

Том 43, номер 5

Май 2024



ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА



НАУКА

— 1727 —

СОДЕРЖАНИЕ

Том 43, номер 5, 2024

Влияние внешних факторов на физико-химические превращения

Круговов Д.А., Гатин А.К., Потапова Н.В., Кондратович В.Г., Менгеле Е.А., Касаикина О.Т.

Влияние магнитного поля на генерирование радикалов при взаимодействии четвертичных аммониевых соединений с гидропероксидами 3

Кинетика и механизм химических реакций, катализ

Назин Г.М., Казаков А.И., Ларикова Т.С., Набатова А.В., Волкова Н.Н.

Кинетика разложения 1,1-диамино-2,2-динитроэтилена (FOX-7).
5. Упругость паров и реакция в газовой фазе 12

Кузин А.В., Лобанов А.В., Шелонцев В.А., Елисеева Е.А., Самадов А.С.

Процесс растворения магнетита в ортофосфорной и серной кислотах по данным кинетических и электрохимических методов 20

Горение, взрыв и ударные волны

Алдушин А.П., Кришеник П.М., Рогачев С.А.

Поджигание массива безгазовой смеси волной горения 27

Парахин В.В., Волохов В.М., Амосова Е.С., Акостелов И.И., Лемперт Д.Б.

Некоторые высокоэнергетические тринитрометил-*ONN*-азокси-фуразаны как пластификаторы связующего в модельных смесевых твердых топливах 34

Асеева Р.М., Круглов Е.Ю., Кобелев А.А., Нагановский Ю.К., Серков Б.Б.

Параметры разложения и горения тростниковой растительности. 1. Макрокинетика и механизм термоокислительного разложения и пиролиза 47

Трошин К.Я., Рубцов Н.М., Черныш В.И., Цветков Г.И.

Особенности взаимодействия фронта пламени разбавленных смесей метан–кислород с полыми цилиндрическими и коническими препятствиями при низких давлениях 59

Химическая физика биологических процессов

Погосян Н.М., Погосян М.Дж., Давтян А.Г., Арсентьев С.Д., Стрекова Л.Н., Арутюнов В.С.

Закономерности образования продуктов холоднопламенного окисления богатых пропан-кислородных смесей в двухсекционном реакторе 68

Химическая физика полимерных материалов

**Стегно Е.В., Бычков В.Ю., Абрамова Н.А., Грачев А.В.,
Лалаян В.М., Шаулов А.Ю., Берлин А.А.**

Низкоплавкие гибридные термопласты полифосфата аммония 78

Мясоедова В.В., Голобоков Д.А.

Физико-химические свойства дисперсно-наполненного сополимера этилена с октенем 85

Химическая физика наноматериалов

Горшенёв В.Н.

Коллоидно-графитовая суспензия на основе терморасширенного графита 93

Лебедева О.С., Лебедев Н.Г., Чибриков А.С., Шамина Е.Н.

Эластопроводимость германеновых наноразмерных лент с акцепторными дефектами 100

Уманский Станислав Яковлевич (12.11.1943—09.05.2024) 115

УДК 542.06542.943-92544.032.4676.1

ВЛИЯНИЕ МАГНИТНОГО ПОЛЯ НА ГЕНЕРИРОВАНИЕ РАДИКАЛОВ ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ЧЕТВЕРТИЧНЫХ АММОНИЕВЫХ СОЕДИНЕНИЙ С ГИДРОПЕРОКСИДАМИ

© 2024 г. Д. А. Кругов^{1*}, А. К. Гатин¹, Н. В. Потапова¹,
В. Г. Кондратович¹, Е. А. Менгеле¹, О. Т. Касаикина¹

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

*E-mail: kagur1982@mail.ru

Поступила в редакцию 05.06.2023;
после доработки 13.11.2023;
принята в печать 20.11.2023

Исследовано влияние умеренного магнитного поля (600 мТл) постоянного магнита на скорости генерирования радикалов (W_i) в смешанных мицеллярных системах четвертичных аммониевых соединений (Quaternary Ammonium Compounds (QAC)) с гидропероксидами (QAC–ROOH), которые измеряли методом ингибиторов. Проведена оценка влияния магнитного поля на скорость радикальной полимеризации, инициированной радикалами, генерируемыми с поверхности хемосорбированными на твердом носителе QAC при взаимодействии с растворенным в мономере гидропероксидом. Установлено, что в мицеллярных растворах магнитное поле уменьшает W_i , магнитный эффект $MЭ \approx -0.45$. В случае радикальной полимеризации стирола, содержащего гидропероксид кумила, на поверхности пластинок слюды с хемосорбированным монослоем QAC (СТАВ или ACh) скорость полимеризации и, следовательно, W_i увеличиваются в магнитном поле, т.е. $MЭ > 0$.

Ключевые слова: инициирование радикалов, гидропероксиды, СТАВ, ацетилхолин, магнитное поле, постоянный магнит.

DOI:10.31857/S0207401X24050011

1. ВВЕДЕНИЕ

Четвертичные аммониевые соединения (Quaternary Ammonium Compounds (QAC)) относятся к классу катионных биоцидов с широким спектром антимикробной активности [1]. Они используются в качестве основных компонентов в поверхностно-активных веществах (ПАВ), средствах личной гигиены, косметике, многих красителях, антисептиках и дезинфицирующих смесях [2–4]. Эндогенные QAC, производные холина, включающие катион четвертичного аммония (R_4N^+), синтезируются и играют важную роль в живых организмах [5, 6]. Холин (Ch) является структурным элементом фосфатидилхолина, главного компонента клеточных мембран, и ацетилхолина (ACh), ключевого медиатора в центральной и периферической нервной системе, играющего решающую роль в обучении, памяти, вегетативном контроле и мышечных сокращениях. С возрастом биосинтез ACh замедляется, и его дефицит сопровождается многие нейродегенера-

тивные заболевания [7–9]. Биомедицинские исследования последних лет показывают, что ACh синтезируется и функционирует не только в нервной системе, но и принимает участие в других физиологических и патологических процессах. Способность продуцировать ACh обнаружена для Т-клеток, реагирующих на вирусную инфекцию, однако молекулярный механизм включения ACh в иммунную защиту пока не обсуждался [10, 11].

Ранее [12, 13] на примере ряда катионных ПАВ нами установлено, что QAC ускоряют окисление углеводов и липидов. Ключевой реакцией, отвечающей за ускорение, является каталитический распад на радикалы гидропероксидов (ROOH) – первичных продуктов окисления. Все ПАВ образуют смешанные мицеллы с ROOH, но только катионные ПАВ облегчают распад ROOH на радикалы [12]. Оказалось, что в органических средах ацетилхолин подобно катионным ПАВ ускоряет окисление углеводов и липидов. Вместе с амфифильными гидропероксидами ACh

образует наноагрегаты, и ключевой реакцией, увеличивающей скорость окисления, является каталитическое разложение ROOH в смешанных наноагрегатах с образованием радикалов [13, 14]. Катионные ПАВ и ACh, адсорбированные на твердой поверхности, сохраняют способность каталитически ускорять радикальный распад гидропероксидов и инициировать радикально-цепные процессы окисления и полимеризации [15, 16].

В настоящее время большое внимание уделяется изучению действия магнитных полей (МП) и электромагнитных полей на химические и в особенности на биологические процессы [17–24]. Однако механизмы биологических эффектов, наблюдаемых под воздействием МП, еще не изучены. Существует несколько экспериментальных и теоретических подходов к изучению и объяснению магнитных явлений в химических и биологических процессах. Считается, что основной вклад в магнитные эффекты (МЭ) в биосистемах могут вносить процессы, в которых генерируются и участвуют радикалы, ион-радикалы, парамагнитные частицы, неспаренные электроны которых являются носителями спинового магнетизма и взаимодействуют с магнитными полями. Магнитные спиновые эффекты могут проявляться только в многоспиновых системах при наличии по меньшей мере двух спинов, образующих радикальную пару (РП). Было показано, что внешние и внутренние магнитные поля магнитных ядер могут преодолевать правила отбора электронного спина для РП и способны индуцировать спиновые синглет-триплетные переходы в таких парах, изменять их спиновое состояние и реакционную способность [17–21]. Согласно последним исследованиям, значительное влияние МП на кинетику цепных свободнорадикальных процессов (полимеризация, окисление) можно наблюдать при умеренной интенсивности МП в фотоиницированных реакциях, проводимых в вязких средах [25, 26]. В литературе представлены экспериментальные исследования влияния МП на активность ряда ферментов [17, 18, 27, 28]. При этом почти во всех случаях были обнаружены радикальные посредники, поэтому зависимость активности фермента от МП часто рассматривается как свидетельство радикального механизма реакции [29].

Большое количество исследований было посвящено влиянию магнитного поля на процесс

образования самоорганизующихся супрамолекулярных систем. Спонтанная самоорганизация может быть вызвана прямыми специфическими взаимодействиями, такими как электростатические взаимодействия, водородные связи, силы Ван-дер-Ваальса и гидрофобные взаимодействия непосредственно и/или косвенно через окружающую среду в условиях, близких к термодинамическому равновесию. Благодаря большой анизотропии магнитной восприимчивости, характерной для сложных компонентов, МП может генерировать упорядоченные сборки, состоящие из различных наноразмерных структур [30, 31].

В работах [13, 32, 33] исследовано влияние умеренного МП постоянного магнита на скорость генерирования радикалов в каталитическом распаде гидропероксидов. Обнаружено замедляющее действие внешнего магнитного поля на скорость инициирования радикалов при распаде гидропероксидов в смешанных обращенных мицеллах, образованных катионными ПАВ и ROOH. Аналогичное уменьшение скорости инициирования радикалов наблюдали при каталитическом радикальном распаде ROOH с добавками ацетилхолина под действием внешнего магнитного поля (60–150 мТл). Примечательно, что замедляющий эффект магнитного поля уменьшается в присутствии парамагнитных частиц — кислорода и относительно стабильных радикалов [13, 32], но МП практически не влияет на скорость генерирования радикалов в гомогенном растворе при распаде ROOH, катализированном солями (ацетилацетонатом) железа [33]. Предполагается [13, 32, 33], что ROOH в смешанных с ПАВ мицеллах ориентируется таким образом, что пероксидная связь —O—O— активируется и ослабляется в двойном электрическом слое. Это проявляется в снижении эффективной энергии активации распада и увеличении скорости генерирования радикалов. Факторы, влияющие на структуру наноагрегатов (холестерин, катион-π взаимодействие и, по-видимому, магнитное поле), способны изменять скорость генерирования радикалов [33, 34].

В данной работе исследовано влияние умеренного магнитного поля (600 мТл) постоянного магнита на скорости генерирования радикалов в смешанных мицеллярных системах четвертичных аммониевых соединений с гидропероксидами (QAC—ROOH) и проведена оценка влияния МП на скорость радикальной полимеризации, ини-

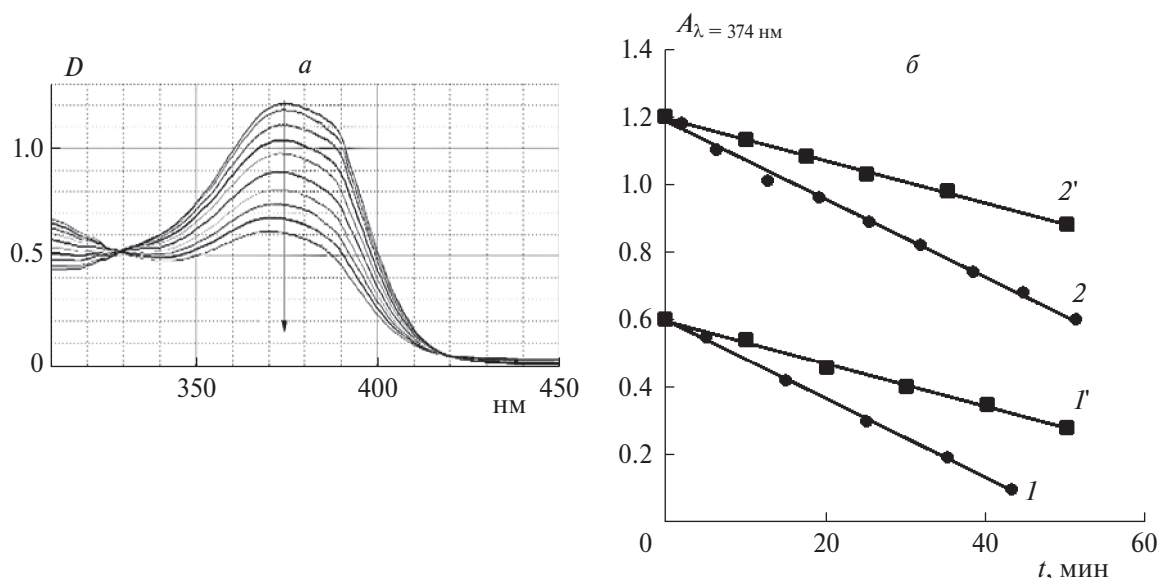


Рис. 1. *a* – Изменение УФ-спектров поглощения кверцетина при взаимодействии с радикалами, образующимися в системе 1мМ СРВ + 20 мМ гидропероксида третбутила в растворе хлорбензола; $[Q]_0 = 0.04$ мМ, 22°C; *б* – Кинетические кривые расходования кверцетина в системе 1 мМ СРВ + 20 мМ ГПТБ; кривые 1' и 2' – в магнитном поле 600 мТл, кривые 1 и 2 – в контроле; $[Q] = A/\varepsilon$, $\varepsilon = 3 \cdot 10^4$ л/(моль · см).

цированной радикалами, генерируемыми с поверхности хемосорбированными на твердом носителе QAC при взаимодействии с растворенным в мономере гидропероксидом.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Хлорид ацетилхолина, бромиды цетилтриметиламмония (СТАВ) и цетилпиридиния (СРВ), гидропероксид трет-бутила (НТВ), гидропероксид кумила (НС) и кверцетин (Q) – все производства компании Fluka (Germany), хлорбензол (Sigma-Aldrich, USA) использовали без дополнительной очистки. Гидроксиэтилметакрилат (НЭМА) предоставлен НПО им. В.А. Каргина (Дзержинск). Стирол очищали от гидрохинона 10%-ным водным раствором NaOH, промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции, сушили над прокаленным CaCl_2 и перегоняли при пониженном давлении.

Растворы гидропероксидов (20 мМ) готовили в хлорбензоле, стироле и НЭМА; концентрацию пероксидов определяли методом йодометрического титрования. Базовые растворы СТАВ, СРВ и ACh ($2 \cdot 10^{-2}$ М) готовили в смеси хлороформ–метанол в соотношении 2 : 1.

Скорость образования радикалов (W_i) при каталитическом распаде ROOH в смешанных мицеллах с QAC определяли методом ингибиторов с использованием кверцетина в качестве акцеп-

тора радикалов. Реакцию проводили при комнатной температуре (22°C) в стеклянных сосудах (~4 мл), установленных в держателях одинаковой геометрии, в одном из которых постоянный магнит обеспечивал МП в 600 мТл. В сосуды помещали по 3 мл реакционной смеси и через определенные промежутки времени (5–10 мин) спектрофотометрически измеряли концентрацию кверцетина в максимуме его поглощения в хлорбензоле ($\lambda_{\text{max}} = 374$ нм $\varepsilon = 3 \cdot 10^4$ л · моль $^{-1}$ · см $^{-1}$ на спектрофотометре СФ-2000 “ОКБ Спектр”) и определяли скорости расходования Q (W_{iB} – в сосуде с МП, W_{iK} – в контроле). Пример изменения спектров поглощения Q в ходе реакции и кинетических кривых уменьшения оптической плотности в максимуме поглощения при 374 нм представлен на рис. 1.

Величину магнитного эффекта рассчитывали по формуле

$$\text{МЭ} = (W_{iB} - W_{iK})/W_{iK}. \quad (1)$$

В этих же сосудах изучали влияние МП на полимеризацию гидроксиэтилметакрилата и стирола, инициированную бинарной системой QAC–гидропероксид в условиях гетерогенного инициирования радикалов. Для этого готовили небольшие тонкие пластинки из слюды, адсорбировали на них QAC из соответствующего хлороформного раствора, промывали, сушили, взвешивали (m_0)

и помещали их в сосуды, содержащие раствор гидропероксида кумила в мономере. Через 2.5 часа в случае НЕМА и через сутки при полимеризации в стироле пластинки извлекали, промывали хлороформом, высушивали, взвешивали (m_t) и определяли относительное приращение массы: $m^* = \Delta m / m_0$ ($\Delta m = m_t - m_0$). Величину магнитного эффекта рассчитывали по формуле

$$МЭ = (m_B^* - m_K^*) / m_K^* \quad (2)$$

Морфологию поверхности образцов, полученных при полимеризации стирола на поверхности слюдяных пластинок с хемосорбированным слоем СТАВ и АСh, исследовали на атомно-силовом микроскопе Solver HV производства компании НТ-МДТ (Россия) при атмосферном давлении с применением кантилеверов марки НА_NC (НТ-МДТ, Россия) [13–15]. Микроскоп работал в полуконтактном режиме с одновременным измерением топографии и фазового контраста.

3. ОБСУЖДЕНИЕ ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

В работах [16, 35, 36] скорости инициирования радикалов, W_i , в мицеллярных растворах определяли методом ингибиторов с использованием в качестве акцептора радикалов полиенового углеводорода β -каротина, который активно реагирует с радикалами разных типов, является абсолютно гидрофобным соединением и не взаимодействует с обращенными мицеллами в органических средах. Однако β -каротин довольно быстро окисляется кислородом воздуха [37], что затрудняет его применение в длительных экспериментах. Кверцетин является природным антиоксидантом, менее подверженным непосредственному окислению пероксидами и кислородом, чем β -каротин. Кверцетин имеет интенсивную полосу поглощения в видимой части электронного спектра, растворяется в воде и органических растворителях, активно реагирует со свободными радикалами, т.е. является удобным кинетическим зондом для исследования процессов образования радикалов в разных средах.

В табл. 1 представлены данные по влиянию МП на скорость генерирования радикалов в смешанных наноразмерных агрегатах QAC–ROOH в среде хлорбензола. Видно, что так же, как и в предыдущих работах [35, 36, 38, 39], во всех системах в МП наблюдается уменьшение W_i и

Таблица 1. Влияние умеренного магнитного поля постоянного магнита (600 мТл) на скорость генерирования радикалов в смешанных мицеллах 20 мМ гидропероксида третбутила с CPB, СТАВ и АСh

QAC	Концентрация QAC, мМ	$W_{ik} \cdot 10^9$, М/с	$W_{ib} \cdot 10^9$, М/с	МЭ
CPB	1	6.5 ± 0.3	3.4 ± 0.3	–0.48
СТАВ	1.5	3.3 ± 0.3	1.6 ± 0.2	–0.5
АCh	1	1.6 ± 0.2	1.0 ± 0.1	–0.375

аномально высокие для радикальных реакций по абсолютному значению магнитные эффекты: $|МЭ| = |(W_{ib} - W_{i0}) / W_{i0}| > 0.375$. Обычно в радикальных реакциях они не превышают 25% [28, 40–44].

Ранее [18, 19] было установлено, что иммобилизованные на твердом носителе QAC сохраняют способность катализировать распад гидропероксидов с образованием радикалов и инициировать с поверхности радикальные процессы окисления и полимеризации. Природа носителя оказывает влияние на каталитическую активность QAC [19], что неудивительно, и наблюдается в каталитических газофазных реакциях [45–48]. Для оценки влияния внешнего МП на генерирование радикалов гетерогенной системой (адсорбированное на носителе QAC–раствор ROOH в мономере) была использована та же конструкция с сосудами в держателях одинаковой геометрии, в одном из которых постоянными магнитами обеспечивалось умеренное МП (600 мТл). В сосуды, содержащие раствор гидропероксида кумола в мономере (стирол или НЕМА), помещали предварительно взвешенные тонкие пластинки слюды с адсорбированным QAC, выдерживали 2.5 ч в случае опытов в НЕМА и сутки в опытах со стиролом, после чего измеряли приращение массы пластинок за счет радикальной полимеризации мономера, инициированной с поверхности пластинки. Результаты измерений массы пластинок и оценки величин МЭ по формуле (2) представлены в табл. 2. Из данных этой таблицы видно, что в среде полярного гидроксиэтилметакрилата на начальных стадиях полимеризации измеряемый МЭ отрицательный, т.е. скорость полимеризации и, следовательно, скорость инициирования радикалов в МП меньше, чем в контроле, где индукция магнитного поля Земли составляет всего ~0.05 мТл. В случае стирола, напротив, на пластинках слюды с хемосорбированным слоем СТАВ и АСh в МП

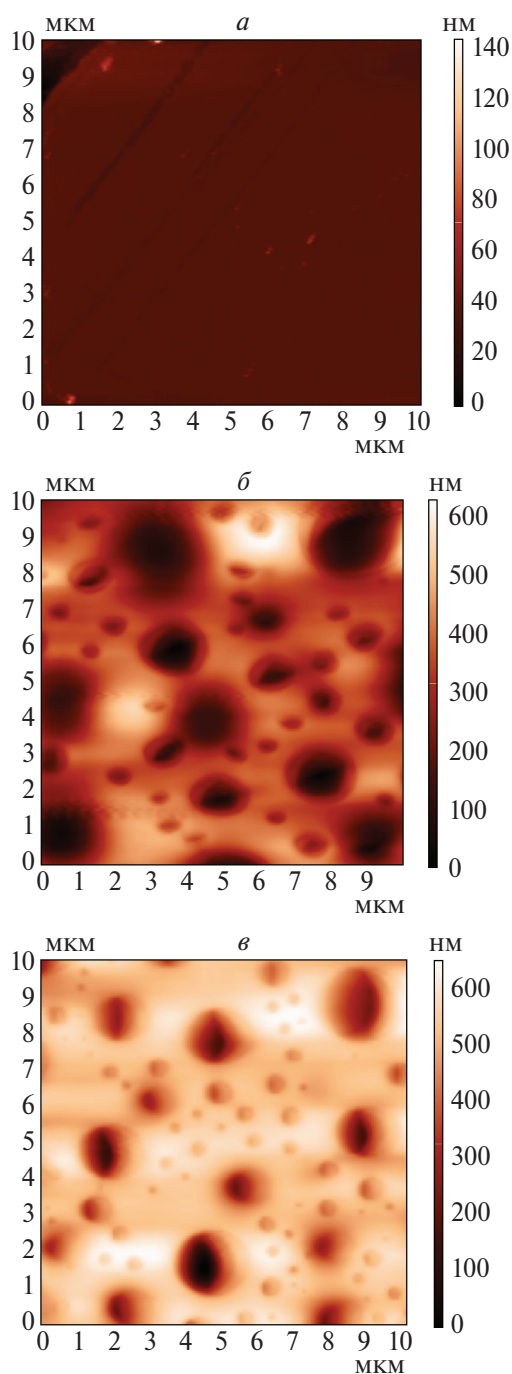


Рис. 2. Морфология поверхности слюдяных пластинок с хемосорбированным монослоем СТАВ: *a* – исходная пластинка; *б*, *в* – пластинки, выдержанные в течение 1 сут в растворе 50 мМ гидропероксида кумила в стироле; *б* – контроль без МП; *в* – полимеризация в магнитном поле 600 мТл (см. табл. 2).

образовалось больше полистирола, чем на пластинках вне поля. Морфология поверхности образцов, полученных при полимеризации стирола на поверхности слюдяных пластинок в магнитном поле и в контроле, была исследована на

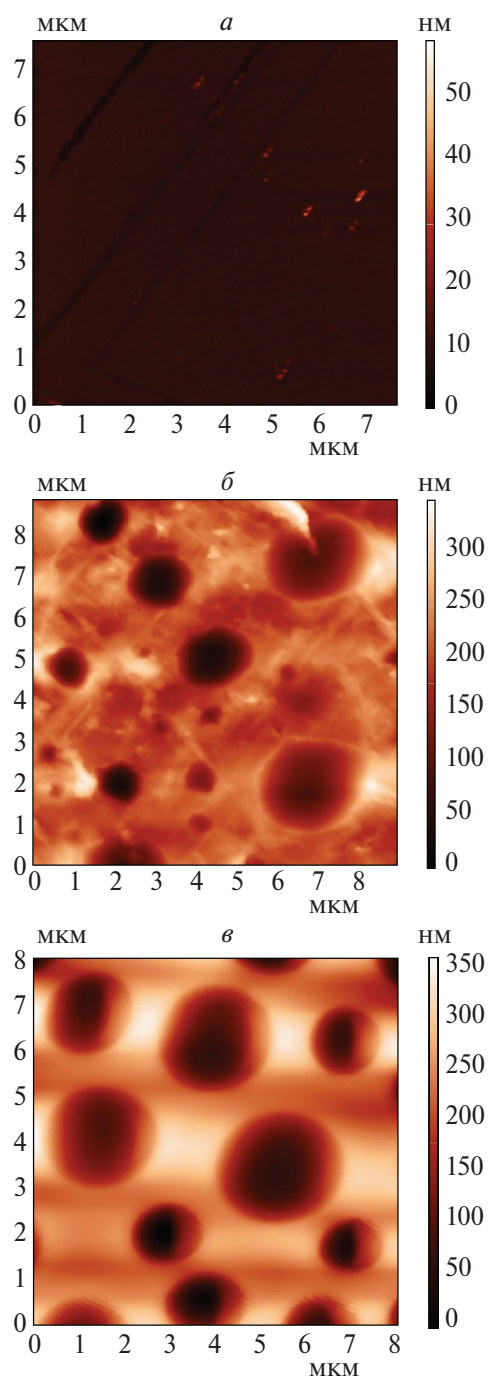


Рис. 3. То же, что и на рис. 2, но с хемосорбированным монослоем АСн. Обозначения те же, что и на рис. 2.

атомно-силовом микроскопе и представлена на рис. 2 и 3. По-видимому, наноразмерные реакторы QAC–ROOH образуются в неполярном стироле и локализуются в вязкой среде интерфейса, затрудняющей и лимитирующей выход радикалов. Согласно теории [28, 29, 40, 44], влияние МП на синглет-триплетный переход в первичной геминальной радикальной паре может увеличить время

Таблица 2. Влияние магнитного поля постоянного магнита (600 мТл) на полимеризацию НЕМА и стирола, содержащих гидропероксид кумила (НС), инициированную с поверхности пластинок слюды с монослоем хемосорбированного QAC

Мономер/QAC/НС	МП, мТл	m_0 , г	m_t , г	Δm , г	m^*	МЭ
НЕМА/CPB/44 мМ НС	Контроль	0.12855	0.12876	0.00021	0.00163	
НЕМА/CPB/44 мМ НС	600	0.13760	0.13781	0.00021	0.00153	–0.061
НЕМА/СТАВ/44 мМ НС	Контроль	0.08195	0.0822	0.00025	0.00305	
НЕМА/СТАВ/44 мМ НС	600	0.07463	0.07483	0.0002	0.00268	–0.121
Стирол/СТАВ/50 мМ НС	Контроль	0.12795	0.12989	0.00194	0.0152	
Стирол/СТАВ/50 мМ НС	600	0.13065	0.13287	0.00222	0.01698	+0.12
Стирол/ ACh /50 мМ НС	Контроль	0.07987	0.08096	0.00109	0.0136	
Стирол/ ACh /50 мМ НС	600	0.08105	0.08239	0.00134	0.01655	+0.217

жизни РП и вероятность выхода радикалов в объем, т.е. увеличить скорость инициирования и полимеризации.

Необходимо отметить, что замедляющее действие МП в опытах с гетерогенным инициированием при полимеризации НЕМА меньше, чем в мицеллярных системах QAC–ROOH в хлорбензоле (табл. 1). Ранее в работе [19] сопоставление активности QAC (по удельным скоростям генерирования радикалов) в катализе гомолитического распада ROOH в мицеллярных системах в разных мономерах и QAC, иммобилизованных на твердом носителе, показало, что, во-первых, активность хемосорбированных на целлюлозе QAC ниже, чем в мицеллярной среде, и, во-вторых, активность в среде более полярного метилметакрилата ниже, чем в стироле и в мицеллярных системах, и в случае иммобилизованных на носителях QAC. При адсорбции на твердом носителе, по-видимому, затрудняется доступ гидропероксида в изменившийся двойной электрический слой, что приводит к уменьшению скорости генерирования радикалов. Снижение активности в среде метилметакрилата и НЕМА может быть обусловлено уменьшением активности ROOH за счет водородных связей со сложноэфирной группой мономера.

ВЫВОДЫ

Постоянное умеренное магнитное поле (600 мТл) уменьшает выход радикалов в объем при распаде гидропероксидов смешанных микроагрегатов с QAC–ROOH.

При иммобилизации QAC на поверхности твердого носителя (слюды) сохраняется способность QAC катализировать радикальный распад гидропероксида в растворе.

Постоянное умеренное магнитное поле (600 мТл) способно увеличивать скорость радикальной полимеризации стирола в растворе с гидроперекисью, инициированной с поверхности иммобилизованным QAC.

Работа выполнена в рамках госзадания (тема № 122040500074-1).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Jia Y., Niu L., Ma S. et al. // Progress in Polymer Science. 2017. V. 71. P. 53.
2. Paulson D.S. // New Biocides Development / Ed. by P.C. Zhu. Washington, DC: Amer. Chem. Soc., 2007. P. 124. (ACS Symp. series. V. 967).
3. Vereshchagin A.N., Frolov N.A., Egorova K.S., Seitkaliyeva M.M., Ananikov V.P. // Intern. J. Mol. Sci. 2021. V. 22. P. 6793.
4. Kwaśniewska D., Chen Y.-L., Wieczorek D. // Pathogens. 2020. V. 9. P. 459.
5. Al-Shareeda Z.A., Abramovich R.A., Potanina O.G., Alhejoj H. // Intern. J. Pharm. Qual. Ass. 2020. V. 11. P. 361.
6. SIDS Initial Assessment Reports: Choline Chloride. Organization for Economic Co-operation and Development (OECD), 2004.
7. Smith D.G., Cappai R., Barnham K.J. // Biochim. Biophys. Acta. 2007. V. 1768. P. 1976.
8. Masters C.L., Cappai R., Barnham K.J., Vilmagne V.L. // J. Neurochem. 2006. V. 97. P. 1700.
9. Auld D.S., Kornecook T.J., Bastianetto S., Quirion R. // Prog. Neurobiol. 2002. V. 68. P. 209.
10. Cox M.A., Bassi C., Saunders M.E. et al. // J. Intern. Med. 2020. V. 287. P. 120.
11. Beckmann J., Lips K.S. // Pharmacology. 2013. V. 92. P. 286.
12. Касаикина О.Т., Карташева З.С., Писаренко Л.М. // ЖОХ. 2008. № 8. С. 1298.
13. Бельшева Т.В., Гатин А.К., Гришин М.В. и др. // Хим. физика. 2015. Т. 34. № 9. С. 56.

14. Гришин М.В., Гатин А.К., Слуцкий В.Г., Харитонов В.А., Шуб Б.Р. // Хим. физика. 2014. Т. 33. № 6. С. 73.
15. Харитонов В.А., Гришин М.В., Уласевич С.А., Сарвадий С.Ю., Шуб Б.Р. // Хим. физика. 2019. Т. 38. № 1. С. 10.
16. Касаикина О.Т., Потапова Н.В., Круговов Д.А., Писаренко Л.М. // Кинетика и катализ. 2017. Т. 58. № 5. С. 567.
17. Круговов Д.А., Менгеле Е.А., Касаикина О.Т. // Изв. АН. Сер. хим. 2014. № 8. С. 1837.
18. Касаикина О.Т., Круговов Д.А., Менгеле Е.А., Березин М.П., Фокин Д.А. // Нефтехимия. 2015. Т. 55. № 6. С. 535.
19. Касаикина О.Т., Потапова Н.В., Круговов Д.А., Березин М.П. // Высокомолекуляр. соединения. В. 2017. Т. 59. № 3. С. 181.
20. Бучаченко А.Л. // Успехи химии. 2014. Т. 83. № 1. С. 1.
21. Buchachenko A.L. Magneto-Biology and Medicine. New York: Nova Science Publishers, 2014.
22. Saunders R. // Prog. Biophys. Mol. Biol. 2005. V. 87. № 2–3. P. 225.
23. Ghodbane J., Lahbib A., Sakly M., Abdelmetek H. // BioMed Reseach Intern. 2013. V. 2013. № 602987. <https://doi.org/10.1155/2013/602987>
24. Okano H. // Front. Biosci. 2008. V. 13. P. 6106.
25. Colbert A.P., Souder J., Markov M. // Environmentalist. 2009. V. 29. № 2. P. 177.
26. Zhang B., Tian L. // Bioelectromagnetics. 2020. V. 41. № 8. P. 573.
27. Zhan A., Luo Y., Qin H., Lin W., Tian L. // Bioelectromagnetics. 2022. V. 43. № 8. P. 462.
28. Levin P.P., Efremkin A.F., Khudyakov I.V. // Chem. Phys. 2017. V. 495. P. 23.
29. Rintoul I., Wandrey C. // Polymer. 2007. V. 48. P. 1903.
30. Buchachenko A.L., Lawler R.G. // Acc. Chem. Res. 2017. V. 50. P. 877.
31. Anatoly B., Dmitry K. // J. Phys. Chem. Biophys. 2018. V. 8. P. 272.
32. Eichwald C., Waliczek J. // Biophys. J. 1996. V. 71. P. 623.
33. Diaconu A., Nita L.E., Chiriac A.P., Butnaru M. // Intern. J. Biol. Macromol. 2018. V. 119. P. 974.
34. Yu J., Jin D., Chan K. et al. // Nat. Commun. 2019. V. 10. P. 5631.
35. Касаикина О.Т., Писаренко Л.М. // Изв. АН. Сер. хим. 2015. № 10. С. 2319.
36. Потапова Н.В., Касаикина О.Т., Березин М.П., Плащина И.Г. // Кинетика и катализ. 2020. Т. 61. № 5. С. 700.
37. Ozhogina O.A., Kasaikina O.T. // Free Radical. Biol. Med. 1995. V. 19. № 5. P. 575.
38. Касаикина О.Т., Потапова Н.В., Круговов Д.А., Плащина И.Г. // Изв. АН. Сер. хим. 2018. № 11. С. 2141.
39. Карташева З.С., Касаикина О.Т. // Изв. АН. Сер. хим. 1994. № 10. С. 1752.
40. Бучаченко А.Л., Сагдеев Р.З., Салихов К.М. Магнитные и спиновые эффекты в химических реакциях. Новосибирск: Наука, 1978.
41. Salikhov K.M. Magnetic Isotope Effect in Radical Reactions. Wien: Springer, 1996.
42. Levin P.P., Shafirovich V.Ya., Kuzmin V.A. // J. Phys. Chem. 1992. V. 96. P. 200.
43. Levin P.P., Kuzmin V.A. // Chem. Phys. 1992. V. 162. P. 79.
44. Levin P.P., Efremkin A.F., Khudyakov I.V. // Photochem. Photobiol. Sci. 2015. V. 14. P. 891.
45. Гатин А.К., Гришин М.В., Простнев А.С. и др. // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 5. С. 221.
46. Гришин М.В., Гатин А.К., Слуцкий В.Г. и др. // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 6. С. 3.
47. Гатин А.К., Сарвадий С.Ю., Дохликова Н.В., Гришин М.В. // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 6. С. 3.
48. Гришин М.В., Гатин А.К., Слуцкий В.Г. и др. // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 9. С. 3.

THE EFFECT OF A MAGNETIC FIELD ON THE GENERATION OF FREE RADICALS IN THE INTERACTION OF QUATERNARY AMMONIUM COMPOUNDS WITH HYDROPEROXIDES

D. A. Krugovov^{1*}, A. K. Gatin¹, N. V. Potapova¹,
V. G. Kondratovich¹, E. A. Mengele¹, O. T. Kasaikina¹

¹*Semenov Federal Research Center for Chemical Physics of the Russian Academy of Sciences, Moscow Russia*

*E-mail: kagur1982@mail.ru

The magnetic effects (ME) of a moderate magnetic field (MF, 600 mT) on the rate of radical generation (W_f) in mixed micellar systems of quaternary ammonium compounds with hydroperoxides (QAC-ROOH), measured by the inhibitor method, and the effect of magnetic field on the rate of radical polymerization initiated by radicals, generated from the surface by QAC chemisorbed on a solid carrier upon interaction with hydroperoxide dissolved in the monomer are compared. It has been established that in micellar solutions MF reduces W_f , ME ≈ -0.45 . In the case of radical polymerization of styrene containing cumyl hydroperoxide on the surface of mica plates with a chemisorbed monolayer of QAC (CTAB or ACh), the polymerization rate increases in MF.

Keywords: radical initiation, hydroperoxides, CTAB, acetylcholine, permanent magnet magnetic field.

REFERENCES

- Jia Y., Niu L., Ma S. et al. // Progress in Polymer Science. 2017. V. 71. 53.
- Paulson D.S. // New Biocides Development / Ed. P.C. Zhu. Washington, DC: Amer. Chem. Soc., 2007. P. 124. (ACS Symp. series. V. 967).
- Vereshchagin A.N., Frolov N.A., Egorova K.S., Seitkalieva M.M., Ananikov V.P. // Intern. J. Mol. Sci. 2021. V. 22. P. 6793.
- Kwaśniewska D., Chen Y.-L., Wieczorek D. // Pathogens. 2020. V. 9. P. 459.
- Al-Shareeda Z.A., Abramovich R.A., Potanina O.G., Al-hejoj H. // Intern. J. Pharm. Qual. Ass. 2020. V. 11. P. 361.
- SIDS Initial Assessment Reports: Choline Chloride. Organization for Economic Co-operation and Development (OECD), 2004.
- Smith D.G., Cappai R., Barnham K.J. // Biochim. Biophys. Acta. 2007. V. 1768. P. 1976.
- Masters C.L., Cappai R., Barnham K.J., Villeneuve V.L. // J. Neurochem. 2006. V. 97. P. 1700.
- Auld D.S., Kornecook T.J., Bastianetto S., Quirion R. // Prog. Neurobiol. 2002. V. 68. P. 209.
- Cox M.A., Bassi C., Saunders M.E. et al. // J. Intern. Med. 2020. V. 287. P. 120.
- Beckmann J., Lips K.S. // Pharmacology. 2013. V. 92. P. 286.
- Kasaikina O.T., Kartasheva Z.S., Pisarenko L.M. // J. General. Chem. 2008. V. 8. P. 1298.
- Belysheva T.V., Gatin A.K., Grishin M.V. et al. // Russian J. Phys. Chem. B. 2015. V. 9. № 5. P. 56.
- Grishin M.V., Gatin A.K., Slutsky V.G., Kharitonov V.A., Shub B.R. // Russ. J. Phys. Chem. B. 2014. V. 8. № 3. P. 416–419.
- Kharitonov V.A., Grishin M.V., Ulasevich S.A., Sarvady S.Yu., Shub B.R. // Russ. J. Phys. Chem. B. 2019. V. 13. № 1. P. 16–24.
- Kasaikina O.T., Potapova N.V., Krugovov D.A., Pisarenko L.M. // Kinetics and Catalysis. 2017. V. 58. P. 567.
- Krugovov D.A., Mengele E.A., Kasaikina O.T. // Russian Chemical Bulletin. 2014. V. 63. P. 1837.
- Kasaikina O.T., Krugovov D.A., Mengele E.A., Berezin M.P., Fokin D.A. // Petroleum Chemistry. 2015. V. 55. P. 535.
- Kasaikina O.T., Potapova N.V., Krugovov D.A., Berezin M.P. // Polymer Science. Series B. 2017. V. 59. P. 225.
- Buchachenko A.L. // Russ. Chem. Rev. 2014. V. 83. P. 1.
- Buchachenko A.L. Magneto-Biology and Medicine. New York. Nova Science Publishers, 2014.
- Saunders R. Progress in Biophysics and Molecular Biology. 2005. V. 87. P. 225.
- Ghodbane J., Lahbib A., Sakly M., Abdelmetek H. // BioMed Research Intern. 2013. V. 2013. № 602987. <https://doi.org/10.1155/2013/602987>
- Okano H. // Frontiers in Bioscience. 2008, V. 13. P. 6106.
- Colbert A.P., Souder J., Markov M. // Environmentalist. 2009. V. 29. № 2. P. 177.
- Zhang B., Tian L. // Bioelectromagnetics. 2020. V. 41. № 8. P. 573.
- Zhan A., Luo Y., Qin H., Lin W., Tian L. // Bioelectromagnetics. 2022. V. 43. № 8. P. 462.
- Levin P.P., Efremkin A.F., Khudyakov I.V. // Chem. Phys. 2017. V. 495. P. 23.
- Rintoul I., Wandrey C. // Polymer. 2007. V. 48. P. 1903.
- Buchachenko A.L., Lawler R.G. // Acc. Chem. Res. 2017. V. 50. P. 877.
- Anatoly B., Dmitry K. // J. Phys. Chem. Biophys. 2018. V. 8. P. 272.

