov V.G., Gorsheva V.N. // *High-molecular compounds. A*. 2019. V. 61. No. 2. P. 139.
13. Rogovina S.Z. // *High-molecular compounds. C*. 2016. V. 58. No. 1. P. 68.
14. Averyanov I.V., Korzhikov V.A., Tennikova T.B. // *High-molecular compounds. B*. 2015. V. 57. No. 4. P. 281.
15. Korzhikov V.A., Vlach E.G., Tennikova T.B. // *High-molecular compounds. Series A*. 2012. V. 54. No. 8. P. 1203.
16. Rogovina S.Z., Aleksanyan K.V., Vladimirov L.V. *et al.* // *Russ. J. Phys. Chem. B*. 2019. V. 13. No. 5. P. 812.
17. Fujihara Y., Hikita A., Takato T. *et al.* // *Physiol.* 2018. V. 233. P. 1490.
18. MacDonald R.T., McCarthy S.P., Gross R.A. // *Macromolecules*. 1996. № 29. P. 7356.
19. Dhillon M., Lokesh A. // *Indian J. Orthop.* 2006. № 40 (4). P. 205.
20. Burkhart S.S. // *Biomaterials*. 2000. № 21(24). P. 2631.
21. Kristensen G., Lind T., Lavard P. *et al.* // *Arthrosc. J. Arthrosc. Relat. Surg.* 1990. № 6 (3). P. 242.
22. Macarini L., Murrone M., Marini S. *et al.* // *Radiol. Med.* 2004. № 107(1-2). P. 47.
23. McFarland E.G., Park H.B., Keyurapan E. *et al.* // *Am. J. Sports Med.* 2005. № 33 (12). P. 1918.
24. Krul L.P., Belov D.A., Butovskaya G.V. // *Bulletin of the Belarusian State University. Chemistry*. 2011. No. 3. P. 5.
25. Zhang J., Duan Y., Sato H. // *Macromolecules*. 2005. V. 38. № 19. P. 8012.
26. Nakayama N., Hayashi T. // *Polym. Degrad. Stab.* 2007. V. 92. P. 1255.
27. Tertyshnaya Yu.V., Podzorova M.V. // *Russ. J. Phys. Chem. B*. 2020. V. 14. No. 1. P. 167.
28. Zhang J., Tsuji H., Noda I. *et al.* // *Macromolecules*. 2004. V. 37. № 17. P. 6433.
29. Lim L.-T., Auras R., Rubino M. // *Prog. Polym. Sci.* 2008. V. 33, № 8. P. 820.
30. Fischer E.W., Sterzel H.J., Wegner G. // *Colloid and Polymer Science*. 1973. № 251. P. 980.
31. Schramm G.A. *Practical Approach to Rheology and Rheometry 2nd Edition*. Karlsruhe: Thermo Electron GmbH, 2000.

32. *Bakirova E.R., Lazdin R.Yu., Chernova V.V. et al.* // Butlerov messages. 2022. V. 70. No. 4. P. 59.
33. *Bakirova E.R., Lazdin R.Yu., Chernova V.V. et al.* // Fundamental and applied problems of obtaining new materials: research, innovation and technology. Astrakhan: Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Professional Education "AstSU", 2022. P. 3.

УДК 544.02;544.03

ВЛИЯНИЕ ВОДЫ НА СМЕСИ НА ОСНОВЕ ПОЛИЛАКТИДА И ПОЛИБУТИЛЕНАДИПИНАТТЕРЕФТАЛАТА

© 2024 г. Л. Д. Селезнева^{1,2*}, М. В. Подзорова^{1,2}, Ю. В. Тертышная^{1,2},
Р. Р. Романов², А. А. Попов^{1,2}

¹Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук, Москва, Россия

²Российский экономический университет им. Г.В. Плеханова, Москва, Россия

*E-mail: seleznyova.ludmila@yandex.ru

Поступила в редакцию 28.04.2023;
после доработки 14.06.2023;
принята в печать 20.06.2023

В работе изучали воздействие воды на композиции полилактида и полибутиленадипинаттерефталата, смешение которых проводили в расплаве с последующим прессованием. Приготовлены смеси, в которых содержание полибутиленадипинаттерефталата составило 10, 20 и 30 мас. %. Исследовано влияние воздействия дистиллированной воды на пленочные образцы смесей при температуре $(22 \pm 2)^\circ\text{C}$ в течение 270 сут. После воздействия обнаружены визуальные изменения: помутнение образцов и появление дефектов. Методом дифференциальной сканирующей калориметрии определены теплофизические характеристики до и после гидролитической деградации. Показано снижение температуры холодной кристаллизации в чистом полилактиде и в образце с малым содержанием полибутиленадипинаттерефталата (10%), а также исчезновение пика холодной кристаллизации при содержании полибутиленадипинаттерефталата 20 и 30 мас. %. Степень кристалличности полилактида после воздействия воды имеет тенденцию к увеличению от 0 до 16%. Изменение химической структуры смесевых образцов контролировали методом ИК-спектроскопии.

Ключевые слова: смеси полимеров, полилактид, полибутиленадипинаттерефталат, степень кристалличности, гидролитическая деструкция, ИК-спектры.

DOI: 10.31857/S0207401X24030116 EDN: VFPQFC

ВВЕДЕНИЕ

Одним из процессов разрушения полимеров является гидролитическая деструкция, которая вызывается водой. Водная среда может оказывать значительное воздействие на полимерные материалы [1]. Во время этого типа деструкции молекулы воды диффундируют в полимер и протекает гидролиз сложноэфирных связей [2, 3]. В процессе гидролитической деструкции меняется химический состав, структура и, как следствие, механические, теплофизические и другие свойства материалов.

Важные факторы, влияющие на гидролиз, — это степень кристалличности, молекулярная масса, наличие пластификаторов, стабилизирующих агентов, компатибилизаторов и нанодисперсных наполнителей, а также особые свойства образца, такие как шероховатость поверхности, толщина и

пористость. Температура и pH среды являются наиболее важными внешними факторами [4].

Полилактид (ПЛА) и полибутиленадипинаттерефталат (ПБАТ) заявлены производителями как биоразлагаемые материалы. Поскольку предполагается их самопроизвольное разложение в почве после, как правило, краткосрочного использования, выбраны условия, близкие к стандартным: атмосферное давление и температура $(22 \pm 2)^\circ\text{C}$. Биоразложение в почве — комплексный процесс. Вода является одним из факторов воздействия на материал. Поэтому цель данного исследования — оценка действия воды как фактора окружающей среды на ПЛА, ПБАТ и их смеси.

Говоря про материалы на основе полилактида, стоит отметить, что несмотря на свою гидрофобность, этот полимер подвержен гидролизу. В работе [5] исследовали гидролитическую деградацию

смесей полилактид—поликапролактон (ПЛА:ПКЛ) в буферном растворе при pH 4, 7, 10 в течение 50 дней. Максимальная скорость потери массы наблюдалась при pH 10 для обоих полимеров и их смесей.

Не менее важным фактором гидролиза ПЛА является температура. Сначала гидролитическое расщепление сложноэфирных связей протекает в аморфных областях. Деструкция начинается с поверхности и переходит в объем полимера [6]. Гидролитическую деструкцию композитов на основе ПЛА и глины с содержанием последней 5, 10, 15% проводили в течение 6 недель при $T = 25$, 37 и 80°C [7]. Необходимо отметить, что композиты представляют собой гетерогенные системы, в которых всегда имеется граница раздела или межфазный слой [8]. Межфазный слой и приграничные области характеризуются пониженной плотностью по сравнению с составляющими фазами. Материалы с такой структурой более активно подвергаются воздействию агрессивных сред, поэтому композиты больше подвержены разрушению, чем чистые полимеры [9].

Скорость биodeградации и гидролиза как неотъемлемых частей биодеструкции ПБАТ измеряли в фосфатном буферном растворе (pH 8.0) при 58°C. Для имитации гидролиза в процессе компостирования был также добавлен вермикулит ввиду схожей с компостом текстуры и способности удерживать влагу. Сложноэфирная группа в алифатическом звене бутиленадипината более восприимчива к гидролизу, чем в бутилентерефталате [10].

Исследование композиций ПЛА : ПБАТ важно с точки зрения перспективности использования таких материалов. Композиты ПЛА : ПБАТ обладают улучшенными механическими характеристиками и способностью к биоразрушению по сравнению с чистым ПЛА [11, 12]. Наличие границы раздела фаз влияет на структуру и свойства полимерных смесей. Так, авторы [13] в своем обзоре исследовали смеси ПЛА:ПБАТ и пришли к выводу, что они проявляют многофазное поведение из-за несовместимости характеристик каждого компонента. Показано, что высокая разница в значениях параметрах растворимости между ПЛА и ПБАТ указывает на несовместимость этой пары полимеров [14–16]. Признаки межфазного расслоения в смесях, наблюдаемые авторами методом сканирующей электронной микроскопии

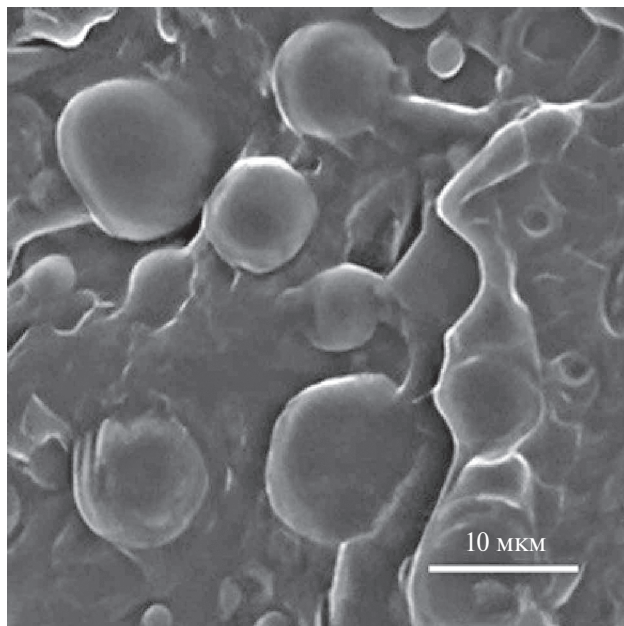


Рис. 1. Полученная методом СЭМ фотография образца пленки ПЛА90 : ПБАТ10 [16].

(СЭМ), указывали на слабую межфазную адгезию в смесях ПЛА : ПБАТ (рис. 1) [16]. В составах, близких к составам с инверсией фаз, как правило, образуется межфазный слой, который влияет на поведение образцов при воздействии агрессивных факторов окружающей среды.

В процессе гидролиза ПБАТ происходит разрыв цепи, что приводит к охрупчиванию материала, т.е. материал меняет свои пластичные свойства на хрупкие при старении [17–19]. Процесс гидролитической деструкции ПЛА происходит в несколько стадий [20]: 1) диффузия воды в материал; 2) гидролиз цепей в аморфной фазе; 3) снижение молекулярной массы за счет гидролитического расщепления сложноэфирных связей и образования водорастворимых соединений; 4) гидролиз кристаллической фазы, который может происходить с помощью автокаталитического механизма при увеличении кислотности среды.

В данной работе исследован процесс воздействия водной среды на смеси ПЛА : ПБАТ при температуре $(22 \pm 2)^\circ\text{C}$ в течение 270 сут. Изменение морфологии было изучено оптическим методом, а изменение структурных характеристик зафиксировано с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и ИК-спектроскопии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве образцов использовали пленочные материалы на основе полилактида марки 2003D производства компании Nature Works, (USA) и полибутиленадипинаттерефталата марки TH801T (Shanghai Hengsi New Material Science, China). Полимеры смешивали при температуре 175°C в смесительной камере компании Brabender (Germany) в течение 10 мин. Затем смеси измельчали на роторно-ножевой мельнице (Вибротехника, Россия).

Пленочные образцы были получены на лабораторном прессе ОПА (Биолент, Россия) при температуре прессования (170 ± 5)°C. Время прессования составляло 1 мин при давлении 50 МПа. Пленки охлаждали в воде при температуре (15 ± 2)°C. Толщина полученных пленок находилась в пределах 300–350 мкм.

Для определения теплофизических характеристик полученных смесей использовался калориметр DSC 214 Polyma производства компании NETZSCH (Germany). Основной температурный диапазон – 20–200°C, скорость сканирования – 10°C/мин. Навеска образца составляла (10 ± 0.3) мг.

Величину степени кристалличности ($\chi_{кр}$) рассчитывали по формуле

$$\chi_{кр} (\%) = \left[(\Delta H_{пл} - \Delta H_{хк}) / (x \Delta H_{пл}^*) \right] \cdot 100,$$

где $\Delta H_{пл}$ – теплота плавления согласно ДСК-кривой, $\Delta H_{хк}$ – энтальпия холодной кристаллизации, $\Delta H_{пл}^* = 93.1$ Дж/г – теплота плавления идеального кристаллита [16], x – доля ПЛА.