32. *Eichwald C., Walleczeck J.* // *Biophys. J.* 1996. V. 71. P. 623.
33. *Diaconu A., Nita L.E., Chiriac A.P., Butnaru M.* // *Intern. J. Biol. Macromol.* 2018. V. 119. P. 974.
34. *Yu J., Jin D., Chan K. et al.* // *Nat. Commun.* 2019. V. 10. P. 5631.
35. *Kasaikina O.T., Pisarenko L.M.* // *Russian Chemical Bulletin.* 2015. V. 10. P. 2319.
36. *Potapova N.V., Kasaikina O.T., Berezin M.P., Plashchina I.G.* // *Kinetics and Catalysis.* 2020. V. 61. P. 700.
37. *Ozhogina O.A., Kasaikina O.T.* // *Free Radical. Biol. Med.* 1995. V. 19. № 5. P. 575..
38. *Kasaikina O.T., Potapova N.V., Krugovov D.A., Plashchina I.G.* // *Russian Chemical Bulletin.* 2018. V. 11. P. 2141.
39. *Kartasheva Z.S., Kasaikina O.T.* // *Russian Chemical Bulletin.* 1994. V. 10. P. 1752.
40. *Buchachenko A.L., Sagdeev R.Z., Salikhov K.M.* *Magnetic and Spin Effects in Chemical Reactions.* Novosibirsk: Nauka, 1978 [in Russian].
41. *Salikhov K.M.* *Magnetic Isotope Effect in Radical Reaction.* Wien: Springer, 1996.
42. *Levin P.P., Shafirovich V.Ya., Kuzmin V.A.* // *J. Phys. Chem.* 1992. V. 96. P. 200.
43. *Levin P.P., Kuzmin V.A.* // *Chem. Phys.* 1992. V. 162. P. 79.
44. *Levin P.P., Efremkin A.F., Khudyakov I.V.* // *Photochem. Photobiol. Sci.* 2015. V. 14. P. 891.
45. *Gatin A.K., Grishin M.V., Prostnev A.S. et al.* // *Russ. J. Phys. Chem. B.* 2022. V. 16. № 3. P. 468.
46. *Grishin M.V., Gatin A.K., Slutskii V.G. et al.* // *Russ. J. Phys. Chem. B.* 2022. V. 16. № 3. P. 395.
47. *Gatin A.K., Sarvady S.Yu., Dokhlikova N.V., Grishin M.V.* // *Russ. J. Phys. Chem. B.* 2021. V. 15. № 3. P. 367.
48. *Grishin M.V., Gatin A.K., Slutsky V.G. et al.* // *Russian J. Phys. Chem. B.* 2021. V. 15. № 5. P. 777–781.

УДК 544.431.7+547.332

КИНЕТИКА РАЗЛОЖЕНИЯ 1,1-ДИАМИНО-2,2-ДИНИТРОЭТИЛЕНА (FOX-7). 5. УПРУГОСТЬ ПАРОВ И РЕАКЦИЯ В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ

© 2024 г. Г. М. Назин¹, А. И. Казаков^{1*}, Т. С. Ларикова¹,
А. В. Набатова¹, Н. Н. Волкова¹

¹Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии
Российской академии наук, Черноголовка, Россия

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

Поступила в редакцию 21.02.2023;
после доработки 16.03.2023;
принята в печать 20.03.2023

Манометрическим методом определена упругость паров 1,1-диамино-2,2-динитроэтилена (FOX-7) в интервале температур 140–160 °С. Установлена корреляционная зависимость $\log P_{\text{упр}}$ от $1/T$, которая позволяет с удовлетворительной точностью оценивать значение $P_{\text{упр}}$ в интервале температур 100–200 °С. Кинетика реакции в газовой фазе измерена при температурах 200–230 °С и $m/V = 10^{-3}–10^{-4}$ г/см³. Обнаружено, что в этих условиях параллельно с обычной мономолекулярной реакцией изомеризации в аци-форму идет цепной процесс прямого окисления FOX-7 посредством NO₂. Следствием этой реакции являются значительное понижение наблюдаемой энергии активации и появление зависимости скорости от условий проведения опытов. Представлена схема основных этапов цепной реакции и определены условия, необходимые для протекания этой реакции.

Ключевые слова: 1,1-диамино-2,2-динитроэтилен (FOX-7), упругость паров, реакция в газовой фазе, цепной механизм.

DOI: 10.31857/S0207401X24050027

ВВЕДЕНИЕ

Разложение 1,1-диамино-2,2-динитроэтилена (FOX-7) сопровождается сублимацией вещества и быстрой реакцией в газовой фазе [1]. Этот эффект хорошо заметен при температурах порядка 200 °С и проявляется только на ранних стадиях разложения. Основная особенность реакции разложения FOX-7 заключается в том, что при его распаде в парах наряду с легкими газами образуются нелетучие соединения, которые осаждаются на поверхности кристаллов в виде пленки, препятствующей сублимации. Согласно [1], при 200 °С пленка образуется за время прогрева, давление насыщенных паров $P_{\text{упр}}$ составляет не более 20 Торр, и при степени заполнения сосуда веществом $m/V = 10^{-3}$ г/см³ за счет газофазной реакции распадается 10% вещества. Чтобы оценить роль этой реакции в других условиях, необходимо найти зависимость $P_{\text{упр}}$ от температуры и определить кинетические параметры реакции разложения в газовой фазе.

Измерению $P_{\text{упр}}$ препятствуют два фактора — наличие в образце адсорбированных газов и об-

разование пленки. В работе [1] показано, что кристаллы FOX-7 размером 0.1–1.0 мм хорошо адсорбируют атмосферные газы (в том числе пары воды), полностью удалить которые из кристалла не удастся даже при выдержке в течение 15 мин в вакууме 0.1 Торр при 110 °С. В закрытых сосудах при $m/V = 10^{-3}$ г/см³ при нагревании до 200 °С давление вышедших адсорбированных газов ($P_{\text{адс}}$) обычно составляет 50–100 Торр. При охлаждении до комнатной температуры вместе с конденсацией паров вещества происходит частичная адсорбция примесных газов. Разделить эти процессы невозможно. Если же предварительное откачивание провести при 180–200 °С, то $P_{\text{адс}}$ значительно уменьшается, однако в этом случае при последующем нагревании сами пары почти полностью перестают выходить в объем сосуда. Это может быть связано с тем, что удаление адсорбированных газов (особенно воды) с поверхности кристалла значительно облегчает конденсацию твердых продуктов, и пленка образуется так быстро, что пары вещества не успевают заполнить сосуд до равновесного давления $P_{\text{упр}}$.

Высокая адсорбционная способность FOX-7 связана, по-видимому, со слоистой структурой кристаллов [2]. Расстояние между слоями составляет 35 нм, и в межслойное пространство легко входят все атмосферные газы, включая пары воды. Последняя может удерживаться в кристалле водородными связями, поэтому она с трудом удаляется при откачивании и, закупоривая микропоры, препятствует выходу других газов.

Измерить $P_{\text{упр}}$ для образцов, из которых нельзя удалить адсорбированные газы откачиванием при комнатной температуре, невозможно. Единственный выход заключается в том, чтобы найти образец с низким содержанием адсорбированных газов, так чтобы $P_{\text{адс}}$ отсутствовало или было хотя бы сопоставимым с $P_{\text{упр}}$. В последнем случае, используя то обстоятельство, что $P_{\text{упр}}$ от m/V не зависит, а $P_{\text{адс}}$ уменьшается обратно пропорционально m/V , можно, сильно уменьшив степень заполнения сосуда, снизить $P_{\text{адс}}$ до величины, пренебрежимо малой по сравнению с $P_{\text{упр}}$.

Что касается реакции разложения то, как показано в работе [1], при 200 °С и $m/V \sim 10^{-3}$ г/см³ эта реакция идет по уравнению 1-го порядка; константа скорости равна $2.9 \cdot 10^{-4}$ с⁻¹ и практически не зависит от присутствия посторонних газов. При других температурах опыты не проводились.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Упругость паров

Измерение $P_{\text{упр}}$, так же как и последующее кинетическое исследование реакции разложения в газовой фазе, выполнено манометрическим методом. Использовались обычные реакционные сосуды, имеющие серповидные мембраны с высокой чувствительностью [3], и жидкостной термостат, заполненный силиконовым маслом с рабочей температурой до 250 °С.

Сначала, следуя упомянутым выше рекомендациям, был проведен поиск образца, имеющего низкое значение $P_{\text{адс}}$ после предварительного откачивания при комнатной температуре в течение 15 мин. Лучший результат показал образец с размером частиц менее 10 мкм. В сосуде объемом $V = 3.7$ см³ и массой $m = 20$ мг при 160 °С над этим образцом создается давление, составляющее 4 Торр, а в сосуде с $V = 50$ см³ — только 2 Торр. Отношение m/V изменяется в 13.5 раз. Таким образом, давление $P_{\text{адс}}$ в большом сосуде состав-

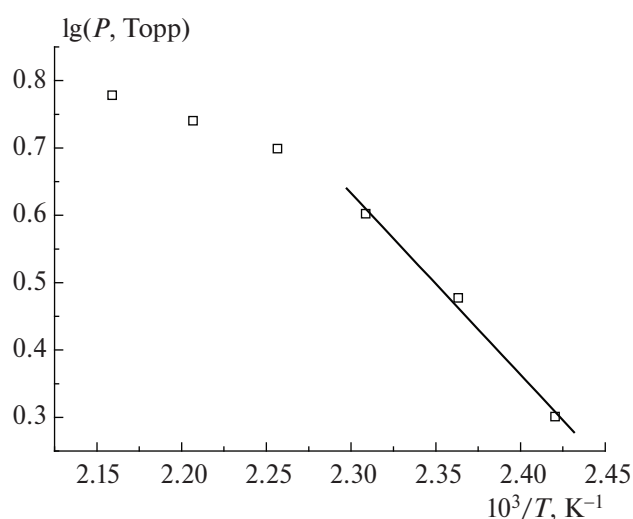


Рис. 1. Зависимость наблюдаемого давления паров FOX-7 от температуры.

ляет 0.15 Торр, а $P_{\text{упр}}$ — 1.85 Торр, и с ошибкой меньше 10% можно принять, что $P_{\text{упр}}$ при 160 °С равно 2 Торр. В этих условиях и было проведено измерение давления паров при температурах 140–190 °С. Процедура измерения: подготовленный сосуд опускали в термостат, нагретый до заданной температуры. Спустя 5 мин (это время прогрева сосуда, включая мембрану, которая не имеет прямого контакта с теплоносителем) измеряли давление, охлаждали сосуд до 20 °С, температуру термостата поднимали на 10 град, и повторяли измерение. Давление при комнатной температуре во всех случаях падало до нуля. Погрешность измерения давления составляет 0.5 Торр. В пределах этой точности результаты измерения давления в большом сосуде хорошо воспроизводятся. Полученные данные показаны на рис. 1. Как видно из этого рисунка, ожидаемая линейная зависимость $\lg P$ от $1/T$ соблюдается только в интервале 140–160 °С. Выше этой температуры выход паров в объем сосуда резко ограничивается. Единственной причиной этого может быть образование на поверхности образца пленки продуктов распада. Отсюда можно заключить, что уже при 160 °С скорость реакции достаточна для того, чтобы продукты разложения, накопившиеся за время измерения, могли закрыть пленкой всю поверхность образца.

Корреляционная зависимость $\lg P_{\text{упр}}$ от $1/T$, проведенная по точкам, соответствующим температурам 140, 150 и 160 °С, имеет вид

$$\lg(P_{\text{упр}}, \text{Торр}) = (6.8 \pm 0.5) - (2700 \pm 200)/T. \quad (1)$$

Таблица 1. Давление паров FOX-7 при разных температурах

T, °C	P, Торр	
	Эксперимент	Расчет по (1)
230	—	27.0
220	—	21.0
200	—	12.3
190	6.0	9.3
180	5.5	6.9
170	5.0	5.1
160	4.0	3.7
150	3.0	2.6
140	2.0	1.8
100	—	0.4
80	—	0.1

Сравнение опытного и рассчитанного по уравнению (1) давления паров при разных температурах приведено в табл. 1.

Следует отметить, что из-за небольшого температурного интервала, в котором была измерена $P_{\text{упр}}$, и возможного влияния на сублимацию пленки продуктов газофазного распада уже при 160 °C уравнение (1) следует рассматривать как приближенное. Тем не менее значения $P_{\text{упр}}$, рассчитанные по уравнению (1), должны быть близки к реальным.

Зная упругость паров при 160 °C, можно сделать приближенную оценку времени образования пленки ($\tau_{\text{пл}}$) в условиях измерения $P_{\text{упр}}$. Объем образца массой $m = 20$ мг при насыпной плотности 1.0 г/см³ равен $2 \cdot 10^{-2}$ см³. При кубической форме образца его поверхность равна 0.44 см². При диаметре молекулы 10 Å на этой поверхности умещается $7 \cdot 10^{-11}$ молей вещества. В то же время в газовой фазе в объеме 50 см³ при 160 °C и $P = 4$ Торр будет находиться $7 \cdot 10^{-6}$ молей, т.е. в 10^5 раз больше, чем на поверхности образца. Чтобы продукты разложения могли закрыть поверхность образца в 10 слоев, глубина реакции должна составлять 0.01%. Константу скорости в газовой фазе (k_r) можно оценить, приравняв ее к константе скорости реакции в растворе (k_p), которая была получена в работе [4]:

$$k_p, \text{ c}^{-1} = 10^{11.9} \exp\left((-149 \cdot 10^3)/RT\right), \quad (2)$$

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

В [4] показано, что разложение FOX-7 в разбавленных растворах в наименьшей степени под-

вержено действию побочных факторов. Первая стадия, представляющая собой идущую по согласованному механизму изомеризацию FOX-7 в ациформу, является лимитирующей, и ее скорость не зависит от полярности растворителя [4]. Для реакций такого типа k_r должна быть близка k_p . Таким образом, из (2) получаем, что при 160 °C и $k_r \approx k_p = 10^{-6} \text{ c}^{-1}$ время разложения на 0.01% составляет около 2 мин. Эта величина примерно соответствует времени образования пленки при измерении $P_{\text{упр}}$. Расчет сделан исходя из предположения о кубической форме образца с гладкой поверхностью. Любое изменение формы и неоднородность поверхности будут приводить к увеличению $\tau_{\text{пл}}$. Однако принятое в расчете завышенное требование к толщине пленки может компенсировать этот эффект.

Подобного рода расчеты можно сделать для приблизительной оценки $\tau_{\text{пл}}$ при разных температурах и других значениях m/V . Представляет также интерес оценить, за какое время может образоваться пленка не только на внешней, но и на внутренней поверхности образца, т.е. на поверхности всех кристаллов, из которых состоит образец. Отметим, что для точного вычисления количества вещества в газовой фазе, особенно при больших значениях m/V , необходимо знать свободный объем сосуда (V_0), не занятый твердым веществом, $V_0 = V - m/\rho$, где ρ — плотность вещества (1.85 г/см³ для FOX-7). В качестве примера приведем расчет $\tau_{\text{пл}}$ на внешней и внутренней поверхности образца при $m/V = 1 \text{ г/см}^3$ (160 °C, $V = 50 \text{ см}^3$, $m = 50 \text{ г}$, длина ребра куба $L = 3.68 \text{ см}$, размер кристаллов $l = 0.01 \text{ см}$, $P_{\text{упр}} = 4 \text{ Торр}$, объем навески — 27 см³, $V_0 = 23 \text{ см}^3$). При указанных размерах площадь внешней поверхности ($S_{\text{вн}}$) твердого образца составит 81 см², т.е. увеличится по сравнению с $S_{\text{вн}} = 0.44 \text{ см}^2$, характерной для $m/V = 4 \cdot 10^{-4} \text{ г/см}^3$, в 185 раз. Соответственно, $\tau_{\text{пл}}$ возрастет при этом с 2 мин примерно до 400 мин. Площадь внутренней поверхности ($S_{\text{внут}}$) связана с $S_{\text{вн}}$ простым соотношением: $S_{\text{внут}}/S_{\text{вн}} = L/l$, где L и l — средние размеры образца и кристаллов. При указанных значениях $S_{\text{вн}}$, L и l имеем $S_{\text{внут}}/S_{\text{вн}} = 368$. Примерно во столько же раз должно возрасти $\tau_{\text{пл}}$ для покрытия внутренней поверхности. С учетом времени образования пленки на внешней поверхности, для покрытия пленкой всех кристаллов, лежащих внутри образца, потребуется не менее 100 дней.

Кинетика реакции

Примеры кинетических кривых разложения в координатах $(P - P_0) - t$ при $m/V = 10^{-3}$ г/см³ приведены на рис. 2, где P_0 — давление газов, выделившихся к моменту прогрева сосуда, т.е. через 5 мин после погружения сосуда в термостат. Из рис. 2 видно, что при 200 °С реакция практически до конца описывается уравнением 1-го порядка. Однако при 220 °С и особенно при 230 °С первому порядку соответствуют только начальные участки кинетических кривых. Отклонение является следствием влияния реакции в твердой фазе, которая при этих температурах идет с сильным ускорением. При температурах выше 230 °С и $m/V = 10^{-3}$ г/см³ газовая и твердофазная реакции сливаются в один процесс. После начального скачка давления идет реакция 1-го порядка, в ходе которой происходит полное разложение вещества с выделением 5 молей газообразных продуктов. По-видимому, пленка продуктов в этих условиях вообще не образуется, и разложение в газовой фазе идет при непрерывной сублимации вещества.

Условия проведения опытов, значения начального скачка давления P_0 и констант скорости 1-го порядка приведены в табл. 2. Из этой таблицы видно, что при 200 °С значение P_0 не превышает величины $P_{\text{упр}}$, рассчитанной по формуле (1). Однако при 220 °С и особенно при 230 °С величина P_0 становится уже очень большой — 105 и 445 Торр соответственно. Такое давление намного превышает ожидаемые значения $P_{\text{упр}}$ и $P_{\text{алс}}$, и поэтому

Таблица 2. Условия опытов и константы скорости реакции в газовой фазе

№ п/п	$T, ^\circ\text{C}$	$m, \text{мг}$	$V, \text{см}^3$	$m/V \cdot 10^4, \text{г/см}^3$	$P_0, \text{Торр}$	$k \cdot 10^4, \text{с}^{-1}$
1	190	10,3	10	10	8	0.96
2	200	6.3	6.3	10	10	2.1
3	200	53	54	9.8	12	3.5
4	200	58	58	10	12	3.2
5	200	1.1	9.1	1.2	5	3.9
6	200	1.4	50	0.28	2	4.6
7*	214.4	9.7	7.5	13	—	3.5
8*	214.4	6.1	7.5	8.1	—	3.8
9*	214.4	11.2	7.5	15	—	3.5
10*	214.4	3.9	7.5	5.2	—	5.4
11	220	6.3	6.4	9.8	105	7.3
12	230	7.0	6.9	11	445	17

* Калориметрический метод.

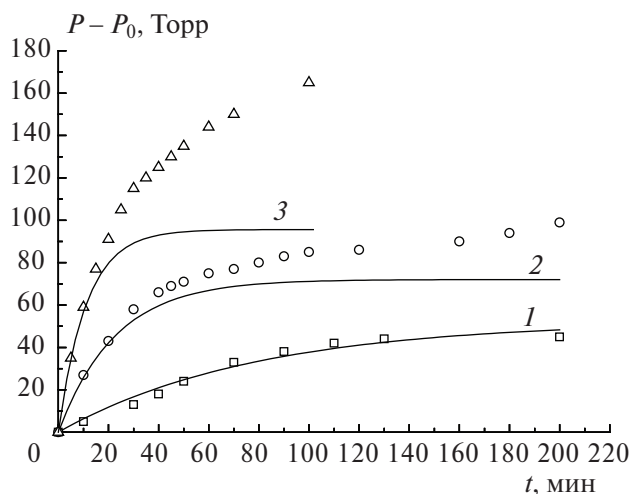


Рис. 2. Примеры кинетических кривых при разложении FOX-7 в паровой фазе при температурах 200 (1), 220 (2) и 230 °С (3). Точки — эксперимент, сплошные линии — описание эксперимента по уравнению реакции 1-го порядка.

можно полагать, что оно создается продуктами разложения, которые образуются за время прогрева. Быстрый распад за время прогрева родственен описанному в работе [1] явлению вспышки сильно измельченных кристаллов FOX-7 при нагревании их до 200 °С. Причина этих явлений одинаковая: при осаждении продуктов из газовой фазы выделяется теплота конденсации, происходит локальный разогрев поверхности, который стимулирует сублимацию и скорость реакции.

Из опытов, проведенных при 200 °С, следует, что константа скорости не сильно, но вполне заметно возрастает при уменьшении m/V , а также при увеличении объема сосуда при постоянном значении m/V . Аррениусовская зависимость, проведенная по точкам, соответствующим $m/V = 10^{-3}$ г/см³ при $V \approx 7$ см³, имеет вид

$$k_t, \text{с}^{-1} = 10^{11.2 \pm 0.7} \exp \left[-(135.5 \pm 6.1) \cdot 10^3 / RT \right],$$

$$R = 8.314 \text{ Дж/моль} \cdot \text{град.} \quad (3)$$

Энергия активации для k_t при $m/V = 10^{-3}$ г/см³ на 14 кДж/моль меньше, чем для k_p . По-видимому, при $m/V < 10^{-3}$ г/см³ эта разница будет увеличиваться. Значение k_t , вычисленное по уравнению (3), при 200 °С и $m/V = 10^{-3}$ г/см³ в 6 раз больше, чем величина k_p в растворе, найденная по формуле (2), и с уменьшением температуры эта разница будет расти. В то же время, как было

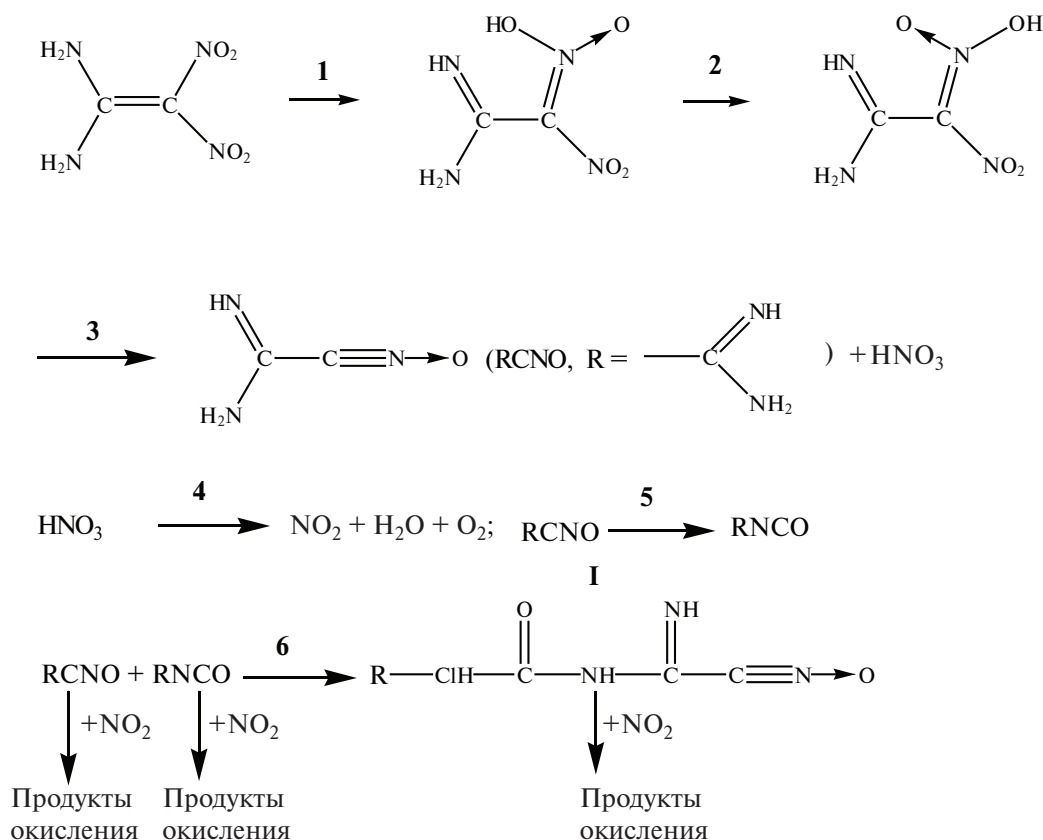


Рис. 3. Схема реакций при разложении FOX-7 в конденсированной фазе.

показано выше, переход реакции разложения FOX-7 из раствора в газовую фазу не должен сопровождаться значительным изменением константы скорости и энергии активации реакции разложения. Это различие, наряду с зависимостью k_t от m/V , дает повод предположить, что в газовой фазе одновременно с обычной мономолекулярной изомеризацией FOX-7 в ациформу идет более быстрый побочный процесс. Само строение FOX-7 подсказывает, что этим процессом может быть окислительное расщепление FOX-7 под действием NO_2 . Известно (см., например, [6]), что NO_2 очень легко, уже при комнатной температуре, присоединяется к олефинам с образованием нитрозоатов $>\text{C}(\text{ONO})(\text{NO}_2)\text{C}<$. Эта реакция идет в две стадии и имеет свободно-радикальный механизм. Кроме того, установлено, что скорость присоединения NO_2 к диеновым соединениям на 5 порядков превышает скорость реакции с этиленом. При нагревании нитрозоатов происходит расщепление связи $\text{C}-\text{C}$ с окислением атомов углерода до CO и образованием свободных C -радикалов.

Предложенный в работе [1] механизм разложения FOX-7 в конденсированной фазе, основные

стадии которого воспроизведены на рис. 3, предполагает, что основное тепловыделение при разложении дают как раз реакции окисления посредством NO_2 таких ненасыщенных продуктов распада, как нитрилоксид $\text{RC}=\text{N} \rightarrow \text{O}$, изоцианат $\text{RN}=\text{C}=\text{O}$ и соединение I. При разложении в растворе или в твердом состоянии все эти вещества находятся в смеси с FOX-7 в одной фазе и, будучи более реакционноспособными, чем FOX-7, защищают его от реакции с NO_2 .

Применительно к распаду в парах эта схема требует корректировки. Дело в том, что в газовой фазе показанные на схеме реакции (1–3, 5, 6) (рис. 3) протекают с большой скоростью, все активные продукты распада выводятся из газовой фазы в виде нелетучего соединения I или продуктов его дальнейшего превращения и не препятствуют реакции паров FOX-7 с NO_2 .

Механизмы окисления FOX-7 и продуктов его распада по существу являются одинаковыми. Разница заключается в том, что, реагируя с NO_2 , продукты распада только связывают его, а реакция NO_2 с FOX-7, который содержит две группы NO_2 , может протекать по цепному механизму. Из

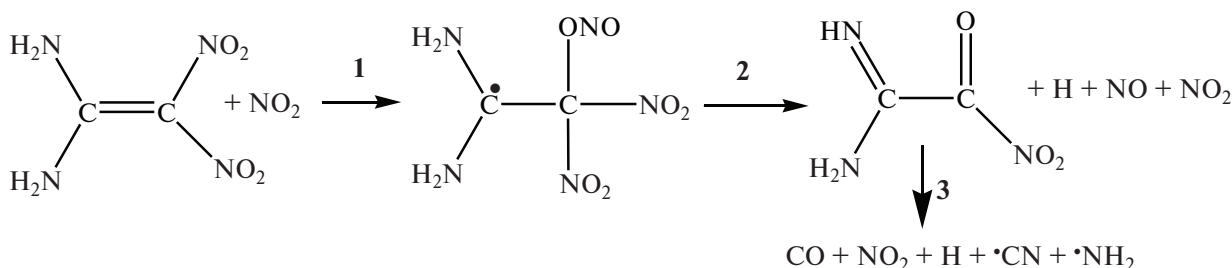


Рис. 4. Схема реакций при разложении FOX-7 в паровой фазе.

схемы, на которой представлен начальный этап реакции NO_2 с FOX-7, видно (рис. 4), что уже после второй и третьей стадии получается CO, восполняется израсходованная молекула NO_2 и образуется набор частиц, который состоит из NO, NO_2 , двух атомов H, радикалов $\cdot\text{CN}$ и $\cdot\text{NH}_2$. Из этих частиц легко можно получить конечные продукты разложения — H_2O , HCN, $(\text{CN})_2$, N_2O , NO, NH_3 . Все эти соединения обнаружены при качественном анализе продуктов газофазного распада FOX-7 масс-спектрометрическим методом [7]. Такие же соединения будут получаться и при окислении вторичных продуктов мономолекулярного распада FOX-7. По составу продуктов цепная и нецепная реакции неразличимы.

Своеобразие цепного разложения FOX-7 заключается в том, что сам FOX-7 является одновременно инициатором и субстратом реакции, а продукт его распада — NO_2 — выполняет роль активного центра. Рекомбинация или обрыв на стенке сосуда в случае NO_2 невозможны. Ингибитором мог бы быть более реакционноспособный нитрилоксид RCNO. Однако нитрилоксид очень быстро превращается в изоцианат и другие продукты, имеющие сопряженные связи, которые конденсируются на поверхности образца и выводятся из зоны реакции. Остается только предположить, что обрыв цепи происходит в результате гетерогенной реакции взаимодействия NO_2 с пленкой на поверхности образца. При уменьшении площади поверхности образца, на которую осаждается пленка, скорость обрыва цепи уменьшается, и поэтому скорость реакции возрастает. Это соответствует наблюдающемуся в эксперименте росту скорости при уменьшении m/V . Наоборот, можно ожидать, что при больших значениях m/V эффективность реакции ингибирования будет увеличиваться, роль цепной реакции станет незначительной и константа скорости газофазного распада будет описываться уравнением (2), а не (3). Таким образом, цепной распад может идти

только в отсутствие твердой фазы или при очень малых значениях m/V .

Отметим, что, согласно схеме реакций, представленной на рис. 3, носитель цепи NO_2 образуется не сразу из молекулы FOX-7, а через распад промежуточного продукта, которым является HNO_3 . Поэтому цепная реакция должна иметь период индукции. В экспериментах при температурах порядка 200°C этот период не фиксируется, по-видимому, из-за того, что его величина не превышает время прогрева. Образованию NO_2 предшествует образование нитрилоксида, изоцианата и всех остальных продуктов, которые осаждаются на поверхности твердого вещества. Цепной процесс начинается и идет уже в присутствии некоторого количества ингибитора. Возможно, что из-за сравнительно небольшой скорости гетерогенной реакции твердая фаза как ингибитор не отличается большой эффективностью, поэтому есть зависимость длины цепи от площади поверхности твердого образца.

Несмотря на то, что константа скорости k_t значительно превышает k_{TB} , газофазный распад не может оказать существенного влияния на стабильность FOX-7 при больших значениях m/V . Константа скорости разложения в твердой фазе, определенная в работе [8], имеет вид

$$\begin{aligned}
 k_{\text{TB}}, \text{c}^{-1} &= 10^{11.3} \exp(-160 \cdot 10^3/RT), \\
 R &= 8.314 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}.
 \end{aligned} \quad (4)$$

При 160°C и $m/V = 0.5 \text{ г/см}^3$, $V = 50 \text{ см}^3$, $m = 25 \text{ г}$ имеем количество вещества в твердой фазе $m_{\text{TB}} = 0.17 \text{ М}$, а в газовой фазе $m_{\text{Г}} = 5.4 \cdot 10^{-6} \text{ М}$; константа скорости $k_{\text{TB}} = 9 \cdot 10^{-9} \text{ с}^{-1}$, а вычисленная по уравнению (2) $k_{\text{Г}} = 8 \cdot 10^{-7} \text{ с}^{-1}$. Скорость реакции в твердой фазе $w_{\text{TB}} = m_{\text{TB}} k_{\text{TB}} \approx 10^{-9} \text{ моль/с}$. Соответственно, $w_{\text{Г}} = m_{\text{Г}} k_{\text{Г}} = 5 \cdot 10^{-12} \text{ моль/с}$. Скорость реакции в парах почти на 3 порядка ниже, чем в твердой фазе. Эта разница будет уменьшаться с понижением температуры, но ни в каких условиях вклад газофазного распада в общую скорость разложения FOX-7 не превысит 1%.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Манометрическим методом измерена упругость паров FOX-7 в интервале температур 140–160 °С. Установлена корреляционная зависимость $\log(P_{\text{упр}}, \text{Торр}) = (6.8 \pm 0.5) - (2700 \pm 200)/T$, которая позволяет с удовлетворительной точностью оценивать значение $P_{\text{упр}}$ в интервале температур 100–200 °С. Реакция в газовой фазе исследована при температурах 200–230 °С и $m/V = 10^{-3} - 10^{-4}$ г/см³. В этих условиях свойственная FOX-7 мономолекулярная изомеризация в ациформу преобладает только на ранних стадиях процесса. Затем ее заменяет окислительное взаимодействие FOX-7 с NO₂, которое идет по цепному механизму. При этом FOX-7 является одновременно инициатором и субстратом реакции, а NO₂ выполняет роль активного центра. Обрыв цепи происходит за счет гетерогенной реакции NO₂ с твердыми продуктами распада FOX-7, осаждающимися на поверхности кристаллов. Поэтому цепная реакция может проявляться только при небольших значениях m/V . Полученные данные позволяют приближенно оценивать давление паров FOX-7 при разных температурах, время образования пленки на внешней и внутренней поверхностях образца, скорость газофазной реакции в разных условиях и ее влияние на термическую стабильность твердого FOX-7.

Работа выполнена в рамках госзаданий (темы № АААА-А19-119101690058-9 и № АААА-А19-119120690042-9).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Назин Г.М., Дубихин В.В., Гончаров Т.К. и др. // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 6. С. 54.
<https://doi.org/10.31857/S0207401X21060121>
2. Bellamy A.J. // Struct. Bond. 2007. V. 125. P. 1.
https://doi.org/10.1007/430_2006_054
3. Андреев К.К. Термическое разложение и горение взрывчатых веществ. М.: Наука, 1966. С. 15.
4. Назин Г.М., Дубихин В.В., Казаков А.И. и др. // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 1. С. 48.
<https://doi.org/10.31857/S0207401X22010125>
5. Гальперин Л.Н., Колесов Ю.Р., Машикинов Л.Б., Тернер Ю.Э. // Тр. Шестой Всесоюз. конф. по калориметрии. Тбилиси: Мецниереба, 1973. С. 539.
6. Розловский А.И. Основы техники взрывобезопасности при работе с газами и парами. Изд. 2. М.: Химия, 1972.
7. Krisyk B.E., Sypko T.M., Zakharov V.V. et al. // J. Energetic Mater. 2021. V. 42. № 1. P. 1.
<https://doi.org/10.1080/07370652.2021.2017076>
8. Назин Г.М., Дубихин В.В., Гончаров Т.К. и др. // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 7. С. 16.
<https://doi.org/10.31857/S0207401X21070050>

KINETICS OF DECOMPOSITION OF 1,1-DIAMINO-2,2-DINITROETHYLENE (FOX-7).

5. VAPOR PRESSURE AND REACTION IN THE GAS PHASE

G. M. Nazin¹, A. I. Kazakov^{1*}, T. S. Larikova¹, A. V. Nabatova¹, N. N. Volkova¹¹Federal Research Center of Problems of Chemical Physics and Medicinal Chemistry,
Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, Russia

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

The pressure of β -FOX-7 vapors in the temperature range 140–160 °C was determined by the manometric method. The correlation dependence of $\log P_{\text{vap}}$ on $1/T$ has been established, which makes it possible to estimate the value of P_{vap} with satisfactory accuracy in the temperature range of 100–200 °C. The kinetics of the reaction in the gas phase was measured at temperatures of 200–230 °C and $m/V = 10^{-3} - 10^{-4}$ g/cm³. It was found that under these conditions, in parallel with the usual monomolecular isomerization reaction into aci-form, a chain process of direct oxidation of FOX-7 by NO₂ proceeds. The consequence of this reaction is a significant decrease in the activation energy observed and the appearance of rate dependence on the experimental conditions. The scheme of the main stages of the chain reaction is presented and the conditions necessary for the manifestation of this reaction are determined.

Keywords: 1,1-diamino-2,2-dinitroethylene, vapor pressure, reaction in the gas phase, chain mechanism.

REFERENCES

1. Nazin G.M., Dubikhin V.V., Goncharov T.K., Kazakov A.I., Nabatova A.V., Shastin A.V. // Russ. J. Phys. Chem. B. 2021. V. 15. P. 483.
<https://doi.org/10.1134/S1990793121030283>
2. Bellamy A.J. // Struct. Bond. 2007. V. 125. P. 1.
https://doi.org/10.1007/430_2006_054
3. Andreev K.K. Thermal Decomposition and Combustion of Explosives. Moscow: Nauka, 1966 [in Russian].
4. Nazin G.M., Dubikhin V.V., Kazakov A.I. et al. // Russ. J. Phys. Chem. B. 2022. V. 16. P. 72.
<https://doi.org/10.1134/S1990793122010122>
5. Galperin L.N., Kolesov Yu.R., Mashkinov L.B., Turner Yu.E. // Proceedings of the Sixth All-Union Conference on Calorimetry. Tbilisi: Metsniereba, 1973 [in Russian].
6. Rozlovsky A.I. Fundamentals of explosion safety techniques when working with gases and vapors. Moscow: Chemistry, 1972 [in Russian].
7. Krisyk B.E., Sypko T.M., Zakharov V.V. et al. // J. Energetic Mater. 2021. V. 42. № 1. P. 1.
<https://doi.org/10.1080/07370652.2021.2017076>
8. Nazin G.M., Dubikhin V.V., Goncharov T.K. et al. // Russ. J. Phys. Chem. B. 2021. V. 15. P. 604.
<https://doi.org/10.1134/S1990793121040059>

ПРОЦЕСС РАСТВОРЕНИЯ МАГНЕТИТА В ОРТОФОСФОРНОЙ И СЕРНОЙ КИСЛОТАХ ПО ДАННЫМ КИНЕТИЧЕСКИХ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ

© 2024 г. А. В. Кузин^{1,3*}, А. В. Лобанов¹, В. А. Шелонцев²,
Е. А. Елисеева³, А. С. Самадов⁴

¹Московский педагогический государственный университет, Москва, Россия

²Омская гуманитарная академия, Омск, Россия

³Московский государственный технический университет, Москва, Россия

⁴Таджикский национальный университет, Душанбе, Республика Таджикистан

*E-mail: av.kuzin@mpgu.su

Поступила в редакцию 20.03.2023;

после доработки 15.11.2023;

принята в печать 20.11.2023

Исследована кинетика растворения и изучены электрохимические особенности поведения магнетита (при катодной поляризации) в растворах серной и ортофосфорной кислот. Двумя независимыми экспериментальными методами установлено, что величина скорости и тока растворения в H_3PO_4 выше, чем в H_2SO_4 . Данная закономерность объясняется на основании более сильного комплексообразующего свойства различного рода фосфат-анионов в сравнении с сульфат-анионами в растворе с ионами железа(III). В интервале исследуемых концентраций ортофосфорной и серной кислот, ионов Fe(II) и Fe(III) порядки по ортофосфорной и серной кислотам – 1.3 ± 0.1 ; по ионам железа(II) – 0.25 ± 0.1 , по ионам железа(III) – (-0.25 ± 0.1) .

Ключевые слова: магнетит, ортофосфорная кислота, серная кислота, кинетика растворения, вольтамперометрические кривые.