Кинетику поглощения дистиллированной воды исследовали в течение 240 ч до достижения материалами равновесия. Испытание проводили в соответствии с ГОСТ 4650-2014. Анализ гидролитической деструкции проводили после 270 дней нахождения образцов в дистиллированной воде.

После достижения равновесного количества воды в образце его вынимали из воды, просушивали фильтровальной бумагой и не более чем через 1 мин взвешивали на электронных аналитических весах марки ATL-220d4-I производства компании Acculab (Germany).

Степень водопоглощения (α_v) рассчитывали по формуле

$$\alpha_v = [(m_2 - m_1) / m_1] \cdot 100\%,$$

где m_1 – исходная масса образца, m_2 – масса образца после воздействия воды.

Метод инфракрасной спектроскопии используют для химического анализа состава смесей. С его помощью можно идентифицировать состав смеси, а также зафиксировать изменения в составе после воздействия влаги, кислорода, ультрафиолета, экспонирования в почве.

Эксперимент проводили на ИК-фурье-спектрометре Lumos производства компании Bruker (Germany). Спектры снимали при температуре (22 ± 2)°C в диапазоне длин волн $4000 \leq \lambda \leq 600$ см⁻¹ методом нарушенного полного внутреннего отражения (МНПВО).

Морфологию материалов исследовали с помощью оптического микроскопа BX 3 MPS LED производства компании Olympus (Japan) с разрешением 200× в отраженном свете.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

При изучении смесей ПЛА : ПБАТ установлено, что водная среда способствует разрушению материала. Из рис. 2 видно, что есть визуальные изменения. Это отмечается и на микрофотографиях: образуются дефекты, темные пятна (рис. 3). Процесс деструкции полимеров начинается с поверхности. Когда в структуре поверхностных слоев образуются значительные повреждения, дефекты проникают в основную массу материала и дальше продолжают реакции разрыва молекулярных цепей в полимерной матрице [21, 22].

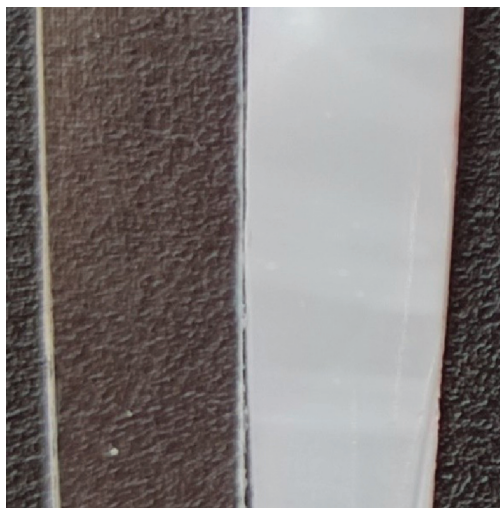


Рис. 2. Фотография исходного ПЛА и после его выдержки в воде в течение 270 дней.

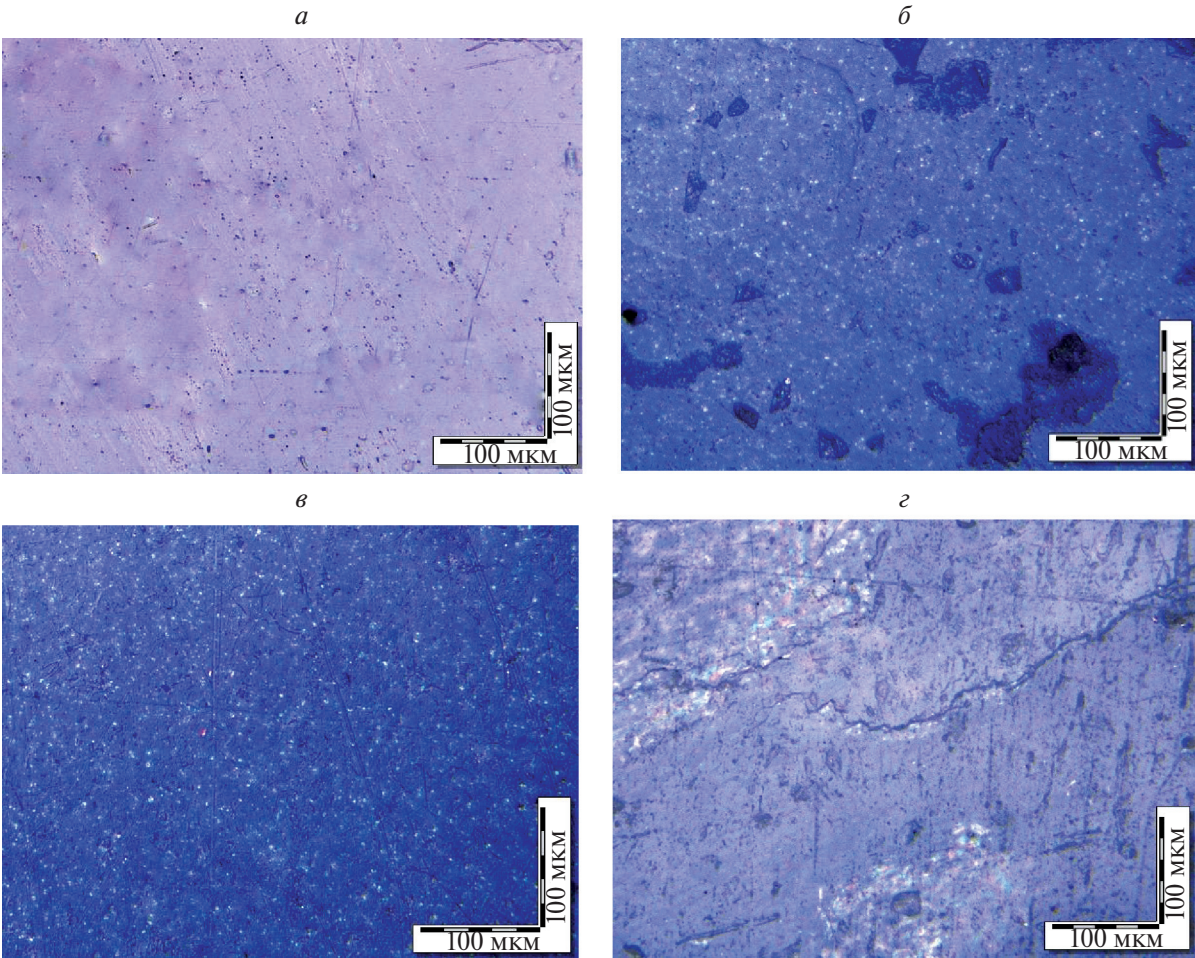


Рис. 3. Микрофотографии исходного ПЛА и состава ПЛА80 : ПБАТ20 до (а, в) и после 270 дней гидролиза (б, г).

Таблица 1. Теплофизические характеристики смесей ПЛА : ПБАТ до и после действия воды в течение 270 сут

Состав смеси, мас. %	$T_{ст}, ^\circ\text{C}$ ($\pm 0.5^\circ\text{C}$)	$T_{х.к.}, ^\circ\text{C}$ ($\pm 0.5^\circ\text{C}$)	$T_{пл}, ^\circ\text{C}$ ($\pm 0.5^\circ\text{C}$)	$\chi_{кр*},$ ($\pm 1\%$)
Исходные				
ПЛА	52	99	144	0
ПЛА90 : ПБАТ10	53	105	146	10.77
ПЛА80 : ПБАТ20	58	95	147	24.79
ПЛА70 : ПБАТ30	56	109	145	8.79
После воздействия воды в течение 270 сут				
ПЛА	—	89	148	16.32
ПЛА90 : ПБАТ10	63	95	151	22.72
ПЛА80 : ПБАТ20	62	—	149	25.79
ПЛА70 : ПБАТ30	66	—	149	20.95

Теплофизические характеристики исходных образцов и после гидролитической деградации были изучены методом ДСК (табл. 1). В исходных композициях температура стеклования ($T_{ст}$) и плавления ($T_{пл}$) ПЛА при добавлении ПБАТ практически не изменяется. При добавлении ПБАТ

в ПЛА до 30 мас. % пик, характеризующий температуру стеклования, становится более ярко выраженным по сравнению с пиком, соответствующим чистому ПЛА. На само значение температуры стеклования $T_{ст} = (55 \pm 3)^\circ\text{C}$ введение ПБАТ практически не влияет. Температура холодной

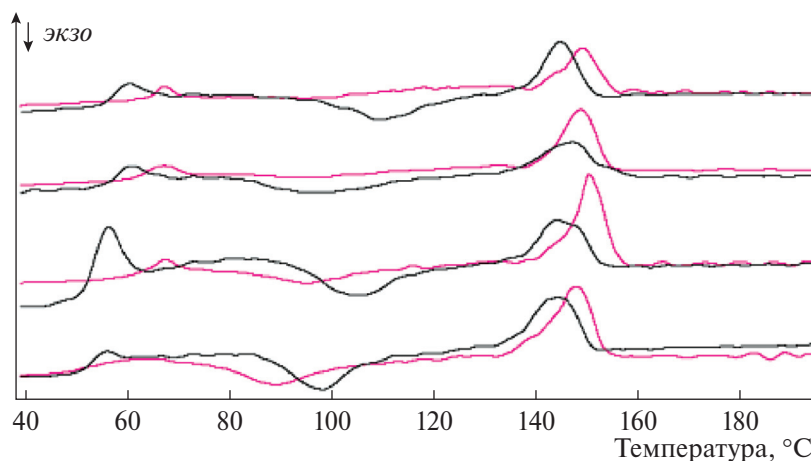


Рис. 4. Термограммы ДСК образцов чистого ПЛА и составов ПЛА90 : ПБАТ10, ПЛА80 : ПБАТ20, ПЛА70 : ПБАТ30 (снизу вверх) до (черные линии) и после их выдержки в воде (пурпурные линии) в течение 270 дней.

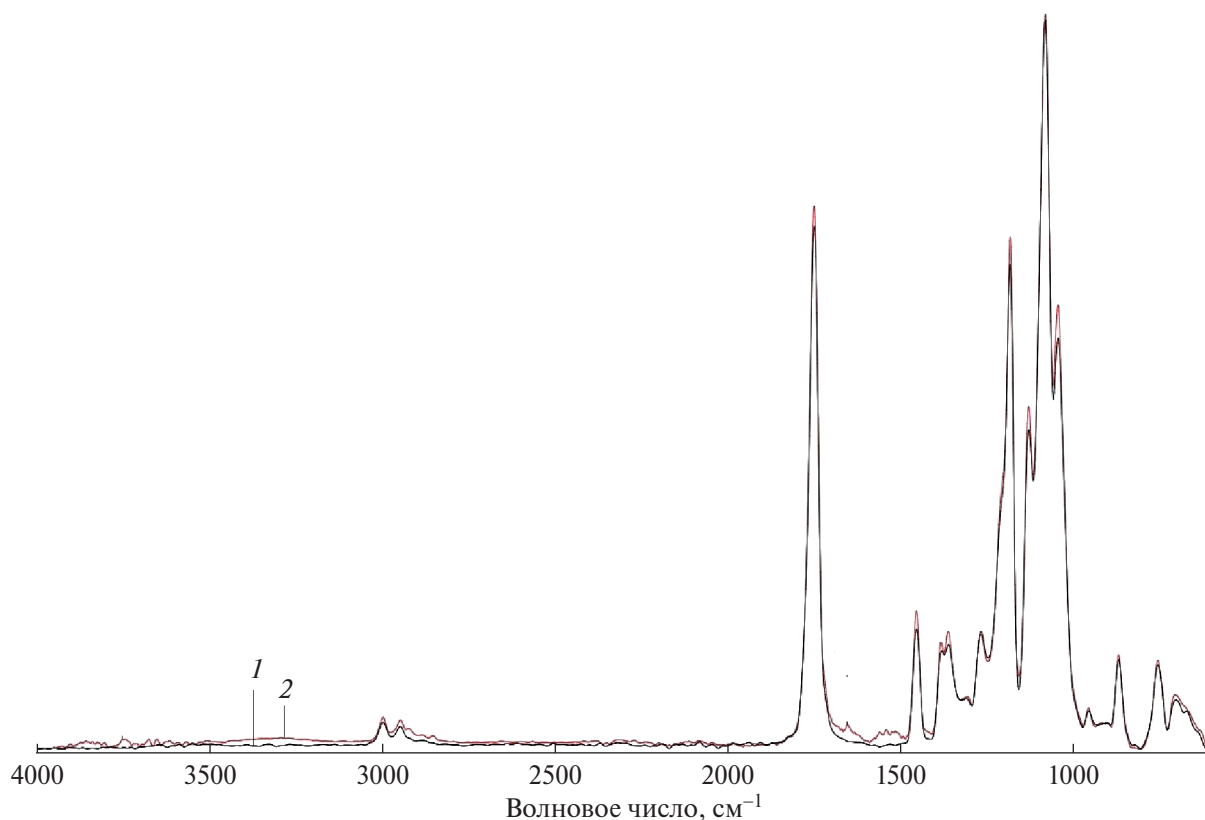


Рис. 5. ИК-спектры (МНПВО) исходного ПЛА (1) и после его выдержки в воде в течение 270 дней (2).