DOI: 10.31857/S0207401X24050039

1. ВВЕДЕНИЕ

Одними из важнейших научно-технических задач, стоящими перед химией металлов на сегодняшний день, являются: оптимизация процесса растворения оксидных фаз, выщелачивание минерального природного сырья, удаление с теплоэнергетического оборудования оксидных отложений, травление легированных сталей, получение металлокомплексов необычного строения [1–4]. В связи с этим актуально рассмотрение возможности усовершенствования метода растворения кислородсодержащих фаз железа. Исследования, проводимые на основании анализа кинетических и электрохимических закономерностей, имеющих место на границе оксид/раствор электролита, целесообразно соотносить с моделями и принципами гетерогенной кинетики и электрохимических процессов. Потребность в реальных моделях определяется важностью регулирования и оптимизации физико-химических процессов вообще, которые связаны с растворением

кислородсодержащих фаз железа. При этом использование модельных представлений дает возможность не только описать исследуемое явление, но и спрогнозировать его применительно к другим системам [5].

Цель данной работы заключалась в экспериментальном исследовании кинетическими и электрохимическими методами закономерностей процессов растворения важнейшего минерала магнетита в растворах ортофосфорной и серной кислот для получения кинетической модели процесса растворения и выявления особенности их протекания.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В исследовании процессов растворения в качестве объекта был задействован магнетит Fe_3O_4 с размером частиц ~5 мкм марки “х.ч”. Рабочими электролитами служили растворы ортофосфорной и серной кислот марки “х.ч.”, приготовленные

с использованием бидистиллированной воды. Также использовали магнетитовый электрод, спрессованный из порошка магнетита по методике, описанной в работе [6].

Порошок минерала перетирали совместно со смесью 2–3%-ного глицерина и 10% метанола. Полученную массу сжимали в стальной пресс-форме при давлении 10 т/см², просушивали при температуре 150 °С в течение 2 ч и затем в течение 3 ч спекали при температуре 1200 °С в вакууме при остаточном давлении воздуха 0.150–0.015 Па. Полученные образцы магнетита были практически непористыми, что подтверждается близкими значениями масс сухого образца и образца, выдержанного в воде. Из спеченного образца выпиливали цилиндрический электрод, который фиксировали в стеклянной трубке с помощью эпоксидной смолы. Контакт электрода с медным проводником осуществлялся непосредственно. Рабочую поверхность электрода перед опытом зачищали наждачной бумагой, промывали бидистиллятом, затем этиловым спиртом и бидистиллятом, после чего осушали фильтровальной бумагой. Также для подготовки поверхности электрода использовалась алмазная полировочная паста.

Исследование закономерностей электрохимического поведения магнетита проводили с применением потенциостатов ПИ-50-1.1 (Гомель, Беларусь) и IPC Pro MF (Вольт, Санкт-Петербург). Магнетитовый электрод изготавливали на основе порошкообразных препаратов Fe₃O₄. Электродом сравнения служил хлорсеребряный электрод, а вспомогательным был платиновый электрод. Электрохимические исследования осуществляли в электрохимических стандартных ячейках. Также измеряли величину стационарного потенциала в растворах ортофосфорной кислоты, в том числе с добавками других электролитов. Данные эксперименты проводили на приборе рН-метре (милливольтметре) рН-150МП.2 с использованием магнетитового и хлорсеребряного электродов (ЭВЛ-1М1).

Навеску (гидр)оксидных фаз железа (~10⁻³ моль) помещали в термостатируемую ячейку для кинетических исследований, содержащую (1000 ± 5) мл кислого раствора электролита(ов). Растворение (гидр)оксидов железа осуществляли при перемешивании магнитной мешалкой с частотой вращения 500 об/мин, что давало возможность снять диффузионные затруднения при растворении.

Общую концентрацию ионов железа(II) и железа(III) в анализируемой пробе определяли методом фотоколориметрии на фотометре КФК-3-01 (Россия) при использовании *o*-фенантролина и солянокислого раствора гидроксилamina [7]. Первичный анализ кинетических данных проводили в координатах: α (доля растворенного оксида) – t (время). Величину α рассчитывали по уравнению $\alpha = A/A_{\infty}$, где A и A_{∞} – оптические плотности раствора фильтрата в момент времени t и при полном растворении магнетита соответственно.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1–3 представлены экспериментальные результаты растворения магнетита в ортофосфорной и серной кислотах при 293 К и их смесях при 313 К в координатах $G = -a \ln[(1 - \alpha)/A]$ – время (t) [8, 9].

Из представленных данных видно, что интенсивность растворения магнетита выше в растворах, содержащих H₃PO₄, по сравнению с H₂SO₄. В обоих случаях с повышением концентрации кислот в растворе наблюдается рост интенсивности растворения (рис. 1, 2). Было изучено также влияние добавок H₃PO₄ к H₂SO₄ для выяснения особенности действия смесей кислот на скорость растворения оксида железа. Из рис. 3 видно, что интенсивность растворения в смесях кислот растет с увеличением доли ортофосфорной кислоты в них.

Эмпирические данные далее были представлены на рис. 4 в координатах $\alpha - t/t_{0.5}$ ($t_{0.5}$ – время растворения 50% навески). Видно, что практически все

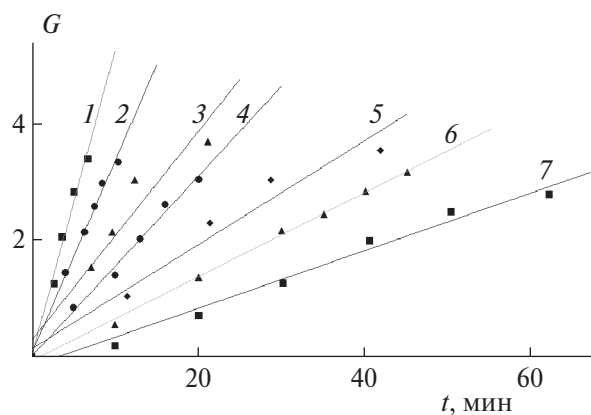


Рис. 1. Зависимость G от времени t для магнетита при растворении его в ортофосфорной кислоте различной концентрации (моль/л): 1 – 6.67, 2 – 5.0, 3 – 3.33, 4 – 2.50, 5 – 1.67, 6 – 1.33, 7 – 1; точки – экспериментальные данные, линии – графическое изображение преобразованного уравнения (1).

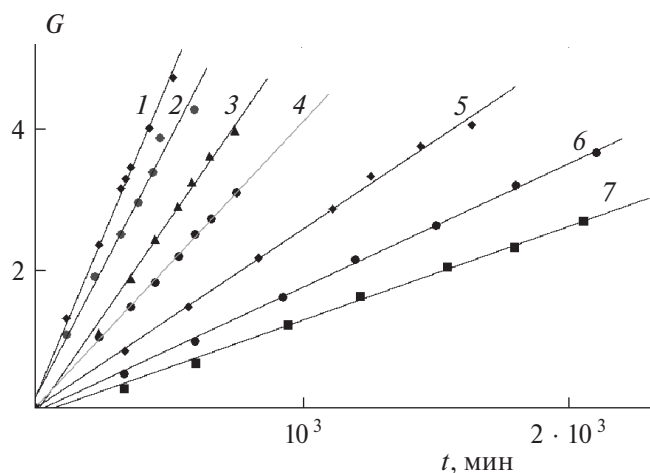


Рис. 2. Зависимость G от времени t для магнетита при растворении его в серной кислоте различной концентрации (моль/л): 1 – 5.55, 2 – 4.58, 3 – 3.71, 4 – 2.91, 5 – 2.14, 6 – 1.60, 7 – 1.23; обозначения те же, что на рис. 1.

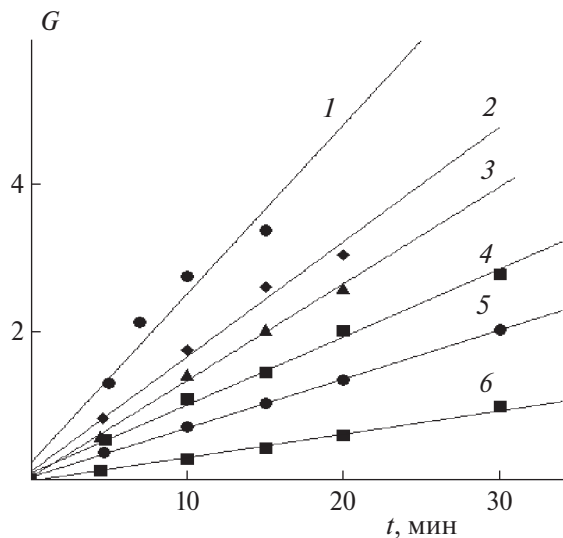


Рис. 3. Зависимость G от времени t для магнетита при его растворении в ортофосфорной и серной кислотах (с концентрациями 2.17 и 3.25 моль/л соответственно) и их смесях: 1 – H_3PO_4 , 2 – $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_3\text{PO}_4$ в соотношении 1:9, 3 – $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_3\text{PO}_4$ в соотношении 1:4, 4 – $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_3\text{PO}_4$ в соотношении 1:1, 5 – $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_3\text{PO}_4$ в соотношении 4:1, 6 – H_2SO_4 ; обозначения те же, что на рис. 1.

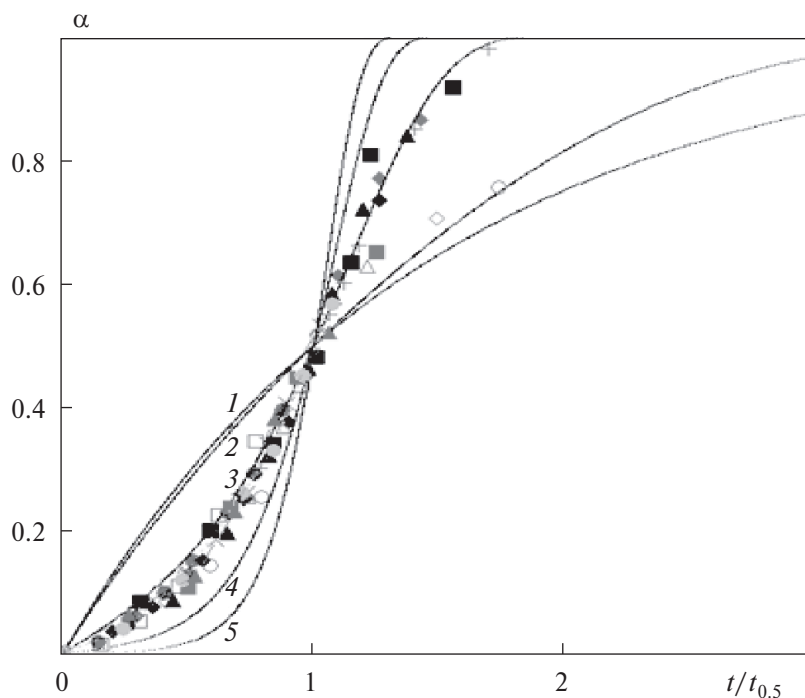


Рис. 4. Зависимость доли растворенного магнетита (α) от приведенного времени ($t/t_{0.5}$) при растворении его в ортофосфорной и серной кислотах; точки – экспериментальные данные, линии – графическое изображение преобразованного уравнения $-\ln(1 - \alpha) = A \text{sh}(W_i t) = A \text{sh}(\tau)$ при различных значениях константы A : 1 – 10, 2 – 1, 3 – 0.1, 4 – 0.01, 5 – 0.001.

точки ложатся на одну кривую. Это позволяет утверждать, что определенная нами инвариантность данных кривых по отношению к составам кислых растворов указывает на то, что механизм

растворения магнетита сохраняется при изменении концентрации и природы кислоты [8, 9].

Для расчета удельных скоростей растворения и порядков реакции были использованы уравне-

ния гетерогенной кинетики, в которых учитывались фрактальная размерность поверхности растворения и распределение активных центров на поверхности (гидр)оксидной фазы. Сравнение экспериментальных данных по кинетике растворения (рис. 1–4) с графическим решением уравнения $-\ln(1 - \alpha) = A \operatorname{sh}(Wt) = A \operatorname{sh}(\tau)$, где W – удельная скорость растворения, с использованием критерия Фишера показывает их хорошую согласованность [8, 9].

Изучалось также влияние ионов Fe(II) и Fe(III) при 313 К на кинетику растворения Fe_3O_4 в ортофосфорной кислоте. При введении солей Fe(II) и Fe(III) , в виде перхлоратов, характер кинетических кривых сохраняется, и с увеличением их концентрации в растворе интенсивность растворения возрастает в случае добавки Fe(II) и уменьшается при добавлении Fe(III) .

В интервале исследуемых концентраций ортофосфорной и серной кислот, ионов Fe(II) и Fe(III) порядка реакции по ортофосфорной и серной кислотам составляют (1.3 ± 0.1) ; по ионам железа(II) – (0.25 ± 0.1) , по ионам железа(III) – (0.25 ± 0.1) . Данные закономерности отражены на рис. 5–6.

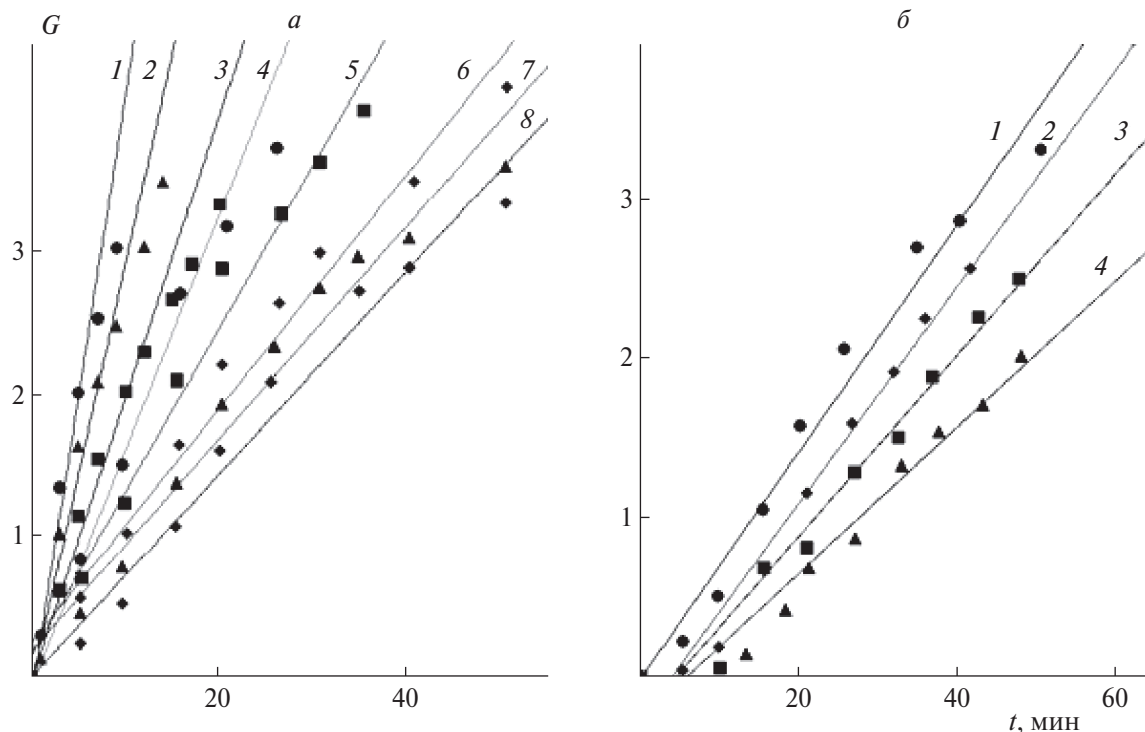


Рис. 6. а – Зависимость G для магнетита от времени t в 1.67 М фосфорной кислоты (313 К) при добавлении ионов железа(II) различной молярной концентрации: 1 – $2.24 \cdot 10^{-2}$ М, 2 – $4.48 \cdot 10^{-3}$, 3 – $4.48 \cdot 10^{-4}$, 4 – $1.43 \cdot 10^{-4}$, 5 – $7.16 \cdot 10^{-5}$, 6 – $1.43 \cdot 10^{-5}$, 7 – $1.43 \cdot 10^{-6}$, 8 – 0. б – Та же зависимость при добавлении ионов железа(III) различной концентрации: 1 – 0 М, 2 – $8.95 \cdot 10^{-6}$ М, 3 – $1.79 \cdot 10^{-5}$ М, 4 – $4.48 \cdot 10^{-5}$ М.

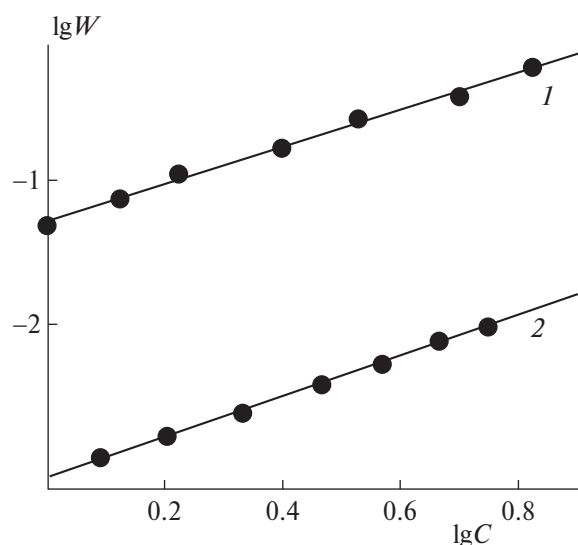


Рис. 5. Зависимость логарифма удельной скорости растворения (W) магнетита от логарифма концентраций (C) ортофосфорной (1) и серной (2) кислот.

Электрохимическое поведение магнетита в растворах серной и ортофосфорной кислот исследовали при катодной поляризации. Экспериментальные данные представлены на рис. 7. Из зависимостей на рис. 7 видно, что при катодной поляризации магнетитового электрода, во-первых, происходит увеличение скорости растворения

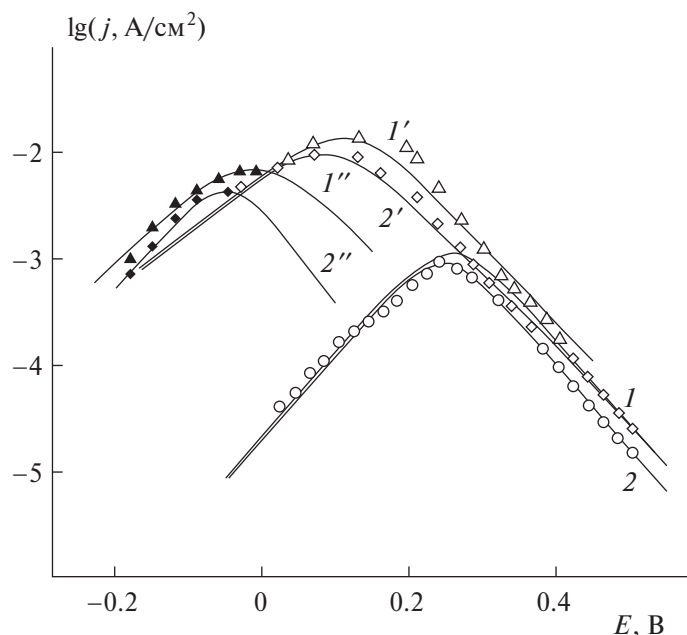


Рис. 7. Поляризационные кривые $E\text{--}lg j$ для магнетитового электрода в растворах ортофосфорной ($1'$, $1''$; $2'$, $2''$) и серной (1 , 2) кислот при pH 0.39 (1 , $1'$, $1''$) и 0.63 (2 , $2'$, $2''$); $1'$, $1''$ — первый и $2'$, $2''$ — второй максимумы; линии — графическое изображение уравнения теории ионно-протонного обмена, точки — экспериментальные данные.

Таблица 1. Значения потенциала магнетитового электрода (E) в смесях кислот

Нормальные концентрации H_2SO_4 и H_3PO_4 в смеси	E , В
0.1 и 0	0.483
0.1 и 0.15	0.473
0.1 и 0.3	0.464
0.075 и 0.75	0.453

магнетита, причину которого мы связываем с появлением в растворе ионов Fe(II) и адсорбцией H^+ с последующей их диффузией в твердую фазу оксида. Во-вторых, наблюдается большая величина плотности тока в H_3PO_4 по сравнению с H_2SO_4 , что можно объяснить влиянием комплексобразующих свойств ортофосфорной кислоты и ее анионов с ионами железа(III) на потенциал на границе оксид/раствор электролита и сдвигом его в отрицательную сторону, что указывает на увеличение восстановительной способности Fe(II) . Результаты измерений согласуются с исследованиями, проведенными в работах [10–15].

Приведенные данные доказывают, что потенциал на границе оксид/раствор электролита ин-

тенсифицирует процесс растворения оксида. При интерпретации экспериментальных данных по влиянию потенциала (E), природы аниона кислоты (A^-) и pH на скорость катодного восстановления магнетита необходимо использовать уравнение теории ионно-протонного обмена, в котором зависимость тока растворения (1) от потенциала выражается следующим образом [5, 15–18]:

$$j_1 = 2j_{\max} \left[\exp\left(\frac{\alpha_2 z F}{RT} \eta\right) + \exp\left(-\frac{\alpha_1 z F}{RT} \eta\right) \right]^{-1},$$

где

$$j_{\max} = k_1 [\text{H}_s^+] \exp\left(\frac{\alpha_1 z F}{RT} E_{\max}\right),$$

$$\eta = E_{\max} - E,$$

α — коэффициент переноса, $z = 1$.

Таким образом, роль кислоты в процессе растворения магнетита сводится не только к участию A^- и H^+ кислоты, но и к влиянию A^- на величину потенциала на границе оксид/раствор [5, 15].

Также эмпирические результаты по зависимости потенциала магнетитового электрода в сме-

Таблица 2. Константы скорости окисления кислородом ионов железа(II) в различных кислотах

Электролит	HClO_4	H_2SO_4	HCl	H_3PO_4	$\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$
$-\lg K$	7.97	5.68	5.13	3.10	0.71

сах электролитов (H_2SO_4 и H_3PO_4) от природы кислоты подтверждают, что существует корреляция между кинетическими и потенциометрическими зависимостями. Выявлено, что уменьшение величины потенциала приводит к возрастанию скорости растворения оксидных фаз железа (табл. 1 и рис. 1–6). Доказательством усиления восстановительной способности Fe(II) в присутствии H_3PO_4 является сравнение констант скорости реакции окисления Fe(II) кислородом в различных средах [19], представленное ниже в табл. 2.

Результаты работы позволяют оптимизировать условия растворения минерального сырья с целью его переработки и использования в химических и биологических направлениях применения [20–23].

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, с помощью кинетических и электрохимических методов было выявлено, что процесс растворения магнетита в ортофосфорной и серной кислотах по данным независимых методов согласуется как в качественном, так и в количественном плане. Плотность тока (скорость реакции) растворения Fe_3O_4 имеет тенденцию к возрастанию с увеличением констант стабильности комплексов Fe(III) с анионами исследованных кислот.

Эффект действия ионов железа(II), ортофосфорной кислоты и ее анионов на кинетические процессы растворения и высокие значения скорости растворения в ортофосфорной кислоте связан с понижением потенциала на границе оксидная фаза железа/раствор и “восстановлением” ее поверхности. В результате этого прочность связи поверхностных комплексов уменьшается, что и стимулирует процесс растворения оксидов железа.

Работа выполнена в рамках проекта “Исследование проблем утилизации отходов природного происхождения в целях практического использования полученных продуктов” № 122122600056-9.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ларионов В.С. Дис. ... канд. тех. наук. М.: Моск. гос. вечер. металлург. ин-т, 2001.
2. Черный С.А. Дис. ... канд. эконом. наук. М.: МГУ, 2009.
3. Карпова С.Г., Ольхов А.А., Кривандин А.В. и др. // Высокомолекуляр. соединения. А. 2019. Т. 61. № 1. С. 67. <https://doi.org/10.1134/S2308112019010164>
4. Лобанов А.В., Голубева Е.Н., Зубанова Е.М. и др. // Химия высоких энергий. 2009. Т. 43. № 5. С. 438. <https://doi.org/10.1134/S0018143909050099>
5. Горичев И.Г., Кутепов А.М., Горичев А.И. и др. Кинетика и механизм растворения оксидов и гидроксидов железа в кислых средах. М.: РУДН, 1999.
6. Горичев И.Г., Михальченко И.С. // Защита металлов. 1989. Т. 25. № 4. С. 577.
7. Марченко З. Фотометрическое определение элементов. М.: Мир, 2007.
8. Дельмон Б. Кинетика гетерогенных реакций. М.: Мир, 1972.
9. Розовский А.Я. Гетерогенные химические реакции. М.: Наука, 1980.
10. Иванова О.В., Хоришко Б.А., Кизим Н.Ф. и др. // Успехи в химии и хим. технологии. 2016. Т. 30. № 3 (172). С. 49.
11. Kuzin A.V., Gorichev I.G., Shelontsev V.A. et al. // Moscow University Chem. Bulletin. 2021. V. 76. № 6. С. 398. <https://doi.org/10.3103/S0027131421060055>
12. Aydeev Ya.G., Andreeva T.E., Panova A.V. et al. // Intern. J. Corrosion Scale Inhibition. 2020. Т. 9. № 2. С. 538. <https://doi.org/10.17675/2305-6894-2020-9-2-9>
13. Panova A.V., Aydeev Ya.G., Andreeva T.E. et al. // Prot. Metals Phys. Chem. Surf. 2021. Т. 57. № 7. С. 1289. <https://doi.org/10.1134/S2070205121070133>
14. Авдеев Я.Г., Андреева Т.Э. // Успехи в химии и хим. технологии. 2018. Т. 32. № 13 (209). С. 63.
15. Кузин А.В., Горичев И.Г., Батраков В.В. и др. // Металлы. 2014. № 1. С. 40. <https://doi.org/10.1134/S003602951401008X>
16. Луковцев П.Д. Дис. ... д-ра. хим. наук. М.: ИФХ АН СССР, 1952.
17. Луковцев П.Д. // Электрохимия. 1968. Т. 4. № 4. С. 379.
18. Fedorockova A., Raschman P. // Chem. Listy. 2006. V. 100. P. 337.
19. Денисов Е.Т. Константы скорости гомолитических жидкофазных реакций. М.: Наука, 1971.
20. Алымов М.И., Сеплярский Б.С., Вадченко С.Г. и др. // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 4. С. 85. <https://doi.org/10.31857/S0207401X21040026>
21. Юрьев Б.П., Дудко В.А. // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 1. С. 17. <https://doi.org/10.31857/S0207401X22010174>
22. Громов В.Ф., Иким М.И., Герасимов Г.Н. и др. // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 1. С. 66. <https://doi.org/10.31857/S0207401X22010058>
23. Юрьев Б.П., Дудко В.А. // Хим. физика. 2023. Т. 42. № 2. С. 28. <https://doi.org/10.31857/S0207401X23020164>

PROCESS OF MAGNETITE DISSOLUTION IN ORTHOPHOSPHORIC AND SULFURIC ACID SOLUTIONS ACCORDING TO KINETIC AND ELECTROCHEMICAL METHODS

A. V. Kuzin^{1,3*}, A. V. Lobanov¹, V. A. Shelonzev², E. A. Eliseeva³, A. S. Samadov⁴

¹Moscow Pedagogical State University, Moscow, Russia

²Omsk Humanitarian Academy, Omsk, Russia

³Bauman Moscow State Technical University, Moscow, Russia

⁴Tajik National University, Dushanbe, Republic of Tajikistan

*E-mail: av.kuzin@mpgu.su

The kinetics of dissolution and the electrochemical features of the behavior of magnetite (at cathodic polarization) in solutions of sulfuric and orthophosphoric acids have been studied. Two independent experimental methods established that the rate and current of dissolution in H_3PO_4 are higher than in H_2SO_4 . This pattern is explained on the basis of the stronger complexing properties of various kinds of phosphate anions in comparison with sulfate anions in solution with iron(III) ions. In the range of studied concentrations of orthophosphoric and sulfuric acids, Fe(II) and Fe(III) ions, the orders of magnitude for orthophosphoric and sulfuric acids are 1.3 ± 0.1 ; for iron(II) ions – 0.25 ± 0.1 , for iron(III) ions – -0.25 ± 0.1 .

Keywords: magnetite, orthophosphoric acid, sulfuric acid, dissolution kinetics, voltammetric curves.

REFERENCES

1. Larionov V.S. Dis. ... candidate of technical sciences. M.: Mosk. State Evening. Metallurgist. In-t, 2001.
2. Cherny S.A. Dis. ... candidate of economic sciences. M.: Mosk. State Un-t, 2009.
3. Karpova S.G., Ol'khov A.A., Krivandin A.V. et al. // Polymer Sci. Ser. A. 2019. V. 61. P. 70.
<https://doi.org/10.1134/S0965545X19010140>
4. Lobanov A.V., Golubeva E.N., Zubanova E.M. et al. // High Energy Chem. V. 43. P. 384.
<https://doi.org/10.1134/S0018143909050099>
5. Gorichev I.G., Kutepov A.M., Gorichev A.I. et al. // Kinetics and mechanism of dissolution of iron oxides and hydroxides in acidic environments. M.: RUDN, 1999 [in Russian].
6. Gorichev I.G., Mikha'ichenko I.S. // Protect. of metals. 1989. V. 25. № 4. P. 451.
7. Marchenko Z. Photometric determination of elements. Chichester: Horwood, 1976.
8. Delmon B. Introduction à la cinétique hétérogène. Paris: Éditions Technip, 1970.
9. Rozovsky A.Ya. Heterogeneous chemical reactions. M.: Nauka, 1980. [in Russian].
10. Ivanova O.V., Khorishko B.A., Kizim N.F. et al. // Advances in Chem. and Chem. Technol. 2016. V. 30. № 3 (172). P. 49.
11. Kuzin A.V., Gorichev I.G., Shelontsev V.A. et al. // Moscow University Chem. Bulletin. 2021. V. 76. № 6. C. 398.
<https://doi.org/10.3103/S0027131421060055>
12. Avdeev Ya.G., Andreeva T.E., Panova A.V. et al. // Intern. J. Corrosion Scale Inhibition. 2020. T. 9. № 2. C. 538.
<https://doi.org/10.17675/2305-6894-2020-9-2-9>
13. Panova A.V., Avdeev Ya.G., Andreeva T.E. et al. // Prot. Metals Phys. Chem. Surf. 2021. T. 57. № 7. C. 1289.
<https://doi.org/10.1134/S2070205121070133>
14. Avdeev Ya.G., Andreeva T.E. et al. // Advances in Chem. and Chem. Technology. 2018. V. 32. № 13 (209). P. 63.
15. Kuzin A.V., Gorichev I.G., Batrakov V.V. et al. // Russ. Metal. (Metally). 2014. V. 2014. № 1. P. 33.
<https://doi.org/10.1134/S003602951401008X>
16. Lukovtsev P.D. Dis. ... Doctors of Chem. Sci. M.: The Institute of Physical Chem. and Electrochem. of the USSR, 1952.
17. Lukovtsev P.D. // Soviet Electrochem. 1968. V. 4. № 4. 337.
18. Fedorockova A., Raschman P. // Chemicke Listy. 2006. V. 100. P. 337.
19. Denisov E.T. Rate constants of homolytic liquid-phase reactions. M.: Nauka, 1971 [in Russian].
20. Alymov M.I., Seplyarskii B.S., Vadchenko S.G. et al. // Russ. J. Phys. Chem. B. 2021. V. 15. P. 352.
<https://doi.org/10.1134/S1990793121020135>
21. Yuriev B.P., Dudko V.A. // Russ. J. Phys. Chem. B. 2022. V. 16. P. 31.
<https://doi.org/10.1134/S1990793122010171>
22. Gromov V.F., Ikim M.I., Gerasimov G.N. et al. // Russ. J. Phys. Chem. B. 2022. V. 16. P. 138.
<https://doi.org/10.1134/S1990793122010055>
23. Yuriev B.P., Dudko V.A. // Russ. J. Phys. Chem. B. 2023. V. 17. P. 60.
<https://doi.org/10.1134/S199079312301030X>

УДК 544.452:544.427

ПОДЖИГАНИЕ МАССИВА БЕЗГАЗОВОЙ СМЕСИ ВОЛНОЙ ГОРЕНИЯ

© 2024 г. А. П. Алдушин¹, П. М. Кришеник^{1*}, С. А. Рогачев¹

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

*E-mail: petr@ism.ac.ru

Поступила в редакцию 13.04.2023;
после доработки 15.11.2023;
принята в печать 20.12.2023

Методами математического моделирования исследовано инициирование горения большой массы конденсированной смеси при локальном контакте с торцом горящего слоя. Показано, что минимальная ширина поджигающего слоя пропорциональна ширине теплового фронта волны горения. Коэффициент пропорциональности определяется начальной температурой, теплотой и энергией активации реакции. Результаты расчетов могут быть использованы для оценки эффективной энергии активации реакции, контролирующей процесс горения конкретной безгазовой системы.

Ключевые слова: безгазовое горение, очаговое зажигание, критические условия, устойчивость горения.

DOI: 10.31857/S0207401X24050044

1. ВВЕДЕНИЕ

Поджигание конденсированных систем локальным источником относится к группе задач очагового инициирования, составляющих отдельное направление тепловой теории воспламенения. Изначально интерес к этой теме возник в связи с проблемами обеспечения безопасности производства и хранения взрывчатых веществ. Дальнейший импульс исследований связан с развитием технологического горения, оперирующего большими объемами реакционных смесей и необходимостью локального инициирования процесса.

Основополагающей для теории очагового воспламенения принято считать работу А.Г. Мержанова [1], в которой путем математического моделирования были определены критические условия воспламенения нагретого очага внутри большого объема горючего. Показано, что распространение экзотермической реакции происходит после сгорания очага, а критические условия зажигания зависят не только от кинетических параметров горения, но и от масштабных характеристик как очага, так и поджигаемой среды. В работах [2–4] с помощью численного анализа изучено влияние конфигурации очага на инициирование горения в массиве горючей смеси. В работе [5] численно и экспериментально исследована устойчивость

перехода волны горения в безгазовых системах через клинообразную инертную преграду. Установлено, что растяжение и сжатие фронта в переходной зоне оказывают влияние на критические условия инициирования горения за преградой. В работе [6] показано, что аналитического решения задачи по определению критических условий зажигания бесконечного “объема” локальным высокотемпературным очагом не существует. В классической теории очагового воспламенения не рассматривается вопрос о способе создания локального очага разогрева внутри реакционного объема, что создает определенные проблемы для экспериментальной проверки математической модели. Рассматриваемая в данной работе схема локального инициирования горения, напротив, выглядит вполне реалистичной для сравнения расчетов с экспериментом.

В качестве объекта исследования рассмотрена модель “твердого пламени”, т.е. предполагается, что за фронтом экзотермической реакции, распространяющейся по твердому веществу, остаются продукты реакции в конденсированном состоянии [7]. Волновому превращению таких систем предшествует существенно нестационарный процесс, который охватывает промежуток времени от начала взаимодействия внешнего источника тепла,

до установления стационарной волны горения. Исследование условий выхода на установившийся режим горения большой массы смеси при локальном поджигании волной горения, распространяющейся по слою конечной ширины, было предметом настоящего исследования.

2. МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ

Рассматривается горение системы, состоящей из двух слоев конденсированной реакционной смеси одинаковой толщины и различной ширины, имеющих тепловой контакт, как показано на рис. 1. Для моделирования взята достаточно большая прямоугольная область шириной D_2 и длиной L_2 (рис. 1, область 2), имитирующая массив безгазовой смеси. Одним из основных параметров задачи является ширина поджигающего слоя D_1 . В зависимости от величины D_1 волна горения, инициированная в поджигающем слое 1, могла проникнуть в массив 2, либо затухнуть. Чтобы подчеркнуть, что затухание не связано с теплотериями во внешнюю среду, рассматривается адиабатический вариант процесса, исключающий потери тепла из системы. Физически это отвечает тому, что слои теплоизолированы. Падение температуры при инициировании горения в большом объеме связано с “растяжением” зоны реакции в процессе выхода горения на установившийся режим [6, 8].

В размерной форме система уравнений, описывающая горение конденсированных слоев, имеет вид

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \kappa \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \kappa \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + qK(T)f(\eta), \quad (1)$$

$$\frac{\partial \eta}{\partial t} = K(T)f(\eta), \quad K(T) = K_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right). \quad (2)$$

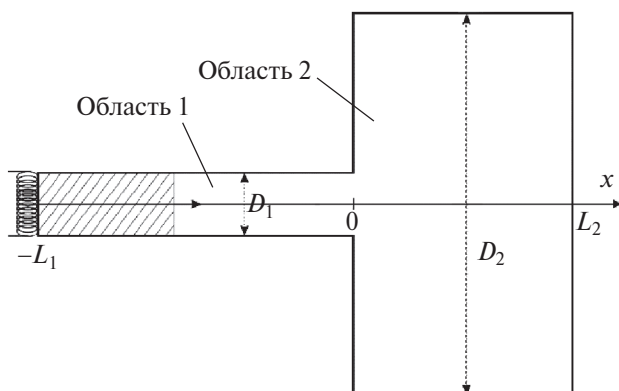


Рис. 1. Схема горения: прямоугольная область 2 инициируется поджигающей областью 1.

Начальные условия ($t = 0$) в области 1

$$(-L_1 < x \leq 0, -D_1/2 \leq y \leq D_1/2)$$

и в области 2 ($0 < x \leq L_2, -D_2/2 \leq y \leq D_2/2$):

$$\eta = 0, T = T_0.$$

Условия инициирования волны горения в поджигающем слое —

$$t < t_{ign}: T_{x=-L_1} = T_{ign} = T_{ad}, \quad t > t_{ign}: \left. \frac{\partial T}{\partial x} \right|_{x=-L_1} = 0.$$

Здесь T — температура среды, T_0 — начальная температура, $T_r = T_0 + q$ — адиабатическая температура горения, E — энергия активации химической реакции, K_0 — предэкспоненциальный множитель, R — газовая постоянная, $q = Q/c$, Q — тепловой эффект реакции, c — теплоемкость среды, η — глубина превращения реакционной смеси, t , x и y — время и пространственные координаты, κ — температуропроводность среды. Теплотериями через боковые стороны пренебрегаем:

$$x = L_2, \quad -\frac{D_2}{2} \leq y \leq \frac{D_2}{2};$$

$$x = 0, y \in \left[-\frac{D_2}{2}, -\frac{D_1}{2}\right] \cup \left[\frac{D_1}{2}, \frac{D_2}{2}\right]: \quad \frac{\partial T}{\partial x} = 0;$$

$$-L_1 \leq x \leq 0, \quad y = \frac{-D_1}{2} \text{ и } y = \frac{D_1}{2}; \quad 0 \leq x \leq L_1,$$

$$y = \frac{-D_2}{2} \text{ и } y = \frac{D_2}{2}: \quad \frac{\partial T}{\partial y} = 0.$$

Анализ задачи проводился в безразмерных переменных. Безразмерная форма системы уравнений (1), (2) имеет вид

$$\frac{\partial \theta}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 \theta}{\partial \xi^2} + \frac{\partial^2 \theta}{\partial \psi^2} + Ze \exp\left(\frac{\theta}{1 + \theta/Ar}\right) f(\eta), \quad (3)$$

$$\frac{\partial \eta}{\partial \tau} = \exp\left(\frac{\theta}{1 + \theta/Ar}\right) f(\eta), \quad f(\eta) = 1 - \eta. \quad (4)$$

Здесь использованы следующие безразмерные переменные и параметры:

$$\theta = \frac{(T - T_r)E}{RT_r^2}, \quad \theta_0 = Ar(T_{0r} - 1),$$

$$Ar = E/RT_r - \text{число Аррениуса}, \quad \xi = x/x_*,$$

$$\psi = \frac{y}{x_*}, \quad \tau = \frac{t}{t_*}, \quad t_* = \frac{1}{K(T_r)}, \quad x_* = \sqrt{\kappa t_*}, \quad d_1 = \frac{D_1}{x_*},$$

$$T_{0r} = T_0 / T_r, \quad d_2 = \frac{D_2}{x_*}, \quad l_1 = \frac{L_1}{x_*}, \quad l_2 = \frac{L_2}{x_*},$$

$$Ze = (T_r - T_0)E / RT_r^2 = Ar(1 - T_{0r})$$

— число Зельдовича.

Основными параметрами, определяющими решение задачи, являются безразмерная ширина поджигающего слоя d_1 , число Аррениуса Ar , T_{0r} — отношение начальной температуры T_0 к адиабатической температуре горения T_r . Величины d_2 , l_2 выбирались достаточно большими во избежание влияния на значение критической ширины поджигающего слоя. При формулировке задачи в качестве модельной зависимости $f(\eta)$ принята кинетическая функция первого порядка. Проведенные тесты показали, что конкретный вид функции $f(\eta)$ слабо влияет на критические условия поджигания массива.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ

Волновое зажигание

При волновом зажигании после инициирования реакции в поджигающем слое шириной d_1 формируется волна, которая распространяется в направлении области 2 (рис. 1). В зависимости от значения параметров Ar и T_{0r} скорость продвижения зоны реакции в поджигающем слое может оставаться постоянной или периодически изменяться во времени. В качестве маркера положения фронта волны удобно выбрать изолинию постоянной температуры $T = T_m$, где T_m — близкое к начальной температуре T_0 значение. Особенность низкотемпературного участка температурного профиля, являющегося предвестником зоны горения, заключается в том, что при установившемся режиме распространения все его точки движутся с постоянной скоростью U [9]. В случае стационарного горения эта скорость совпадает с мгновенной скоростью продвижения фронта реакции. При автоколебательном, спиновом и других периодических режимах горения величина U совпадает со средней скоростью распространения фронта.

В данной работе в качестве T_m выбиралось значение $T_m = T_0 + T_0/Ar$, что соответствует безразмерной температуре $\theta_m = \theta_0 + T_{0r}$. Безразмерная скорость волны горения ω определяется по ско-

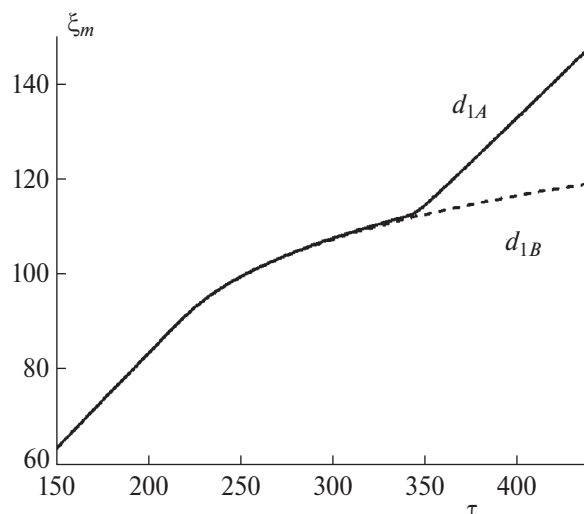


Рис. 2. Траектория распространения волны горения при сверхкритической ($d_{1A} = 24.1$) и докритической ($d_{1A} = 24.0$) ширине поджигающего слоя при $Ar = 6$, $T_{0r} = 0.1$, $Ze = Ar(1 - T_{0r})$.

рости распространения точки с координатой ξ_m , отвечающей температуре θ_m :

$$\omega = d\xi_m/d\tau, \quad \xi_m = \xi(\theta_m).$$

Размерная скорость горения U связана с безразмерным значением ω соотношением

$$U = dx_m/dt = (x_*/t_*)\omega, \quad x_m = x(T_m).$$

Динамику проникновения горения в слой 2 можно проследить по траектории движения маркера волны, $\xi_m(\tau)$. Поведение этой кривой зависит как от физико-химических характеристик системы, Ar , T_{0r} , так и от выбранной ширины d_1 поджигающего слоя. На рис. 2 показаны траектории движения волны горения $\xi_m(\tau)$ при разных значениях d_1 . Линейный участок кривых в начале процесса отвечает установившемуся режиму горения поджигающего слоя с постоянной скоростью. Далее следует замедление фронта при подходе к границе контакта поджигающего слоя с воспламеняемым слоем шириной d_2 , которое заканчивается либо затуханием горения ($d_1 = d_{1B}$), либо установившимся распространением волны реакции в большом объеме ($d_1 = d_{1A}$). При численном счете разница между поджигающим и неподжигающим значениями d_1 составляла менее 1%. Это позволяет говорить о пороговом явлении, характерном для процессов воспламенения.

Расчет критической ширины d_1 поджигающего слоя в модельной задаче позволяет подойти к оценке данной величины для реальных безгазовых

систем. Размерное значение критической ширины определяется как $D_1^{cr} = d_1^{cr} \cdot x_* = d_1^{cr} \cdot \omega \cdot \kappa / U$, где U и ω — размерная и безразмерная скорости горения поджигающего слоя. Располагая экспериментальными значениями κ , U и рассчитанными значениями безразмерных критических величин d_1^{cr} , ω , можно оценить значение ширины в размерном виде, D_1^{cr} , для конкретных безгазовых систем.

Для анализа процесса инициирования горения в большом объеме с помощью системы уравнений (3), (4) использовали метод переменных направлений [10] с применением двумерной прямоугольной регулярной сетки. Решение разностных уравнений осуществляли методом прогонки. Неявная трехточечная аппроксимация вторых производных позволяла регулировать шаг по времени с учетом точности расчета и обеспечения устойчивости разностной схемы. Погрешность локальной аппроксимации $O(\Delta\tau^2 + h_\xi^2 + h_\psi^2)$, где h_ξ и h_ψ — пространственные шаги, $\Delta\tau$ — шаг по времени.

Для сопоставления с экспериментом результаты расчетов критических условий зажигания удобно представить в виде зависимости безразмерной критической ширины инициирующего слоя $D_1^{cr}U/\kappa$ от числа Аррениуса Ag . При определении критических условий зажигания длина l_1 выбиралась достаточно большой, чтобы обеспечить формирование установившегося режима распространения волны горения в поджигающем слое.

На рис. 3 представлены результаты по исследованию критических условий поджигания области 2. Установлена зависимость критической ширины поджигающего слоя $D_1^{cr} \cdot U/\kappa$ от числа Аррениуса Ag . Кривые 1 и 2 разделяют плоскость параметров на три области. Область над кривой 1 соответствует гарантированному поджиганию массива волной горения. В области под кривой 2 переход горения в массив не происходит. В заштрихованной области вероятность поджигания определяется не только шириной слоя d_1 и физико-химическими параметрами горючего Ag , T_{0r} , но и тем, в какой стадии (“вспышка” или “депрессия”) очаговый фронт горения подходит к контакту областей. Появление такой зависимости связано с тем, что при значениях $Ag > 7$ стационарный режим горения с постоянной скоростью меняется на колебательный с пульсациями температуры и скорости распространения фронта

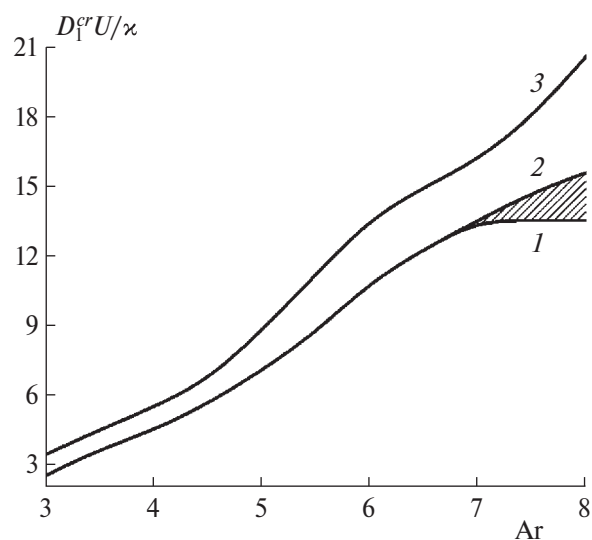


Рис. 3. Зависимость критической ширины поджигающего слоя волной горения $D_1^{cr}U/\kappa$ от числа Аррениуса Ag (кривые 1 и 2). Длина поджигающего слоя $L_1U/\kappa \sim 100$, $T_{0r} = 0.1$, $Ze = Ag(1 - T_{0r})$. Кривая 3 — критическое значение $D_1^{cr}U/\kappa$ при зажигании инертным слоем с адиабатической температурой горения в роли начального значения.

реакции. Фаза колебания определяется условиями инициирования процесса и временем достижения фронтом границы контакта, т.е. длиной поджигающего слоя. Численный анализ показал, что в области пульсирующего горения (заштрихована на рис. 3) при одних и тех же значениях Ag , T_{0r} может происходить как потухание, так и проникновение горения в область 2 при изменении длины поджигающего слоя l_1 .

Определение границ заштрихованной области (кривые 1 и 2) проводили по следующей процедуре. Для фиксированных значений параметров Ag , T_{0r} , l_1 рассчитывали минимальную ширину слоя d_1 , при которой воспламеняется большой объем. В качестве l_1 принималась длина поджигающего слоя l_{10} , использовавшаяся при расчете критических условий при стационарном режиме горения ($Ag < 7$). Далее исследовалась зависимость полученного результата от изменения длины l_1 . Для этого проведена серия расчетов с фиксированным значением d_1 и различными значениями

$$l_1^n = l_{10} + n \frac{\Delta l}{12}, \quad n = 1, 2, 3, \dots, 12.$$

Максимальное изменение длины Δl соответствовало длине волны колебаний фронта реакции. Если среди результатов серии расчетов оказывались как случаи поджигания, так и потухания,

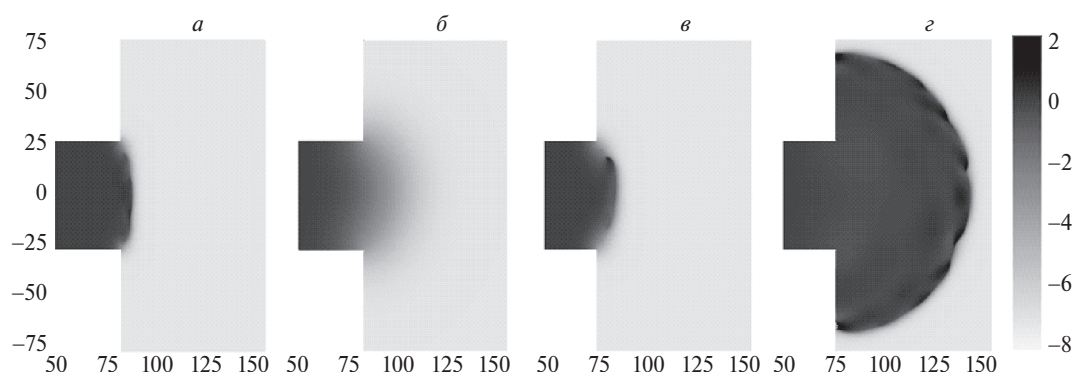


Рис. 4. Температурные поля, формирующиеся в переходном процессе. Физико-химические параметры слоев: $Ag = 8.0$, $T_{0r} = 0.1$, $Ze = Ag(1 - T_{0r})$, ширина поджигающего слоя $D_1^{cr}U/\kappa = 13.64$, *a, б* – поля температур при $L_1U/\kappa = 20.8$; *в, з* – $L_1U/\kappa = 19.3$.

принималось, что данное значение ширины слоя d_1 отвечает области неединственности, заштрихованной на рис. 3. Далее эту процедуру повторяли для других значений $d_{1i} = d_1 \pm i \Delta d_1$, $i = 1, 2, 3$, до тех пор, пока серия расчетов для всех значений d_1^n не давала одинаковый результат. В случае поджигания это будет соответствовать точке на кривой 2, в случае потухания – на кривой 1.

На рис. 4 представлены поля температур при одних и тех же энергетических, кинетических и теплофизических параметрах слоев и разных длинах поджигающего слоя. При длине слоя $L_1U/\kappa = 20.8$ горение в области 2 не реализуется (рис. 4 *a, б*). При более коротком слое $L_1U/\kappa = 19.3$ тепловые потоки в поджигаемую область обеспечили инициирование горения массива и формирование установившегося фронта (рис. 4 *в, з*). Из-за неустойчивости горения ($Ag = 8$) в зоне реакции в области 2 формировались высокотемпературные очаги, которые перемещались вдоль прогретого слоя. Средняя скорость ω распространения волны, вычисленная по движению точки $\xi(\tau)$ с температурой $\theta_m = \theta_0 + T_{0r}$, в дальнейшем сохраняла постоянное значение.

В устойчивой области горения ($Ag < 7$, $T_{0r} = 0.1$) существует единственное значение ширины слоя D_1^{cr} : при $D_1 \leq D_1^{cr}$ инициирование горения “большого” объема не реализуется (рис. 3), при $D_1 > D_1^{cr}$ происходит инициирование горения в области 2.

В работах [11, 12] из анализа горения прессованных образцов октогена и баллиститного пороха марки НБ получена связь локальных тепловых взрывов в прогретом слое с устойчивостью горения и дальнейшим распространением поперечных волн.

Инициирование горения высокотемпературным инертным очагом

С помощью численного анализа получена зависимость критических условий инициирования горения большого объема высокотемпературным инертным очагом прямоугольной формы от ширины слоя D_1U/κ при разных значениях числа Ag (рис. 3, кривая 3). В начальный момент времени $\tau = 0$ температура очага равнялась температуре сгорания химически активного слоя $\theta = 0$, глубина превращения состава η при этом равна единице. Устойчивая область инициирования соответствует параметрам над кривой 3. С увеличением числа Ag критическая ширина воспламеняющего слоя $D_1^{cr}U/\kappa$ растет. Численный анализ проведен при “больших” значениях L_1U/κ , когда длина слоя не могла влиять на критическую ширину $D_1^{cr}U/\kappa$ инертного слоя.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ задачи показал, что критическая ширина воспламенительного слоя D_1 является физико-химической характеристикой волны горения. Существует критическое значение D_1^{cr} , которое разделяет возможность инициирования большого объема ограниченным очагом: при $D_1 > D_1^{cr}$ происходит проникновение горения, а при $D_1 \leq D_1^{cr}$ – его погасание. Критический размер очага является функцией числа Аррениуса и отношения начальной температуры к адиабатической температуре горения: $D_1^{cr} = f(Ag, T_{0r})$. Сопоставление экспериментальных и теоретических величин критической ширины слоя D_1^{cr} позволяет получить дополнительные знания о физико-химических характеристиках и механизме горения безгазовых систем.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Merzhanov A.G.* // Combust. and Flame. 1966. V. 10. № 4. P. 341.
[https://doi.org/10.1016/0010-2180\(66\)90041-1](https://doi.org/10.1016/0010-2180(66)90041-1)
2. *Melguizo-Gavilanes J., Boettcher P.A. Mével R., Shepherd J.E.* // Combust. and Flame. 2019. V. 204. P. 116.
<https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2018.12.036>
3. *Кришеник П.М., Костин С.В., Рогачев С.А.* // Физика горения и взрыва. 2021. Т. 57. № 2. С. 182.
<https://doi.org/10.15372/FGV20210206>
4. *Krishenik P.M. Kostin S.V., Rogachev S.A.* // Intern. J. Self-Propag. High-Temp. Syns. 2020. V. 29. № 4. P. 191.
<https://doi.org/10.3103/S1061386220040056>
5. *Кришеник П.М., Костин С.В., Рогачев А.С.* // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 1. С. 24.
<https://doi.org/10.31857/S0207401X21010076>
6. *Aldushin, A.P., Matkowsky B. J.* // Intern. J. Self-Propag. High-Temp. Syns. 1995, V. 4. № 1. P. 5.
7. *Merzhanov A.G.* // Combust. Sci. and Tech. 1994. V. 98. P. 307.
[https://doi.org/10.1016/0010-2180\(66\)90041-1](https://doi.org/10.1016/0010-2180(66)90041-1)
8. *Кришеник П.М., Костин С.В., Рогачев А.С.* // Хим. физика. 2023. Т. 42. № 9. С. 39.
<https://doi.org/10.31857/S0207401X23090042>
9. *Aldushin A.P., Bayliss A., Matkowsky B.J.* // Intern. J. Self-Propag. High-Temp. Syns. 2002. V. 11. № 1. P. 131.
10. *Самарский А.А.* Введение в теорию разностных схем. М.: Наука, 1971.
11. *Маршаков В.Н., Крупкин В.Г.* // Хим. физика. 2023. Т. 42. № 3. С. 36.
<https://doi.org/10.31857/S0207401X2303010X>
12. *Маршаков В.Н., Крупкин В.Г.* // Хим. физика. 2023. Т. 42. № 3. С. 42.
<https://doi.org/10.31857/S0207401X23030111>

IGNITION OF A GASLESS MIXTURE ARRAY BY A COMBUSTION WAVE

A. P. Aldushin¹, P. M. Krishenik^{1*}, S. A. Rogachev¹¹*Merzhanov Institute of Structural Macrokinetics and Material Science, Russian Academy of Sciences,
Chenogolovka, Russia***E-mail: petr@ism.ac.ru*

The methods of mathematical modeling have been used to explore the initiation of combustion of a large mass of a condensed mixture in local contact with the end face of the burning layer. It is shown that the minimum width of the igniting layer is proportional to the width of the thermal front of the combustion wave. The coefficient of proportionality is determined by the initial temperature, heat and activation energy of the reaction. The calculation results can be used to estimate the effective activation energy of the reaction that controls the combustion mechanism of gasless system.

Keywords: gas-free combustion, focal ignition, critical conditions, combustion stability.

REFERENCES

1. Merzhanov A.G. // Combust. and Flame. 1966. V. 10. № 4. P. 341.
[https://doi.org/10.1016/0010-2180\(66\)90041-1](https://doi.org/10.1016/0010-2180(66)90041-1)
2. Melguizo-Gavilanes J., Boettcher P.A., Mével R., Shepherd J.E. // Combust. and Flame. 2019. V. 204. P. 116.
<https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2018.12.036>
3. Krishenik P.M., Kostin S.V., Rogachev S.A. // Combust. Explos., Shock Waves. 2021. V. 57(2). P. 182.
<https://doi.org/10.1134/S0010508221020064>
4. Krishenik P.M., Kostin S.V., Rogachev S.A. // Intern. J. Self-Propag. High-Temp. Syn. 2020. V. 29. № 4. P. 191.
<https://doi.org/10.3103/S1061386220040056>
5. Krishenik P.M., Kostin S.V., Rogachev S.A. // Russ. J. Phys. Chem. B. 2021. V. 15(1). P. 68.
<https://doi.org/10.1134/S1990793121010073>
6. Aldushin A.P., Matkowsky B.J. // Intern. J. Self-Propag. High-Temp. Syn. 1995. V. 4. № 1. P. 5.
7. Merzhanov A.G. // Combust. Sci. and Tech. 1994. V. 98. P. 307.
[https://doi.org/10.1016/0010-2180\(94\)90041-1](https://doi.org/10.1016/0010-2180(94)90041-1)
8. Krishenik P.M., Kostin S.V., Rogachev S.A. // Russ. J. Phys. Chem. B. 2023. V. 17(5). P. 1123.
<https://doi.org/10.1134/S1990793123050044>
9. Aldushin A.P., Bayliss A., Matkowsky B.J. // Intern. J. Self-Propag. High-Temp. Syn. 2002. V. 11. № 1. P. 131.
10. Samarskii A.A. The Theory of Difference Schemes. NY: CRC Press, 2001.
<https://doi.org/10.1201/9780203908518>
11. Marshakov V.N., Krupkin V.G. // Russ. J. Phys. Chem. B. 2023. V. 17(3). P. 394.
<https://doi.org/10.1134/S1990793123020100>
12. Marshakov V.N., Krupkin V.G. // Russ. J. Phys. Chem. B. 2023. V. 17(3). P. 399.
<https://doi.org/10.1134/S1990793123020112>

УДК 621.454.3; 547.235; 547.411; 547.414; 547.793.2

НЕКОТОРЫЕ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ ТРИНИТРОМЕТИЛ- ОНN-АЗОКСИ-ФУРАЗАНЫ КАК ПЛАСТИФИКАТОРЫ СВЯЗУЮЩЕГО В МОДЕЛЬНЫХ СМЕСЕВЫХ ТВЕРДЫХ ТОПЛИВАХ

© 2024 г. В. В. Парахин¹, В. М. Волохов², Е. С. Амосова²,
И. И. Акостелов³, Д. Б. Лемперт^{2*}

¹Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук,
Москва, Россия

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

³Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

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

Поступила в редакцию 17.04.2023;
после доработки 02.06.2023;
принята в печать 20.06.2023

Для выявления перспективных направлений поиска высокоэнергетических материалов возникает острая необходимость дать всесторонний анализ энергетического потенциала соединений различных классов. В работе проведено исследование энергетического потенциала ряда органических соединений, содержащих в своей структуре фрагмент $-N=N(O)-C(NO_2)_3$, в качестве пластификаторов полимерного связующего в смесевых твердых топливах. Изучены девять тринитрометил-ОНN-азокси-производных фуразана и одно аналогичное соединение метана, из которых четыре — реально синтезированные вещества, остальные — пока гипотетические структуры. Проведена оценка баллистической эффективности смесевых твердых топлив трех различных видов (без металла, с алюминием и с гидридом алюминия), в которых пластификатором полимерного связующего выступает одно из изучаемых соединений с тринитрометил-ОНN-азокси-фрагментом. Расчетным путем определены значения энтальпии образования и плотности этих топлив. Сравнительный анализ баллистической эффективности их с аналогичными составами, содержащими в качестве пластификатора наиболее мощные из рассматриваемых в настоящее время энергоемких компонентов (нитроглицерин, тетранитрометан или динитрофуразан) показал, что практически все изученные представители класса тринитрометил-ОНN-дiazеноксидов по баллистической эффективности существенно превосходят большинство применяемых пластификаторов смесевых твердых топлив.

Ключевые слова: тринитрометил-ОНN-азокси-соединения, смесевое твердое топливо, СТТ, пластификатор, энтальпия образования, плотность, термодинамические расчеты, удельный импульс, эффективный импульс.

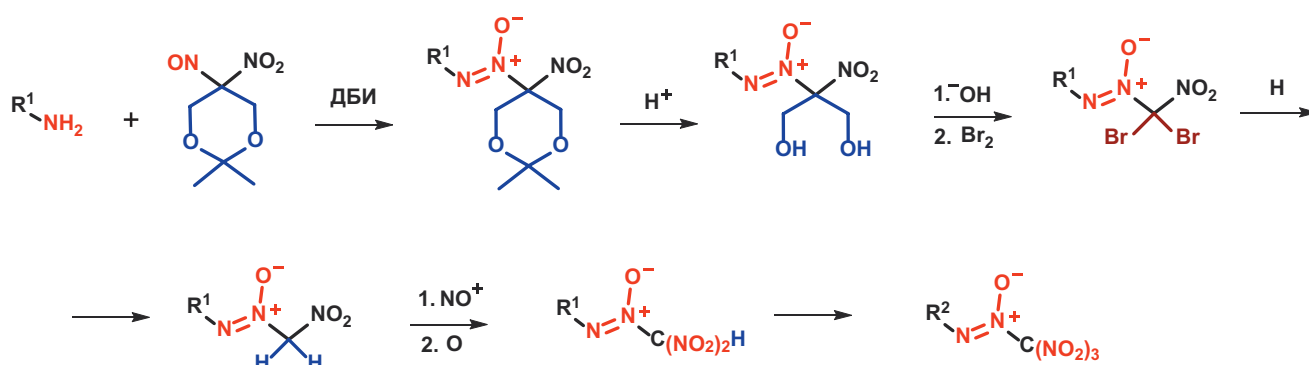
DOI: 10.31857/S0207401X24050053

1. ВВЕДЕНИЕ

В последнее десятилетие возросло количество работ по поиску новых компонентов для различных высокоэнергетических материалов (ВЭМ) (взрывчатые вещества, пороха, пиротехнические составы, ракетные топлива и др.). Подавляющее большинство исследований посвящено поиску новых основных компонентов энергетических композиций, в частности смесевых твердых топлив (СТТ), например окислителей, массовая доля которых в рецептуре максимальна, поэтому

увеличение их энергетического потенциала в большей мере сказывается на степени повышения энергетических параметров всего состава. Но, поскольку на современном этапе развития химии энергоемких соединений происходит все большее приближение к предельно возможным значениям энергетических характеристик компонентов СТТ, причем нередко даже небольшой рост энергетических потенциалов компонентов может привести к ухудшению других эксплуатационных свойств, следует обращать внимание на возможность повышения энергетических характеристик топлива

Схема 1



и за счет других компонентов, например пластификаторов связующего, доля которых в рецептуре находится на уровне 8–20 мас. % в зависимости от типа СТТ. Еще в 70-е годы прошлого века начали изучать эффект от замены связующих на углеводородной основе так называемым активным связующим, содержащим фрагменты-окислители, в основном группы $-NO_2$, $-ONO_2$, $>NNO_2$. Это позволило создать весьма мощные композиции на основе гидрида алюминия [1] или высокоэнтальпийных органических наполнителей с коэффициентом избытка окислителя $\alpha < 1$ (для соединений молекулярной формулы $C_xH_yN_wO_z$, $\alpha = z/(2x + y/2)$, таких как, например, октоген [2]. При этом подобные составы на углеводородном связующем не обеспечивали высоких энергетических характеристик.

В недавней работе [3] проведен подробный анализ относительной баллистической эффективности топливных композиций на основе гидрида алюминия и окислителя аммониевой соли динитрамида (АДНА) в зависимости от вида пластификатора полимерного связующего. Среди десятка различных пластификаторов наилучшие баллистические характеристики показали динитрофуразан (ДНФ), тетранитрометан (ТНМ) и нитроглицерин (НГЦ).

В работах [4–15] была представлена серия соединений нового класса высокоэнергетических тринитрометил-*ONN*-диазеноксидов, в том числе жидких и низкоплавких, вследствие чего представляющих интерес в качестве пластификаторов СТТ. Общий подход к синтезу соединений этого типа представлен на схеме 1, где ДБИ – дибромциануровая кислота. Сочетание в таких структурах насыщенной активным кислородом тринитрометильной группы с диазеноксидным фрагментом, который не только увеличивает кислородный ба-

ланс, но и повышает энтальпию образования (ΔH_f°) на ~50 ккал/моль, а также возможность введения дополнительных энергоемких фрагментов, таких как замещенный гетероцикл, позволяют повысить энтальпию образования в совокупности с достаточно высоким коэффициентом избытка окислителя наряду с другими полезными характеристиками (см. схему 1).

В настоящей работе мы изучили энергетические потенциалы высокоэнергетических (тринитрометил-*ONN*-азокси)-соединений:

- тринитрометил-*ONN*-азокси-метан (1),
- 4-метил-3-(тринитрометил-*ONN*-азокси)фуразан (2),
- 4-метокси-3-(тринитрометил-*ONN*-азокси)фуразан (3),
- 4-амино-3-(тринитрометил-*ONN*-азокси)фуразан (4),
- 4-циано-3-(тринитрометил-*ONN*-азокси)фуразан (5),
- 4-азидо-3-(тринитрометил-*ONN*-азокси)фуразан (6),
- 4-нитро-3-(тринитрометил-*ONN*-азокси)фуразан (7),
- 4-(*N*-метил-*N*-нитрамино)-3-(тринитрометил-*ONN*-азокси)фуразан (8),
- 4-[*N*-метил-(*N*-нитраминометил)]-*N*-нитрамино-3-(тринитрометил-*ONN*-азокси)фуразан (9),
- 3,4-бис(тринитрометил-*ONN*-азокси)-фуразан (10),

в качестве пластификаторов связующего в СТТ. Тринитрометил-*ONN*-диазеноксиды – сравнительно новый класс ВЭМ, представители которого еще не были исследованы в этом качестве. На рис. 1 представлены 10 тринитрометил-*ONN*-

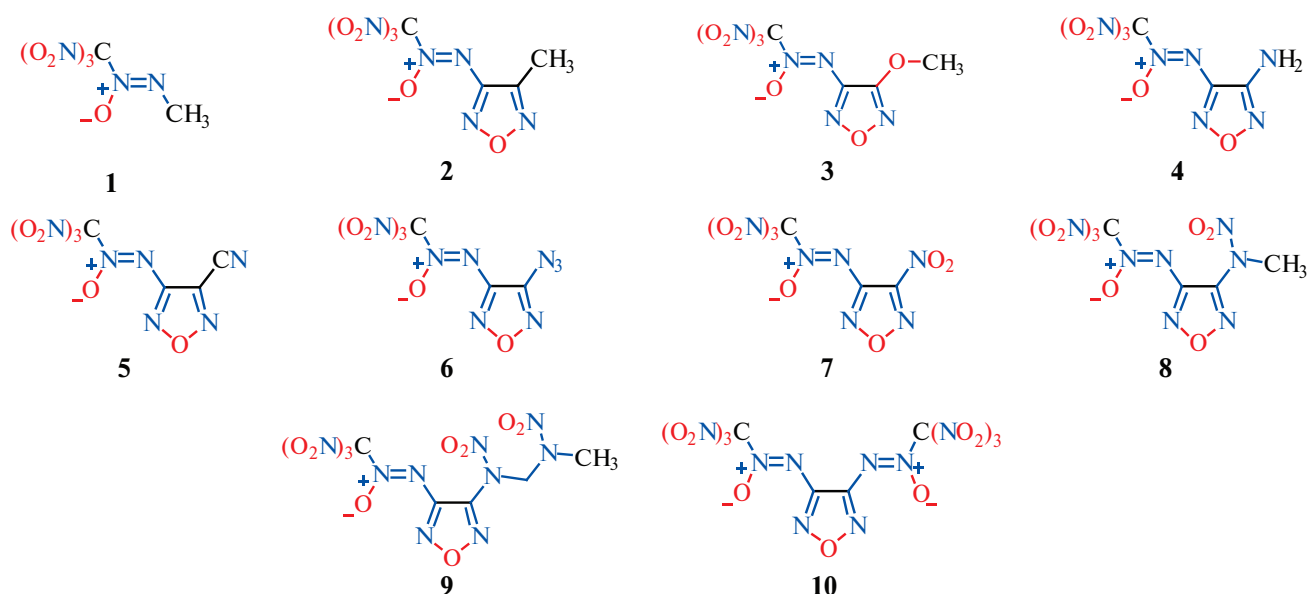


Рис. 1. Структурные формулы исследуемых тринитрометил-*ONN*-азокси-соединений.

азокси-соединений, из которых образцы **3**, **7**, **8** и **10** ранее уже были синтезированы, а остальные пока являются гипотетическими структурами, но принципиальных препятствий для возможности их синтеза нет. Причем следует отметить, что ряд уже полученных тринитрометил-*ONN*-азокси-соединений были запатентованы в качестве компонентов ракетных топлив [16].

2. ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ И МЕТОДИКА РАСЧЕТОВ

Для проведенных расчетов использовали известные составы высокоэнергетических СТТ, состоящие из активного связующего (поливинилметилтетразол (ПВМТ) с небольшим содержанием концевых карбоксильных групп: $H_{56.007}C_{37.34}O_{2.32}N_{32.69}$, $\Delta H_f^\circ = 1255$ кДж/кг, плотность $d = 1.28$ г/см³ [17]), пластифицированного рядом “активных” компонентов, жидких или низкоплавких, в массовом соотношении 1:4. Было исследовано три основных вида базовых высокоэнергетических СТТ:

а) гидрид алюминия (ГА) – 25%, активное связующее – 27 об.%, окислитель АДНА – остальное;

б) алюминий – 18%, активное связующее – 19 об.%, октоген – 50%, окислитель – перхлорат аммония (ПХА) – остальное;

с) активное связующее – 19 об.%, октоген – 50%, окислитель ПХА – остальное.

В рецептурах типов **б** с алюминием и **с** без алюминия или его гидрида массовые доли связующего и ПХА подобраны таким образом, чтобы объемное содержание связующего было равно 19%, поскольку при меньшем объемном содержании тяжело создать топливо с приемлемыми физико-механическими характеристиками, а повышение содержания связующего обычно снижает баллистические характеристики. В рецептурах типа **а** с содержанием 25% гидрида алюминия из-за его чрезвычайно высокой удельной поверхности приходится резко повышать объемную долю связующего. Так, в случае использования в качестве связующего ПВМТ, пластифицированного нитроглицерином в соотношении 1:4, она составляет ~27 об.% [1]. Поэтому все рецептуры с содержанием 25% гидрида алюминия в случае других пластификаторов также составлены из расчета ~27 об.% связующего.

Величины удельного импульса I_{sp} и температуры в камере сгорания T_c (при давлении в камере и на срезе сопла 4.0 и 0.1 МПа соответственно) были определены с помощью программы расчета высокотемпературных химических равновесий ТЕРРА [18]. Анализ эффективности исследуемых компонентов проводили по алгоритму, описанному в работах [19–23]. Для сравнения баллистической эффективности композиций, имеющих разные плотности, при их использовании в двигателях с различными объемно-массовыми характеристиками использовали так называемые вели-

Таблица 1. Расчетные характеристики исследуемых тринитрометил-*ONN*-азокси-соединений 1–10

Соединение	Формула	α^a	H^b , %	$\Delta H_{f(\text{конд})}^\circ$, кДж/кг	d^c , г/см ³
1	$C_2H_3N_5O_7$	1.27	1.45	606.5	1.55
2	$C_4H_3N_7O_8$	0.84	1.09	1294.8	1.61
3	$C_4H_3N_7O_9$	0.947	1.03	854.3	1.88
4	$C_3H_2N_8O_8$	1.14	0.73	1437.2	1.93
5	$C_4N_8O_8$	1.00	0.00	2012.8	1.86
6	$C_3N_{10}O_8$	1.33	0.00	2485.9	1.67
7	$C_3N_8O_{10}$	1.666	0.00	1469.9	1.75
8	$C_4H_3N_9O_{10}$	1.05	0.90	1439.8	1.82
9	$C_5H_5N_{11}O_{12}$	0.96	1.23	1322.0	1.80
10	$C_4N_{12}O_{15}$	1.875	0.00	1547.6	1.99

^a Коэффициент обеспечения молекулы кислородом; для соединений молекулярной формулы $C_xH_yN_wO_z$, $\alpha = z/(2x + y/2)$.

^b Массовая доля водорода.

^c Энтальпия образования в твердой фазе.

^d Плотность.

чины эффективных импульсов $I_{ef}(n)$ на разных ступенях ракетных систем (РС) (n – номер ступени) [24]:

$$I_{ef}(1) = I_{sp} + 100(d - 1.9),$$

$$I_{ef}(2) = I_{sp} + 50(d - 1.8),$$

$$I_{ef}(3) = I_{sp} + 25(d - 1.7).$$

Эти величины характеризуют баллистическую эффективность топлива на соответствующих ступенях РС.

Наличие алюминия в топливном составе приводит к потере I_{sp} из-за образования конденсированной фазы в продуктах сгорания, но цель настоящей работы заключалась в сравнении эффективности именно пластификаторов, поэтому мы проводили сравнение составов при одинаковом содержании алюминия или его гидрида и не учитывали двухфазные потери.

Базовые характеристики исследуемых тринитрометил-*ONN*-азокси-соединений (ΔH_f° и d) были оценены с применением расчетных методов. Энтальпии образования вначале были рассчитаны для газовой фазы $\Delta H_{f(\text{газ})}^\circ$ при помощи программного комплекса Gaussian 09 с использованием метода G4 для компонентов 1–7 и метода G4MP2 для компонентов 8–10. В основу расчета энтальпии сублимации $\Delta H_{f(\text{субл})}^\circ$ положено правило Трутона в соответствии с формулой

$$\Delta H_{f(\text{субл})}^\circ = 0.188T_{\text{пл}}, \text{ кДж/моль},$$

где $T_{\text{пл}}$ – температура плавления в К [25]. Для еще не синтезированных структур принимали $T_{\text{пл}} = 325$ К. Стандартная энтальпия образования в конденсированной фазе в соответствии с законом Гесса определяется по формуле

$$\Delta H_{f(\text{конд})}^\circ = \Delta H_{f(\text{газ})}^\circ + \Delta H_{f(\text{субл})}^\circ.$$

Плотность изучаемых энергетических компонентов оценивали методом суммирования вкладов фрагментов молекул [26]. Полученные исходные данные для расчета приведены в табл. 1.

3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Как было отмечено выше, мы исследовали три вида топливных композиций – с алюминием или его гидридом, а также без металла или его гидрида.

3.1. Составы: “25% гидрида алюминия, 27 об.% связующего (ПВМТ/пластификатор в соотношении 1:4) и АДНА (остальное)”

В табл. 2 приведены результаты расчетов этих составов в зависимости от вида пластификатора (1–10 тринитрометил-*ONN*-азокси-соединений из табл. 1, а также НГЦ, ДНФ и ТНМ). Результаты расчетов на рис. 2 и 3 представлены в виде гистограмм зависимости величин эффективных импульсов на второй и третьей ступенях $I_{ef}(2)$ и $I_{ef}(3)$ от вида пластификатора, поскольку на первой ступени РС топлива с гидридом алюминия малоэффективны.

Анализ полученных зависимостей показывает, что при замене ДНФ (лучшего из пластификато-

Таблица 2. Энергетические характеристики топлив, содержащих 25% ГА, 27 об.% связующего (ПВМТ/пластификатор в соотношении 1 : 4) и АДНА (остальное)

Пластификатор	<i>a</i>	<i>б</i>	<i>в</i>	<i>г</i>	d^{∂} , г/см ³	T_c^e , К	$I_{sp}^{\text{ж}}$, с	$I_{ef}(1)^3$, с	$I_{ef}(2)^u$, с	$I_{ef}(3)^{\kappa}$, с
1	19.65	4.91	26.9	50.44	1.630	3670	279.3	252.3	270.8	277.6
2	20.10	5.03	26.9	49.88	1.641	3620	278.8	253.0	270.9	277.4
3	21.90	5.48	26.9	47.63	1.689	3630	278.3	257.2	272.8	278.0
4	22.25	5.56	26.9	47.19	1.698	3655	278.8	258.6	273.7	278.8
5	21.80	5.45	26.9	47.75	1.686	3665	278.6	257.2	272.9	278.3
6	20.55	5.14	27.0	49.31	1.652	3700	279.5	254.7	272.1	278.3
7	21.10	5.28	27.0	48.63	1.666	3730	278.8	255.5	272.1	278.0
8	21.55	5.39	26.9	48.06	1.679	3655	279.4	257.2	273.3	278.8
9	21.40	5.35	26.9	48.25	1.675	3630	279.4	256.9	273.2	278.8
10	22.60	5.65	26.9	46.75	1.708	3740	279.2	260.0	274.6	279.4
НГЦ	20.00	5.00	26.9	50.00	1.639	3610	276.8	250.7	268.8	275.3
ДНФ	20.20	5.05	27.0	49.75	1.643	3700	278.4	252.7	270.5	277.0
ТНМ	19.05	4.76	26.9	51.19	1.615	3780	277.7	249.2	268.5	275.6

^a Массовая доля пластификатора.
^б Массовая доля активного связующего ПВМТ.
^в Объемная доля смеси ПВМТ / пластификатор в соотношении 1 : 4.
^г Массовая доля динитрамида аммония.
^д Плотность композиции.
^е Температура горения.
^ж Удельный импульс.
³ Баллистическая эффективность на 1-й ступени РС.
^u Баллистическая эффективность на 2-й ступени РС.
^κ Баллистическая эффективность на 3-й ступени РС.

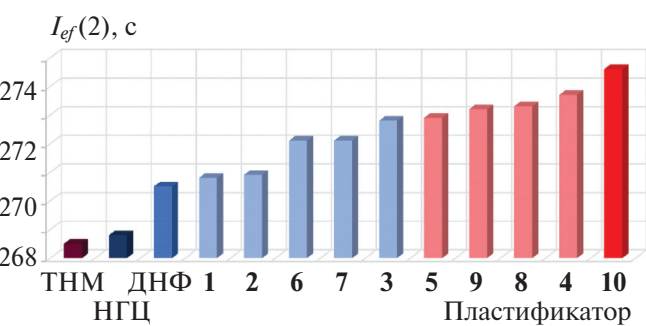


Рис. 2. Величины $I_{ef}(2)$ составов, содержащих 25% ГА, 27 об.% связующего (ПВМТ/пластификатор в соотношении 1 : 4), АДНА (остальное), в зависимости от вида пластификатора.