кристаллизации с добавлением ПБАТ смещается в сторону больших температур: с 98 до 112°C. На значение температуры плавления полилактида $T_{пл}$ ПЛА $\approx 145^\circ\text{C}$ введение ПБАТ практически не влияет.

После воздействия водной среды в течение 270 дней величины теплофизических характеристик меняются (рис. 4). Температура стеклования смещается в сторону больших температур: с (55 ± 3) до

$(64 \pm 2)^\circ\text{C}$. Холодная кристаллизация ПЛА и смеси состава ПЛА90 : ПБАТ10 смещается в сторону меньших температур, с 92.2 до 89.0°C и с 104.9 до 95.2°C соответственно, и становится менее выраженной, а в смесях состава ПЛА80 : ПБАТ20 и ПЛА70 : ПБАТ30 полностью отсутствует, что может свидетельствовать о релаксации и докристаллизации ПЛА ниже температуры стеклования во время выдержки образцов в воде.

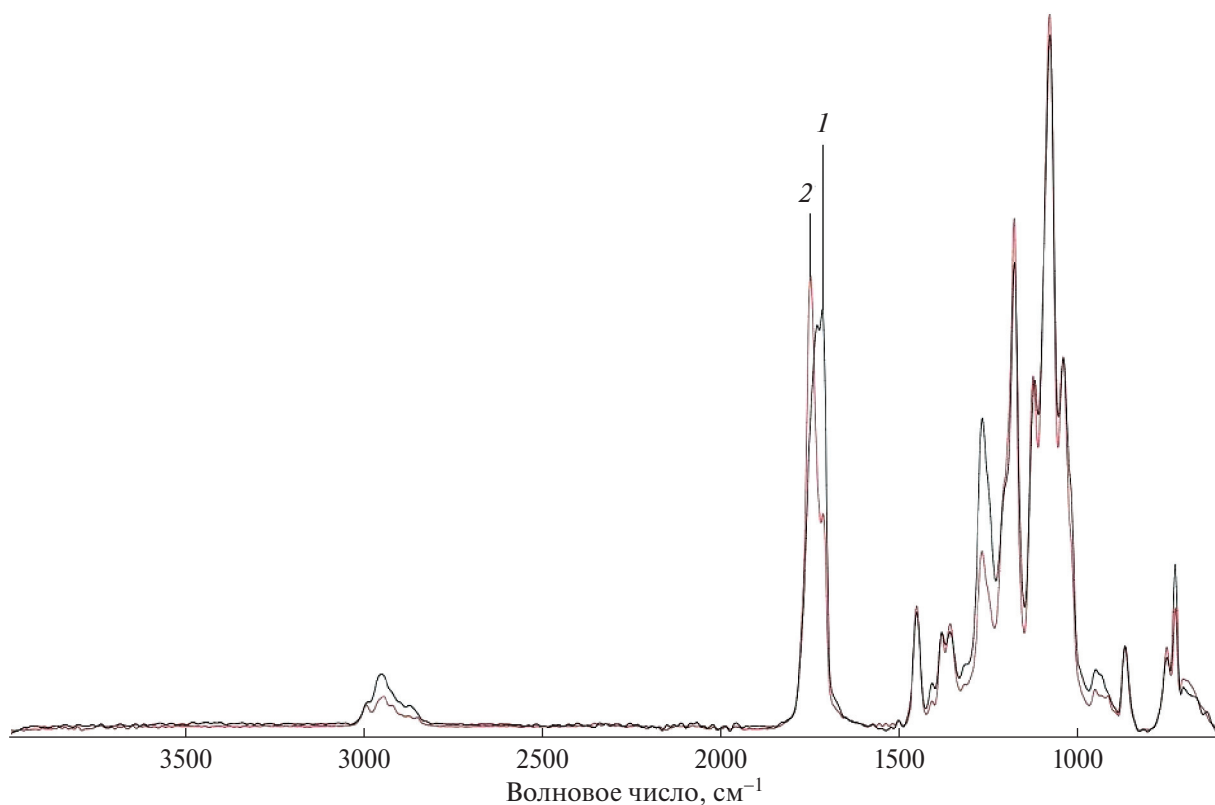


Рис. 6. ИК-спектры (МНПВО) образца состава ПЛА80 : ПБАТ20 — исходного (1) и после его выдержки в воде (2) в течение 270 дней.

Для всех составов наблюдается смещение плавления в сторону больших температур на 3–5°C (табл. 1), что связано с совершенствованием кристаллической структуры. Степень кристалличности после выдержки в воде увеличивается на 12–16% для ПЛА и составов ПЛА90 : ПБАТ10, ПЛА70 : ПБАТ30. Данный эффект может быть результатом частичной деструкции макроцепей в аморфной фазе ПЛА с дальнейшим вымыванием низкомолекулярных фрагментов. Лишь для состава ПЛА80 : ПБАТ20 не наблюдалось изменение кристаллической структуры, что представляет интерес и будет предметом дальнейших исследований.

Изменение химической структуры смесевых композиций ПЛА : ПБАТ после воздействия воды исследовалось методом ИК-спектроскопии. Существенных изменений в спектрах ПЛА и состава ПЛА90 : ПБАТ10 не произошло. На ИК-спектрах смесей ПЛА80 : ПБАТ20 и ПЛА60 : ПБАТ40 заметны изменения интенсивностей характеристических полос ПЛА и ПБАТ, а также появление пиков, характерных для гидролитического распада полимеров (рис. 5–7).

На ИК-спектрах наблюдается смещение интенсивной полосы при 1740 см⁻¹ до 1760 см⁻¹. С одной стороны, это, видимо, связано с гидролизом в основном алифатической сложноэфирной связи между остатком бутандиола и адипиновой кислоты (1740 см⁻¹), а с другой — появлением свободной гидроксильной алифатической карбоксильной группы (1760 см⁻¹). Что касается полосы поглощения, соответствующей ароматическому сложному эфиру (1720 см⁻¹), то ее наличие обнаруживается и после выдержки в воде в виде плеча при той же частоте. На качественном уровне полученный результат указывает на преимущественный гидролиз алифатического эфира с образованием концевой карбоксильной группы адипинового фрагмента.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате исследования влияния дистиллированной воды на смесевые композиции ПЛА : ПБАТ различных составов при $T = (22 \pm 2)^\circ\text{C}$ было показано, что изменяются теплофизические характеристики образцов и их химическая структура. После гидролитической деградации в течение

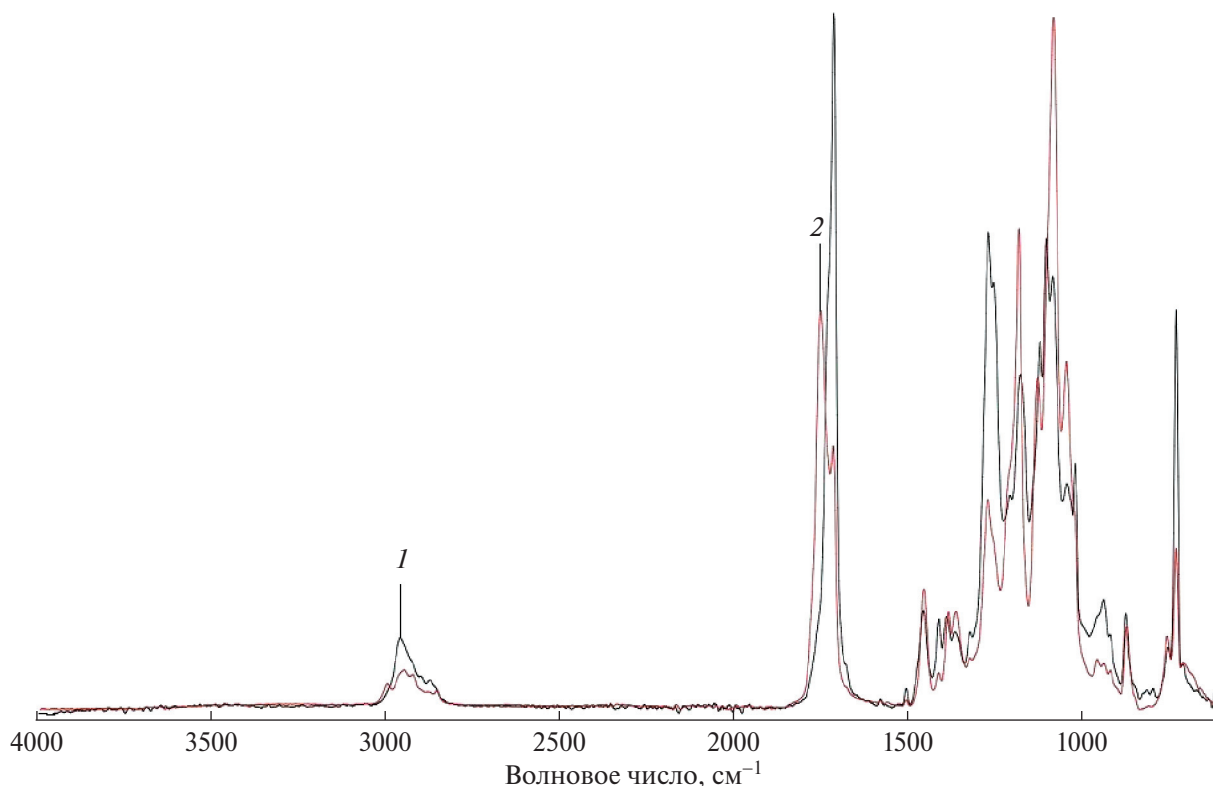


Рис. 7. ИК-спектры (МНПВО) образца состава ПЛА60:ПБАТ40 — исходного (1) и после его выдержки в воде (2) в течение 270 дней.

ние 270 суток на ДСК-кривых образцов с содержанием ПБАТ 20 и 30 мас. % исчезает пик холодной кристаллизации полилактида, при этом возрастает степень кристалличности ПЛА. Визуально наблюдается характерное изменение образцов в результате выдержки в воде.

Методом ИК (МНПВО) продемонстрированы изменения химической структуры исследуемых образцов. Показано, что пик, соответствующий карбонильным группам, сместился в сторону пика карбоксильных групп, что, по-видимому, отражает протекание гидролиза.