ров сравнения) на тринитрометил-ОНН-азокси-соединения повышается $I_{ef}(2)$; максимальный прирост его достигает ~4 с в случае образца 10 и не менее 2.5 с при использовании веществ 4, 5, 8 и 9. Такой прирост является значительной величиной, если принять во внимание, что заменяют компонент с содержанием его в композиции на уровне только 20%. В свою очередь, лучшую баллистическую эффективность по достигаемой величине $I_{ef}(3)$ обеспечивают исследуемые пласти-

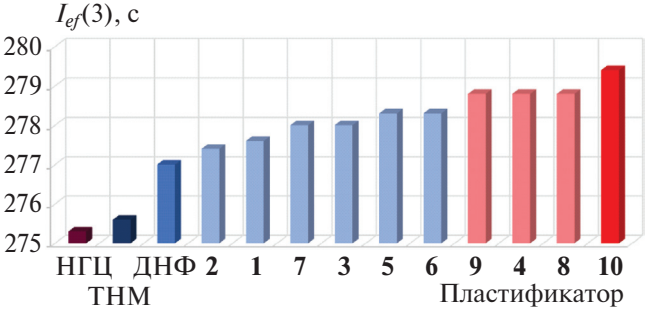


Рис. 3. Величины $I_{ef}(3)$ составов, содержащих 25% ГА, 27 об.% связующего (ПВМТ/пластификатор в соотношении 1 : 4), АДНА (остальное), в зависимости от вида пластификатора.

фикаторы 9, 4, 8, а максимальную — компонент 10.

3.2. Составы: “18% алюминия, 19 об.% связующего (ПВМТ/пластификатор в соотношении 1 : 4), 50% октогена и ПХА (остальное)”

В табл. 3 приведены результаты расчетов для составов типа (b), в которых варьируется вид пластификатора (1–10 тринитрометил-ОНН-азокси-

Таблица 3. Энергетические характеристики топлив, содержащих 18% Al, 19 об.% связующего (ПВМТ/пластификатор в соотношении 1 : 4), 50% октогена и ПХА (остальное)

Пласти- фикатор	<i>a</i>	<i>б</i>	<i>в</i>	<i>г</i>	d^{∂} , г/см ³	T_c^e , К	$I_{sp}^{жс}$, с	$I_{ef}(1)^3$, с	$I_{ef}(2)^u$, с	$I_{ef}(3)^к$, с
1	11.70	2.925	19.0	17.375	1.936	3860	259.2	262.8	266.0	265.1
2	12.00	3.000	19.1	17.000	1.945	3830	259.2	263.7	266.5	265.4
3	13.20	3.300	19.0	15.500	1.982	3830	259.2	267.4	268.3	266.2
4	13.40	3.350	19.0	15.250	1.989	3850	259.5	268.3	268.9	266.7
5	13.10	3.270	19.0	15.630	1.980	3860	259.1	267.0	268.0	266.1
6	12.25	3.062	19.0	16.688	1.954	3880	259.4	264.8	267.1	265.8
7	12.60	3.150	19.0	16.250	1.965	3900	259.0	265.4	267.2	265.6
8	12.95	3.238	19.0	15.812	1.974	3850	259.7	267.1	268.4	266.5
9	12.85	3.212	19.0	15.938	1.972	3840	259.7	266.9	268.3	266.5
10	13.65	3.412	19.0	14.938	1.997	3840	260.4	270.0	270.2	267.8
НГЦ	11.90	2.975	19.0	17.125	1.943	3820	257.9	262.2	265.0	264.0
ДНФ	12.00	3.000	19.0	17.000	1.947	3880	258.7	263.3	266.0	264.8
ТНМ	11.30	2.825	19.0	17.875	1.925	3920	257.5	260.0	263.8	263.1

^a Массовая доля пластификатора.

^б Массовая доля активного связующего ПВМТ.

^в Объемная доля смеси ПВМТ / пластификатор в соотношении 1 : 4.

^г Массовая доля ПХА.

^д Плотность композиции.

^е Температура горения.

^{жс} Удельный импульс.

³ Баллистическая эффективность на 1-й ступени РС.

^u Баллистическая эффективность на 2-й ступени РС.

^к Баллистическая эффективность на 3-й ступени РС.

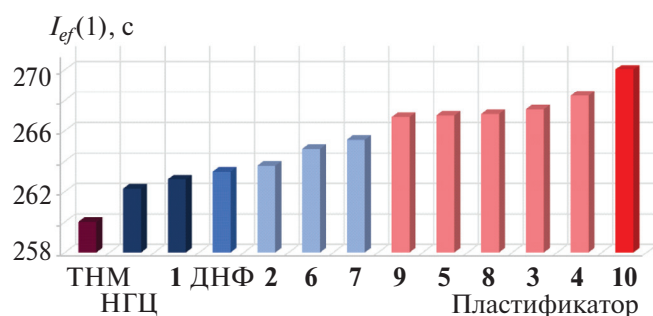


Рис. 4. Величины $I_{ef}(1)$ составов, содержащих 18% алюминия, 19 об.% связующего (ПВМТ/пластификатор в соотношении 1 : 4), 50% октогена и ПХА (остальное), в зависимости от вида пластификатора.

соединений из табл. 1, НГЦ, ДНФ и ТНМ). Эти результаты представлены в виде гистограмм зависимости $I_{ef}(1)$, $I_{ef}(2)$ и $I_{ef}(3)$ от вида пластификатора на рис. 4–6. Анализ приведенных данных показывает, что замена пластификатора ДНФ на тринитрометил-*ONN*-азокси-соединения 2–10 повышает $I_{ef}(1)$, максимальный прирост которого достигает 6.5 с в случае образца 10 и 3.5–4 с при использовании веществ 3–5, 8 и 9. Прирост величины $I_{ef}(2)$ в результате замены пластификатора

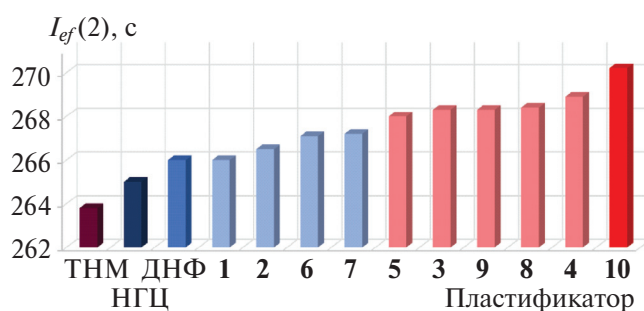


Рис. 5. Величины $I_{ef}(2)$ составов, содержащих 18% алюминия, 19 об.% связующего (ПВМТ/пластификатор в соотношении 1 : 4), 50% октогена и ПХА (остальное), в зависимости от вида пластификатора.

ДНФ на тринитрометил-*ONN*-азокси-соединения 1–10 достигает максимального значения 4.3 с в случае образца 10, а вещества 3–5, 8 и 9 обеспечивают преимущество не менее чем 2 с.

В свою очередь, прирост величины $I_{ef}(3)$ в результате замены пластификатора ДНФ на тринитрометил-*ONN*-азокси-соединения 1–10 достигает 2.8 с также при использовании образца 10, а вещества 3, 4, 8 и 9 обеспечивают преимущество не менее чем 1.5 с. На всех трех ступенях РС новые пластификаторы 5, 3, 9 и 8 обеспечивают макси-

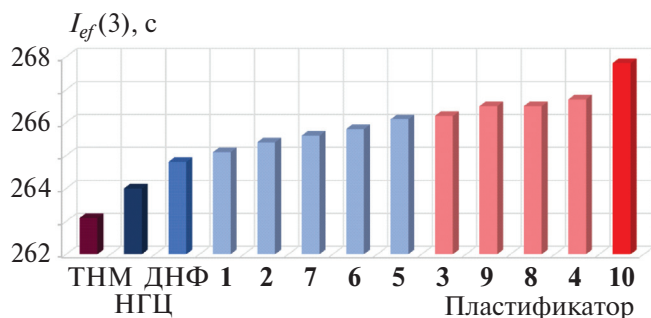


Рис. 6. Величины $I_{ef}(3)$ составов, содержащих 18% алюминия, 19 об.% связующего (ПВМТ/пластификатор в соотношении 1:4), 50% октогена и ПХА (остальное), в зависимости от вида пластификатора.

мальную баллистическую эффективность, а компоненты 4 и 10 — еще более высокую.

Чтобы объяснить, почему каждый из изучаемых пластификаторов обладает преимуществом или уступает в сравнении с другими образцами, был проведен статистический анализ. Такие свойства пластификатора, как энтальпия образования, плотность, коэффициент насыщенности кислородом и содержание водорода, каждое в отдельности, очевидным образом влияют на баллистическую эффективность всей топливной композиции, но изменение перечисленных базовых параметров конкретного компонента, как правило, приводит к изменению и других его характеристик. Поэтому мы провели математический анализ результатов расчета величин эффективных импульсов, представив их для каждой из исследованных систем (**a** — с гидридом алюминия, **b** — с алюминием и **c** — без алюминия или его гидрида) на каждой из трех ступеней РС уравнением

$$I_{ef}(n)_{aj} = k_{a1} + k_{a2}H_j + k_{a3}\alpha_j + k_{a4}d_j + k_{a5}\Delta H_{f,j}^{\circ}, \quad (I)$$

где H_j — содержание водорода, d_j — плотность (в г/см³), $\Delta H_{f,j}^{\circ}$ (в кДж/кг) энтальпия образования j -го пластификатора. Индексы “a”, “b” и “c” характеризуют тип исследуемой системы. Также были составлены подобные уравнения для $I_{ef}(2)$ и $I_{ef}(3)$. Анализ зависимостей мы проводили методом линейного программирования скорейшим спуском с помощью графического пакета анализа данных SigmaPlot. В целом были проанализированы девять уравнений для трех ступеней РС ($I_{ef}(1)$, $I_{ef}(2)$ и $I_{ef}(3)$) и для трех типов составов (**a**, **b** и **c**).

В результате определены параметры этих уравнений. Средние отклонения величин $I_{ef}(n)$, рас-

считанные по уравнениям типа (I), от величин $I_{ef}(n)$, полученных в результате термодинамических расчетов и представленных в табл. 2–4, на всех трех ступенях РС составляют для систем **a** с гидридом алюминия 0.1 с, для систем **b** с алюминием — 0.15 с, а для систем **c** без металла — 0.3 с. Величины полученных коэффициентов k_1 – k_5 для топливных систем **a**, **b** и **c** на трех ступенях РС приведены в табл. 4.

Анализ величин коэффициентов k_i (табл. 4) позволяет сделать ряд выводов. Прежде всего, следует отметить, что влияние большинства параметров практически не зависит от ступени РС для составов с алюминием или его гидридом.

В изученных выше (см. табл. 2) составах с ГА вклад ΔH_f° пластификатора характеризуется коэффициентом k_5 , равным примерно 0.0014 для всех трех ступеней РС, и каждые 100 кДж/кг энтальпии пластификатора приводят к увеличению I_{ef} на ~0.15 с. При этом вклад величины α характеризуется коэффициентом k_3 — каждые 0.2 доли α пластификатора приводят к приросту I_{ef} на ~0.3 с. Вклад содержания водорода характеризуется коэффициентом k_2 — каждый процент водорода в пластификаторе приводит к росту I_{ef} на ~1.4 с. В то же время только влияние плотности, характеризующееся коэффициентом k_4 , существенно зависит от номера ступени РС, что вполне закономерно, и значительно снижается с ростом номера ступени (табл. 5).

В изученных выше (см. табл. 3) составах с Al прирост I_{ef} от увеличения энтальпии пластификатора (коэффициент k_5) незначительно ниже, чем в аналогичной системе с ГА (~0.0095 против ~0.0013 с соответственно). Вклад величины α (коэффициент k_3) также отличается от состава с ГА — каждые 0.2 доли α в пластификаторе приводят к увеличению I_{ef} на ~0.23 с, что на ~20% меньше, чем в аналогичных составах с ГА. Это может быть легко объяснено тем, что базовая композиция (**a**) с 25% ГА, включающая все компоненты кроме пластификатора, характеризуется весьма низкой величиной α (0.43), и при введении пластификатора НГЦ величина α хоть и повышается до ~0.53, но это все же несколько ниже оптимальных величин α (~0.7). С другой стороны, базовая рецептура с Al без пластификатора характеризуется более высокой величиной α (0.56), а с пластификатором НГЦ α повышается до ~0.61, т.е. составы с ГА в большей степени нуждаются в активном оки-

Таблица 4. Вычисленные коэффициенты k_i в уравнении (I) для составов a , b и c

Коэффициенты	Номер ступени	Тип состава		
		$a - c$ ГА	$b - c$ АІ	$c -$ без АІ или ГА
k_1	1	220.6	234.4	216.1
	2	252.6	248.2	234.1
	3	266.4	252.5	240.6
k_2	1	1.382	1.220	1.42
	2	1.415	1.231	1.43
	3	1.405	1.236	1.43
k_3	1	1.364	1.090	-0.34
	2	1.439	1.147	-0.27
	3	1.458	1.175	-0.27
k_4	1	17.48	15.96	16.79
	2	8.64	9.07	10.25
	3	4.11	5.62	6.98
k_5	1	1.3×10^{-3}	9.45×10^{-4}	1.21×10^{-3}
	2	1.3×10^{-3}	9.07×10^{-4}	1.22×10^{-3}
	3	1.4×10^{-3}	9.59×10^{-4}	1.20×10^{-3}

Таблица 5. Энергетические характеристики топлив, содержащих 19 об.% связующего (ПВМТ/пластификатор в соотношении 1 : 4), 50% октогена и ПХА (остальное)

Пластификатор	a	b	v	z	d^{∂} , г/см ³	T_c^e , К	$I_{sp}^{жс}$, с	$I_{ef}(1)^3$, с	$I_{ef}(2)^u$, с	$I_{ef}(3)^k$, с
1	12.30	3.0750	19.0	34.63	1.841	3230	250.6	244.6	252.6	254.1
2	12.60	3.1500	19.0	34.25	1.849	3250	251.1	246.0	253.5	254.8
3	13.85	3.4625	19.0	32.69	1.884	3250	251.0	249.4	255.2	255.6
4	14.05	3.5125	19.0	32.44	1.891	3250	251.2	250.3	255.8	256.0
5	13.80	3.4500	19.0	32.75	1.882	3270	251.3	249.4	255.3	255.8
6	12.85	3.2125	19.0	33.94	1.857	3260	251.0	246.7	253.9	254.9
7	13.25	3.3125	19.0	33.44	1.868	3250	250.2	247.0	253.6	254.4
8	13.60	3.4000	19.0	33.00	1.877	3260	251.5	249.2	255.4	255.9
9	13.50	3.3750	19.0	33.13	1.874	3255	251.6	249.0	255.3	255.9
10	14.35	3.5875	19.0	32.06	1.898	3270	251.4	251.2	256.3	256.4
НГЦ	12.50	3.1250	19.0	34.38	1.847	3200	249.3	244.0	251.7	253.0
ДНФ	12.65	3.1625	19.0	34.19	1.850	3250	250.2	245.3	252.8	254.0
ТНМ	11.85	2.9625	19.0	35.19	1.830	3195	246.5	239.4	247.9	249.7

^a Массовая доля пластификатора.^b Массовая доля активного связующего ПВМТ.^c Объемная доля смеси ПВМТ/пластификатор в соотношении 1 : 4.^d Массовая доля ПХА.^e Плотность композиции.^f Температура горения.^{жс} Удельный импульс.³ Баллистическая эффективность на 1-ой ступени РС.^u Баллистическая эффективность на 2-ой ступени РС.^k Баллистическая эффективность на 3-ей ступени РС.

слителе, чем составы с Al. В свою очередь, влияние содержания водорода в составах с Al (коэффициент k_2) высоко — каждый дополнительный процент водорода в пластификаторе приводит к росту I_{ef} на ~ 1.25 с, что примерно на 10% ниже, чем в составах с ГА.

3.3. Составы без металла с высоким содержанием октогена и активным связующим

Для многих задач требуется использовать топлива, не имеющие конденсированных продуктов сгорания, т.е. без металлов или их гидридов. Простейшей рецептурой безметалльной композиции является смесь окислителя, например ПХА, с углеводородным связующим (УС), например УС ($H_{119.2}C_{72.15}O_{0.68}$; $\Delta H_f^\circ = -393$ кДж/кг; $d = 0.92$ [17]). Состав “10% УС + 90% ПХА (объемная доля связующего — 19 об.%)” характеризуется следующими параметрами: $I_{sp} = 240.4$ с; $d = 1.754$ г/см³; $I_{ef}(1) = 226.0$ с; $I_{ef}(2) = 238.0$ с; $I_{ef}(3) = 241.7$ с. Использование активного связующего с ПХА в этом случае совсем неэффективно, поскольку содержание кислорода во всей рецептуре значительно выше оптимального. Однако замена большей части ПХА ($\alpha = 2.25$) в композиции с октогеном ($\alpha = 0.67$) с применением активного связующего позволяет получить существенно более высокие показатели, например, состав “3.125% ПВМТ + 13.5% НГЦ + 50% октоген + 34.38% ПХА (объемная доля связующего — также 19%)” обеспечивает следующие характеристики: $I_{sp} = 249.3$ с; $d = 1.847$ г/см³; $I_{ef}(1) = 244.0$ с; $I_{ef}(2) = 251.7$ с; $I_{ef}(3) = 253.0$ с.

Полезно было изучить, как повлияет замена НГЦ или ДНФ в последней рецептуре на изучаемые тринитрометил-ОНН-азокси-производные при сохранении объемной доли связующего на уровне 19% при том же соотношении его компонентов (табл. 5). Полученные результаты расчетов представлены в виде гистограмм на рис. 7–9, анализ которых показывает, что ДНФ обеспечивает энергетические характеристики немного более высокие, чем НГЦ.

Прирост величин $I_{ef}(1)$, $I_{ef}(2)$ и $I_{ef}(3)$ при замене ДНФ тринитрометил-ОНН-азокси-соединениями достигает 6, 3.5 и 2.5 с соответственно в случае компонента 10, при этом пять из изучаемых новых образцов 3–5 и 8–10 обеспечивают преимущество по сравнению с ДНФ не менее, чем 4, 2 и 1.5 с соответственно. На первых двух ступенях РС пла-

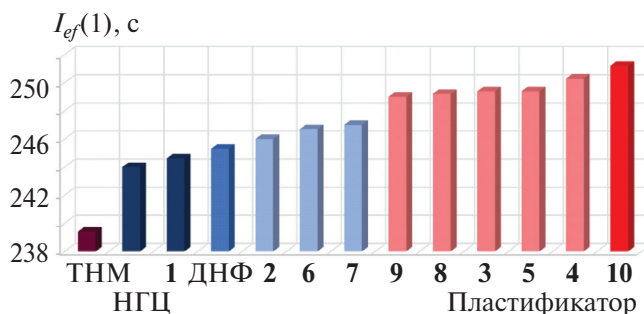


Рис. 7. Величины $I_{ef}(1)$ составов, содержащих 19 об.% связующего (ПВМТ/пластификатор в соотношении 1 : 4), 50% октогена и ПХА (остальное), в зависимости от вида пластификатора.

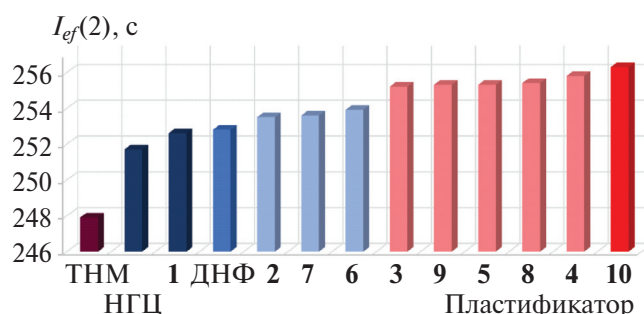


Рис. 8. Величины $I_{ef}(2)$ составов, содержащих 19 об.% связующего (ПВМТ/пластификатор в соотношении 1 : 4), 50% октогена и ПХА (остальное), в зависимости от вида пластификатора.

стификаторы обеспечивают приблизительно равную максимальную баллистическую эффективность, а пластификаторы 4 и 10 — более высокую. На 3-ей ступени компонент 10 превосходит по эффективности лишь на ~ 0.5 с образцы 4, 5, 8 и 9.

Обработка данных табл. 5 в соответствии с тем же алгоритмом, что был описан выше, т.е. поиск коэффициентов k_1 – k_5 уравнения (I) для оценки того, как параметры пластификатора влияют на энергетические характеристики топлив, содержащих 19 об.% связующего (ПВМТ/пластификатор 1 : 4), 50% октогена и ПХА (остальное), показал интересный результат (табл. 4). Коэффициенты k_2 , k_4 и k_5 , характеризующие вклады содержания водорода, плотности и ΔH_f° , достаточно близки к тем, что были показаны для составов с алюминием или его гидридом, однако обращает на себя внимание тот факт, что k_3 , характеризующий зависимость от α , есть величина отрицательная, пусть и небольшая (приблизительно равная -0.3). Это означает, что если α пластификатора увеличится, например, на 0.5 при прочих равных условиях, то величины $I_{ef}(n)$ снизятся на 0.15 с, что ниже уровня погрешности, обеспечиваемого ме-

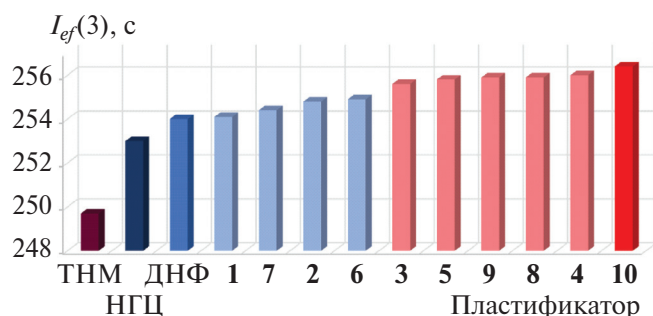


Рис. 9. Величины $I_{ef}(3)$ составов, содержащих 19 об.% связующего (ПВМТ/пластификатор в соотношении 1:4), 50% октогена и ПХА (остальное), в зависимости от вида пластификатора.

тодом обработки имеющихся результатов расчетов. Почему же так снизилось влияние α при переходе от составов на основе алюминия или его гидрида к безметалльным композициям? Очевидно, это связано с тем, что в базовых рецептурах с алюминием или его гидридом величины α составляют 0.56 и 0.42 соответственно, тогда как в составах без металла $\alpha = 0.91$, что даже выше оптимального, т.е. в такой рецептуре нет необходимости увеличивать именно α пластификатора. Таким образом, наиболее эффективные из изученных образцов на основе тринитрометил-*ONN*-азокси-производных в исследуемых составах без металла обладают преимуществом по сравнению с пластификаторами сравнения, в основном за счет повышенных значений энтальпии образования и плотности.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С помощью термодинамических расчетов проведено исследование энергетического потенциала представителей класса тринитрометил-*ONN*-азоксифуразанов в качестве пластификаторов активного связующего СТТ, содержащих алюминий или гидрид алюминия, а также в безметалльных топливных композициях. Установлены эмпирические зависимости величин $I_{ef}(n)$ для трех типов изученных топливных композиций от энтальпии образования, плотности, содержания водорода и величины коэффициента насыщения кислородом пластификатора.

Проведенные исследования показали, что предложенные структуры являются высокоэффективными энергоемкими компонентами, обеспечивающими в СТТ высокие значения удельного и эффективного импульсов в составах: без металлосоодержащих добавок — до 256 с, с алюминием —

до 268 с, с гидридом алюминия — до 280 с. Они не только обладают значительным преимуществом в сравнении с уровнем таких пластификаторов, как тетранитрометан и нитроглицерин, но также превосходят аналогичные характеристики составов с наиболее мощным перспективным пластификатором СТТ — динитрофуразаном, преимущество новых пластификаторов над которым достигает 6, 7 и 4 с соответственно.

Проведенный анализ позволяет сделать вывод о перспективности поиска новых высокоэффективных компонентов СТТ в ряду тринитрометил-*ONN*-азокси-производных высокоэнтальпийных гетероциклических соединений.

Работа выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования высокопроизводительными вычислительными ресурсами МГУ им. М.В. Ломоносова (проекты 2065, 2312 и 2331).

Работы проводились по темам госзадания (темы № АААА-А19-119101690058-9 и № АААА-А19-119120690042-9). Расчеты ресурсоемкими методами осуществлялись за счет гранта Российского научного фонда (проект № 23-71-00005).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лемперт Д.Б., Нечипоренко Г.Н., Согласнова С.И. // Хим. физика. 1999. Т. 18. С. 86.
2. Лемперт Д.Б., Нечипоренко Г.Н., Согласнова С.И. // Физика горения и взрыва. 2009. Т. 45. С. 58. <https://doi.org/10.1007/s10573-009-0021-9>
3. Lempert D., Kazakov A., Sheremetev A. // Mendeleev Commun. 2022. V. 32. P. 601. <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2022.09.010>
4. Luk'yanov O.A., Salamonov Y.B., Struchkov Y.T., Burtshev Y.N., Kuz'min V.S. // Mendeleev Commun. 1992. V. 2. P. 52. <https://doi.org/10.1070/MC1992v002n02ABEN000127>
5. Лукьянов О.А., Похвиснева Г.В., Терникова Т.В., Шлыкова Н.И., Саламонов Ю.Б. // Изв. АН. Сер. хим. 2009. № 10. С. 2000. <https://doi.org/10.1007/s11172-009-0283-0>
6. Лукьянов О.А., Похвиснева Г.В., Терникова Т.В., Шлыкова Н.И., Шагаева М.Е. // Изв. АН. Сер. хим. 2011. № 8. С. 1678. <https://doi.org/10.1007/s11172-011-0254-0>
7. Лукьянов О.А., Парахин В.В., Похвиснева Г.В., Терникова Т.В. // Изв. АН. Сер. хим. 2012. № 2. С. 353. <https://doi.org/10.1007/s11172-012-0049-y>
8. Лукьянов О.А., Похвиснева Г.В., Терникова Т.В., Шлыкова Н.И. // Изв. АН. Сер. хим. 2012. № 2. С. 358. <https://doi.org/10.1007/s11172-012-0050-5>

9. Лукьянов О.А., Парахин В.В. // Изв. АН. Сер. хим. 2012. № 8. С. 1566.
<https://doi.org/10.1007/s11172-012-0210-7>
10. Лукьянов О.А., Похвиснева Г.В., Терникова Т.В. // Изв. АН. Сер. хим. 2012. № 9. С. 1767.
<https://doi.org/10.1007/s11172-012-0245-9>
11. Парахин В.В., Лукьянов О.А. // Изв. АН. Сер. хим. 2013. № 2. С. 514.
<https://doi.org/10.1007/s11172-013-0071-8>
12. Парахин В.В., Лукьянов О.А. // Изв. АН. Сер. хим. 2013. № 9. С. 2007.
<https://doi.org/10.1007/s11172-013-0291-y>
13. Лукьянов О.А., Похвиснева Г.В., Терникова Т.В., Шлыкова Н.И. // Изв. АН. Сер. хим. 2015. № 1. С. 83.
<https://doi.org/10.1007/s11172-015-0824-7>
14. Лукьянов О.А., Похвиснева Г.В., Терникова Т.В., // Там же. 2015. № 1. С. 137.
<https://doi.org/10.1007/s11172-015-0832-7>
15. Zhang J., Bi F., Lian P., Zhang J., Wang B. // Chin. J. Org. Chem. 2017. V. 37. № 10. P. 2736.
16. <https://doi.org/10.6023/cjoc201701014> Лукьянов О.А., Парахин В.В. 3-(Тринитрометил-ОНN-азокси)-4-нитраминофуразаны и способы их получения: Патент. РФ 2485108. // Б.И. 2013. № 17.
17. Lempert D.B., Nechiporenko G.N., Manelis G.B. // Cent. Eur. J. Energ. Mater. 2006. V. 3. P. 73.
18. Трусев Б.Г. // Тез. докл. Междунар. конф. по хим. термодинамике. СПб.: НИИ химии СПбГУ, 2002. С. 483.
19. Гудкова И.Ю., Зюзин И.Н., Лемперт Д.Б. // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 1. С. 34.
<https://doi.org/10.31857/S0207401X2201006X>
20. Зюзин И.Н., Гудкова И.Ю., Лемперт Д.Б. // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 9. С. 52.
<https://doi.org/10.31857/S0207401X20090149>
21. Зюзин И.Н., Гудкова И.Ю., Лемперт Д.Б. // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 7. С. 24.
<https://doi.org/10.31857/S0207401X2107013X>
22. Зюзин И.Н., Гудкова И.Ю., Лемперт Д.Б. // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 9. С. 45.
<https://doi.org/10.31857/S0207401X2209014X>
23. Зюзин И.Н., Гудкова И.Ю., Лемперт Д.Б. // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 12. С. 36.
<https://doi.org/10.31857/S0207401X22120123>
24. Павловец Г.Я., Цуцуран В.И. Физико-химические свойства порохов и ракетных топлив. М.: Изд-во Министерства обороны, 2009.
25. Westwell M.S., Searle M.S., Wales D.J., Williams D. // J. Amer. Chem. Soc. 1995. V. 117. № 18. P. 5013.
<https://doi.org/10.1021/ja00123a001>
26. Котомин А.А., Козлов А.С. Плотность органических соединений. Метод расчета плотности по вкладам фрагментов молекул: Учеб. пособие. СПб.: СПбГТИ (ТУ), 2005.
27. Voevodin V.V., Antonov A.S., Nikitenko D.A. et al. // Supercomput. Front. Innov. 2019. V. 6. № 2. P. 4.
<https://doi.org/10.14529/jsfi190201>
28. Воеводин В., Жуматий С., Соболев С. и др. // Открытые системы. СУБД. 2012. Т. 7. С. 36.
29. Nikitenko D., Voevodin V., Zhumatiy S. // Supercomput. Front. Innov. 2018. V. 5. № 2. P. 4.
<https://doi.org/10.14529/jsfi180201>

SOME HIGH-ENERGY TRINITROMETHYL-ONN-FURAZANS AS BINDER PLASTICIZERS IN MODEL SOLID COMPOSITE PROPELLANTS

V. V. Parakhin¹, V. M. Volokhov², E. S. Amosova², I. I. Akostelov³, D. B. Lempert^{2*}

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

²Zelinsky Institute of Organic Chemistry Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, Russia

³Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia

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

To identify promising areas for the search for high-energy materials, a comprehensive analysis of the energy potential of compounds of various classes is an urgent need. This work is devoted to the study of the energy potential of some organic compounds containing the $-N=N(O)-C(NO_2)_3$ fragment in their structure as plasticizers of a polymeric binder in solid composite propellants. Nine trinitromethyl-ONN-azoxy-derivatives of furazan and one similar methane compound were studied, four of which are actually synthesized substances, the rest are still hypothetical structures. The ballistic efficiency of solid composite propellants of three different types (without metal, with aluminum and with aluminum hydride), in which one of the studied compounds with a trinitromethyl-ONN-azoxy fragment acts as a plasticizer of the polymer binder, the values of the enthalpy of formation and density of which were determined by the calculated way, and a comparison of the ballistic efficiency of such propellants with similar compositions containing the most powerful of the currently considered energy-intensive components as a plasticizer: nitroglycerin, tetranitromethane, or dinitrofurazan. It has been shown that practically all the studied representatives of the class of trinitromethyl-ONN-diazeno oxides are significantly superior in terms of ballistic efficiency to the reference plasticizers.

Keywords: trinitromethyl-ONN-azoxy compounds, solid composite propellants (SCP), plasticizer, enthalpy of formation, density, thermodynamic calculations, specific impulse, effective impulse.

REFERENCES

1. Lempert D.B., Nechiporenko G.N., Soglasnova S.I. // Khim. Fiz. 1999. V. 18. P. 86.
2. Lempert D.B., Nechiporenko G.N., Soglasnova S.I. // Comb. Explos. Shock Waves. 2009. V. 45. P. 160. <https://doi.org/10.1007/s10573-009-0021-9>
3. Lempert D., Kazakov A., Sheremetev A. // Mendelev Commun. 2022. V. 32. P. 601. <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2022.09.010>
4. Luk'yanov O.A., Salamonov Y.B., Struchkov Y.T., Burtshev Y.N., Kuz'min V.S. // Mendelev Commun. 1992. V. 2. P. 52. <https://doi.org/10.1070/MC1992v002n02ABEH000127>
5. Luk'yanov O.A., Pokhvisneva G.V., Ternikova T.V., Shlykova N.I., Salamonov Yu.B. // Russ. Chem. Bull. 2009. V. 58. P. 2063. <https://doi.org/10.1007/s11172-009-0283-0>
6. Luk'yanov O.A., Pokhvisneva G.V., Ternikova T.V., Shlykova N.I., Shagayeva M.E. // Russ. Chem. Bull. 2011. V. 60. P. 1703. <https://doi.org/10.1007/s11172-011-0254-0>
7. Luk'yanov O.A., Parakhin V.V., Pokhvisneva G.V., Ternikova T.V. // Russ. Chem. Bull. 2012. V. 61. P. 355. <https://doi.org/10.1007/s11172-012-0049-y>
8. Luk'yanov O.A., Pokhvisneva G.V., Ternikova T.V., Shlykova N.I. // Russ. Chem. Bull. 2012. V. 61. P. 360. <https://doi.org/10.1007/s11172-012-0050-5>
9. Luk'yanov O.A., Parakhin V.V. // Russ. Chem. Bull. 2012. V. 61. P. 1582. <https://doi.org/10.1007/s11172-012-0210-7>
10. Luk'yanov O.A., Pokhvisneva G.V., Ternikova T.V. // Russ. Chem. Bull. 2012. V. 61. P. 1783. <https://doi.org/10.1007/s11172-012-0245-9>
11. Parakhin V.V., Luk'yanov O.A. // Russ. Chem. Bull. 2013. V. 62. P. 516. <https://doi.org/10.1007/s11172-013-0071-8>
12. Parakhin V.V., Luk'yanov O.A. // Russ. Chem. Bull. 2013, V. 62. P. 2007. <https://doi.org/10.1007/s11172-013-0291-y>
13. Luk'yanov O.A., Pokhvisneva G.V., Ternikova T.V., Shlykova N.I. // Russ. Chem. Bull. 2015. V. 64. P. 83. <https://doi.org/10.1007/s11172-015-0824-7D>
14. Luk'yanov O.A., Pokhvisneva G.V., Ternikova T.V., Shlykova N.I. // Russ. Chem. Bull. 2015. V. 64. P. 137. <https://doi.org/10.1007/s11172-015-0832-7>
15. Zhang J., Bi F., Lian P., Zhang J., Wang B. // Chin. J. Org. Chem. 2017. V. 37. P. 2736. <https://doi.org/10.6023/cjoc201701014>
16. Luk'yanov O.A., Parakhin V.V. 3-(trinitromethyl-ONN-azoxy)-4-nitraminofurazans and methods for production thereof. Patent of Russian Federation 2455108. 2013.
17. Lempert D.B., Nechiporenko G.N., Manelis G.B. // Cent. Eur. J. Energ. Mater. 2006. V. 3. P. 73.
18. Trusov B.G. // XIV International Symposium on Chemical Thermodynamics. St. Petersburg. 2002. P. 483.
19. Gudkova I.Yu., Zyuzin I.N., Lempert D.B. // Russ. J. Phys. Chem. B. 2022. V. 16. P. 58. <https://doi.org/10.1134/S1990793122010067>
20. Zyuzin I.N., Gudkova I.Yu., Lempert D.B. // Russ. J. Phys. Chem. B. 2020. V. 14. P. 804. <https://doi.org/10.1134/S1990793120050140>

21. Zyuzin I.N., Gudkova I.Yu., Lempert D.B. // Russ. J. Phys. Chem. B. 2021. V. 15. P. 611.
<https://doi.org/10.1134/S1990793121040138>
22. Zyuzin I.N., Gudkova I.Yu., Lempert D.B. // Russ. J. Phys. Chem. B. 2022. V. 16. P. 902.
<https://doi.org/10.1134/S1990793122050141>
23. Zyuzin I.N., Gudkova I.Yu., Lempert D.B. // Russ. J. Phys. Chem. B. 2022. V. 16. P. 902.
<https://doi.org/10.1134/S1990793122050141>
24. Pavlovets G.Ya., Tsutsuran V.I. Physical and Chemical Properties of Gunpowders and Rocket Propellants. Moscow: Minist. Oborony, 2009 [in Russian].
25. Westwell M.S., Searle M.S., Wales D.J., Williams D. // J. Am. Chem. Soc. 1995. V. 117. P. 5013.
<https://doi.org/10.1021/ja00123a001>
26. Kotomin A.A., Kozlov A.S. Density of organic compounds. Calculation of density from contributions of molecular fragments. Saint-Petersburg: St. Petersburg State Technological Institute (Technical University), 2005 [in Russian].
27. Voevodin V.V., Antonov A.S., Nikitenko D.A. et al. // Supercomput. Front. Innov. 2019. V. 6. № 2. P. 4.
<https://doi.org/10.14529/jsfi190201>
28. Voevodin V., Zhumatiy S., Sobolev S. et al. // Otkrytye sistemy. SUBD [in Russian]. 2012. V. 7. P. 36.
29. Nikitenko D., Voevodin V., Zhumatiy S. // Supercomput. Front. Innov. 2018. V. 5. № 2. P. 4.
<https://doi.org/10.14529/jsfi180201>

УДК 66.092-977

ПАРАМЕТРЫ РАЗЛОЖЕНИЯ И ГОРЕНИЯ ТРОСТНИКОВОЙ РАСТИТЕЛЬНОСТИ. 1. МАКРОКИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНОГО РАЗЛОЖЕНИЯ И ПИРОЛИЗА

© 2024 г. Р. М. Асеева¹, Е. Ю. Круглов^{1*}, А. А. Кобелев¹, Ю. К. Нагановский², Б. Б. Серков¹

¹Академия государственной противопожарной службы МЧС России, Москва, Россия

²Всероссийский научно-исследовательский институт противопожарной обороны МЧС России, Балашиха, Россия

*E-mail: 89268196698@mail.ru

Поступила в редакцию 12.05.2023;

после доработки 15.06.2023;

принята в печать 20.06.2023

Сформулированы параметры разложения и горения тростниковых растений, характеризующие горючий материал и необходимые для физико-математического моделирования возникновения и развития пожара, определения риска его последствий. По результатам термогравиметрического анализа дана оценка содержания основных компонентов в листьях и стебле растения, определены механизм и параметры макрокинетики их термоокислительного разложения и пиролиза.

Ключевые слова: тростник, основные компоненты, термический анализ, параметры макрокинетики, механизм разложения, ландшафтный пожар.

DOI: 10.31857/S0207401X24050068

ВВЕДЕНИЕ

Огромное многообразие видов ландшафтной природной растительности (лесные хвойные и лиственные деревья, кустарники, тростники, травы и пр.) объединяет наличие в их химическом составе одних и тех же основных химических компонентов в разных пропорциях. Традиционно к ним относят низкомолекулярные вещества (группа так называемых экстрактивов – веществ, экстрагируемых разными растворителями), гемицеллюлозу, целлюлозу, лигнин и минеральные компоненты зольного остатка. Органическая основа растительности обуславливает ее горючесть, возникновение и развитие пожаров, способных распространяться на очень большие площади. Федеральный закон РФ № 454 от 22 декабря 2020 г., вступивший в силу 2 января 2021 г., ввел понятие ландшафтного пожара как процесса горения неконтролируемого, стихийно возникающего и распространяющегося в природной среде, охватывающей разные виды природного ландшафта. Официальная статистика в нашей стране систематически учитывает только ландшафтные лесные пожары. Учет площадей травяных, тростниковых, торфяных, тундровых пожаров, бесконтрольных палов и степных пожаров

до сих пор проводится в рамках лишь экспертных или региональных исследований. Впервые оценка масштаба и динамики ландшафтных пожаров на территории Российской Федерации была сделана в 2020 г. с привлечением современных методов, в том числе средств космического мониторинга [1]. Установлено, что площадь лесных пожаров в 2020 г. на территории РФ составила 16.5 млн га, т.е. только 64% от общей площади ландшафтных пожаров. Четко выявлены два максимума пожарной активности ландшафтной растительности, относящихся к весеннему и летне-осеннему периодам в природных условиях. Весной большинство ландшафтных пожаров приходится на палы сухой травы и тростниковые пожары на больших открытых пространствах, летом – на интенсивные лесные пожары [1, 2].