Авторы выражают благодарность Центру коллективного пользования РЭУ им. Г.В. Плеханова, а также Центру коллективного пользования “Новые материалы и технологии” (ЦКП ИБХФ РАН) за предоставленное оборудование. Работа выполнена при финансовой поддержке РЭУ им. Г.В. Плеханова.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тертышная Ю.В., Подзорова М.В. // ЖПХ. 2021. Т. 94. № 5. С. 638
<https://doi.org/10.31857/S0044461821050121>
2. Zhou Q., Xanthos M. // Polym. Eng. Sci. 2010. V. 50. №2. P. 320e330; <https://doi.org/10.1002/pen.21520>
3. Тертышная Ю.В., Подзорова М.В., Храмова А.В. // Хим. физика. 2023. Т. 42. №1. С. 35; <https://doi.org/10.31857/S0207401X23010090>
4. Olewnik-Kruszkowska E. // Polym. Degrad. Stab. 2016. V. 129. P. 87; <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2016.04.009>
5. Scaffaro R., Lopresti F., Botta L. // Eur. Polym. J. 2017. V. 96. P. 266; <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2017.09.016>
6. Elsayya M.A., Kimc K.-H., Parkc J.-W., Deepb A. // Renew.Sust. Energ. Rev. 2017. Vol. 79. P. 1346; <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.05.143>
7. Rapacz-Kmita A., Stodolak-Zych E., Szaraniec B., Gajek M., Dudek P. // Mater. Lett. 2015. V. 146. P. 73; <https://doi.org/10.1515/adms-2016-0002>
8. Karpova S.G., Tertyshnaya Y.V., Podzorova M.V., Popov A.A. // Polym Sci Ser A. 2021. V. 63. P. 515; <https://doi.org/10.31857/S2308112021050060>
9. Варьян И.А., Колесникова Н.Н., Попов А.А. // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 12. С. 42; <https://doi.org/10.31857/S0207401X21120153>
10. Kijchavengkul T., Auras R., Rubino M. et al. // Polym. Degrad. Stab. 2010. V. 95. P. 2641; <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2010.07.018>

11. Zhang M., Jia H., Weng Y., Lia C. // *Int. Biodeterior Biodegradation*. 2019. V. 145. P. 104817; <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2019.104817>
12. Nofar M., Heuzey M.C., Carreau P.J., Kamal M.R., Randall J. // *J. Rheol.* 2016. V. 60. P. 637; <https://doi.org/10.1122/1.4953446>
13. Jian J., Xiangbin Z., Xianbo H. // *Adv. Ind. Eng. Polym. Res.* 2020. V. 3. № 1. P. 19; <https://doi.org/10.1016/j.aiepr.2020.01.001>
14. Meaurio E., Zuza E., Sarasua J.R. // *Macromolecules* 2005. V. 38. № 22. P. 9221; <https://doi.org/10.1021/ma051591m>
15. Kumara P.H.S., Nagasawa N., Yagi T., Tamada M. // *J. Appl. Polym. Sci.* 2008. V. 109. № 5. P. 3321; <https://doi.org/10.1002/app.28402>
16. Zhao X., Hu H., Wang X. et al. // *RSC Adv.* 2020. V. 10. № 22. P. 13316; <https://doi.org/10.1039/D0RA01801E>
17. Boudaoud N., Benali S., Mincheva R. et al. // *Polym Int.* 2018. V. 67. № 10. P. 1393; <https://doi.org/10.1002/pi.5659>
18. Hocker S.J., Kim W.T., Schniepp H.C., Kranbuehl D.E. // *Polymer*. 2018. V. 158. P. 72; <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2018.10.031>
19. Bardin A., Gac P.Y. Le, Cérantola S. et al. // *Polym. Degrad. Stab.* 2020. V. 171. P. 109002; <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2019.109002>
20. Gorassi G., Pantani R. // *Adv. Polym. Sci.* 2016. P. 119; https://doi.org/10.1007/12_2016_12
21. Tertyshnaya Y.V., Podzorova M.V., Varyan I.A. et al. // *Polymers* 2023. V. 15. P. 1029; <https://doi.org/10.3390/polym15041029>
22. Kale B.G., Auras R., Singh S.P. // *Packag. Technol. Sci.* 2007. V. 20. P. 49; <https://doi.org/10.1002/pts.742>

THE IMPACT OF WATER ON POLYLACTIDE – POLYBUTYLENE ADIPINATE TEREPHTHALATE BLENDS

L. D. Selezneva^{1,2}, M. V. Podzorova^{1,2*}, Y. V. Tertyshnaya^{1,2},
A. A. Popov^{1,2}, R. R. Romanov²

¹Emanuel Institute of biochemical physics of Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

²Plekhanov Russian University of Economics, Moscow, Russia

*E-mail: mariapdz@mail.ru

Mixing in the melt followed by pressing, blends of polylactide – polybutylene adipate terephthalate of various compositions were obtained. The content of polybutylene adipate terephthalate in blends was 10, 20 and 30 wt.%. The effect of water on film samples at a temperature of $22 \pm 2^\circ\text{C}$ for 270 days was studied. After exposure to water, a change in morphology was detected: turbidity of the samples and the appearance of defects. The thermophysical characteristics before and after hydrolytic degradation were determined by differential scanning calorimetry. A decrease in the cold crystallization temperature in pure polylactide and with a low content of polybutylene adipate terephthalate, and the disappearance of the cold crystallization peak at a content of 20 and 30 wt.% of polybutylene adipate terephthalate were shown. The degree of crystallinity of polylactide after exposure to water tended to increase. Changes in the chemical structure of mixed samples were monitored by IR spectroscopy.

Keywords: polymer blends, polylactide, polybutylene adipate terephthalate, hydrolytic degradation, degree of crystallinity, IR spectra.

REFERENCES

1. Tertyshnaya Y.V., Podzorova M.V. // 2021. V. 94(5). P. 639–646; <https://doi.org/10.1134/S1070427221050128>
2. Zhou Q., Xanthos M. // Polym. Eng. Sci. 2010. V. 50. № 2. P. 320e330; <https://doi.org/10.1002/pen.21520>
3. Tertyshnaya Y.V., Podzorova M.V., Khramkova A. // Russ. J. Phys. Chem B. 2023. V. 17(1). P. 163–170; <https://doi.org/10.1134/S1990793123010098>
4. Olewnik-Kruszkowska E. // Polym. Degrad. Stab. 2016. V. 129. P. 87; <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2016.04.009>
5. Scaffaro R., Lopresti F., Botta L. // Eur. Polym. J. 2017. Vol. 96. P. 266; <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2017.09.016>
6. Elsayya M.A., Kim K.-H., Park J.-W., Deepb A. // Renew.Sust. Energ. Rev. 2017. V. 79. P. 1346; <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.05.143>
7. Rapacz-Kmita A., Stodolak-Zych E., Szaraniec B., Gajek M., Dudek P. // Mater. Lett. 2015. V. 146. P. 73; <https://doi.org/10.1515/adms-2016-0002>
8. Karpova S.G., Tertyshnaya Y.V., Podzorova M.V., Popov A.A. // Polym Sci Ser A. 2021. V. 63. P. 515;
9. Varyan I.A., Kolesnikova N.N., Popov A.A. // Russ. J. Phys. Chem B. 2021. V. 15(6). P. 1041–1045; <https://doi.org/10.1134/S1990793121060257>
10. Kij chavengkul T., Auras R., Rubino M. et al. // Polym. Degrad. Stab. 2010. V. 95. P. 2641; <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2010.07.018>
11. Zhang M., Jia H., Weng Y., Lia C. // Int. Biodeterior Biodegradation. 2019. V. 145. P. 104817; <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2019.104817>
12. Nofar M., Heuzey M.C., Carreau P.J., Kamal M.R., Randall J. // J. Rheol. 2016. V. 60. P. 637; <https://doi.org/10.1122/1.4953446>
13. Jian J., Xiangbin Z., Xianbo H. // Adv. Ind. Eng. Polym. Res. 2020. V. 3. № 1. P. 19; <https://doi.org/10.1016/j.aiepr.2020.01.001>
14. Meaurio E., Zuza E., Sarasua J.R. // Macromolecules 2005. V. 38. № 22. P. 9221; <https://doi.org/10.1021/ma051591m>
15. Kumara P.H.S., Nagasawa N., Yagi T., Tamada M. // J. Appl. Polym. Sci. 2008. V. 109. № 5. P. 3321; <https://doi.org/10.1002/app.28402>
16. Zhao X., Hu H., Wang X. et al. // RSC Adv. 2020. V. 10. № 22. P. 13316; <https://doi.org/10.1039/D0RA01801E>
17. Boudaoud N., Benali S., Mincheva R. et al. // Polym Int. 2018. V. 67. № 10. P. 1393; <https://doi.org/10.1002/pi.5659>
18. Hocker S.J., Kim W.T., Schniepp H.C., Kranbuehl D.E. // Polymer. 2018. V. 158. P. 72; <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2018.10.031>
19. Bardin A., Gac P.Y. Le, Cérantola S. et al. // Polym. Degrad. Stab. 2020. V. 171. P. 109002; <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2019.109002>
20. Gorassi G., Pantani R. // Adv. Polym. Sci. 2016. P. 119; https://doi.org/10.1007/12_2016_12
21. Tertyshnaya Y.V., Podzorova M.V., Varyan I.A. et al. // Polymers 2023. V. 15. P. 1029; <https://doi.org/10.3390/polym15041029>
22. Kale B.G., Auras R., Singh S.P. // Packag. Technol. Sci. 2007. V. 20. P. 49; <https://doi.org/10.1002/pts.742>

УДК 541.64:547.458.81

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ УФ-ИЗЛУЧЕНИЯ НА КОМПОЗИЦИИ ПОЛИЛАКТИДА С НАНОРАЗМЕРНЫМИ ПЛАСТИНАМИ ГРАФИТА

© 2024 г. М. М. Гасымов¹, С. З. Роговина^{1*}, О. П. Кузнецова¹,
Е. О. Перепелицина², В. Г. Шевченко^{1,3}, С. М. Ломакин^{1,4}, А. А. Берлин¹

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

²Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии
Российской академии наук, Черноголовка, Россия

³Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова
Российской академии наук, Москва, Россия

⁴Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук, Москва, Россия

*E-mail: S.Rogovina@mail.ru

Поступила в редакцию 17.05.2023;
после доработки 11.10.2023;
принята в печать 20.10.2023

Твердофазным способом под действием сдвиговых деформаций получены композиции полиэфира полилактида (ПЛА), синтезируемого из природного сырья, с наноразмерными пластинами графита (НПГ), представляющие собой новый тип композиционных материалов на основе биоразлагаемых полимеров. Проведена оценка пористости, исследованы электрические и механические свойства полученных композиций. С использованием метода эксклюзионной хроматографии изучено воздействие УФ-облучения на молекулярную массу и молекулярно-массовое распределение ПЛА в композициях ПЛА–НПГ различного состава, а также показано влияние содержания нанодисперсного наполнителя на изменение их механических характеристик в процессе облучения.

Ключевые слова: полилактид, наноразмерные пластины графита, УФ-облучение, эксклюзионная хроматография, электрические и механические свойства.

DOI: 10.31857/S0207401X24030121 EDN: VFNIAA

ВВЕДЕНИЕ

Полимерные композиции, содержащие в качестве наполнителей различные наноразмерные производные углерода, в частности, двумерные слоистые наноразмерные пластины графита (НПГ), привлекают в настоящее время внимание большого числа исследователей, поскольку композиты, полученные с их использованием, обладают улучшенными прочностными и термическими характеристиками и представляют собой высоковольтостребованный тип современных материалов, предназначенных для широкого использования в различных областях [1, 2].

В то же время термопластичный биоразлагаемый полиэфир полилактид (ПЛА) является одним из наиболее перспективных, так называемых “зеленых” полимеров [3, 4]. Синтезируемый из молочной кислоты, образующейся при брожении

сельскохозяйственных отходов, ПЛА по своим механическим и термическим характеристикам близок к синтетическим полимерам [5], вследствие чего разработка полимерных композитов на его основе является перспективным направлением исследований, проводимых в области создания новых материалов, способных к биодеструкции.

Одним из возможных путей модификации ПЛА, приводящих к созданию полимерных материалов, обладающих широким спектром новых свойств, является получение композиций ПЛА с использованием в качестве нанодисперстных наполнителей различных графеновых производных. Структурные особенности и хорошие механические характеристики таких углеродных соединений позволяют применять их для производства на основе ПЛА разнообразных материалов, обла-

дающих необходимыми для конкретной области применения характеристиками [6, 7].

Ранее нами было проведено сравнительное изучение структуры и свойств композиций ПЛА с восстановленным оксидом графена (ВОГ), полученных жидкофазным и экологически чистым твердофазным методами [8], где было показано, что способ получения оказывает влияние на комплекс свойств и структуру образующихся композитов. В частности, было установлено, что композиции, полученные методом твердофазного смешения в условиях сдвиговых деформаций, обладают более высокими прочностными характеристиками, а их электрическая проводимость более чем на порядок превышает проводимость композитов, полученных в жидкой фазе. Наблюдаемое при этом резкое падение кристалличности ПЛА связано как с аморфизацией полимера под действием сдвиговых деформаций, так и со снижением сегментарной подвижности полимерных цепей в присутствии неагрегированных частиц наполнителя.

При этом для композиций ПЛА–НПГ, синтезированных в жидкой фазе в хлороформе, наряду с увеличением кристалличности и термической стабильности было обнаружено образование микропористой структуры [9].

Известно, что в процессе эксплуатации на воздухе полимерные материалы подвергаются воздействию ультрафиолетового (УФ) облучения, приводящего к деструкции полимерных цепей и, как следствие, разрушению получаемых из них изделий [10]. В то же время введение различающихся по своей природе неорганических наполнителей может в различной степени влиять на этот процесс, устраняя, в частности, негативное воздействие излучения [11].

Для оценки влияния УФ-излучения на характеристики полимерных материалов обычно используют такие физико-химические методы анализа, как метод эксклюзионной хроматографии, позволяющий оценить изменение молекулярного веса и молекулярно-массовых характеристик полимеров, наряду со спектральными методами определения структуры образующихся при деструкции полимеров (ИК-спектроскопия, ЯМР) [12]. Поскольку деструкция полимеров обычно сопровождается падением прочности, то измерение механических параметров позволяет устано-

вить влияние излучения на области практического использования таких материалов.

Исследование устойчивости композиций ПЛА–НПГ к воздействию УФ-излучения будет способствовать расширению возможных областей применения этого производного графена. В данной работе изучение влияния УФ-облучения на композиции ПЛА–НПГ различного состава проводилось на основании данных ЭХ, а также путем измерения механических характеристик исходных и облученных образцов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе был использован полилактид марки PLA 4043D производства компании Nature Works, (USA) с $M_w = 1.3 \cdot 10^5$ г/моль, $T_{пл} = 155^\circ\text{C}$ и НПГ производства компании XG Sciences (USA) с диаметром $d = 10$ нм, длиной $L = 5$ мкм, отношением $L/d = 500$, плотностью $\rho \leq 1.8$ г/см³.

Композиции ПЛА–НПГ, содержащие от 0.05 до 5 мас. % наполнителя, были получены твердофазным способом под действием сдвиговых деформаций в смесителе закрытого типа Plastograph EC производства компании Brabender (Germany) при температуре 170°C и скорости вращения ротора 100 об/мин [13].

Для последующих исследований на лабораторном прессе Carver (USA) при температуре 170°C и давлении 10 МПа были отпрессованы пленки толщиной 0.3 мм.

Диэлектрические свойства композитов (диэлектрическая проницаемость, потери, электрический модуль и проводимость) изучали в диапазоне частот 10^{-1} – 10^6 Гц с помощью анализатора импеданса Alpha-A производства компании Novocontrol Technologies (Netherlands), оборудованного диэлектрической ячейкой ZGS Alpha Active Sample Cell с позолоченными дисковыми электродами диаметром 20 и 30 мм.

Исследование размеров пор проводили с помощью рентгеновской микротомографии, позволяющей изучать внутренний объем объекта без разрушения образца. Этот метод отличается оперативностью исследований наряду с высокой информативностью получаемых данных и минимизирующим влиянием человеческого фактора на результаты исследований [14].

Сканирование образцов выполняли на рентгеновском микротомографе SkyScan 1172 произ-

водства компании Bruker microCT (Belgium). Время сканирования составляло 3 ч. В результате сканирования был получен набор теневых проекций образцов.

Морфометрический анализ и расчет пористости проводили с использованием программы STAN. В режиме бинарных изображений (изображений с двоичным отображением полутонов на дисплее) белый цвет соответствует областям с яркостью в пределах бинарного порогового значения — “твердый”, а областям за пределами этого диапазона соответствует черный цвет — “пустота”. Для корректного отображения пустот и областей с высокой плотностью был выбран оптимальный диапазон значений на гистограмме распределения яркости (25–255 градаций серого).

Механические испытания полученных композиций проводили на разрывной машине Instron-3365 (UK) в режиме одноосного растяжения при постоянной скорости перемещения верхней траверсы 5.0 мм/мин и комнатной температуре. Из диаграмм растяжения напряжение—удлинение (σ — ε) определяли модуль упругости (E), прочность при разрыве (σ_p) и удлинение при разрыве (ε_p). Результаты усредняли по шести-семи образцам, погрешность измерения составляла не более 10% [15].

Изучение влияния воздействия УФ-излучения на свойства пленок ПЛА и ПЛА–НПП различного состава проводили при длине волны 253.7 нм с использованием четырех ламп Philips TUV мощностью 11 Вт в течение различного времени [16]. Молекулярно-массовые характеристики образцов определяли методом эксклюзионной гель-проникающей хроматографии (ГПХ) на жидкостном хроматографе Waters (USA), снабженном рефрактометрическим и УФ-детекторами.

Элюент — тетрагидрофуран (ТГФ), скорость элюирования составляла 1 мл/мин, температура колонки — 35°C, температура рефрактометра — 45°C. Образцы полимеров растворяли в ТГФ, фильтровали раствор через PTFE фильтр Anator25 производства компании Whatman (UK) толщиной 0.2 мкм. При измерениях использовали две последовательно соединенные колонки PL-gel 5 мкм MIXED-C производства компании Agilent (USA). Среднюю молекулярную массу полимеров рассчитывали с помощью калибровочной кривой, полученной с использованием полистирольных

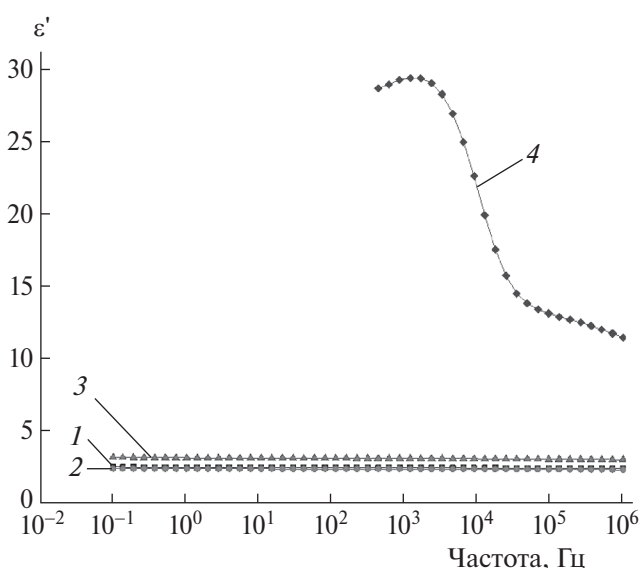


Рис. 1. Зависимость диэлектрической проницаемости ε' композиций от частоты f при концентрациях НПП 0.1 (1), 0.25 (2), 1 (3) и 5 мас. % (4).

стандартов с ММ от 589 до $3.7 \cdot 10^6$ Да с программным обеспечением Empover [17].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Отличительной особенностью композиционных материалов, содержащих нанодисперсные углеродные наполнители, является их способность проводить электрический ток. В этой связи в работе были исследованы диэлектрические свойства композитов ПЛА–НПП с концентрацией наполнителя 0.1, 0.25, 1 и 5 мас. %. На рис. 1 приведена зависимость диэлектрической проницаемости ε' от частоты. При малых концентрациях наполнителя (менее 1 мас. %) ε' не зависит от частоты и незначительно возрастает при увеличении степени наполнения. При концентрации наполнителя, равной 5 мас. %, ε' в значительной степени определяется межфазной поляризацией, обусловленной образованием микроконденсаторов между соседними частицами наполнителя, вследствие чего диэлектрическая проницаемость значительно возрастает и проявляется ее зависимость от частоты. Как видно из рис. 2, при концентрациях наполнителя < 1 мас. % зависимость проводимости от частоты линейна в логарифмических координатах, а при концентрации наполнителя, равной 5 мас. %, эта зависимость выходит на плато. Частотная зависимость проводимости имеет две компоненты: проводимость на постоянном σ_{dc} и переменном токе σ_{ac} . Горизонтальный участок на

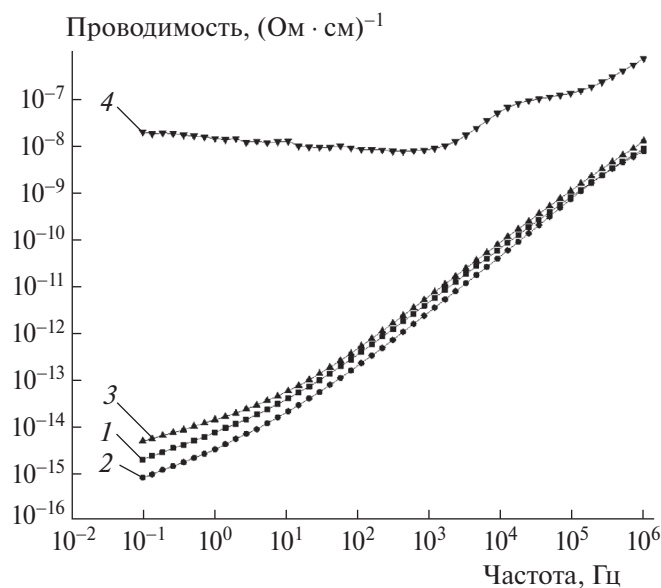


Рис. 2. Зависимость проводимости σ_{ac} композиций от частоты f при концентрациях НПГ 0.1 (1), 0.25 (2), 1 (3) и 5 мас. % (4).

кривой (dc -проводимость) указывает на то, что перенос зарядов осуществляется по бесконечному кластеру контактирующих частиц наполнителя, т.е. при данной концентрации порог перколяции превышен. Линейная зависимость от частоты (ас-проводимость) свидетельствует о прыжковой проводимости между изолированными частицами наполнителя, т.е. о концентрации ниже порога перколяции. В общем случае зависимость описывается следующим уравнением:

$$\sigma(f) = \sigma_{dc} + \sigma_{ac} = \sigma_{dc} + Af^s,$$

где f — частота, s — параметр, характеризующий особенности прыжковой проводимости [18]. Обращает на себя внимание наличие двух участков плато для образца с концентрацией наполнителя 5 мас. %, что может указывать на наличие двух режимов переноса зарядов в данной системе. Высоочастотное плато (24 700 Гц) соответствует переносу зарядов в сравнительно больших областях (агрегатах частиц наполнителя), а низкочастотное плато (435 Гц) отвечает образованию контактов между данными областями или агрегатами и перемещению зарядов в перколяционном кластере. Частота выхода на плато соответствует максимуму на частотных зависимостях мнимой части электрического модуля M'' (рис. 3). Соответственно, масштабы первой и второй областей различаются приблизительно в 60 раз. Резкий и значительный рост диэлектрической проница-

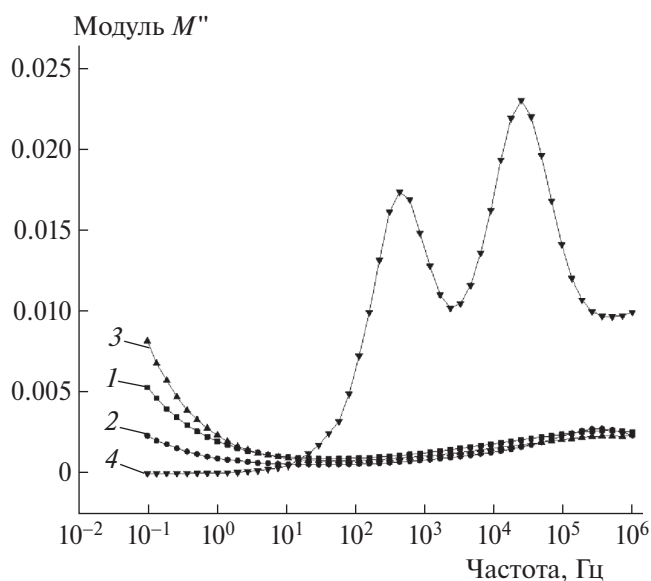


Рис. 3. Зависимость от частоты f мнимой части электрического модуля M'' при концентрациях НПГ 0.1 (1), 0.25 (2), 1 (3) и 5 мас. % (4).

Таблица 1. Пористость исходного ПЛА и композиций ПЛА–НПГ до и после УФ-облучения

Содержание НПГ в композиции, мас. %	Пористость, об. %
Исходные композиции	
ПЛА	5.9
0.1	7.3
0.25	7.4
1	7.2
5	14.5
Композиции после УФ-облучения в течение 3 ч	
ПЛА	11.6
0.1	11.9
0.25	13.7
1	9.0
5	15.0

емости (рис. 2) также указывает на то, что при концентрации наполнителя, равной 5 мас. %, порог протекания превышен.

Известно, что механические характеристики композиционных материалов в значительной степени определяются пористостью структуры. В этой связи методом рентгеновской микротомографии была определена пористость образцов ПЛА и композиций ПЛА–НПГ различного состава до и после УФ-облучения в течение 3 ч. Полученные результаты представлены в табл. 1. Как видно из приведенных данных, введение НПГ в исходные композиции способствует увеличению

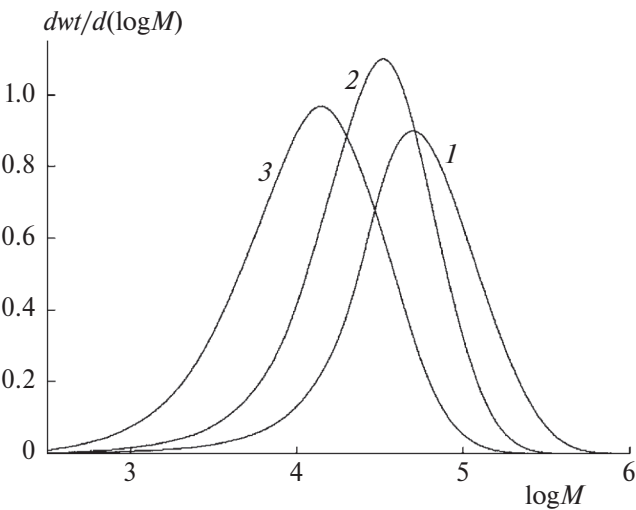


Рис. 4. Кривые ММР ПЛА в зависимости от времени УФ-облучения: 1 – 0 ч, 2 – 3 ч, 3 – 24 ч.