Пожары тростниковых зарослей очень опасны. Их особенность заключается в способности огня преодолевать водные преграды. Тростник может гореть несмотря на то, что его корни и основания стеблей находятся под водой. Различают два вида тростниковых пожаров. Первый – низовой, охватывает горение опавших листьев и старых заломленных стеблей у земли, при этом стоящие стебли и метелки с семенами не сгорают. Второй – вер-

ховой, при котором тростники сгорают почти полностью, формируются высокие конвективные колонки с интенсивным тепловыделением и выделением густого черного дыма, перенос горящих метелок и недогоревших частиц на сотни метров от кромки пожара, создавая угрозу близким расположенным населенным пунктам. Подобные пожары по интенсивности можно сравнить с верховыми лесными пожарами. Обычно они начинаются именно с низовых пожаров.

Так, по сообщению 28 марта 2020 г. на левом берегу Дона в районе города Ростова-на-Дону возник пожар сухой тростниковой растительности (камыша), предположительно, из-за поджога [3]. В результате резкого усиления ветра (порывы достигали 17 м/с) произошло возгорание и молниеносное распространение верхового пожара, формирование “огненного шторма”. Пожар охватил площадь 25 га, ему была присвоена 4-я степень сложности. Изучению факторов и условий, которые определяют возникновение и распространение тростниковых пожаров, рассмотрению проблемы прогноза и риска их последствий до сих пор не было уделено должного внимания.

Тростниковую растительность наиболее часто используют для изготовления строительного теплоизоляционного материала “камышита”. В последнее время во многих странах ее рассматривают в качестве источника получения энергии в виде биотоплива [4]. В связи с этим были проведены работы по анализу химического состава разных видов тростниковой растительности в зависимости от региона произрастания, а также с целью определения характеристик пиролиза и горения растительной биомассы [5–8].

Цель настоящей работы состояла в получении комплекса базовых экспериментальных данных, характеризующих тростниковую растительность в качестве горючего материала и необходимых для физико-математического моделирования наиболее опасных сценариев пожара, определения риска последствий. Поставлены конкретные задачи исследовательской работы: с использованием методов термического анализа (термогравиметрия (ТГ), дифференциальная термогравиметрия (ДТГ) и дифференциально-сканирующая калориметрия (ДСК)) получить сравнительные данные о химическом составе отдельных частей тростника (стебля и листа); определить макрокинетические па-

раметры и механизм их разложения в инертной и воздушной средах при нагревании до 850 °С.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

К тростниковой растительности относят водные и водно-болотные растения, являющиеся представителями разных ботанических семейств и родов. В качестве объекта исследования использованы образцы из района города Ростов-на-Дону, полученные из летнего сбора урожая 2020 г., однолетних растений семейства злаковых (*Phragmites communis*), так называемого камыша обыкновенного или южного (*Phragmites australis*). Уточнение приводим в связи с частой путаницей привычно используемых названий “камыш” для тростниковых растений из других семейств – осоковых (*Scirpus*) и рогозовых (*Typhaceae*). Исследуемые образцы (фрагменты листьев и стебля) были подвергнуты воздушной сушке в течение длительного времени до содержания влаги в них 5–9%. Среднее отношение массы листьев к общей массе срезанного образца растения было равно 0.54%.

Термический анализ образцов в потоке азота (скорость потока – 50 мл/мин) проводили в динамических условиях нагрева со скоростью 5, 10 и 20 град/мин до температуры 700 °С (с последующей заменой азота на воздух) и далее до 850 °С с использованием термоаналитического “Du Pont-9900”, включающего модули термовесов TGA-951 и калориметра DSC-Q 600. Для анализа образцов при нагреве в таких же динамических условиях, но в воздушной среде применяли как комплекс “Du Pont-9900”, так и синхронный термоанализатор TGA/DSC1 Mettler-Toledo (Switzerland). Масса образцов составляла 5–27 мг.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Химический состав тростниковых растений, как и других видов биомасс, определяют с помощью стандартных химических и физико-химических методов анализа [9, 10]. Их суть заключается в выделении отдельных компонентов растений путем экстракции различными растворителями, обработки кислотами и щелочами, промывания и высушивания, и последующем их анализе с использованием спектрофотометрии, газовой хроматографии, масс-спектрометрии и других физических методов. Процедура анализа довольно длительная, трудоемкая и энергозатратная. Исследование методами термоанализа образ-

цов различных пород древесины показало возможность выделения зон разложения отдельных химических компонентов и быстрой оценки их содержания [11]. Тростниковые растения по своей химической природе близки к древесным растениям лиственных пород. Проведенный нами термический анализ листьев и стебля тростника подтвердил перспективность применения этого метода не только для изучения разложения растения, определения механизма и макрокинетических параметров процесса, но и для экспресс-оценки содержания отдельных компонентов растения.

На рис. 1, 2 представлены в качестве примера кривые термоокислительной деструкции (ТОД) образцов листа и стебля тростника и методом построения гауссианов относительно максимальных пиков на кривой ДТГ выделены зоны, связанные с разложением химических компонентов частей растения. На этих рисунках четко прослеживается многостадийный характер потери массы у образцов при нагревании на воздухе до температуры 800 °С. У листа (рис. 1) первая стадия (до 150 °С) идет с поглощением тепла и обусловлена выделением 7.4% воды. Вторая – в интервале температур 160–260 °С ($T_{max} = 220$ °С) – связана с деструкцией экстрактивных-низкомолекулярных и олигомерных компонентов. Третья стадия (245–

308 °С, $T_{max} = 283$ °С) отнесена нами к ТОД гемицеллюлозы. Четвертая стадия (285–350 °С, $T_{max} = 309$ °С) отражает потери массы при деструкции целлюлозы. Менее определенной является пятая стадия ($T_{max} = 415$ °С), которая вызвана не только деструкцией лигнина, но и окислением образующегося кокса. Подтверждением этого служит большой экзоэффект выделенной стадии ТОД. При нагреве до 800 °С остается 15.3% зольного остатка.

Подобная картина наблюдается при ТОД стебля, однако у стебля она более сложная (рис. 2). Выявлена дополнительная стадия при ТОД целлюлозы, которая отсутствует у листа. Выделены следующие стадии с температурами, соответствующими максимальной скорости потери массы у стебля. Не считая первой стадии испарения влаги, имеем $T_{max} = 190$ °С для экстрактивов, 224 °С – для гемицеллюлозы, 299 °С – для аморфной целлюлозы, 329 °С – для целлюлозы в кристаллическом состоянии, 430 °С – для лигнина, 500 °С – окисление кокса (к моменту достижения этой температуры величина зольного остатка составляет 20.4%). При нагреве до 800 °С остается 7.3% зольного остатка. В табл. 1 приведена оценка содержания основных компонентов листа и стебля по результатам ТГА образцов в воздушной среде.

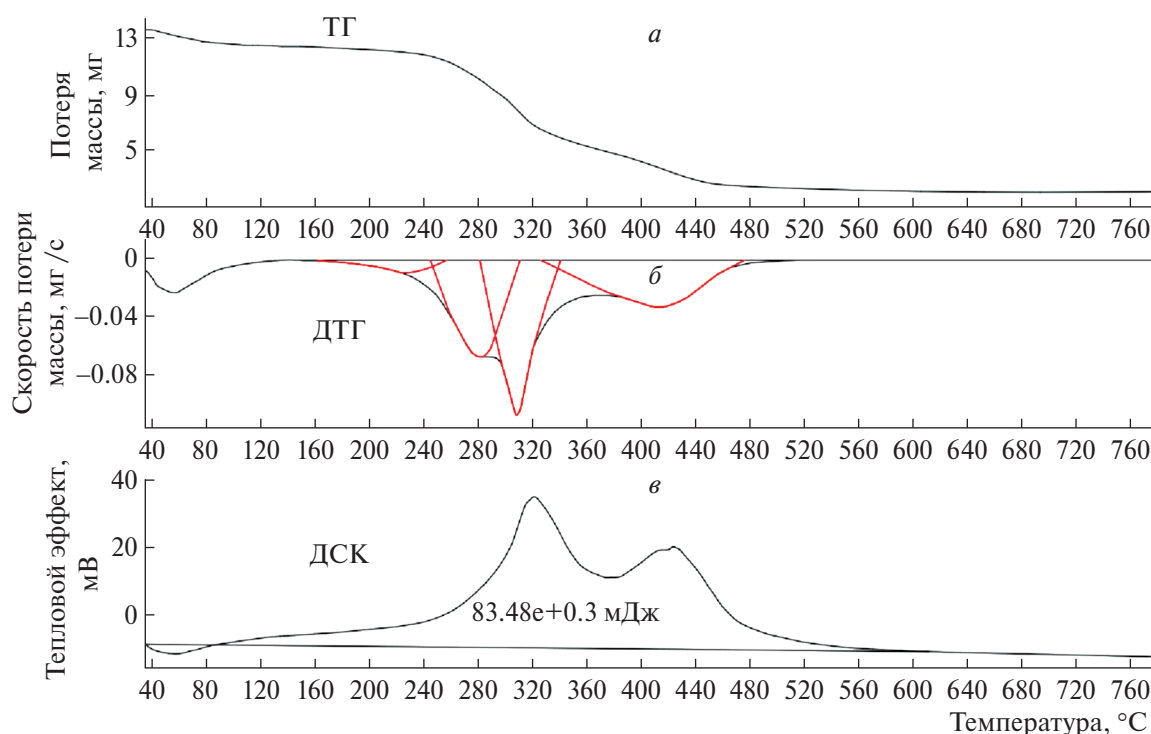


Рис. 1. а – ТГ-, б – ДТГ-, в – ДСК-кривые ТОД листа тростника, полученные при нагревании образца со скоростью 5 °С/мин.

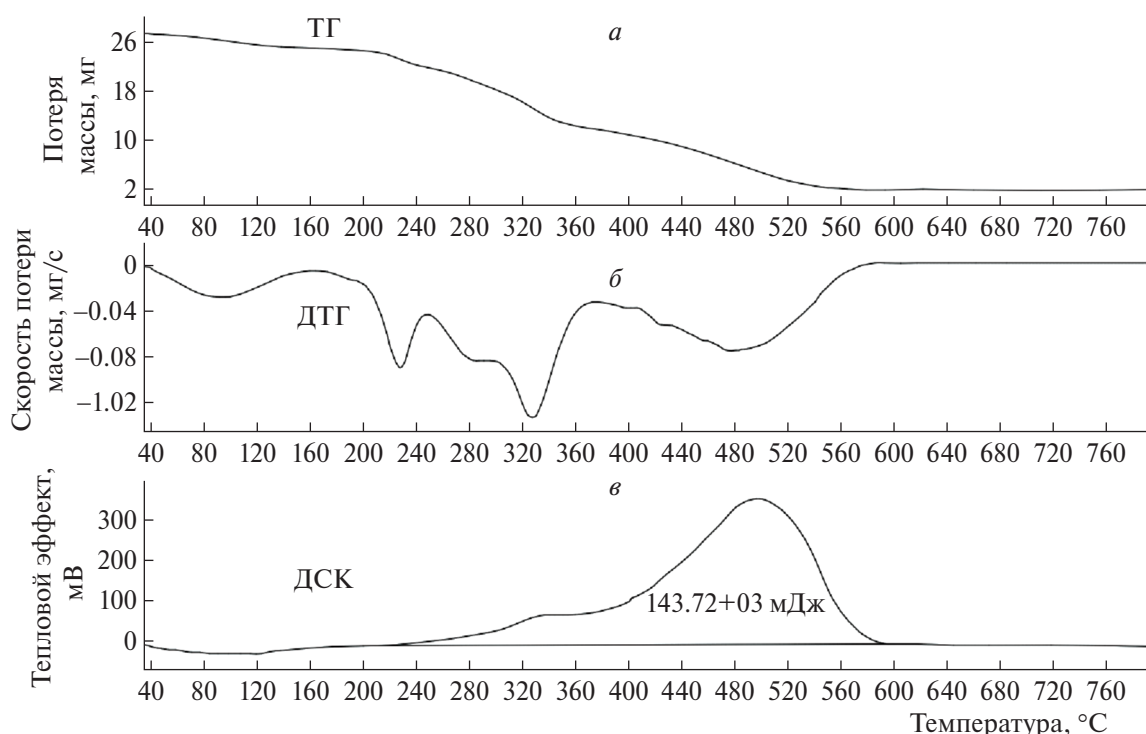


Рис. 2. а – ТГ-, б – ДТГ-, в – ДСК-кривые ТОД стебля тростника при нагревании образца со скоростью 20 °С/мин.

Таблица 1. Химический состав листа и стебля тростника

Лист		Стебель	
Компонент	Содержание, %	Компонент	Содержание, %
Вода	7.4	Вода	9.2
Экстрактивы	7.3	Экстрактивы	7.3
Гемицеллюлоза	23.4	Гемицеллюлоза	13.1
Целлюлоза	33.1	Целлюлоза, в том числе:	43.7
		аморфная	51.5
		кристаллическая	48,5
Лигнин	24.2	Лигнин	25.7
Зола	15.3	Зола	7.3

Как видно из табл. 1, в листе отмечается более высокое содержание гемицеллюлозы, меньше целлюлозы и лигнина, много золы по сравнению со стеблем. Заметим, что по сравнению со стандартным методом определения содержания целлюлозы метод ТГА позволяет сразу выявить целлюлозу в различных физических состояниях и оценить соотношение фаз.

Аналогичным образом проведен анализ химического состава тростника по кривым ТГ и ДТГ, снятым в инертной среде (рис. 3, 4). В расчете на сухое вещество в стебле содержится 7.1% экстрактивов, 13.3% гемицеллюлозы, 44.8% целлюлозы (58% в аморфной форме и 42% – в кристаллической), 8.9% золы и 25% лигнина (по разности). В листе отмечается высокое содержание гемицел-

люлозы – 23.3%, меньшее содержание целлюлозы – 36% и более высокое содержание золы (12.6% по сравнению с 7.86% у стебля). Полагаем, что целлюлоза листа находится только в аморфном состоянии. Характерно, что при пиролизе листа при температуре 700 °С выход кокса ниже (16–18%), чем у стебля (23%). Кокс обогащен минеральными соединениями. Их химический состав зависит от типа почвы, сезона сбора растений. Например, в золе авторами работы [6] обнаружено высокое содержание SiO₂ (особенно в зимнем сборе), окислов щелочно-земельных (CaO, MgO) и щелочных металлов (Na₂O, K₂O). Отложения кремнийсодержащих соединений в растении повышают его механическую прочность. Найденное нами более высокое содержание золы в листьях тростника, чем в стебле, пол-

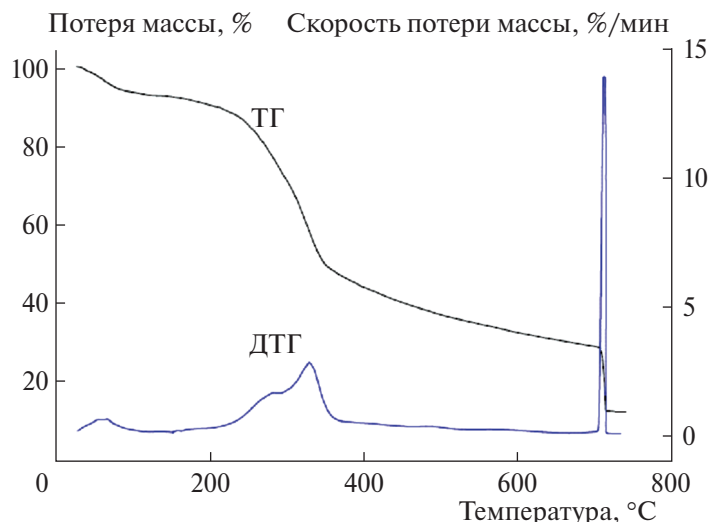


Рис. 3. ТГ- и ДТГ-кривые потери массы при нагревании листа до температуры 700 °C со скоростью 5 °C/мин сначала в азоте, затем в воздушной среде.

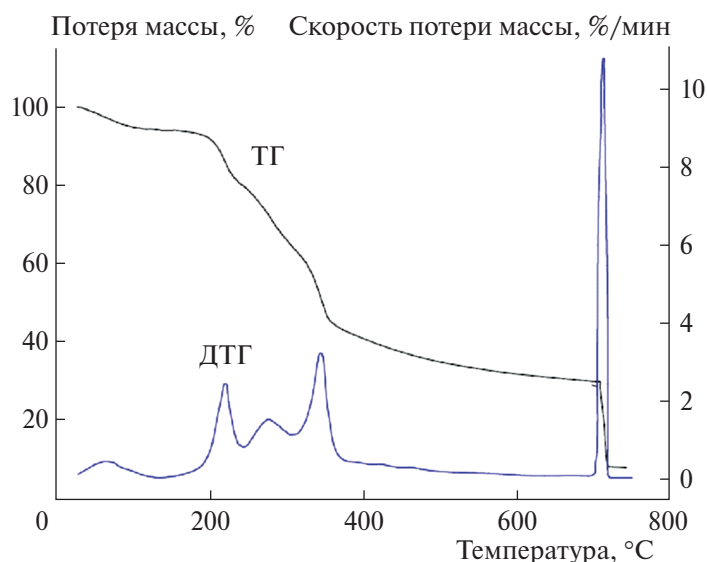


Рис. 4. ТГ- и ДТГ-кривые потери массы при нагревании стебля до температуры 700 °C со скоростью 5 °C/мин сначала в азоте, затем в воздушной среде.

ностью согласуется с детальным анализом основных частей тростника *Phragmites australis*, проведенном в работе [12], а также почвы и воды в месте его произрастания на предмет содержания соединений тяжелых металлов (Cd, Cr, Cu, Hg, Mn, Ni, Pb, Zn). Первичной областью их аккумуляции являются корни растения. Установлено, что концентрация металлов снижается в ряду: корни > корневища > листья > стебли. Выявлена положительная связь между концентрацией тяжелых металлов в каждой части растения и загрязнениями почвы и воды. Поэтому авторами работы [12] было предложено использовать элементы растения для индикации загрязнения окружающей среды.

В целом результаты ТГА по содержанию основных компонентов в частях исследуемого образца тростника в воздушной и инертной среде хорошо согласуются между собой и с известными литературными данными, основанными на стандартных физико-химических методах анализа тростниковых растений.

На рис. 3, 4 показаны ТГ- и ДТГ-кривые листа и стебля тростника, зарегистрированные при скорости нагрева 5 град/мин в потоке азота при температурах 700 °C с последующей заменой среды азота на воздух. Это дало возможность в одном эксперименте оценить количество золы и далее ее влияние на макрокинетические параметры про-

цесса окисления коксового остатка. Термический анализ образцов в динамических условиях при разных скоростях нагрева позволяет определить параметры макрокинетического процесса горения и механизмы ТОД и термической деструкции (ТД) частей тростника на каждой стадии процесса. Расчет кинетических параметров основан на уравнении Аррениуса в виде

$$\frac{d\alpha}{dT} = \left(\frac{A}{\beta}\right) \exp(-E/RT) f(\alpha), \quad (1)$$

где α — степень превращения, T — температура, A — предэкспоненциальный множитель, E — эффективная энергия активации, β — скорость нагрева, R — универсальная газовая постоянная, $f(\alpha)$ — функция степени превращения, которая характеризует механизм процесса. Степень превращения (доля прореагировавшего вещества)

$$a = \frac{(m_0 - m_t)}{(m_0 - m_k)}, \quad (2)$$

где m_0 , m_t , m_k — масса образца в начальный, текущий и конечный моменты времени каждой стадии соответственно.

Расчет эффективной энергии активации выделенных стадий выполнен на основании метода Киссинджера [13] — по тангенсу угла наклона прямых в координатах $\ln(\beta/T_{max}^2) - 1/T_{max}$:

$$E_{ef} = \operatorname{tg} a \times R, \quad (3)$$

где T_{max} — температура, соответствующая максимальной скорости потери массы; R — универсальная газовая постоянная.

Выбор метода расчета E обусловлен тем, что вблизи пиковой производной потери массы при T_{max} с высокой степенью вероятности реализуется единственный механизм процесса разложения твердого вещества из 18 возможных [14, 15]. Для быстрого выявления такого механизма процесса разложения (V) на каждой стадии по кривым ДТГ и ТГ использовали значения приведенной скорости разложения, которая представляет собой отношение скоростей при степенях превращения α , равных 0.75 и 0.5:

$$V = \left(\frac{T_{0.75}}{T_{0.5}}\right)^2 \frac{(da/dT)_{0.75}}{(da/dT)_{0.5}}. \quad (4)$$

Дополнительным показателем служило значение α_{max} . Ранее в работе J.M. Criado [16] на основании методологии “мастер кривых” показано, что зна-

чения приведенной скорости разложения не зависят от скорости нагрева и кинетических параметров разложения вещества, а зависят только от механизма процесса. Экспериментально найденные нами значения приведенных скоростей разложения частей тростника сравнивали с табулированными в работе [17]. Это позволило быстро определить реакционный механизм отдельных стадий разложения частей тростника при ТОД и ТД. Использована интегральная функция степени превращения разложения в аппроксимации Горбачева [18], наиболее точной при сравнительном расчете [17]:

$$\int \frac{da}{f(a)} = g(a) = \left\{ \frac{ART^2}{\beta(E + 2RT)} \right\} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right). \quad (5)$$

На рис. 5 приведены анаморфозы разложения компонентов листа и стебля тростника при ТОД в координатах соотношения (2). В табл. 2 приведены результаты расчета макрокинетических параметров и установленные механизмы процесса на разных стадиях ТОД. В расчете параметров ТОД лигнина за T_{max} при разных скоростях нагрева условно принята температура, соответствующая локации на седловине ДТГ-кривой при переходе к последнему пику окисления кокса.

Следует отметить, что ТОД листа и стебля на первой стадии деструкции сопровождается небольшим эндоэффектом, указывающим на наличие в составе экстрактивов, испаряющихся низкомолекулярных веществ. Далее процесс в целом является экзотермическим и характеризуется по результатам ДСК значениями энтальпии 5.7 кДж/г и 5.24 кДж/г соответственно. Кислород воздуха инициирует деструктивные реакции и смещает их начало в сторону более низких температур. Минеральные примеси щелочных металлов и особенно соединений металлов переменной валентности (Cu, Mn) не только ускоряют реакции разложения полисахаридов и других компонентов; при низких температурах они могут служить катализаторами реакций сшивания и даже кардинально изменять направление реакций окисления без разрыва основной цепи макромолекул [19]. Параметры макрокинетических процессов ТОД тростника, приведенные в табл. 2, подтверждают этот вывод. Целлюлоза аморфная активнее подвергается окислению, чем кристаллизованная. Полученные значения эффективной энергии активации ТОД аморфной целлюлозы и в кристал-

Таблица 2. Механизм и параметры макрокинетического процесса ТОД частей тростника

Компонент	E , кДж/моль	$\lg A$, мин ⁻¹	Функция $g(\alpha)$	Механизм
Лист				
Экстракт	97.5	9.6978	$[-\ln(1-\alpha)]^n$	R (1)
Гемицеллюлоза	121.2	10.7907	$[-\ln(1-\alpha)]^n$	R (1)
Целлюлоза	182.3	15.6681	$[-\ln(1-\alpha)]^n$	R (1)
Стебель				
Экстракт	99.1	10.1335	$[1 - (1 - \alpha)^{1/3}]^2$	D3
Гемицеллюлоза	124.7	12.2092	$[-\ln(1-\alpha)]^n$	R (1)
Целлюлоза аморфная	102	8.9429	$[-\ln(1-\alpha)]^n$	R (1/2)
Целлюлоза кристаллическая	235.5	20.2372	$[-\ln(1-\alpha)]^n$	R (1)
Лигнин	106.9	8.3668	$[-\ln(1-\alpha)]^n$	R (1)
Кокс	218.2	13.7113	$[1 - (1 - \alpha)^{1/3}]^2$	D3

Примечание: R(1) — механизм нуклеации с порядком реакции 1; R(1/2) — механизм нуклеации с порядком реакции 1/2; D3 — механизм диффузии в сферической геометрии.

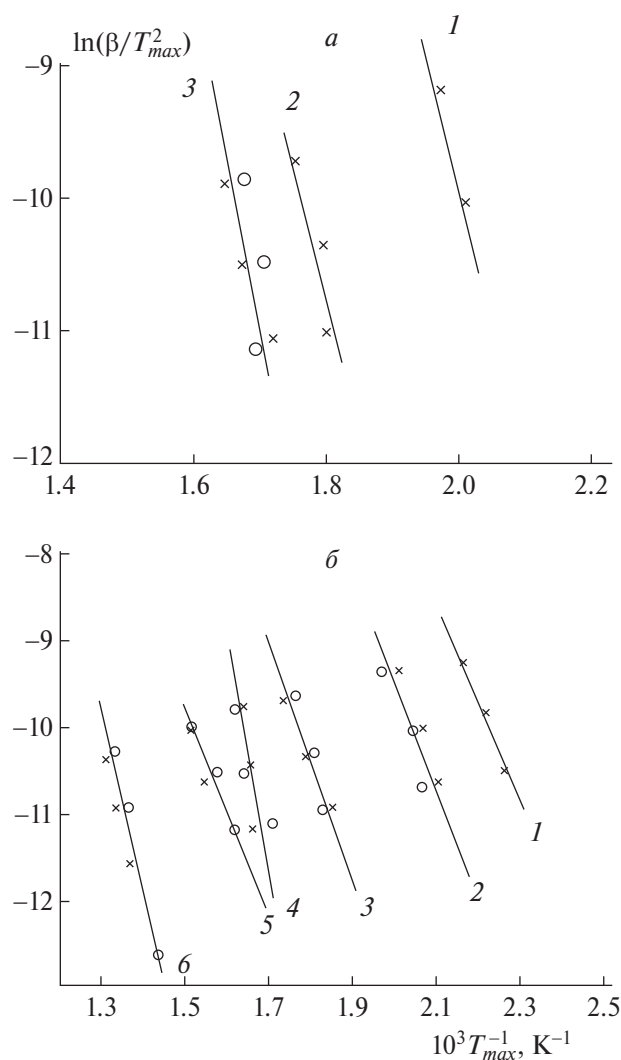


Рис. 5. Анаморфозы кинетических кривых ТОД компонентов тростника листа (а) и стебля (б): 1 — экстрактив; 2 — гемицеллюлоза; 3 — целлюлоза аморфная; 4 — целлюлоза кристаллическая; 5 — лигнин; 6 — кокс; X — значения получены на установке Mettler Toledo; O — на Du Pont 9900.

лизованном состоянии, по сравнению с известными данными для разных образцов целлюлозы, можно связать однозначно с влиянием минеральных примесей. Такой же эффект наблюдается при окислении кокса.

Термоокислительная деструкция экстрактивов в стебле, в отличие от листа, происходит по механизму D3 — путем диффузии в сферической геометрии (по-видимому, по своему химическому составу экстрактивы из стебля и листа различаются). Такой же механизм выявлен для процесса окисления кокса. В то же время ТОД целлюлозы и ее предшественники гемицеллюлозы протекает по механизму нуклеации — зарождения и роста ядер, активных центров реакции деструкции по закону случая $R(n)$.

В условиях пламенного горения органической биомассы ее разложение с выделением летучих горючих продуктов осуществляется практически при полном отсутствии кислорода. Поэтому большое значение для моделирования пожара и пламенного горения растительности имеют характеристики ее пиролиза. На рис. 6, 7 приведены ТГ- и ДТГ-кривые разложения листа и стебля в инертной атмосфере в зависимости от скорости нагревания, а в табл. 3 показано ее влияние на некоторые параметры процесса пиролиза образцов. Даны характеристики самых интенсивных пиков процесса без выделения стадий пиролиза экстрактивов и лигнина. Образцы предварительно сушили при 125 °С в течение 20 мин, поэтому содержание воды немного уменьшилось.

В процессе пиролиза листа наблюдаются две интенсивные стадии, отнесенные нами к пиролизу

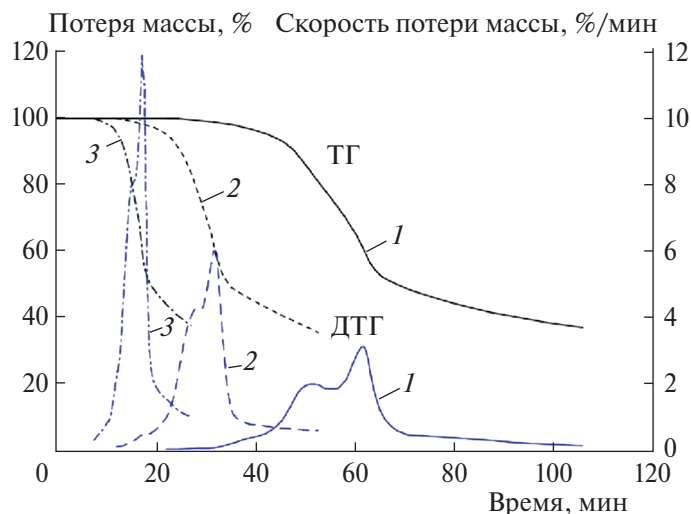


Рис. 6. ТГ- и ДТГ-кривые разложения листа тростника в потоке азота при разных скоростях нагрева: 1 – 5, 2 – 10, 3 – 20 °С/мин.

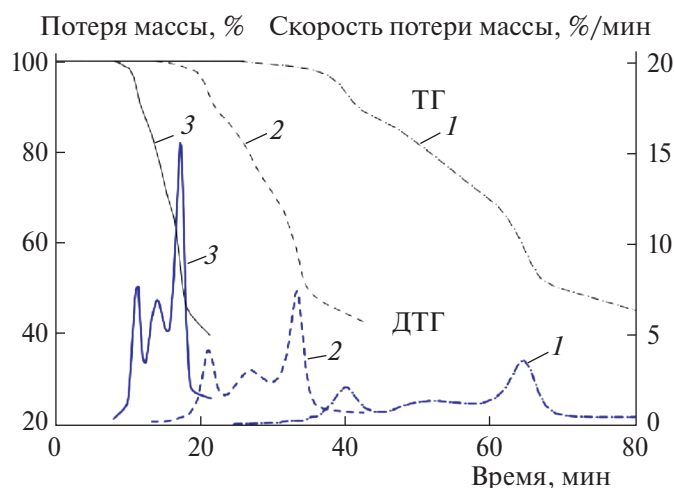


Рис. 7. ТГ- и ДТГ-кривые разложения стебля в потоке азота при разных скоростях нагрева: 1 – 5, 2 – 10, 3 – 20 °С/мин.

гемицеллюлозы и целлюлозы. Для стебля характерны три стадии, две из которых отнесены к целлюлозе в аморфном и кристаллическом состояниях.

Согласно современным представлениям, целлюлоза нативных (природных) растений является полимером аморфно-кристаллического строения [20, 21]. Микрофибриллы целлюлозы служат первичными элементами ее надмолекулярной структуры. Распределение аморфных зон по длине микрофибрилл носит статистический характер. Переход упорядоченных кристаллических областей в аморфные не имеет каких-то характерных границ. Максимальная степень кристалличности зависит от типа растения и может достигать 70%. Структура кристаллической составляющей состоит из двух модификаций: I_λ (из одноцепочеч-

ных триклинных элементарных ячеек с одним целлобиозным фрагментом в ячейке) и I_β (из моноклинных элементарных ячеек с двумя целлобиозными фрагментами в ячейке). Энергия упаковки I_λ -фазы равна 19.5 ккал/моль, энергия решетки I_β -формы – 19.9 ккал / моль. Участки с I_λ -формой кристалличности метастабильны и на разные внешние воздействия реагируют в первую очередь. Показано, что отжиг при 270 °С переводит необратимо значительную часть I_λ -целлюлозы в I_β . В нативной целлюлозе примитивных организмов преобладает низкосимметричная форма I_λ , у высших растений – I -фаза. Так, в целлюлозе морских водорослей *Valonia* соотношение фаз I_λ : I_β оценено как 65:35%. Ни в одном из изученных образцов нативной целлюлозы не было выявлено 100%-ной I_λ -формы кри-

Таблица 3. Влияние скорости нагрева на параметры процесса пиролиза частей тростника

Показатели ТГА	Лист			Стебель		
	Скорость нагрева, °С/мин			Скорость нагрева, °С/мин		
	5	10	20	5	10	20
Потеря массы до температуры 135 °С, %	5.6	5.3	4.8	4.1	3.8	4.0
Потеря массы в интервале температур 135–700 °С, %	63.4	67.8	65.5	63.3	63.6	65.6
Выход кокса при 700 °С, %	18.4	16.7	18.0	23.7	23.0	23.0
Зола, %	12.6	13.5	13.5	8.9	8.9	7.4
Интенсивные стадии						
$T_{max}, ^\circ\text{C}$	277	303	315	218	224	236
$V_{max}, \%/мин$	1.9	4.0	7.7	2.37	3.9	7.4
$T_{max}, ^\circ\text{C}$	329	341	351	278	284	296
$V_{max}, \%/мин$	3.0	5.7	11.2	1.3	2.87	6.54
$T_{max}, ^\circ\text{C}$	—	—	—	342	351	362
$V_{max}, \%/мин$	—	—	—	3.4	7.03	14.8

сталличности. Из нативной целлюлозы растений методами мерсеризации или регенерации получены образцы в кристаллической форме II с восемью молекулярными фрагментами в элементарной ячейке. Выделены также четыре полиморфные модификации целлюлозы в аморфном состоянии, которые соответствуют структурам целлюлозы I и II [20]. Наиболее изучены образцы целлюлозы II.

Влияние степени кристалличности целлюлозы на пиролиз рассмотрено в ряде работ. Так, было установлено, что с увеличением размера кристаллитов у образцов целлюлозы со структурой I_β при нагреве начало процесса разложения смещалось в сторону высоких температур, но энергия активации ТД была почти одинаковой: 159–166 кДж/моль [22]. С другой стороны, авторы работы [23] показали, что у образцов с низкой степенью кристалличности процесс разложения начинался при более низких температурах и образцы имели более низкую энергию активации [23].

Большой интерес вызывает изучение механизма и кинетики разрыва основных цепей макромолекул целлюлозы, их чувствительности к окружению в конденсированной фазе. Авторы работы [24] применили для анализа метод реактивного силового поля (ReaxFF, reactive force field) и показали, что ни окружение, ни изменение программы нагрева вплоть до очень высоких скоростей не влияют на механизм реакции. Термодеструкция всегда начинается с разрыва гликозидных C_1-O_4 или C_4-O_4 -связей по закону случая.

Статистика диссоциации гликозидных связей в аморфных и кристаллических системах была одинаковой, поэтому авторы посчитали, что ТД нечувствительна к кристалличности целлюлозы. Разрыв гликозидной связи всегда предшествует фрагментации пиранозного кольца, которая приводит к образованию низкомолекулярных продуктов (CO_2 , формальдегид, этиленгликоль, гидроксиацетальдегид и пр.). Рассмотрена была деструкция разных групп атомов в пиранозном кольце, объяснившая образование этих летучих продуктов. Было также показано, что при конверсии $\alpha < 0.8$ процесс ТД целлюлозы протекает с $E = (166 \pm 4)$ кДж/моль, при $\alpha = 0.9$ энергия активации ТД возрастает до 190–200 кДж/моль [24].

Исследованию пиролиза микрокристаллической целлюлозы с анализом возможного механизма процесса посвящена работа [25]. Установлено, что до степени превращения, равной 0.9, пиролиз целлюлозы протекает с эффективной энергией активации, составляющей 190–192 кДж/моль, по механизму нуклеации и роста ядер.

В настоящей работе объектом исследования являются части сложного организма тростникового растения, их взаимное влияние на процесс пиролиза каждой части неизвестно. В результате анализа закономерностей ТОД стебля тростника выявлено наличие зон (стадий), связанных с процессом разложения аморфной и кристаллической областей целлюлозы с разной эффективной энергией активации. Подобный результат получен при ТД стебля (табл. 4).

Таблица 4. Параметры макрокинетического процесса и механизмы пиролиза частей тростника

Компонент	E , кДж/моль	$\lg A$, мин ⁻¹	Функция $g(\alpha)$	Механизм
Лист				
Гемицеллюлоза	100.85	9.7784	$[-\ln(1 - \alpha)^n]$	R (1)
Целлюлоза	188.2	16.0468	$[-\ln(1 - \alpha)^n]$	R (1)
Стебель				
Гемицеллюлоза	108.6	12.0155	$[-\ln(1 - \alpha)^n]$	R (1)
Целлюлоза аморфная	190.1	17.7536	$[-\ln(1 - \alpha)^n]$	R (1)
Целлюлоза кристаллическая	214.9	17.8044	$[-\ln(1 - \alpha)^n]$	R (1)

Анализ процессов ТОД и пиролиза полисахаридов растения приводит к выводу, что физические механизмы их разложения в листе и стебле тождественны, соответствуют механизму нуклеации – зарождения и роста ядер (активных центров деструкции) по закону случая. По энергетике заметны различия, связанные со спецификой влияния кислорода воздуха в присутствии минеральных примесей на разложение целлюлозы аморфном и кристаллическом в состояниях.

Термоокислительная деструкция аморфной целлюлозы стебля характеризуется низкими значениями энергии активации и предэкспонентного множителя по сравнению с кристаллической целлюлозой. Это подтверждает вывод, что процесс ТОД аморфной целлюлозы протекает при более низкой температуре из-за активного инициирования разрыва связей основных цепей макромолекул, образования большего числа активных центров деструкции, о чем свидетельствует порядок реакции – 1/2. Как следует из табл. 4, значения энергии активации пиролиза гемицеллюлозы и целлюлозы листа близки энергии активации ТД гемицеллюлозы и аморфной целлюлозы стебля. Полученные результаты в целом указывают на важную роль упорядочения макромолекул и их подвижности в направлении протекающих реакций разложения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Сформулированы параметры разложения и горения тростниковых растений, характеризующие горючий материал и необходимые для физико-математического моделирования возникновения и развития пожара, определения риска его последствий. В первой части работы по результатам ТГА дана оценка содержания основных органических компонентов в листьях и стебле рас-

тения (экстрактивных веществ, гемицеллюлозы, целлюлозы, лигнина), а также минеральных примесей в виде золы. В образце стебля тростника, возможно, впервые в нативном (природном) растении, не подвергнутом каким-либо предварительным обработкам, выявлено наличие целлюлозы в аморфном и кристаллическом состояниях. Определены механизмы и макрокинетические параметры термоокислительного разложения и пиролиза основных органических компонентов, содержащихся в листьях и стебле тростникового растения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Глушков И.В., Лупачик В.В., Журавлева И.В. и др. // Вopr. лесной науки, 2021. Т. 4. № 2. 84. <https://doi.org/10.31509/2658-607x-2021424>
2. Берлин А.А. // Высокомолекуляр. соединения. Сер. С. 2021. Т. 63. № 1. С. 3.
3. Рыбалкина М. // <https://161.ru/text/incidents/2020/03/28/69057250/>
4. Кислов В.М., Цветков М.В., Зайченко А.Ю. и др. // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 9. С. 27. <https://doi.org/10.1134/S1990793121050055>
5. Kask U., Kask L., Link S. // Mire. Peat. 2013. V. 13. № 5.
6. Alhumade H., da Silva J.C.G., Ahmad M.S. et al. // J. Anal. Appl. Pyrolysis. 2019. V. 140. P. 385.
7. Peres Ch.B., Rosa A.H., De Moraes L.C. // SN Appl. Sci. 2021. V. 3. № 337. <https://doi.org/10.1007/s42452-021-04345-6>
8. Li J., Qiao Y., Zong P. et al. // Energy Fuels. 2019. V. 33. P. 3299.
9. Смирнова А.Н., Шведкий В.О., Шишкина Л.Н. // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 7. С. 43.
10. Вассерман Л.А., Филатова А.Г., Хатеефов Э.Б. и др. // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 2. С. 74.
11. Shafizadeh F., McGinnis G.D. // Carbohydr. Res. 1971. V. 16. P. 273.
12. Bonanno G., Giudice R.Lo. // Ecol. Indic. 2010. V. 10. № 3. P. 639.