Таблица 2. Механические характеристики исходного ПЛА и композиций ПЛА–НППГ

Содержание НППГ в композиции, мас. %	E , МПа	σ_p , МПа	ε_p , %
ПЛА	2700	45.4	4
0.05	2960	44.4	3
0.1	3155	46.9	3
0.15	3020	45.5	3
0.2	3170	40.9	3
0.25	3200	44.5	2
1	3220	40.7	2
5	3550	32.6	1

пористости образцов, которая практически остается неизменной в интервале концентраций наполнителя 0.1–1 мас. %, однако увеличение его содержания до 5 мас.% приводит к почти двухкратному росту количества пор.

В то же время воздействие УФ-облучения способствует возрастанию числа пор, что объясняется нарушением целостности материала в этих условиях. Необходимо отметить, что наиболее заметно этот процесс протекает при низких концентрациях наполнителя, тогда как при более высоких концентрациях (5 мас. %) наблюдаемый эффект нивелируется (количество пор равняется 14.5 и 15.0 соответственно). По-видимому, в этом случае количество НППГ достаточно для сохранения материала от разрушительного действия УФ-облучения.

Механические характеристики ПЛА и его композиций с НППГ приведены в табл. 2. Сравнительный анализ данных показывает, что увеличение

Таблица 3. Молекулярно-массовые характеристики исходного ПЛА и в композициях ПЛА–НППГ в зависимости от времени УФ-облучения

Содержание НППГ в композициях, мас. %	M_n	M_w	M_p	PD
0 ч				
ПЛА	27 800	70 000	49 400	2.5
0.10	34 280	95 940	77 600	5.1
0.25	29 730	81 600	66 370	3.4
1	29 680	88 930	65 370	3.0
5	30 060	99 700	79 940	3.3
3 ч				
ПЛА	15 570	37 330	32 780	2.4
0.10	19 930	47 060	42 900	4.2
0.25	18 120	55 000	45 240	3.0
1	30 900	80 900	60 200	2.6
5	31 750	94 160	68 630	3.0
24 ч				
ПЛА	6 320	17 700	13 740	2.8
0.10	7 120	20 460	15 740	2.9
0.25	7 100	20 300	16 000	2.9
1	15 400	57 000	42 250	3.7
5	26 470	92 260	75 250	3.5

Примечание: M_n – среднечисловая молекулярная масса; M_w – средневесовая молекулярная масса; M_p – молекулярная масса, соответствующая максимуму хроматографического пика; PD – полидисперсность.

содержания НППГ приводит к незначительному возрастанию модуля упругости E и небольшому снижению значений разрывной прочности σ_p и удлинения при разрыве ε_p . Аналогичные результаты были получены нами ранее при изучении влияния ВОГ на механические характеристики композиций ПЛА–ВОГ, полученных твердофазным способом [19]. В общем случае такой характер изменения механических характеристик связан с влиянием жестких дисперсных нанодисперсных наполнителей, синтезированных на основе графита.

Как уже упоминалось, в процессе эксплуатации изделия из полимерных композиционных материалов могут подвергаться воздействию УФ-излучения, негативно влияющего на их свойства. В этой связи процессы, происходящие в композициях ПЛА–НППГ в процессе облучения, были изучены методом ГПХ, позволяющим оценить изменение молекулярного веса и молекулярно-

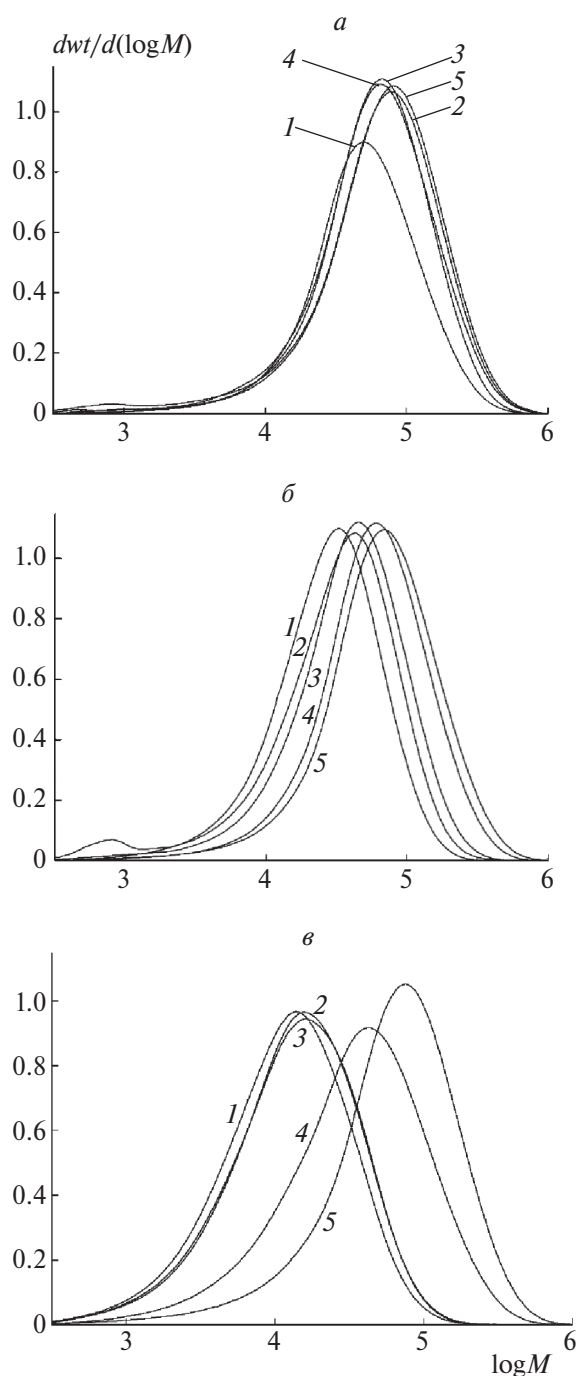


Рис. 5. *a* – Кривые ММР композиций на основе ПЛА (1), содержащих 0.1 (2), 0.25 (3), 1 (4) и 5 мас. % (5) НПГ без воздействия УФ-облучения; *б* – кривые ММР композиций на основе ПЛА (1), содержащих 0.1 (2), 0.25 (3), 1 (4) и 5 мас. % (5) НПГ при УФ-облучении в течение 3 ч; *в* – кривые ММР композиций на основе ПЛА (1), содержащих 0.1 (2), 0.25 (3), 1 (4) и 5 мас. % (5) НПГ при УФ-облучении в течение 24 ч.

массового распределения (ММР) ПЛА от времени облучения, а также путем измерения механических характеристик облученных образцов.

Молекулярно-массовые характеристики исходного ПЛА и в композициях ПЛА–НПГ различного состава после воздействия УФ-излучения в зависимости от времени облучения представлены на рис. 4, 5 и в табл. 3. На рис. 4 приведены кривые ММР исходного ПЛА (кривая 1) и ПЛА, подвергнутого УФ-облучению в течение 3 (кривая 2) и 24 ч (кривая 3), построенные в полулогарифмических координатах. Как видно из этого рисунка, на всех кривых ММР присутствует лишь один пик, однако в процессе облучения наблюдается смещение максимума кривых распределения, свидетельствующее об уменьшении молекулярной массы образцов (см. табл. 3).

На рис. 5 приведены кривые ММР композиций на основе ПЛА, содержащих от 0.1 до 5 мас. % НПГ, в зависимости от времени УФ-облучения. Из этого рисунка следует, что в процессе облучения происходит смещение кривых ММР, особенно заметное после 24 ч облучения. Если для композиций, содержащих 0.1 и 0.25 мас. % НПГ, не происходит значительного изменения ММР (рис. 5б, 5в, кривые 2 и 3), то для образцов, содержащих 1 и 5 мас. % наполнителя, кривые смещаются в высокомолекулярную область, что свидетельствует о стабилизирующем действии графеновых наполнителей на деструкцию ПЛА под действием УФ-облучения. При этом характер кривых распределения не меняется, т.е. происходит последовательная деструкция полимерной цепи по сложноэфирным связям [16], приводящая к снижению молекулярного веса и, как показано ниже, потере механической устойчивости образцов.

Результаты измерения ММР ПЛА и ПЛА в композициях различного состава представлены в табл. 3. Из сравнительного анализа данных, приведенных в этой таблице, следует, что изменение молекулярного веса образцов зависит как от содержания наполнителя, так и от времени УФ-облучения. Если M_w ПЛА в композиции, содержащей 1 мас. % НПГ, после 3 ч облучения равняется 80 900, то после 24 часов облучения эта величина составляет лишь 57 000. В то же время для композиции с 5 мас. % НПГ молекулярная масса ПЛА равняется 94 160 и 92 260, соответственно, т.е. увеличение содержания НПГ оказывает стабилизирующее воздействие на процесс деструкции полиэфира.

Вышеописанные результаты наглядно иллюстрируют кривые, приведенные на рис. 6. Они

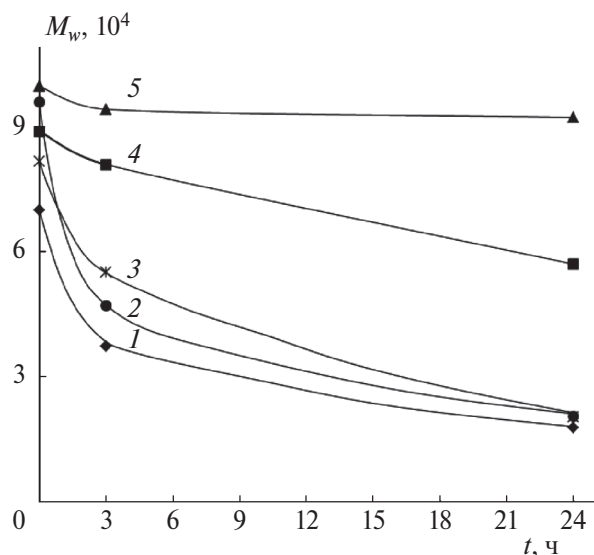


Рис. 6. Влияние времени УФ-облучения на M_w исходного ПЛА (1) и ПЛА в композициях с НПГ различного состава. Содержание НПГ: 0.1 (2), 0.25 (3), 1 (4), 5 мас. % (5).

демонстрируют влияние содержания нанодисперсного наполнителя на изменение молекулярного веса (стабильности образцов) ПЛА в композициях на его основе.

Поскольку уменьшение молекулярного веса ПЛА в процессе облучения неизбежно должно сказываться на его механических свойствах, в работе было проведено сравнительное изучение изменения механических характеристик ПЛА и композиций ПЛА–НПГ различного состава в процессе облучения.

На рис. 7 представлены временные зависимости механических характеристик композиций с различным содержанием наполнителя, подвергшихся воздействию УФ-излучения. Как видно из этого рисунка, УФ-облучение приводит к резкому снижению значений всех механических характеристик композиций с низким содержанием НПГ (0.1 мас. %), которые уже после облучения в те-

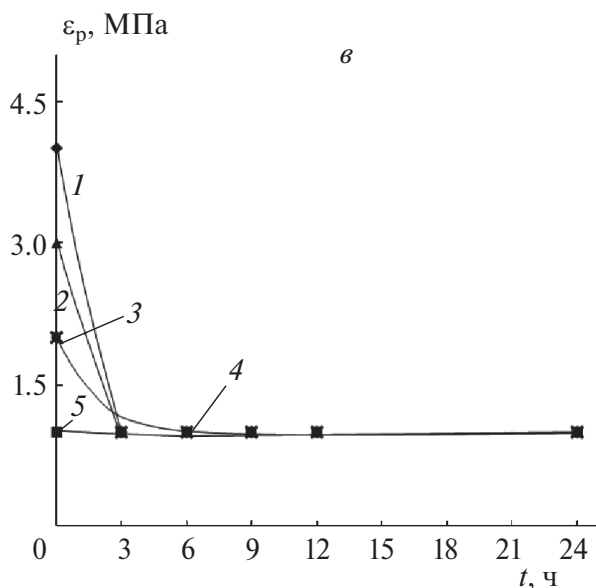
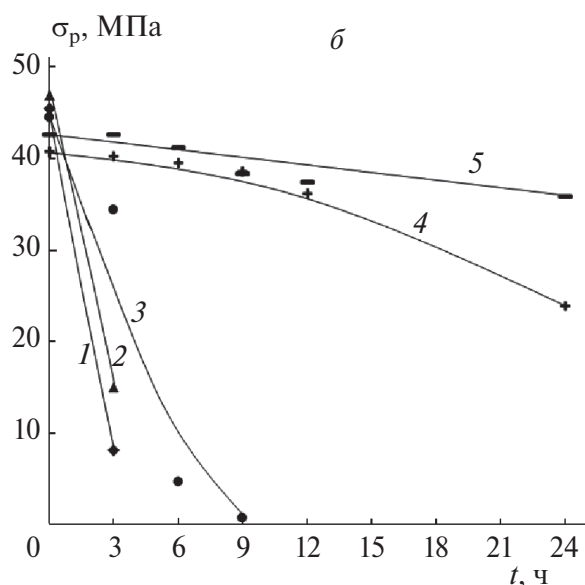
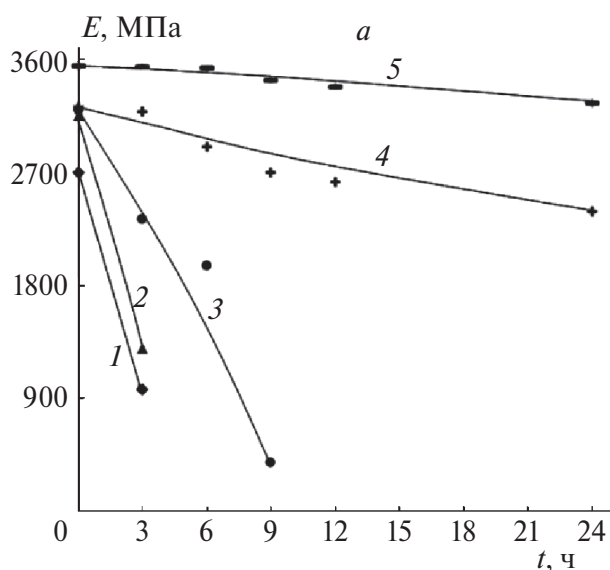


Рис. 7. а – Зависимость модуля упругости E композиций исходного ПЛА (1) и композиций ПЛА–НПГ с содержанием НПГ 0.1 (2), 0.25 (3), 1 (4) и 5 мас. % (5) от времени УФ-облучения; б – зависимость предельной прочности σ_p композиций исходного ПЛА (1) и композиций ПЛА–НПГ с содержанием НПГ 0.1 (2), 0.25 (3), 1 (4), 5 мас. % (5) от времени УФ-облучения; в – зависимость удлинения при разрыве ϵ_p композиций исходного ПЛА (1) и композиций ПЛА–НПГ с содержанием НПГ 0.1 (2), 0.25 (3), 1 (4), 5 мас. % (5) от времени УФ-облучения.

чение 3 ч теряют механическую устойчивость. В то же время композиции, содержащие 0.25 мас. % наполнителя разрушаются лишь после 9 ч облучения. Последующее УФ-облучение приводит к полному разрушению пленок, причем начало времени разрушения возрастает с увеличением содержания наполнителя.

Однако уже при содержании НПП 1 и 5 мас. % наблюдается лишь незначительное уменьшение механических характеристик композиций, которые остаются стабильными и после УФ-облучения в течение 24 ч. По-видимому, это связано с тем, что при таких концентрациях наночастицы графена достаточно хорошо защищают макромолекулы ПЛА от деструктивного воздействия УФ-облучения, приводящего к разрыву полимерных цепей, что было описано нами ранее в работе [16] при изучении облученного ПЛА методом ИК-спектроскопии.

Таким образом, полученные данные убедительно демонстрируют, что присутствие НПП способствует повышению устойчивости композиционных пленок на основе ПЛА к воздействию УФ-излучения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом твердофазного смешения под действием сдвиговых деформаций в смесителе Браббендера получены композиции полилактида с наночастицами графита в широком диапазоне соотношения компонентов. Продемонстрирована зависимость электрических и механических свойств разрабатываемых материалов от их состава.

Исследование электрических свойств композиций показало, что проводимость композиций на постоянном токе появляется при концентрации наполнителя 5 мас. %, т.е. порог протекания находится в интервале 1–5 мас. %. В образце с концентрацией наполнителя 5 мас. % обнаружен двойной перколяционный переход, связанный с агрегацией частиц наполнителя.

В процессе эксплуатации полимерные изделия могут подвергаться агрессивному воздействию внешней среды, в частности УФ-излучению, под действием которого протекает деструкция полимерных цепей, приводящая к снижению молекулярного веса полимеров и, как следствие, потере изделиями на их основе механической стабильности.

Методом рентгеновской микротомографии определена пористость исходных образцов и

образцов, подвергнутых УФ-облучению, и установлено его влияние на изменение механических характеристик композиций.

В общем случае введение нанодисперсных наполнителей приводит к увеличению модуля упругости, снижению предельной прочности и удлинения при разрыве.

Эффективным методом оценки воздействия УФ-излучения на характеристики полимерных изделий является изучение их методом эксклюзионной хроматографии, позволяющим оценить изменение молекулярного веса и молекулярно-массового распределения. На основании проведенных исследований было установлено, что в зависимости от времени облучения (3 и 24 ч) происходит смещение максимума на кривых ММР и падение молекулярного веса ПЛА. Максимальное падение молекулярного веса отмечено для композиций с низким содержанием НПП, тогда как увеличение содержания нанодисперсных наполнителей приводит к увеличению их стабильности. Следствием падения молекулярного веса ПЛА является снижение механических характеристик композиций на его основе, величины которых зависят как от содержания наполнителей, так и от времени облучения. В общем случае наиболее устойчивыми к УФ-облучению оказались композиции с максимальным содержанием НПП, причем их устойчивость незначительно изменяется в зависимости от времени облучения.

Полученные результаты позволяют целенаправленно влиять на свойства получаемых композиций на основе ПЛА и НПП и способствуют получению полимерных материалов, обладающих устойчивостью к воздействию УФ-облучения.

Работа выполнена при поддержке Российским научным фондом (проект № 22-23-00369).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Chieng B.W., Ibrahim N.A., Yunus W.M.Z.W. et al. // Polymer. 2014. V. 6. P. 2232; <https://doi.org/10.3390/polym6082232>*
2. *Papageorgiou D.J., Kinloch I.A., Young R.J. // Prog. Mater. Sci. 2017. V. 90. P. 75; <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2017.07.004>*
3. *Jem K.J., van der Pol J.F., de Vos S. Microbial Lactic Acid, Its Polymer Poly(lactic acid) and their industrial Applications. Plastics from Bacteria: Natural Functions and Applications. Gorinchem, The Netherlands: Royal Society of Chemistry, 2010; https://doi.org/10.1007/978-3-642-03287-5_13*

4. *Garlotta D.A.* // J. Polym. Environ. 2001. V. 19. P. 63; <https://doi.org/10.1023/A:1020200822435>
5. *Jiménez A., Peltzer M., Ruseckaite R.* Poly(lactic acid) Science and Technology Processing, Properties, Additives and Applications. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2015; <https://doi.org/10.1039/9781782624806-FP005>
6. *Zhang M., Ding X., Zhan Y., Wang Y., Wang X.* // J. Hazard. Mater. 2020. V. 384. P. 121260; <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.121260>
7. *Tawiah B., Bin Y., Richard K.K. Y. et al.* // Carbon. 2019. V. 150. P. 8; <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2019.05.002>
8. *Rogovina S.Z., Gasyimov M.M., Lomakin S.M., Kuznetsova O.P. et al.* // Mech. Compos. Mater. 2023. V. 58. P. 845; <https://doi.org/10.1007/s11029-023-10073-2>
9. *Rogovina S.Z., Lomakin S.M., Usachev S.V. et al.* // Polym. Cryst. 2022. V. 2022. P. 1; <https://doi.org/10.1155/2022/4367582>
10. *Hideto T., Hiroaki S., Yoshihiro S.* // J. Polym. Environ. 2012. V. 20. P. 706; <https://doi.org/10.1007/s10924-012-0424-7>
11. *Angelin T.S., Ananthi V., Abhispa B., Nallathambi S. et al.* // Int. J. Biol. Macromol. 2023. V. 234. P. 123703; <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2023.123703>
12. *Olewnik-Kruszkowska E., Koter I., Skopińska-Wisniewska J. et al.* // J. Photochem. Photobiol. A. Chem. 2015. V. 311. P. 114; <http://dx.doi.org/doi:10.1016/j.jphotochem.2015.06.029>
13. *Смыковская Р.С., Кузнецова О.П., Мединцева Т.И. и др.* // Хим. физика. Т. 41. № 4. С. 56.
14. *Sasov A., Van Dyck D.* // J. Microscopy. 1998. V. 191. P. 151; <https://doi.org/10.5772/32264>
15. *Мединцева Т.И., Сергеев А.И., Шилкина Н.Г., Прут Э.В.* // Хим. физика. 2023. Т. 42. № 2. С. 61; <https://doi.org/10.31857/S0207401X23050096>
16. *Rogovina S.Z., Lomakin S.M., Usachev S.V. et al.* // Appl. Sci. 2023. V. 13. P. 3920; <https://doi.org/10.3390/app13063920>
17. *Rogovina S.Z., Lomakin S.M., Usachev S.V. et al.* // J. Appl. Polym. Sci. 2019. V. 136. P. 47598; <https://doi.org/10.1002/app.47598>
18. *Jonscher A.K.* // Nature. 1977. V. 267. P. 673; <https://doi.org/10.1038/267673a0>
19. *Роговина С.З., Ломакин С.М., Гасымов М.М. и др.* // Все материалы. Энциклопед. справ. 2022. № 6. С. 11; <https://doi.org/10.31044/1994-6260-2022-0-6-11-19>

INVESTIGATION OF THE INFLUENCE OF UV RADIATION ON COMPOSITIONS OF POLYLACTIDE WITH GRAPHITE NANOPATES

M. M. Gasymov¹, S. Z. Rogovina^{1*}, O. P. Kuznetsova¹,
E. O. Perepelitsyna², V. G. Shevchenko³, S. M. Lomakin^{1,4}, A. A. Berlin¹

¹Semenov Federal Research Center for Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

²Federal State Research Center for Chemical Physics and Medical Chemistry,
Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, Moscow region, Russia

³Enikolopov Institute of Synthetic Polymeric Materials, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

⁴Emanuel Institute of biochemical physics of Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

*E-mail: s.rogovina@mail.ru

Composites of polyether polylactide (PLA) synthesized from natural raw materials with graphite nanoplates (GNP), which represent a new type of composite materials based on biodegradable polymers, were obtained by solid-phase method under the action of shear deformations. The porosity of composites was evaluated and their electrical and mechanical properties were studied. The effect of UV radiation on the molecular weight and molecular weight distribution of PLA in PLA-GNP composites of different compositions was investigated using the method of excision chromatography (EC), and the effect of the GNP nanofiller content on the change of their mechanical characteristics in the process of radiation was shown.

Keywords: polylactide, graphite nanoplates, UV Radiation, exclusion chromatography, electrical and mechanical properties.