- <https://doi.org/10.1016/j.ecolind.2009.11.002>
13. Kissinger H.E. // *Anal. Chem.* 1957. V. 29. № 11. P. 1702.
<https://doi.org/10.1021/ac60131a045>
14. Mamleev V., Bourbigot S., Le Bras M. et al. // *J. Therm. Anal. Calorim.* 2004. V. 78. № 3. P.1009.
<https://doi.org/10.1007/s10973-004-0467-7>
15. Mamleev V., Bourbigot S., Yvon J. // *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* 2007. V. 80. P. 151.
<https://doi.org/10.1016/j.jaap.2007.01.013>
16. Criado J.M. // *Thermochim. Acta.* 1978. V. 24. № 1. P. 186.
[https://doi.org/10.1016/0040-6031\(78\)85151-x](https://doi.org/10.1016/0040-6031(78)85151-x)
17. Rogers F.E., Ohlemiller T.J. // *J. Macromol. Sci.-Chem.* 1981. V. 15. № 1. P. 169.
<https://doi.org/10.1080/00222338108066438>
18. Gorbachev V.M. // *J. Therm. Anal.* 1975. V. 8. P. 349.
<https://doi.org/10.1007/BF01904012>
19. Асеева Р.М., Сахаров А.М., Сахаров П.А. // *Хим. физика.* 2009. Т. 28. № 9. С. 89.
20. Алешина Л.А., Глазкова С.В., Луговская Л.А. и др. // *Химия растит. сырья.* 2001. № 1. С. 5.
21. Перова А.Н., Бревнов П.Н., Усачёв С.В. и др. // *Хим. физика.* 2021. Т. 40. № 7. С. 49.
22. Kim U.J., Eom S.H., Wada M. et al. // *Polym. Degrad. Stabil.* 2010. V. 95. № 5. P. 778.
<https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2010.02.009>
23. Wang Z., McDonald A., Westerhof R. et al. // *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* 2013. V. 100. P. 56.
<https://doi.org/10.1016/j.jaap.2012.11.017>
24. Paajanen A., Rinta-Paavola A., Vaari J. // *Cellulose.* 2021. V. 28. № 14. P. 8987.
<https://doi.org/10.1016/j.tca.2012.11.003>
25. Pérez-Maqueda L.A., Perejón A., Criado J.M. // *Thermochim. Acta.* 2013. V. 552. P. 54.
<https://doi.org/10.1016/j.tca.2012.11.003>

PARAMETERS OF DECOMPOSITION AND COMBUSTION OF REED VEGETATION: 1. MECHANISM AND KINETICS OF THERMO-OXIDATIVE DECOMPOSITION AND PYROLYSIS

R. M. Aseeva¹, E. Yu. Kruglov^{1*}, A. A. Kobelev¹, Y. K. Naganovsky², B. B. Serkov¹

¹State Fire Academy of Emercom of Russia, Moscow, Russia

²All-Russian Research Institute for Fire Protection, Balashikha city, Russia

*E-mail: 89268196698@mail.ru

The parameters of decomposition and combustion of reed plants are formulated, which characterize combustible material and are necessary for physical and mathematical modeling of the occurrence and development of a fire, determining the risk of its consequences. According to the results of TGA, the content of the main components in the leaves and stem of the plant was estimated, the mechanism and parameters of the macrokinetics of their thermal-oxidative decomposition and pyrolysis were determined.

Keywords: reed, main components, thermal analysis, macrokinetic parameters, decomposition mechanism, landscape fire.

REFERENCES

1. Glushkov I.V., Lupachik V.V., Zhuravleva I.V. et al. // Forest science issues. 2021. V. 4(2). № 84. <https://doi.org/10.31509/2658-607x-2021424>
2. Berlin A.A. // Polymer Science Series. C. 2021. V. 63. P. 1. <https://doi.org/10.1134/S181123822101001X>
3. Rybalkina M. // <https://161.ru/text/incidents/2020/03/28/69057250/>
4. Kislov V.M., Tsvetkov M.V., Zaichenko A.Yu. et al. // Russ. J. Phys. Chem. B. 2021. V. 15. P. 819. <https://doi.org/10.1134/S1990793121050055>
5. Kask U., Kask L., Link S. // Mire. Peat. 2013. V. 13. № 5.
6. Alhumade H., da Silva J.C.G., Ahmad M.S. et al. // J. Anal. Appl. Pyrolysis. 2019. V. 140. P. 385.
7. Peres Ch.B., Rosa A.H., De Moraes L.C. // SN Appl. Sci. 2021. V. 3. № 337. <https://doi.org/10.1007/s42452-021-04345-6>
8. Li J., Qiao Y., Zong P. et al. // Energy Fuels. 2019. V. 33. P. 3299.
9. Smirnova A.N., Shvydkiy V.O., Shishkina L.N. // Russ. J. Phys. Chem. B. 2021. V. 15. P. 710. <https://doi.org/10.1134/S1990793121040102>
10. Wasserman L.A., Plashchina I.G., Filatova A.G., Khatfov E.B., Goldshtein V.G. // Russ. J. Phys. Chem. B. 2021. V. 15. P. 161. <https://doi.org/10.1134/S1990793121010292>
11. Shafizadeh F., McGinnis G.D. // Carbohydr. Res. 1971. V. 16. P. 273.
12. Bonanno G., Giudice R.Lo. // Ecol. Indic. 2010. V. 10. № 3. P. 639. <https://doi.org/10.1016/j.ecolind.2009.11.002>
13. Kissinger H.E. // Anal. Chem. 1957. V. 29. № 11. P. 1702. <https://doi.org/10.1021/ac60131a045>
14. Mamleev V., Bourbigot S., Le Bras M. et al. // J. Therm. Anal. Calorim. 2004. V. 78. № 3. P.1009. <https://doi.org/10.1007/s10973-004-0467-7>
15. Mamleev V., Bourbigot S., Yvon J. // J. Anal. Appl. Pyrolysis. 2007. V. 80. P. 151. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2007.01.013>
16. Criado J.M. // Thermochim. Acta. 1978. V. 24. № 1. P. 186. [https://doi.org/10.1016/0040-6031\(78\)85151-x](https://doi.org/10.1016/0040-6031(78)85151-x)
17. Rogers F.E., Ohlemiller T.J. // J. Macromol. Sci.-Chem. 1981. V. 15. № 1. P. 169. <https://doi.org/10.1080/00222338108066438>
18. Gorbachev V.M. // J. Therm. Anal. 1975. V. 8. P. 349. <https://doi.org/10.1007/BF01904012>
19. Aseeva R.M., Sakharov P.A., Sakharov A.M. // Russ. J. Chem. Phys. B. 2009. V. 3. № 5. P. 844.
20. Aleshina L.A., Glazkova S.V., Lugovskaya L.A. et al. // Chemistry Plant Raw Materials. 2001. V. 1. P. 5.
21. Perova A.N., Brevnov P.N., Usachev S.V. et al. // Russ. J. Phys. Chem. B. 2021. V. 15. P. 716. <https://doi.org/10.1134/S1990793121040072>
22. Kim U.J., Eom S.H., Wada M. et al. // Polym. Degrad. Stabil. 2010. V. 95. № 5. P. 778. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2010.02.009>
23. Wang Z., McDonald A., Westerhof R. et al. // J. Anal. Appl. Pyrolysis. 2013. V. 100. P. 56. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2012.11.017>
24. Paajanen A., Rinta-Paavola A., Vaari J. // Cellulose. 2021. V. 28. № 14. P. 8987. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2012.11.003>
25. Pérez-Maqueda L.A., Perejón A., Criado J.M. // Thermochim. Acta. 2013. V. 552. P. 54. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2012.11.003>

УДК 621.762

ОСОБЕННОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ФРОНТА ПЛАМЕНИ РАЗБАВЛЕННЫХ СМЕСЕЙ МЕТАН–КИСЛОРОД С ПОЛЫМИ ЦИЛИНДРИЧЕСКИМИ И КОНИЧЕСКИМИ ПРЕПЯТСТВИЯМИ ПРИ НИЗКИХ ДАВЛЕНИЯХ© 2024 г. К. Я. Трошин^{1*}, Н. М. Рубцов², В. И. Черныш², Г. И. Цветков²¹Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семёнова
Российской академии наук, Москва, Россия²Институт структурной макрокинетики и материаловедения Российской академии наук, Москва, Россия

*E-mail: troshin@center.chph.ras.ru

Поступила в редакцию 31.05.2023;
после доработки 02.10.2023;
принята в печать 20.10.2023

Фронт пламени хорошо перемешанной разбавленной смеси метан–кислород при 298 К и 100–300 Торр, распространяющийся мимо полых цилиндрических и конических препятствий, ориентированных вдоль оси реактора, не образует за ними дорожки фон Кармана; однако при тех же условиях после препятствия в потоке горячих продуктов возникает вихревая неустойчивость. Причина того, что вихри не наблюдаются за препятствием при распространении пламени, но появляются в процессе распространения отраженного потока горячих продуктов, заключается в том, что перенос тепла уменьшает кривизну пламени и приводит к его стабилизации. Действительно, выпуклые участки зоны химической реакции в горючей смеси по отношению к холодным отдают больше тепла, чем в плоском пламени: тепло от них передается не только вперед в направлении распространения пламени, но и в боковых направлениях. Возникающее в результате охлаждение зоны реакции приводит к отставанию областей пламени, которые вырвались вперед. Противоположная ситуация наблюдается в вогнутых областях, где температура повышается по тем же причинам. Скорость реакций увеличивается, и они распространяются быстрее по мере распространения пламени. Таким образом, поверхность изогнутого фронта пламени выравнивается. Другими словами, теплопроводность оказывает стабилизирующее действие на искривленное пламя. Этот эффект отсутствует в нереагирующем газе. Численные оценки на основе акустического приближения уравнений Навье–Стокса для сжимаемой реагирующей среды позволили учесть основную наблюдаемую особенность набегания фронта пламени на препятствие в форме цилиндра: при распространении пламени за препятствием не наблюдается дорожки фон Кармана. Таким образом, качественная модель позволяет получить как режим возникновения неустойчивости фон Кармана в химически инертном газе, так и её отсутствие при распространении пламени.

Ключевые слова: горение метана, неустойчивость, вихрь, препятствие, цилиндр, конус, малое число Маха, уравнения Навье–Стокса.

DOI: 10.31857/S0207401X24050074**ВВЕДЕНИЕ**

Установление причин возникновения нестационарности пламени в устройствах для сжигания газов представляет интерес из-за нерешенных проблем взаимосвязи гидродинамики, химической кинетики и акустики [1, 2]. Стабилизация пламени во многих инженерных приложениях достигается многими способами за счет подавления возмущений различной природы. Например, стабилизаторы завихрения и пламегасители используются в газовых турбинах, а полостные пламегасители — в воздушно-реактивных двигателях.

На границах зоны стабилизации пламени горение становится неустойчивым и затухает [3] независимо от используемого метода его стабилизации. Таким образом, крайне важно понимать природу физических и химических взаимодействий в пламени в условиях его распространения. Например, обтекаемый корпус действует одновременно как препятствие и как источник воспламенения для поступающих топливовоздушных смесей за счет рециркуляции горячих продуктов/радикалов из горящего газа в зоне рециркуляции. Особенности взаимодействия фронта пламени с препятствиями

также важны как для разработки надежных вычислительных моделей, так и для моделирования пламегасителей в целях решения проблем взрывобезопасности.

Очевидно, что усложнение численной модели из-за одновременного учета турбулентности, сложной формы камеры сгорания и многостадийного кинетического механизма не может обеспечить достоверность полученных расчетных данных. Например, ламинарная LC-модель [4] и EDC-модель [5] вихревой диссипации, принятые в работе [6] для учета турбулентности в многостадийной кинетической модели (редуцированный 44-стадийный механизм окисления пропана), использованной для расчета переходных явлений горения, таких как воспламенение и потухание, дали фактически противоречивые результаты даже для сходных составов реагирующего газа. Это означает, что даже для качественного сопоставления расчетов с экспериментом следует рассматривать более простые модели.

Как известно [7–9], вихревой эффект (дорожка) Бернарда фон Кармана как одна из наиболее заметных особенностей изотермических потоков вокруг плохо обтекаемого тела не наблюдается для реагирующего потока газа вокруг такого тела в условиях горелки; объяснение этого эффекта в литературе отсутствует. В этих условиях пламя обычно стабилизируется в двух различных симметричных слоях ниже по потоку от поверхности тела. В работе [10] экспериментально показано, что фронт пламени разбавленной смеси

метан–кислород при температуре 298 К и давлении 100–300 Торр не образует дорожки фон Кармана за препятствием цилиндрической формы, включая перфорированный цилиндр; однако при тех же условиях в потоке горячих продуктов возникает вихревая неустойчивость. При моделировании в работе [10] были учтены основные особенности набегания фронта пламени на препятствие: цепной разветвленный механизм горения и отсутствие дорожки фон Кармана за препятствием. Показано, что качественная модель уравнений Навье–Стокса для сжимаемой среды с химической реакцией и без нее в приближении малого числа Маха позволяет как получить режим возникновения неустойчивости фон Кармана в химически инертном газе, так и наблюдать отсутствие дорожки фон Кармана в реагирующем потоке, обтекающем цилиндр.

В работе [10] рассмотрены другие газодинамические условия по сравнению с приведенными в работах [7, 9]: фронт пламени перемешанной горючей смеси набегаёт на препятствие в виде цилиндра в отличие от экспериментов [7–9], проведенных в условиях горелки.

Основной целью данного исследования было выяснение взаимодействия фронта дозвукового пламени с другими объектами, часто используемыми в качестве источников неустойчивости, а именно с полым конусом и полым цилиндром, оси которых совпадают с направлением распространения пламени или сгоревшего газа.

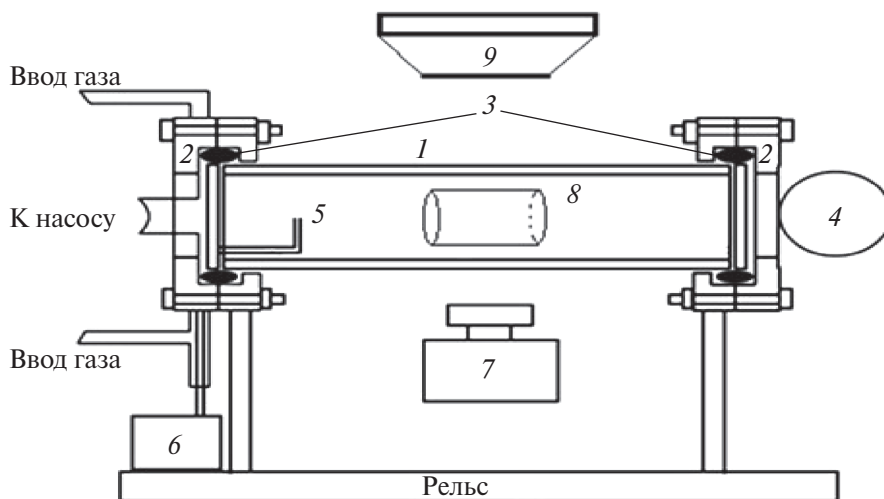


Рис. 1. Экспериментальная установка: 1 – кварцевый реактор, 2 – шлюз из нержавеющей стали, 3 – силиконовая прокладка, 4 – затвор из нержавеющей стали, 5 – искровые электроды, 6 – источник питания, 7 – высокоскоростная цветная кинокамера Casio Exilim F1 Pro, 8 – полый цилиндр, 9 – отражающее зеркало вида сверху.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Эксперименты проводили с разбавленными стехиометрическими смесями метана и кислорода, CO_2 и Ar при начальных давлениях 100–300 Торр и температуре 298 К в откачанном горизонтально расположенном цилиндрическом кварцевом реакторе длиной 70 см и диаметром 14 см. Реактор был закреплен в двух шлюзах из нержавеющей стали на торцах (рис. 1), снабженных входными отверстиями для напуска и откачки газа и предохранительной заслонкой, которая открывалась наружу, когда общее давление в реакторе превышало 1 атм.

Экспериментальная установка описана в работах [10, 11]. Пара электродов искрового зажигания была расположена у торца реактора. Полый, открытый с одного конца цилиндр (диаметром 2, 4, 6 см и длиной 15 см) или полый конус без дна (основание конуса диаметром 5 см и длиной 15 см), изготовленный из тонкого (толщиной 0.6 мм) прозрачного пластика, закрепляли вдоль оси реактора, как показано на рис. 1. В горючую смесь (15.4% CH_4 + 30.8% O_2 + 46% CO_2 + 7.8% Ar), добавляли CO_2 для уменьшения скорости фронта пламени и улучшения качества съемки; Ar добавляли для уменьшения порога инициирования разрядом. Реактор заполняли предварительно приготовленной смесью до необходимого давления. Затем осуществляли инициирование (энергия разряда составляла 1.5 Дж). Скоростную съемку динамики воспламенения и распространения пламени проводили сбоку реактора (рис. 1) цветной высокоскоростной цифровой камерой производства компании Casio (Japan) Exilim F1 Pro (частота кадров – 600 с^{-1}) [10, 11]. Распространение пламени визуализировали с использованием одновременной регистрации вида сбоку и вида сверху с использованием поворотного зеркала 9 (рис. 1).

Видеосъемку включали в произвольный момент перед инициированием. Видеофайл сохраняли в памяти компьютера и выполняли его покадровую обработку [11–14]. Использовали реагенты марки “ХЧ”.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 представлены фотографии распространения фронта пламени мимо полого цилиндра диаметром 6 см, обращенного своим открытым

концом к набегающему пламени, полученные высокоскоростной съемкой.

Как видно из этого рисунка, дорожка фон Кармана не наблюдается за препятствием при распространении пламени слева направо (рис. 2а) в соответствии с результатами, полученными в условиях горелки [7, 9]. Однако вихревая неустойчивость появляется при распространении отраженного потока горячих продуктов справа налево мимо того же препятствия (рис. 2б), что было показано ранее для цилиндра, ориентированного перпендикулярно оси реактора [10]. Аналогичный эффект наблюдается для пламени и продуктов, обтекающих полый цилиндр, обращенный дном к падающему пламени (на рисунках не показано).

На рис. 3 показана последовательность кадров видеосъемки распространения пламени мимо полого конуса, обращенного своим открытым основанием к набегающему пламени. Как видно из рис. 3, аналогично эксперименту, представленному на рис. 2, дорожка фон Кармана не наблюдается за препятствием при распространении пламени слева направо (рис. 3а). Однако вихревое движение газа возникает при распространении отраженного потока продуктов реакции справа налево (рис. 3б). Аналогичный эффект наблюдается для пламени и продуктов горения при обтекании полого конуса, обращенного своей вершиной к набегающему пламени (на рисунке не показано).

Наблюдаемые экспериментальные закономерности были предметом численного моделирования. Чтобы выяснить, почему дорожка фон Кармана не наблюдается за препятствием при распространении пламени, но появляется в процессе распространения отраженного от торца реактора потока горячих продуктов, рассмотрим искривленный фронт пламени. Покажем, что процесс переноса тепла уменьшает кривизну пламени и приводит к его стабилизации. Действительно, выпуклые участки зоны химической реакции в горючей смеси по отношению к холодным должны отдавать больше тепла, чем в плоском пламени: тепло от них передается не только вперед в направлении распространения пламени, но и в боковых направлениях. Возникающее в результате охлаждение зоны реакции приводит к отставанию областей пламени, которые оказались впереди. Противоположная ситуация будет наблюдаться в вогнутых областях, где температура повышается

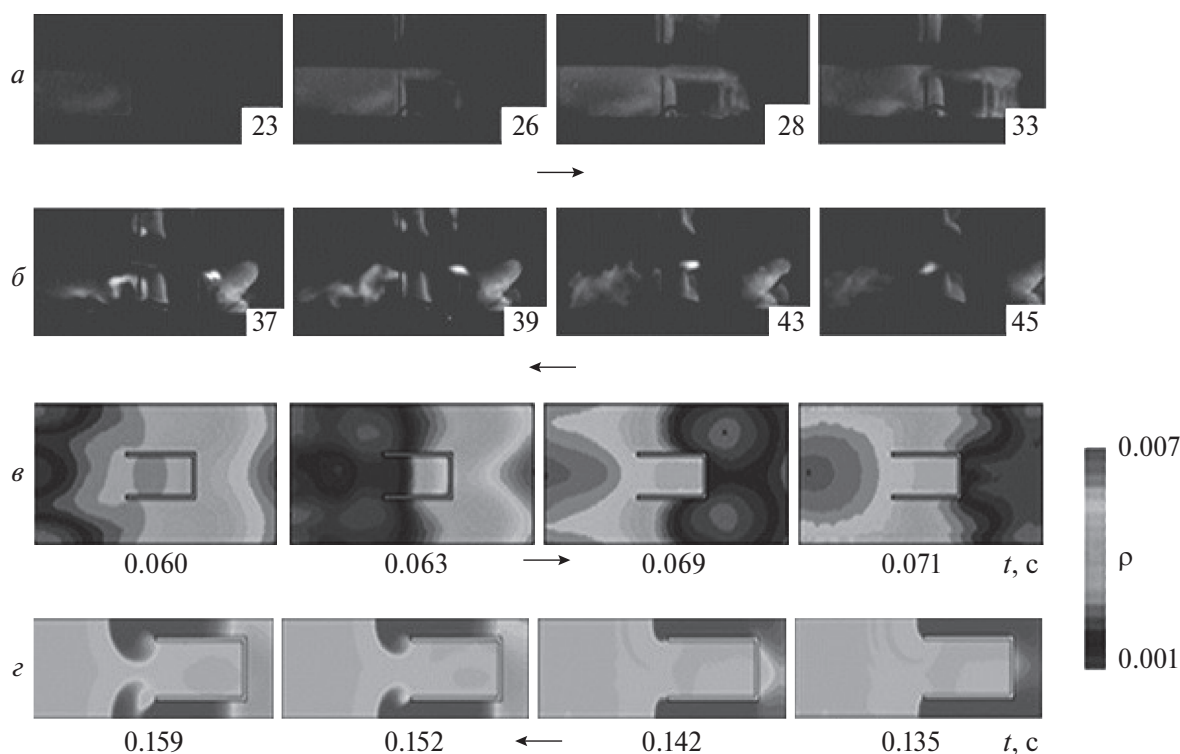


Рис. 2. Высокоскоростная видеосъемка распространения пламени в смеси 15.4% CH_4 + 30.8% O_2 + 46% CO_2 + 7.8% Ar на фоне цилиндрического препятствия с основанием диаметром 6 см, обращенного открытым концом к падающему пламени; $P = 175$ Торр, частота кадров — 600 с^{-1} , 298 К. Цифры на каждом кадре соответствуют последовательному номеру видеоизображения во время зажигания; *а* — распространение пламени слева направо, *б* — распространение отраженного потока продуктов реакции справа налево; *в*, *г* — численное моделирование плотности газа при распространении пламени по цилиндрическому препятствию: *в* — реагирующий поток распространяется слева направо; *г* — инертный поток, управляемый давлением, распространяется справа налево (для удобства сравнения с экспериментом *а*, *б*).

по тем же причинам, скорость реакций увеличивается, и эти области движутся быстрее по мере распространения пламени. Таким образом, поверхность изогнутого фронта пламени выравнивается. Другими словами, теплопроводность оказывает стабилизирующее действие на искривленное пламя. Этот эффект отсутствует в нереагирующем газе.

Мы предприняли попытку качественно учесть вышеуказанные факторы при рассмотрении воспламенения при численном моделировании с использованием уравнений Навье—Стокса в приближении малого числа Маха в сжимаемой нереагирующей среде [15, 16]. Эту осесимметричную задачу будем рассматривать в цилиндрических координатах. Для любого вектора V в пространстве (r, z) имеем

$$\text{div}(\text{grad} V) = \frac{1}{r} \frac{\partial(r \partial V / \partial r)}{\partial r} + \frac{\partial(\partial V / \partial z)}{\partial z}.$$

Как видно из приведенного выше обсуждения, анализа газодинамических факторов достаточно для качественного рассмотрения наблюдаемых особенностей в нереагирующей среде. Это проиллюстрировано с использованием конечно-элементного анализа с пакетом FlexPDE 6.08, 1996–2008 PDE Solutions Inc. (пример — 2D_PISTON_MOVINGMESH.PDE) [17]. Эта задача моделирует двумерный поток идеального газа в цилиндре компрессора в цилиндрических координатах (r, z) — рис. 1г, 2г. Начальное давление газа выбрано равным 150 Торр. Границы области перемещаются в соответствии с движением поршня, в то время как внутренняя сетка подстраивается в пределах подвижных границ. Это приводит к фиксированной модели Лагранжа—Эйлера, в которой сетка движется, но с другой скоростью, нежели газ:

$$\frac{\partial p}{\partial t} + \frac{\partial p u r}{\partial r} + \frac{\partial p v}{\partial z} = C_1 \text{div}(\text{grad}(\rho)),$$

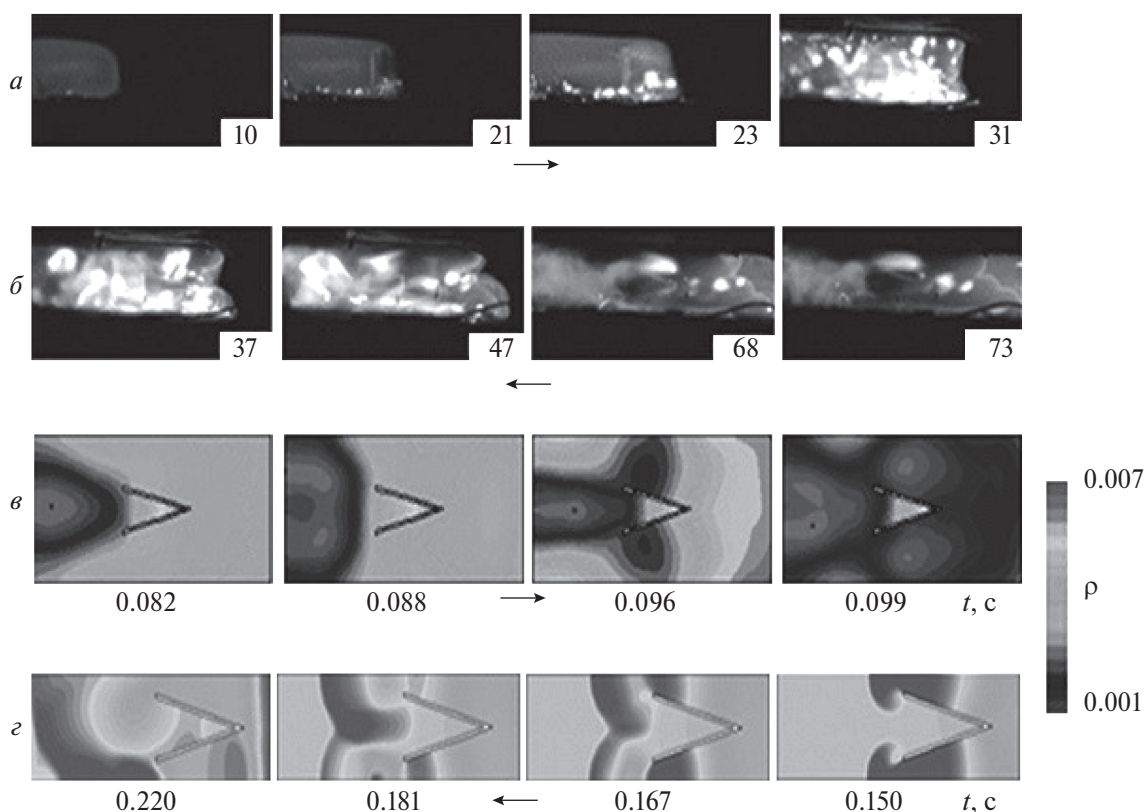


Рис. 3. То же, что и на рис. 2, но в случае конического препятствия. Обозначения и условия те же.

$$\frac{\partial u}{\partial t} + u \frac{\partial u}{\partial r} + v \frac{\partial u}{\partial z} + \frac{\partial P}{\partial r} =$$

$$= C_2 \operatorname{div}(\operatorname{grad}(u)) - C_2 u/r^2,$$

$$\frac{\partial v}{\partial t} + u \frac{\partial v}{\partial r} + v \frac{\partial v}{\partial z} + \frac{\partial P}{\partial z} = C_2 \operatorname{div}(\operatorname{grad}(v)),$$

$$\frac{\partial P}{\partial t} + u \frac{\partial P}{\partial r} + v \frac{\partial P}{\partial z} + \gamma P \left(\frac{\partial r u / \partial r}{r} + \frac{\partial v}{\partial z} \right) =$$

$$= C_1 \operatorname{div}(\operatorname{grad}(P)).$$

Здесь C_1 — сглаживающий коэффициент: $C_1 = [(\gamma^* P_0 / \rho_0)(p / \delta)]^{1/2}$, $C_2 = \max(v, C_1)$; использование этих параметров обеспечивает более быструю сходимость к решению; t — время, ρ и ρ_0 — текущая и начальная плотность газа, u и v — компоненты вектора скорости, ν — кинематическая вязкость газа, P и P_0 — давление и начальное давление, $\gamma = 1.4$ — показатель адиабаты, δ — размер сетки. Граничные условия приводятся в работе [16]. Как видно из рис. 2г и рис. 3г, нереагирующий поток обеспечивает неустойчивость по фон Карману при набегании на препятствие в виде полого цилиндра (рис. 2г) или полого конуса (рис. 3г).

Подавляющее большинство реакций газозафного горения имеет разветвленно-цепной характер, при котором разветвление может происходить в нетепловых условиях (тепло реакции практически отводится, например, при низких давлениях); при тепловом взрыве отвод тепла делает взрыв невозможным. В разветвленной цепной реакции активные вещества, а именно свободные радикалы, образуются в быстро увеличивающемся количестве из-за разветвления цепей, что приводит к быстрой реакции цепного воспламенения. В то же время термическое воспламенение при более высоких давлениях, очевидно, носит цепочно-тепловой характер. Выделение тепла ускоряет разветвление цепи и наоборот. Эта обратная связь оказывает существенное влияние даже в непосредственной близости от концентрационных пределов горения [18]. Отметим, что пакет FlexPDE 6.08 предусматривает автоматическое выполнение преобразования системы уравнений в частных производных второго порядка и граничных условий в осесимметричную задачу в цилиндрических координатах [17], поэтому ниже набор управляющих уравнений приводится в декартовых координатах.

Определяющими уравнениями для моделирования газовых взрывов являются уравнения Навье—Стокса в реагирующей и сжимаемой среде. В приложениях с турбулентным горением при низкой скорости аппроксимация уравнений Навье—Стокса с низким числом Маха является подходящей основой для качественного моделирования [11, 12]. Мы качественно подтвердили закономерности, описанные ниже, посредством численного моделирования с использованием двумерных сжимаемых безразмерных уравнений Навье—Стокса в приближении малого числа Маха, предложенном в [15, 16]. Решения уравнений показали качественное согласие с экспериментами [10, 14].

Приближение малого числа Маха получают из уравнений Навье—Стокса для сжимаемой среды: каждая переменная разложена в ряд по γM^2 , где γ — отношение теплоемкостей при постоянных давлении и объеме, M — число Маха. Для каждой переменной оставляют только член низшего порядка, за исключением давления P , которое делится на две составляющие: термодинамическое давление $P_0(t)$, однородное в пространстве, и гидродинамическое давление $p_2(x, y, t)$. Таким образом, $P = P_0(t) + \gamma M^2 p_2(x, y, t) + O(M^3)$, $P_0(t)$ — статическое давление (рассчитывается по [15]), p_2 — динамическое давление. Плотность ρ , температура T , давление P и концентрация C обезразмерены с их начальными значениями ρ_0 , T_0 , $P_0 = \rho_0 R T_0$, C_0 . Таким образом, l_d — длина, T_0 — начальная температура, давление $\rho_0 R T_0$, скорость $U_d = (g R T_0)^{1/2}$, время $t_d = l_d / (\gamma R T_0)^{1/2}$. Масштабы длины и скорости определяются как $l_d^2 = D t_d$ и $U_d = l_d / t_d$ соответственно.

Эта система уравнений представлена ниже и описывает распространение пламени в двумерной области, индексы “ t ”, “ x ”, “ y ” означают дифференцирование по t, x, y :

$$\rho T = P, \quad (1)$$

$$r_t + (rv)_y + (pu)_x = 0, \quad (2)$$

$$\begin{aligned} r(u_t + vv_y + uv_x) + P_y / \gamma M^2 = \\ = 1/\text{Fr} + \text{Sc}(\nabla^2 v + (1/3)K_y), \end{aligned} \quad (3)$$

$$\begin{aligned} \rho(v_t + vu_y + uu_x) + P_x / \gamma M^2 = \\ = 1/\text{Fr} + \text{Sc}(\nabla^2 u + (1/3)K_x), \end{aligned} \quad (4)$$

$$\begin{aligned} \rho(T_t + vT_y + uT_x) - (\gamma - 1)/\gamma P_t - (\gamma - 1)M^2 \times \\ \times [P_t + uP_x + vP_y] = \nabla^2 T + \beta W, \end{aligned} \quad (5)$$

$$\rho(C_t + vC_r + uC_z) = \Delta^2 C - \beta_0 n W, \quad (6)$$

$$\rho(n_t + vn_y + un_x) = \Delta^2 n + 2\beta_0 n W, \quad (7)$$

$$W = C \exp(\xi - \xi/T), \quad (8)$$

$$P_{tt} - (1/M^2)\nabla^2 P = q(C_P - 1)\beta W_t, \quad (9)$$

где $\nabla^2 = (\dots)_{yy} + (\dots)_{xx}$ — двумерный оператор Лапласа; $K = v_y + u_x$ — вязкая диссипация; $P_{tt} = d^2 P / dt^2$, u и v — компоненты скорости в направлениях x и y соответственно, ξ — безразмерный коэффициент, пропорциональный E/R , где E — энергия активации химической реакции. Критерий Шмидта $\text{Sc} = \nu/D$, D — коэффициент диффузии ($0.3 \text{ см}^2/\text{с}$ при 1 атм [19]), $\nu = 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$ [19]); β характеризует тепловыделение, β_0 — кинетический коэффициент, пропорциональный числу Дамкелера. Начальные значения следующие: $\rho_0 = 0.001 \text{ г/см}^3$ [19], $T_0 = 1$, $\gamma = 1.4$, теплоемкость при постоянном давлении $C_p = 0.3 \text{ кал/г} \cdot \text{град}$ [19] и $C_0 = 1$. Число Льюиса равно $\text{Le} = 1$, что предполагает равенство $\text{Sc} = \text{Pr}$, где число Прандтля $\text{Pr} = \rho_0 C_p \nu / \lambda$, λ — теплопроводность. Напомним, что шкалы длины и скорости определяются как $l_d^2 = D t_d$ и $U_d = l_d / t_d$ соответственно. Тогда число Рейнольдса $\text{Re} = l_d U_d / \nu = 1/\text{Sc}$. Число Фруда $\text{Fr} = U_d^2 / g l_d$, где g — ускорение свободного падения — принято равным нулю. Число $M = U_d / c_0$ и принято равным 0.025, c_0 — скорость звука. Очевидно, что если $M = 0$, флуктуации давления отсутствуют. При $M \rightarrow 0$ значение P_0 становится намного выше, чем его среднее значение $\rho_0 U_d^2$. Поле скорости определяется этими флуктуациями. Если используется стандартное представление давления, то обычная замена переменных $P = P_0 p$ приводит к возникновению коэффициента $1/M^2$ в $\text{grad } p$ в уравнении сохранения импульса [20]. Принято, что значения давления удовлетворяют волновому уравнению (уравнение (9)), которое может быть получено из уравнений непрерывности и импульса с учетом внутренних источников и в пренебрежении членами порядка $1/M^4$ [20]. Уравнение (9), описывающее волны в движущихся неоднородных средах с источником тепла, следует из уравнений непрерывности и сохранения импульса ($q = l_d^2 / (U_d^4 \rho_0) \approx 1$ — параметр, возникающий при при-

ведении уравнения (11) в безразмерный вид), поэтому система полностью определена. Для того чтобы количество уравнений соответствовало количеству неизвестных, уравнение (2) исключается из набора (1)–(9) в дальнейшем анализе.

Химическая реакция была представлена элементарным цепным механизмом – исходный реагент C производит два активных радикала n (реакция инициирования, константа скорости которой k_0 очень мала [18]): $C \rightarrow 2n$ (безразмерные концентрации указаны как C и n соответственно), и затем n вступает в реакцию с C , образуя $3n$ и продукты (реакция разветвления, безразмерная константа скорости β_0).

Решение задачи получено методом конечно-элементного анализа с помощью пакета FlexPDE 6.08, 1996–2008 PDE Solutions Inc. [17].

За условие инициирования было принято значение $T = 10$ на левой границе канала; в канале находилось препятствие (рис. 1). Граничные условия были следующие $C_\xi = 0, u = 0, v = 0, \rho_\xi = 0$, а также конвективный теплообмен $T_t = T - T_0$, где $\xi = l_d$ – безразмерная координата.

Результаты расчетов приведены на рис. 2в, г и 3в, г. Как видно из этих рисунков, качественно учитывается основная наблюдаемая особенность распространения фронта пламени мимо препятствий в форме полого цилиндра и полого конуса: при распространении пламени за препятствием не наблюдается дорожки фон Кармана (качественное рассмотрение было проведено выше). Таким образом, качественная модель на основе уравнений Навье–Стокса для сжимаемой реагирующей/инертной среды в приближении малого числа Маха позволяет получить как режим возникновения неустойчивости фон Кармана в химически инертном газе, так и наблюдать отсутствие этой неустойчивости в режиме распространения пламени.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Фронт пламени хорошо перемешанной разбавленной смеси метан–кислород при 298 К и 100–300 Торр, распространяющийся мимо полых цилиндрических и конических препятствий, ориентированных вдоль оси реактора, не образует за ними дорожки фон Кармана; однако при тех же условиях после препятствия в потоке горячих продуктов возникает вихревая неустойчивость.

Численные оценки на основе акустического приближения уравнений Навье–Стокса для сжимаемой реагирующей/инертной среды позволили учесть основную наблюдаемую особенность набегающего фронта пламени на препятствия: при распространении пламени за препятствием не наблюдается дорожки фон Кармана. Таким образом, качественная модель позволяет получить как режим возникновения неустойчивости фон Кармана в химически инертном газе, так и наблюдать ее отсутствие при распространении пламени.

В части изучения распространения пламени в объемах сложной геометрии при использовании скоростной цветной киносъемки работа выполнена в рамках госзадания (тема № АААА-А17-117011910011-09) и в рамках госзадания ИС-МАН; в части изучения горения смесей метан–воздух – в рамках госзадания ФИЦ ХФ РАН (тема № 1.4.1.5). и ИСМАН (тема № АААА-А19-119010990034-5).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lovett J.A., Brogan T.P., Philippona D.S., Keil B.V., Thompson T.V. // Proc. 40th AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conf. and Exhibit. AIAA 2004-4192. Fort Lauderdale, Florida, 2004.
2. Ebrahimi H.B. // Proc. 42nd AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conf. and Exhibit, AIAA 2006-4916. Sacramento, California, 2006.
3. Ballal D.R. // Proc. 40th AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conf. and Exhibit, AIAA 2004-3546. Fort Lauderdale, Florida, 2004.
4. Magnussen B.F. // Proc. ECCOMAS Thematic Conf. on Comput. Combust. Lisbon, 2005.
5. Goldin G.M. // Proc. 43rd AIAA Aerospace Sci. Meet. and Exhibit. AIAA 2005-555. Reno, Nevada, 2005.
6. Gokulakrishnan P., Bikkani R., Klassen M.S., Roby R.J. // Proc. 47th AIAA Aerospace Sci. Meet. Including. The New Horizons Forum and Aerospace Exposition. Orlando, Florida, 2009.
7. Cross C.N. PhD Thesis. Georgia Institute of Technology, 2011.
8. Tovar J.M. Master of Science Thesis. Univ. of California, 2015.
9. Hu J., Wang Z., Zhao W., Sun S., Sun C., Guo C. // J. Mar. Sci. Eng. 2020. V. 8. P. 195.
10. Rubtsov N.M., Chernysh V.I., Tsvetkov G.I., Troshin K.Ya. // FirePhysChem. 2021. V. 1. P. 174.
11. Рубцов Н.М., Калинин А.П., Цветков Г.И., Трошин К.Я., Родионов А.И. // Хим. физика. 2018. Т. 37. № 11. С. 42.
12. Калинин А.П., Рубцов Н.М., Виноградов А.Н., Егоров В.В., Матвеева Н.А., Родионов А.И., Сазо-

- нов А.Ю., Трошин К.Я., Цветков Г.И., Черныш В.И. // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 5. С. 23.
13. Родионов А.И., Рубцов Н.М., Виноградов А.Н., Калинин А.П., Родионов И.Д., Трошин К.Я., Цветков Г.И., Черныш В.И., Сеплярский Б.С. // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 8. С. 82.
14. Трошин К.Я., Рубцов Н.М., Цветков Г.И., Черныш В.И. // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 1. С. 25.
15. Alasard T. // Arch. Rational Mech. Anal. 2006. V. 180. P. 1.
16. Akkerman V., Bychkov V., Petchenko A., Eriksson L.-E. // Combust. and Flame. 2006. V. 145. P. 206.
17. Backstrom G. Simple Fields of Physics by Finite Element Analysis. GB Publishing, 2005.
18. Lewis B., Von Elbe G. Combustion, flames and explosions of gases. Acad. Press Inc., 1987.
19. Таблицы физических величин / Под ред. Кикоина И.К. М.: Атомиздат, 1976 .
20. Lighthill M.J. // Proc. Roy. Soc. Lond. A. 1954. V. 222. P. 1.