REFERENCES

1. Chieng B.W., Ibrahim N.A., Yunus W.M.Z.W. et al. // *Polymer*. 2014. V. 6. P. 2232; <https://doi.org/10.3390/polym6082232>
2. Papageorgiou D.J., Kinloch I.A., Young R.J. // *Prog. Mater. Sci.* 2017. V. 90. P. 75; <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2017.07.004>
3. Jem K.J., van der Pol J.F., de Vos S. *Microbial Lactic Acid, Its Polymer Poly(lactic acid) and their industrial Applications. Plastics from Bacteria: Natural Functions and Applications.* Gorinchem, The Netherlands: Royal Society of Chemistry, 2010; https://doi.org/10.1007/978-3-642-03287-5_13
4. Garlotta D.A. // *J. Polym. Environ.* 2001. V. 19. P. 63; <https://doi.org/10.1023/A:1020200822435>
5. Jimenez A., Peltzer M., Ruseckaite R. *Poly(lactic acid) Science and Technology Processing, Properties, Additives and Applications.* Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2015; <https://doi.org/10.1039/9781782624806-FP005>
6. Zhang M., Ding X., Zhan Y., Wang Y., Wang X. // *J. Hazard. Mater.* 2020. V. 384. P. 121260; <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.121260>
7. Tawiah B., Bin Y., Richard K.K. Y. et al. // *Carbon*. 2019. V. 150. P. 8; <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2019.05.002>
8. Rogovina S.Z., Gasymov M.M., Lomakin S.M., Kuznetsova O.P. et al. // *Mech. Compos. Mater.* 2023. V. 58. P. 845; <https://doi.org/10.1007/s11029-023-10073-2>
9. Rogovina S.Z., Lomakin S.M., Usachev S.V. et al. // *Polym. Cryst.* 2022. V. 2022. P. 1; <https://doi.org/10.1155/2022/4367582>
10. Hideoto T., Hiroaki S., Yoshihiro S. // *J. Polym. Environ.* 2012. V. 20. P. 706; <https://doi.org/10.1007/s10924-012-0424-7>
11. Angelin T.S., Ananthi V., Abhispa B., Nallathambi S. et al. // *Int. J. Biol. Macromol.* 2023. V. 234. P. 123703; <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2023.123703>
12. Olewnik-Kruszkowska E., Koter I., Skopińska-Wisniewska J. et al. // *J. Photochem. Photobiol. A. Chem.* 2015. V. 311. P. 114; <http://dx.doi.org/doi:10.1016/j.jphotochem.2015.06.029>
13. Smykovskaya R.S., Kuznetsova O.P., Medintseva T.I. et al. // *Russ. J. Phys. Chem.* 2022. V. 41. P. 1.
14. Sasov A., Van Dyck D. // *J. Microscopy*. 1998. V. 191. P. 151; <https://doi.org/10.5772/32264>
15. Medintseva T.I., Sergeev A.I., Shilkina N.G. et al. // *Russ. J. Phys. Chem.* 2023. V. 42. P. 61; <https://doi.org/10.31857/S0207401X23050096>
16. Rogovina S.Z., Lomakin S.M., Usachev S.V. et al. // *Appl. Sci.* 2023. V. 13. P. 3920; <https://doi.org/10.3390/app13063920>
17. Rogovina S.Z., Lomakin S.M., Usachev S.V. et al. // *J. Appl. Polym. Sci.* 2019. V. 136. P. 47598; <https://doi.org/10.1002/app.47598>
18. Jonscher A.K. // *Nature*. 1977. V. 267. P. 673; <https://doi.org/10.1038/267673a0>
19. Rogovina S.Z., Lomakin S.M., Gasymov M.M. et al. // *Polym. Sci. Ser. D.* 2022. V. 6. P. 11; <https://doi.org/10.31044/1994-6260-2022-0-6-11-19>

УДК 54.057

СИНТЕЗ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СВЕРХПРОВОДНИКА $Y_{1-x}Fe_xBa_2Cu_3O_y$ ЗОЛЬ–ГЕЛЬ И ТВЕРДОФАЗНЫМ МЕТОДАМИ© 2024 г. К. С. Пигальский¹, А. А. Вишнёв¹, Е. Д. Балдин^{1*}, Л. И. Трахтенберг^{1, 2}¹Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семёнова
Российской академии наук, Москва, Россия²Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия
*E-mail: baldin.ed16@physics.msu.ruПоступила в редакцию 18.10.2023;
после доработки 19.10.2023;
принята в печать 20.10.2023

Предложен модифицированный вариант применения золь–гель процесса на начальном этапе синтеза высокотемпературного сверхпроводника $Y_{1-x}Fe_xBa_2Cu_3O_y$ с малым уровнем допирования железом. Проведено сравнение свойств образцов, полученных золь–гель и твердофазным методами. Показано, что более однородное распределение допанта по объему золь–гель-образцов позволяет получать материалы с улучшенными микроструктурными и эксплуатационными характеристиками.

Ключевые слова: твердофазный синтез, золь–гель метод, ВТСП.

DOI: 10.31857/S0207401X24030136 **EDN:** VFNFRC

ВВЕДЕНИЕ

Как известно, различные методы сдвига по составу и допирование позволяют значительно улучшать функциональные характеристики таких материалов, как ионные проводники [1, 2], пьезоэлектрики [3, 4] и смешанные оксиды [5–8]. Недавно было показано [9], что даже небольшое (в несколько процентов) замещение ионов Y^{3+} в высокотемпературном сверхпроводнике $YBa_2Cu_3O_y$ на магнитные ионы Fe^{3+} приводит к существенному увеличению плотности критического тока. В работе проведен синтез высокотемпературного сверхпроводника (ВТСП) $Y_{1-x}Fe_xBa_2Cu_3O_y$ ($0 \leq x \leq 0.08$) золь–гель и обычным твердофазным методами для выяснения в дальнейшем влияния способа получения сверхпроводящего материала на его рабочие характеристики.

Первоначально золь–гель метод получения высокоомогенного наноразмерного прекурсора был направлен на реализацию мелкокристаллических порошковых материалов. Для синтеза ВТСП $YBaCuO$ модификация нитратно-цитратного варианта золь–гель процесса была предложена в работе [10] и использовалась в других работах (см. например, [11]). Однако с целью получения

слабо допированных образцов с однородным распределением допанта этот метод до сих пор не применяли. Кратко изложим содержание метода. Предварительно прокаленные оксиды CuO , Y_2O_3 и карбонат $BaCO_3$ растворяли в водном растворе азотной кислоты в стехиометрической пропорции; к смеси добавляли необходимое количество раствора $Fe(NO_3)_3$, концентрация которого предварительно определялась гравиметрическим методом.

Лимонную кислоту добавляли в количестве 1 гр-экв. на 1 гр-экв. металла. Далее каплями добавляли этилендиамин при постоянном перемешивании раствора до достижения $pH = 6$. Как было показано ранее [12], использование этилендиамина имеет несколько преимуществ по сравнению с водным раствором аммиака. В результате получали темно-фиолетовый гель.

Рентгенофазовый анализ показывает, что полученная шихта содержит смесь оксидов иттрия и меди с карбонатом бария, а рефлексы от оксида железа не проявляются. Это указывает на равномерное распределение оксида железа по объему шихты, что важно для получения однородного конечного материала. Размер синтезированных частиц составляет около 100 нм.

Синтез конечного соединения проводится в несколько этапов.

1) Отжиг при 895°C порошка в муфеле, при котором происходит свободное выделение CO_2 . Уже на этом этапе реакция образования $Y(Fe)BaCuO$ протекает практически полностью.

2) Окончательный синтез при 925°C в таблетках.

3) После перепрессовки образцы медленно нагревали до 955°C. При этом происходит интенсивный рост зерен керамики и увеличивается плотность.

4) Насыщение образцов кислородом путем медленного охлаждения в токе кислорода от 920 до 380°C с последующей выдержкой в течение 20 ч.

Для сравнительного анализа влияния метода синтеза были также приготовлены образцы с применением модифицированного твердофазного метода из стехиометрической смеси компонентов Y_2O_3 , Fe_2O_3 , $BaCO_3$ и CuO . Для достижения фазового равновесия использовалась многостадийная процедура синтеза, состоящая из последовательных стадий отжига в токе кислорода при ступенчато возрастающей температуре: 915 (48 ч), 925 (67 ч), 965 (23 ч), 995°C (10 ч). Между стадиями отжига образцы перемалывали и снова прессовали в таблетки. Процедуру насыщения образцов кислородом проводили путем медленного охлаждения в токе кислорода при температуре от 920 до 380°C с последующей выдержкой в течение 20 ч.

Рентгеновские данные (дифрактометр компании Rigaku (USA) SmartLab SE, CuK_α -излучение) демонстрируют орторомбическую структуру образцов, полученных обоими методами. С увеличением x происходит уширение и смещение дифракционных пиков. В образцах с Fe фиксируется наличие небольшого количества примесной фазы $BaCuO_2$. Параметры элементарной ячейки, рассчитанные с помощью программного комплекса FullProf в рамках пространственной группы $Pnmm$, показали, что с увеличением содержания железа заметно увеличиваются пара-

метр a и объем элементарной ячейки; при этом степень ромбического искажения $\sigma = (b - a)/(b + a)$ уменьшается.

Сопоставление рентгенограмм образцов с различным содержанием железа, полученных с применением двух способов синтеза, не показывает существенных различий. Также метод синтеза слабо влияет на параметры кристаллической решетки. Вместе с тем, при использовании золь–гель метода были получены образцы с существенно лучше ограненными кристаллитами большего размера. Кроме того, как показали предварительные данные, однородное распределение допанта при золь–гель-методе существенно увеличивает гистерезис намагниченности и плотность критического тока.

Работа выполнена при поддержке Российским научным фондом (грант № 22-29-00442).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Shlyakhtina A.V., Lyskov N.V., Shchegolikhin A.N. et al. // *Ceram. Intern.* 2020. V. 46. P. 17383.
2. Ma J., Chen K., Li C. et al. // *Ibid.* 2021. V. 47. Issue 17. P. 24348.
3. Politova E.D., Kaleva G.M., Mosunov A.V. et al. // *Ferroelectr.* 2020. V. 560. P. 38.
4. Politova E.D., Kaleva G.M., Ivanov S.A. et al. // *Ibid.* 2023. V. 605. P. 73.
5. Иким М.И., Спиридонова Е.Ю., Громов В.Ф., и др. // *Хим. физика.* 2023. Т. 42. № 5. С. 71.
6. Дохликова Н.В., Гатин А.К., Сарвадий С.Ю и др. // *Хим. физика.* 2022. Т. 41. № 7. С. 76.
7. Герасимов Г.Н., Громов В.Ф., Иким М.И., Трахтенберг Л.И. // *Хим. физика.* 2021. Т. 40. № 11. С. 65.
8. Громов В.Ф., Иким М.И., Герасимов Г.Н., Трахтенберг Л.И. // *Хим. физика.* 2021. Т. 40. № 12. С. 76.
9. Pigalskiy K.S., Vishnev A.A., Efimov N.N., Shabatin A.V., Trakhtenberg L.I. // *Curr. Appl. Phys.* 2022. V. 41. P. 116.
10. Liu R.S., Wang W.N., Chang C.T., Wu P.T. // *Jap. J. of Appl. Phys.* 1989. V. 28. P. L2155.
11. Raittila J., Huhtinen H., Paturi P., Stepanov Yu.P. // *Physica C.* 2002. V. 371. P. 90.
12. Мамсурова Л.Г., Трусевич Н.Г., Вишнёв А.А., Пигальский К.С., Трахтенберг Л.И. // *Хим. физика.* 2020. Т. 39. № 12. С. 66.

SYNTHESIS OF HTSP $Y_{1-x}Fe_xBa_2Cu_3O_y$ BY SOL-GEL AND SOLID-PHASE METHODS

K. S. Pigalskiy¹, A. A. Vishnev¹, E. D. Baldin^{1*}, L. I. Trakhtenberg^{1,2}

¹*Semenov Federal Research Center for Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia*

²*Moscow State University, Moscow, Russia*

*E-mail: baldin.ed16@physics.msu.ru

A modified version of using of the sol-gel process at the initial stage of the synthesis of a high-temperature superconductor (HTSC) $Y_{1-x}Fe_xBa_2Cu_3O_y$ with low Fe doping is proposed. The properties of samples obtained by sol-gel and solid-state synthesis have been compared. It has been shown that a more uniform distribution of the dopant throughout the volume of the sol-gel samples makes it possible to obtain materials with improved microstructural and performance characteristics.

Keywords: solid-phase synthesis, sol-gel method, HTSC.

REFERENCES

1. Shlyakhtina A.V., Lyskov N.V., Shchegolikhin A. N. et al. // *Ceram. Intern.* 2020. V. 46. P. 17383.
2. Ma J., Chen K., Li C. et al. // *Ibid.* 2021. V. 47. Issue 17. P. 24348.
3. Politova E.D., Kaleva G.M., Mosunov A.V. et al. // *Ferroelectr.* 2020. V. 560. P. 38.
4. Politova E.D., Kaleva G.M., Ivanov S.A. et al. // *Ibid.* 2023. V. 605. P. 73.
5. Ikim M.I., Spiridonova E.Yu., Gromov V.F. et al. // *Russ. J. Phys. Chem. B.* 2023. V. 17. P. 774.
6. Dokhlikova N.V., Gatin A.K., Sarvadiy S.Yu. et al. // *Russ. J. Phys. Chem. B.* 2022. V. 16. P. 772.
7. Gerasimov G.N., Gromov V.F., Ikim M.I., Trakhtenberg L.I. // *Russ. J. Phys. Chem. B.* 2021. V. 15. P. 1072.
8. Gromov V.F., Ikim M.I., Gerasimov G.N., Trakhtenberg L.I. // *Russ. J. Phys. Chem. B.* 2021. V. 15. P. 1084.
9. Pigalskiy K.S., Vishnev A.A., Efimov N.N., Shabatin A.V., Trakhtenberg L.I. // *Curr. Appl. Phys.* 2022. V. 41. P. 116.
10. Liu R.S., Wang W.N., Chang C.T., Wu P.T. // *Jap. J. of Appl. Phys.* 1989. V. 28. P. L2155.
11. Raittila J., Huhtinen H., Paturi P., Stepanov Yu.P. // *Physica C.* 2002. V. 371. P. 90.
12. Mamsurova L.G., Trusevich N.G., Vishnev A.A. et al. // *Russ. J. Phys. Chem. B.* 2020. V. 14. P. 986.