FEATURES OF THE INTERACTION OF THE COMBUSTION FRONT OF DILUTED METHANE–OXYGEN MIXTURES WITH HOLLOW CYLINDRICAL AND CONICAL OBSTACLES AT LOW PRESSURES

K. Ya. Troshin¹, N. M. Rubtsov², V. I. Chernysh², G. I. Tsvetkov²

¹ *Semenov Institute of Chemical Physics of Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia*

² *Institute for Structural Macrokinetics and Materials Science of Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, Russia*

*E-mail: troshin@center.chph.ras.ru

It was shown that the front of the flame of a well-mixed diluted methane–oxygen mixture at 298 K and 100–300 Torr propagating to the ends of hollow cylindrical and conical obstacles does not form a vortex shedding behind them; however, that instability occurs under the same conditions in the flow of hot products after the obstacles. To find out the reason that vortex shedding is not observed behind the obstacle at flame propagation, but vortex shedding appears in the course of propagation of a reflected stream of hot products, we consider the curved flame front. Let us show that the thermal conductivity should reduce the curvature of the flame and lead to its stabilization. Indeed, the convex areas of the chemical reaction zone in a combustible mixture in relation to the cold ones shall give up more heat than in a flat flame: the heat from these is not only transmitted forward in the direction of flame propagation, but also in the lateral directions. The resulting cooling of the reaction zone will cause the backlog of the areas of the flame that burst forward. The opposite situation will be for concave areas where the temperature rises for the same reasons, reactions rates increase, and they spread forward faster as the flame spreads. Thus, the surface of the curved front of the flame aligns. In other words, the thermal conductivity has a stabilizing effect on the curved flame. This effect is missing in non-reactive gas. The calculations showed that the main observed feature of the flame front propagation against an obstacle in the form of a cylinder is taken into account: vortex shedding is not observed behind the obstacle at flame propagation; the simple consideration was given above. Thus, the qualitative model of compressible non-reactive/reactive Navier–Stokes equations in low Mach number approximation allows obtaining both the mode of the emergence of von Karman instability in chemically inert gas and the absence of the mode for flame propagation.

Keywords: methane combustion, instability, vortex, obstacle, cylinder, cone, low Mach number, Navier Stokes equations.

REFERENCES

1. Lovett J.A., Brogan T.P., Philippona D.S., Keil B.V., Thompson T.V. // Proc. 40th AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conf. and Exhibit. AIAA 2004-4192. Fort Lauderdale, Florida, 2004.
2. Ebrahimi H.B. // Proc. 42nd AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conf. and Exhibit, AIAA 2006-4916. Sacramento, California, 2006.
3. Ballal D.R. // Proc. 40th AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conf. and Exhibit, AIAA 2004-3546. Fort Lauderdale, Florida, 2004.
4. Magnussen B.F. // Proc. ECCOMAS Thematic Conf. on Comput. Combust. Lisbon, 2005.
5. Goldin G.M. // Proc. 43rd AIAA Aerospace Sci. Meet. and Exhibit. AIAA 2005-555. Reno, Nevada, 2005.
6. Gokulakrishnan P., Bikkani R., Klassen M.S., Roby R.J. // Proc. 47th AIAA Aerospace Sci. Meet. Including. The New Horizons Forum and Aerospace Exposition. Orlando, Florida, 2009.
7. Cross C.N. PhD Thesis. Georgia Institute of Technology, 2011.
8. Tovar J.M. Master of Science Thesis. Univ. of California, 2015.
9. Hu J., Wang Z., Zhao W., Sun S., Sun C., Guo C. // J. Mar. Sci. Eng. 2020. V. 8. P. 195.
10. Rubtsov N.M., Chernysh V.I., Tsvetkov G.I., Troshin K.Ya. // FirePhysChem. 2021.V. 1. P. 174.
11. Rubtsov N.M., Kalinin A.P., Tsvetkov G.I., Troshin K.Ya., Rodionov A.I. // Russ. J. Phys. Chem. B. 2018. V. 12(6). P. 1017.
12. Kalinin A.P., Rubtsov N.M., Vinogradov A.N., Egorov V.V., Matveeva N.A., Rodionov A.I., Sazonov A.Yu., Troshin K.Ya., Tsvetkov G.I., Chernysh V.I. // Russ. J. Phys. Chem. B. 2020. V. 14(3). P. 413.
13. Rodionov A.I., Rubtsov N.M., Vinogradov A.N., Kalinin A.P., Rodionov I.D., Troshin K.Ya., Tsvetkov G.I., Chernysh V.I., Septyarsky B.S. // Russ. J. Phys. Chem. B. 2021. V. 15(4). P. 702.
14. Troshin K.Y., Rubtsov N.M., Tsvetkov G.I., Chernysh V.I. // Russ. J. Phys. Chem. B. 2022. V. 16(1). P. 39.
15. Alasard T. // Arch. Rational Mech. Anal. 2006. V. 180. P. 1.
16. Akkerman V., Bychkov V., Petchenko A., Eriksson L.-E. // Combust. and Flame. 2006. V. 145. P. 206.
17. Backstrom G. Simple Fields of Physics by Finite Element Analysis. GB Publishing, 2005.
18. Lewis B., Von Elbe G. Combustion, flames and explosions of gases. Acad. Press Inc., 1987.
19. Tables of Physical Values / Ed. I.K. Kikoin. M.: Atomizdat, 1976 [in Russian].
20. Lighthill M.J. // Proc. Roy. Soc. Lond. A. 1954. V. 222. P. 1.

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ ПРОДУКТОВ ХОЛОДНОПЛАМЕННОГО ОКИСЛЕНИЯ БОГАТЫХ ПРОПАН- КИСЛОРОДНЫХ СМЕСЕЙ В ДВУХСЕКЦИОННОМ РЕАКТОРЕ

© 2024 г. Н. М. Погосян¹, М. Дж. Погосян¹, А. Г. Давтян¹,
С. Д. Арсентьев¹, Л. Н. Стрекова^{2*}, В. С. Арутюнов²

¹Институт химической физики им. А.Б. Налбандяна Национальной академии наук
Республики Армения, Ереван, Республика Армения

²Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова
Российской академии наук, Москва, Россия

*E-mail: strekova@bk.ru

Поступила в редакцию 19.07.2023;
после доработки 15.08.2023;
принята в печать 21.08.2023

Исследовано влияние соотношения исходных реагентов на стабилизированное холодное пламя богатых пропан-кислородных смесей. Установлено, что с повышением концентрации пропана в исходной смеси его расход, а также концентрация пропилена достигают максимума при соотношении $C_3H_8:O_2 = 1:1$. При этом селективность образования пропилена достигает максимума при $C_3H_8:O_2 = 4:1$. Показано, что повышение концентрации пропана в исходной смеси повышает выход метана, но снижает выход пропилена, этилена, водорода, CO, CO₂, метанола, формальдегида и ацетальдегида. При соотношении $C_3H_8:O_2 = 6:1$ в продуктах реакции обнаружен также этан. Квантовохимическим методом CBS-QB3 проанализирована возможность образования этанола в реакциях этоксильного и гидроксизтильного радикалов с ацетальдегидом.

Ключевые слова: окисление углеводородов, холодные пламена, пропан.

DOI: 10.31857/S0207401X24050081

ВВЕДЕНИЕ

Процессы окислительной конверсии природного углеводородного сырья являются как источником энергии, так и основой получения важных нефтехимических продуктов. Интерес к механизму сложных процессов окисления углеводородов определяется двумя основными факторами: необходимостью дальнейшего развития и детализации теории вырожденных разветвленно-цепных реакций и поисками путей более эффективного использования углеводородного сырья как в энергетике, так и для получения ценных кислородсодержащих соединений [1–8]. Многочисленные экспериментальные данные, полученные при изучении реакций окисления углеводородов и обобщенные в свое время в фундаментальной монографии [9], свидетельствует о том, что этому классу реакций присущ ряд характерных особенностей, таких как возникновение холодных пламен (ХП) и существование области отрицатель-

ного температурного коэффициента (ОТК) скорости реакции.

В ранних работах, посвященных изучению холодных пламен, возникающих при окислении углеводородов и их кислородсодержащих производных [9–13], основное внимание уделялось феноменологии явления. Интерес к изучению холодных пламен не ослабевает и по сей день. Недавно, в 2021 году, при окислении н-бутана в условиях пониженной гравитации были обнаружены сферические холодные диффузионные пламена [14]. Исследования окисления углеводородов, в частности пропана, в области давлений и температур, соответствующих возникновению ОТК и ХП, проводятся не только экспериментально, но и методами численного моделирования [15–17].

Несмотря на то, что процессы, сопровождающиеся холодными пламенами, исследуются довольно интенсивно, детальный механизм этого

явления на уровне элементарных реакций до сих пор окончательно не установлен [9, 18–20]. При проведении экспериментов в статических условиях длительность холоднопламенных вспышек не превышает 1–2 с, поэтому отбор проб для анализа продуктов, образующихся непосредственно в ХП, представляет собой сложную проблему. В связи с этим в качестве альтернативного подхода рассмотрена возможность стабилизации холодного пламени в проточных условиях.

В работах [21–25] была использована разработанная авторами методика стабилизации холодных пламен в двухсекционном реакторе. При этом использовалась идея отделения зоны предпламенного режима от зоны холодного пламени с помощью узкой перегородки между секциями реактора. В указанных работах авторы исследовали стабильное холодное пламя (СХП) пропана, пропилена и бутана только для эквимольных составов исходной смеси. Иной подход использовали авторы работ [26, 27], которые с целью стабилизации фронта пламени проводили эксперименты в коническом реакторе, что позволяло иметь вдоль его оси переменную скорость потока. Недостатком данного способа стабилизации холодного пламени является то, что размеры зонда, используемого для отбора проб, были сопоставимы с размерами узкого фронта холодного пламени. Это заметно влияло на ход процесса, снижая достоверность получаемых результатов.

В работе [18] исследовали влияние состава бедной исходной смеси на окисление пропана в режиме стабилизированного холодного пламени при температуре 350 °С и давлении 340 Торр. Было показано, что по мере увеличения доли кислорода в исходной смеси интенсивность пламени уменьшается и при соотношении $C_3H_8:O_2 = 1:5$ стабилизированное холодное пламя затухает.

В настоящей работе была поставлена задача исследовать влияние состава исходной смеси на процесс окисления пропана в режиме стабилизированного холодного пламени в более широком диапазоне соотношения реагентов $C_3H_8:O_2$ — от 1:1 до 6:1.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Эксперименты проводили в проточном кварцевом реакторе, описанном в работах [21, 22], при температуре 350 °С и давлении 340 Торр. Реактор

представлял собой два цилиндрических сосуда, соединенных между собой переходной секцией, состоящей из кварцевых трубок с внутренним диаметром 3 мм и длиной 40 мм, которая препятствовала диффузии продуктов реакции между секциями и проникновению нестабильных продуктов из первой секции во вторую. Выбор температуры и давления в реакторе обуславливался условиями получения наиболее устойчивого стабилизированного холодного пламени. Температура внутри реактора измерялась хромель-алюмелевыми термопарами. Эксперименты проводили при температуре в зоне СХП 350 °С. При температуре нагрева первой секции реактора менее 280 °С ХП пропана не возникало. Визуальное наблюдение за процессом проводили через смотровое окно в боковой стенке печи.

Отбор проб осуществляли непосредственно из реактора через специальные штуцера. Анализ исходных реагентов и продуктов реакции проводили методом газовой хроматографии.

Эксперименты проводили следующим образом: в реактор подавали пропан-кислородную смесь $C_3H_8:O_2$ в соотношении 1:1 и после возникновения и стабилизации холодного пламени проводили анализ исходных реагентов и продуктов реакции. Для получения СХП в смеси другого состава, не останавливая потока, в подаваемой в реактор смеси C_3H_8 и O_2 постепенно увеличивали содержание пропана до достижения требуемого соотношения реагентов. После достижения стационарного состояния путем изменения нагрева печи температуру во второй секции реактора доводили до 350 °С. Саморазогрев смеси, ΔT , определяли как измеряемую дифференциальной термопарой разницу температур в центре реактора и на его стенке. Эксперименты проводили при соотношениях исходных реагентов $C_3H_8:O_2 = 1:1, 3:1, 4:1, \text{ и } 6:1$, давлении $P = 340$ Торр и времени пребывания смеси во второй секции реактора 18.2 с.

Квантовохимические расчеты проводили с использованием композитного метода CBS-QB3, входящего в состав программного пакета Gaussian 16 [28]. Ввод исходных параметров реагентов и анализ результатов счета проводили с использованием программы визуализации Gauss View 6 [29].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты измерения саморазогрева во второй секции реактора показали, что увеличение концентрации пропана в исходной смеси приводит к уменьшению интенсивности стабилизированного холодного пламени. При этом визуально наблюдалось, что свечение от ярко-голубого при окислении эквимольной смеси переходит в менее яркое бледно-голубое.

В табл. 1 приведена зависимость расхода пропана, а также парциального давления углеводородов и водорода на выходе из реактора от соотношения пропан/кислород в исходной смеси.

Приведенные в этой таблице данные показывают, что процесс окисления пропана в стабилизированном холодном пламени сильно зависит от соотношения исходных реагентов. Так, конверсия пропана и парциальное давление образующегося пропилена уменьшаются в 2.3 раза, а парциальное давление водорода — в 8.7 раза по мере увеличения концентрации пропана в исследованном диапазоне составов. Можно также отметить, что при соотношении исходных реагентов $C_3H_8 : O_2$ меньшим или равным единице в реакции образуется лишь небольшое количество метана, а этан в продуктах не обнаруживается.

На рис. 1 приведена зависимость селективности образования углеводородов и водорода на выходе из реактора от соотношения пропан/кислород в исходной смеси при окислении пропана в режиме стабилизированного холодного пламени. По мере увеличения соотношения $C_3H_8 : O_2$ в смеси наблюдается существенное уменьшение селективности образования водорода и повышение селективности образования метана. При этом селективность образования этилена изменяется незначительно. Наблюдаемые закономерности свидетельствуют об изменении направления расхода пропана при изменении состава реагирующей смеси.

Таблица 1. Зависимость расхода пропана $\Delta[C_3H_8]$, а также парциального давления углеводородов и водорода на выходе из реактора от соотношения $C_3H_8 : O_2$ в исходной смеси при $T = 350^\circ C$, $P = 340$ Торр, $\tau = 18.2$ с

$C_3H_8 : O_2$	$\Delta[C_3H_8]$, Торр	Парциальное давление продуктов на выходе из реактора, Торр				
		C_3H_6	C_2H_4	H_2	CH_4	C_2H_6
1	65.8	14.6	4.3	13	0.8	0
3	48	12.5	3.1	6.4	1.5	0
4	38.6	10.3	2.4	3.8	2	0
6	28.8	6.5	1.6	1.5	2.8	0.5

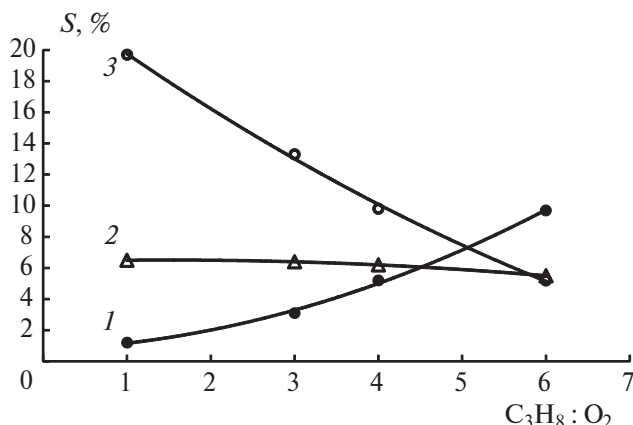


Рис. 1. Влияние отношения пропан/кислород в исходной смеси на селективность S образования метана (1), этилена (2) и водорода (3) при окислении пропана в режиме стабилизированного холодного пламени; $T = 350^\circ C$, $P = 340$ Торр, $\tau = 18.2$ с.

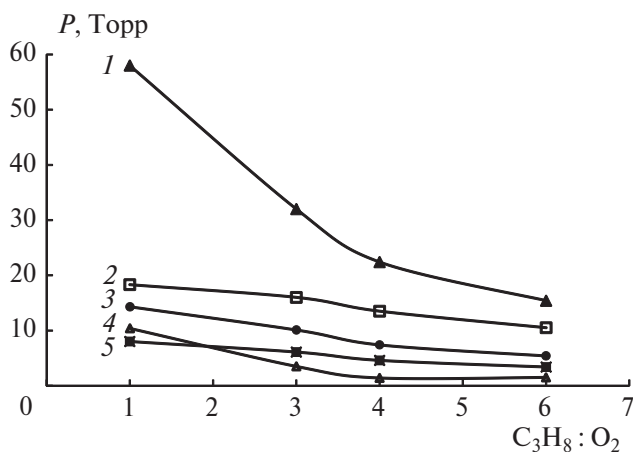


Рис. 2. Зависимость на выходе из реактора парциального давления P кислородсодержащих продуктов окисления пропана в режиме стабилизированного холодного пламени от отношения пропан/кислород в исходной смеси: 1 — CO , 2 — CH_3OH , 3 — CH_2O , 4 — CO_2 , 5 — CH_3CHO ; $T = 350^\circ C$, $P = 340$ Торр, $\tau = 18.2$ с.

На рис. 2 представлена зависимость парциального давления кислородсодержащих продуктов окисления пропана на выходе из реактора от соотношения пропан/кислород в исходной смеси. По мере обогащения исходной смеси пропаном

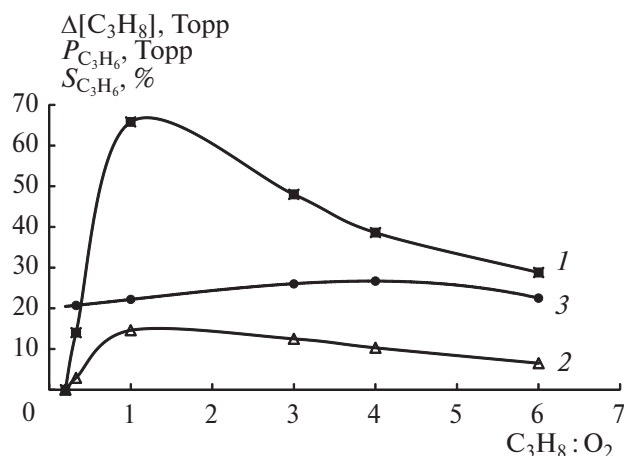


Рис. 3. Зависимость расхода пропана $\Delta[C_3H_8]$ (1), парциального давления пропилена $P_{C_3H_6}$ (2) и селективности его образования $S_{C_3H_6}$ (3) от отношения пропан/кислород в исходной смеси; $T = 350^\circ C$, $P = 340$ Торр, $\tau = 18.2$ с.

парциальное давление всех кислородсодержащих продуктов снижается. Основным кислородосодержащим продуктом является СО, парциальное давление которого резко уменьшается с увеличением содержания пропана в исходной смеси. Ранее в работе [18] при аналогичных условиях было исследовано влияние концентрации кислорода на окисление пропана в бедных пропан-кислородных смесях в режиме стабилизированного холодного пламени. Было показано, что в отличие от богатых смесей в смесях, бедных пропаном, рост соотношения пропан/кислород приводит к увеличению концентрации кислородсодержащих продуктов.

На рис. 3 представлена зависимость расхода пропана, парциального давления пропилена и селективности его образования от соотношения пропан/кислород в исходной смеси. С повышением концентрации пропана в исходной смеси его расход, а также парциальное давление пропилена проходят через максимум при $C_3H_8 : O_2 = 1 : 1$. При этом зависимость селективности образования пропилена проходит через максимум при $C_3H_8 : O_2 = 4 : 1$.

Обобщая результаты, полученные в работе [18] и в настоящей работе, можно утверждать, что наиболее реакционноспособной является эквимольная смесь пропана с кислородом. С уменьшением или увеличением соотношения пропан/кислород интенсивность стабилизированного холодного пламени уменьшается, и при дальнейшем изменении этого параметра пламя гаснет.

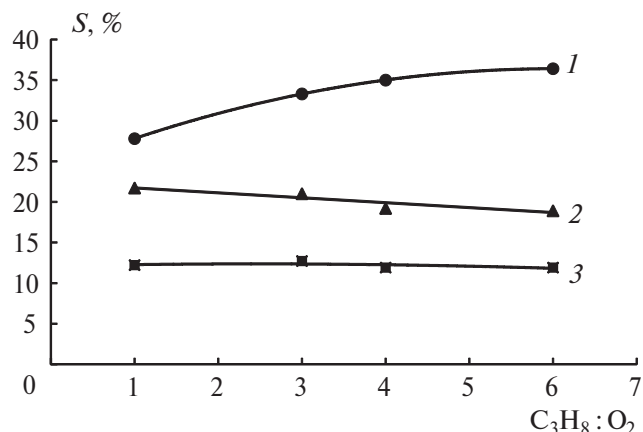


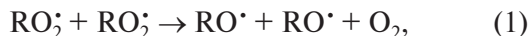
Рис. 4. Зависимости селективности образования S метанола (1), формальдегида (2) и ацетальдегида (3) от соотношения пропан/кислород в исходной смеси; $T = 350^\circ C$, $P = 340$ Торр, $\tau = 18.2$ с.

Аналогичная экстремальная зависимость процесса окисления от состава реагирующей смеси наблюдалась также при исследовании феноменологии холодных пламен при окислении парафинов, олефинов и альдегидов в работах [9, 18, 30], где также было установлено, что наиболее реакционноспособными являются эквимольные смеси. В частности, как показано в работе [18], относительная интенсивность СХП растет при увеличении соотношения пропан/кислород от 0.2 до 1. В то же время в зоне горячего пламени (при температуре выше $530^\circ C$) по мере повышения в том же диапазоне значений концентрации пропана скорость реакции уменьшается.

На рис. 4 представлена зависимость от состава исходной смеси селективности образования в режиме СХП метанола, формальдегида и ацетальдегида. Селективность образования формальдегида и ацетальдегида слабо уменьшается с увеличением концентрации пропана в исходной смеси. При этом селективность образования метилового спирта, наоборот, увеличивается на 31%. Эти тенденции противоположны наблюдавшимся ранее в работе [18] при исследовании бедных смесей с соотношением пропан/кислород от 0.2 до 1. При окислении бедных смесей в условиях СПХ с увеличением концентрации пропана в смеси селективность образования формальдегида и ацетальдегида росла, а селективность образования метанола уменьшалась.

Как известно, при окислении парафиновых и олефиновых углеводородов образуются алкилпероксидные радикалы, концентрация которых со-

ставляет $(0.5-2.9) \cdot 10^{-10}$ моль/см³ [31–33]. При окислении легких углеводородов взаимодействие этих радикалов между собой:

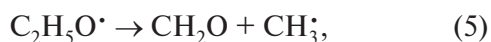
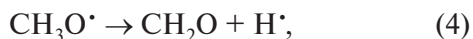


где R – CH₃, C₂H₅, C₃H₇ и т.д. – обеспечивает развитие цепей [34]. Радикалы RO[•] могут возникать также при распаде алкилпероксидов ROOH. Образование таких продуктов реакции, как спирты и альдегиды, объясняется дальнейшими превращениями алкоксильных радикалов. С этой точки зрения можно считать, что спирты образуются в реакциях отрыва атома водорода от исходного углеводорода или от промежуточных соединений, обладающих сравнительно слабо связанным атомом водорода:

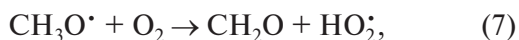


где в качестве RH могут выступать пропан и альдегиды.

Образование формальдегида и ацетальдегида может быть связано с распадом алкоксильных радикалов



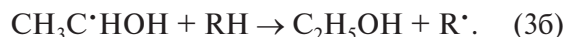
или их реакцией с кислородом



Поскольку мономолекулярные реакции распада (4)–(6) имеют относительно высокую энергию активации (20–26 ккал/моль) [35–37], то при температурах эксперимента в данной работе альдегиды образуются в основном по реакциям (7) и (8) алкоксильных радикалов с кислородом, энергия активации которых не превышает 2 ккал/моль.

Учитывая, что в наших экспериментах этанол не обнаружен, можно предполагать, что этот спирт не образуется при взаимодействии этоксильного радикала с RH. На различие механизмов образования метанола и этанола предположительно указывалось ранее в работах [38, 39]. Возможными альтернативными каналами образования этанола могли бы быть реакции гидроксиэтильного радикала [•]C₂H₄OH или радикала

CH₃C[•]HOH с каким-либо донором атомов водорода:



Образование гидроксиэтильного радикала, являющегося изомером этоксильного радикала, может происходить при взаимодействии молекулы этилена с гидроксильным радикалом по реакции



или в результате изомеризации этоксильного радикала:



В работах [40, 41] экспериментально показано, что взаимодействие гидроксильного радикала с этиленом действительно приводит к образованию гидроксиэтильного радикала. Дальнейшие реакции [•]C₂H₄OH приводят к образованию этанола по реакции (3a) [41].

Для того чтобы понять причины отсутствия этанола в данной системе, ниже представлен ее квантовохимический анализ. Квантовохимический расчет реакций, приводящих к гидроксиэтильному радикалу, был проведен в работе [42]. Относительная энергетика радикалов C₂H₅O[•], CH₃C[•]HOH и [•]C₂H₄OH, получаемых при дегидрировании этанола, исследована в работе [43].

На рис. 5 представлены рассчитанные методом CBS-QB3 структуры этоксильного и гидроксиэтильного радикалов, а также переходного состояния реакции изомеризации C₂H₅O ↔ *cis*-C₂H₄OH.

На рис. 6 представлена рассчитанная методом CBS-QB3 диаграмма полной энергии для системы, описывающей взаимодействие этоксильного и гидроксиэтильного радикалов с ацетальдегидом, приводящее к образованию этанола. Обозначения TS на рис. 6 соответствуют переходным состояниям (transition state) соответствующих реакций.

Как видно из рис. 6, в результате экзотермического (на 4.2 ккал/моль) взаимодействия гидроксиэтильного радикала с ацетальдегидом образуется комплекс [C₂H₄OH–CH₃CHO], который через переходное состояние TS2 и комплекс [C₂H₅OH–CH₃CO]₂ может распадаться на этанол и ацетильный радикал. На рис. 6 представлены также уровни энергии при взаимодействии этоксильного радикала с ацетальдегидом. Видно, что

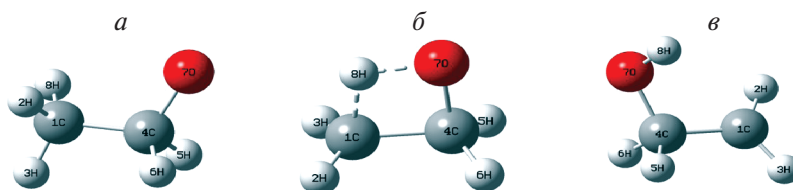


Рис. 5. Структуры этоксильного радикала (а), переходного состояния (б) реакции $C_2H_5O^\bullet \leftrightarrow \cdot C_2H_4OH$ и гидроксипропильного радикала (в), рассчитанные квантовохимическим методом CBS-QB3.

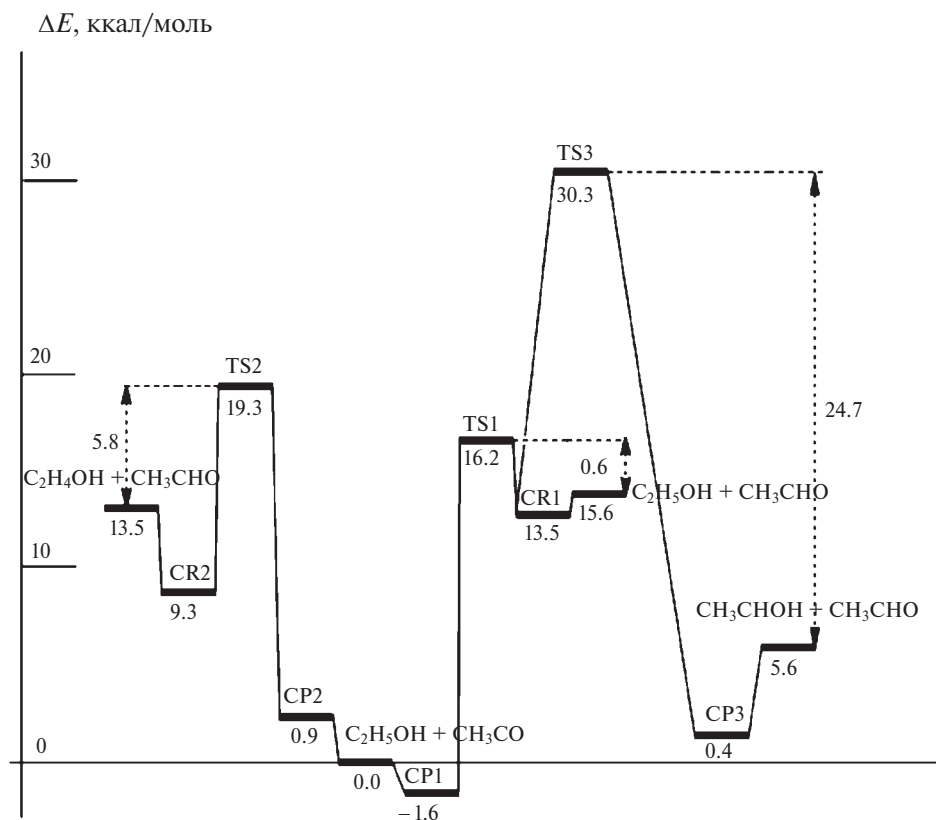


Рис. 6. Диаграмма полной энергии (ΔE) для системы, описывающей взаимодействие этоксильного и гидроксипропильного радикалов с ацетальдегидом. Реакционная система рассчитана методом CBS-QB3. Энергии показаны относительно $C_2H_5OH + CH_3CO^\bullet$, CR1— $[C_2H_5O-CH_3CHO]$, CP1— $[C_2H_5OH-CH_3CO]_1$, CR2— $[C_2H_4OH-CH_3CHO]$, CP2— $[C_2H_5OH-CH_3CO]_2$, CP3— $[CH_3CHON-CH_3CHO]$ — пред- и постреакционным комплексным состояниям, соответствующим реагентам и продуктам реакций (3), (3а) и (3б).

на начальном этапе возможно экзотермическое (на 2.1 ккал/моль) образование комплекса $[C_2H_5O-CH_3CHO]$, который через переходное состояние TS1 и комплекс $[C_2H_5OH-CH_3CO]_1$ может распадаться на этанол и ацетильный радикал, а через переходное состояние TS3 и комплекс $[CH_3CHON-CH_3CHO]$ — на радикал $CH_3C^\bullet HON$ и ацетальдегид.

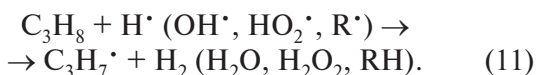
Исходя из представленных на рис. 6 результатов, можно утверждать, что возможными каналами образования этанола могли бы быть реакции (3) и (3а), рассчитанные энергии активации которых составляют 0.6 и 5.8 ккал/моль соответственно.

Реакцией (3б) можно пренебречь вследствие ее высокой энергии активации (24.7 ккал/моль). Несмотря на то, что энергетически реакция (3) более выгодна, чем реакция (3а), отсутствие этанола в продуктах реакции можно рассматривать как свидетельство того, что этанол образуется по другому каналу, например по реакции (3а) с участием гидроксипропильных радикалов, которые в исследованном диапазоне условий накапливаются в незначительных количествах.

При отрыве атомами и радикалами атома водорода от пропана образуются *iso*- и *n*-пропильные радикалы:

Таблица 2. Зависимость отношений этилен/метан, пропилен/этилен, пропилен/метан от состава исходной смеси

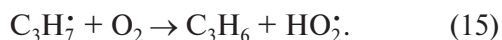
$C_3H_8:O_2$	C_2H_4/CH_4	C_3H_6/C_2H_4	C_3H_6/CH_4
1	5.4	3.4	18.3
3	2.1	4	8.3
4	1.2	4.3	5.2
6	0.6	4.3	2.3



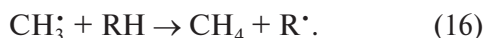
Мономолекулярный распад пропильных радикалов является основным источником этилена:



Пропилен может образоваться как при мономолекулярном распаде пропильных радикалов, так и при их взаимодействии с кислородом:



Образование метана при окислении углеводов связано с реакциями метильного радикала:



Основным источником метильных радикалов при окислении пропана служат мономолекулярные реакции (12) и (13) распада *iso*- и *n*-пропильных радикалов.

В табл. 2 приведены зависимости отношений этилен/метан, пропилен/этилен, пропилен/метан от состава исходной смеси.

Поскольку образование пропилена происходит по реакциям (14) и (15), а образование метана – по реакции (16), то повышение содержания пропана в исходной смеси должно привести к увеличению скорости образования метана и, следовательно, к уменьшению отношения C_3H_6/CH_4 . Аналогичным образом увеличение концентрации пропана в исходной смеси будет способствовать протеканию реакции (16) образования метана, что приведет к уменьшению отношения C_2H_4/CH_4 . Приведенные в табл. 2 результаты подтверждают эти выводы.

Образование пропилена и этилена связано с протеканием реакций пропильных радикалов (12)–(15), и поэтому отношение C_3H_6/C_2H_4 должно слабо зависеть от состава исходной смеси. Из табл. 2 видно, что, действительно, при

$C_3H_6/O_2 > 3$ отношение C_3H_6/C_2H_4 меняется слабо. Уменьшение этого отношения при $C_3H_6/O_2 = 1$, очевидно, связано с расходом во вторичных реакциях пропилена, более активного по сравнению с этиленом.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследовано влияние соотношения исходных реагентов на стабилизированное холодное пламя богатых пропан-кислородных смесей. Показано, что повышение концентрации пропана в исходной смеси способствует образованию метана и этана, но снижает выход пропилена, этилена, водорода, CO, CO₂, метанола, формальдегида и ацетальдегида. При этом расход пропана, концентрация пропилена и селективность его образования достигают своих максимальных значений.

Квантовохимическим методом CBS-QB3 проанализированы возможные каналы образования этанола в реакциях этоксильного и гидроксидного радикалов с ацетальдегидом.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Погосян Н.М., Погосян М. Дж., Шаповалова О.В. и др. // Технологическое горение / Под. ред. Алдошина С.М., Алымова М.И., Арутюнова В.С. и др. М.: Российская академия наук. 2018. С. 114. <https://doi.org/10.31857/S9785907036383000005>
2. Погосян Н.М., Погосян М. Дж., Стрекова Л.Н. и др. // Хим. физика. 2015. Т. 34. № 3. С. 35. <https://doi.org/10.1134/S1990793115020104>
3. Погосян Н.М., Погосян М. Дж., Арсентьев С.Д. и др. // Хим. физика. 2015. Т. 34. № 4. С. 29. <https://doi.org/10.7868/S0207401X15040147>
4. Grigoryan R.R., Arsentev S.D. // Pet. Chem. 2020. V. 60. № 2. P. 187. <https://doi.org/10.1134/S096554412002005X>
5. Pogosyan N.M., Pogosyan M.Dj., Arsentiev S.D. et al. // Petr. Chem. 2020. V. 60. № 3. P. 316. <https://doi.org/10.1134/S0965544120030172>
6. Арсентьев С.Д., Тавадян Л.А., Брюков М.Г. и др. // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 11. С. 3. <https://doi.org/10.31857/S0207401X22110024>
7. Паланкоева А.С., Беляев А.А., Арутюнов В.С. // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 6. С. 7. <https://doi.org/10.31857/S0207401X22060097>
8. Брюков М.Г., Беляев А.А., Захаров А.А., Арутюнов В.С. // Кинетика и катализ. 2022. Т. 63. № 6. С. 736. <https://doi.org/10.31857/S045388112206003X>
9. Shtern V.Ya. Oxidation of Hydrocarbons. Oxford, London, New York: Pergamon Press, 1964.

10. Prettre M. // *Bul. Soc. Chim. Fr.* 1932. Ser. 4. V. 41. № 9. P. 1132.
11. Knox J.H., Norrish R.G.W. // *Trans. Far. Soc.* 1954. V. 50. № 9. P. 928.
12. Hughes R., Simmons R.F. // *Combust and Flame.* 1970. V. 14. № 1. P. 103.
13. Ouellet L., Leger E., Ouellet C. // *J. Chem. Phys.* 1950. V. 18. P. 383.
<https://doi.org/10.1063/1.1747636>
14. Unusual “cool flames” discovered aboard International Space Station. <https://new.nsf.gov/news/unusual-cool-flames-discovered-aboard>.
15. Lin K.C., Chiu Ch.-T. // *Fuel.* 2017. V. 203. P. 102.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2017.04.064>
16. Liu J., Yu R., Ma B. // *ACS Omega* 2020. V. 5. P. 16448.
17. Titova N.S., Kuleshov P.S., Starik A.M. // *Combust. Explosion, Shock Waves.* 2011. V. 47. № 3. P. 249.
<https://doi.org/10.1134/S0010508211030014>
18. Погосян Н.М., Погосян М.Дж., Арсентьев С.Д., Стрекова Л.Н., Арутюнов В.С. // *Хим. физика.* 2023. Т. 42. № 9. С. 47.
<https://doi.org/10.31857/S0207401X2309008X>
19. Манташян А.А. // *Хим. физика.* 2021. Т. 40. № 4. С. 18.
<https://doi.org/10.31857/S0207401X21040105>
20. Трошин К.Я., Рубцов Н.М., Цветков Г.И., Черныш В.И. // *Хим. физика.* 2022. Т. 41. № 1. С. 25.
<https://doi.org/10.31857/S0207401X22010162>
21. Манташян А.А., Гукасян П.С. // *ДАН СССР.* 1977. Т. 234. № 2. С. 379.
22. Mantashyan A.A., Gukasyan P.S., Sayadyan R.H. // *React. Kinet. Cat. Lett.* 1979. V. 11. P. 225.
<https://doi.org/10.1007/BF02067830>
23. Pogosyan M.J., Aliev R.K., Mantashyn A.A. // *React. Kinet. Cat. Lett.* 1985. V. 27. № 2. P. 437.
<https://doi.org/10.1007/BF02070490>
24. Simonyan T.R., Mantashyan A.A. // *React. Kinet. Cat. Lett.* 1981. V. 17. № 3–4. P. 319.
25. Симонян Т.Р., Манташян А.А. // *Арм. хим. журн.* 1979. Т. 32. № 10. С. 757.
26. Carlier M., Sochet L.-R. // *Combust and Flame.* 1978. V. 33. № 1–4. P. 1.
[https://doi.org/10.1016/0010-2180\(78\)90039-1](https://doi.org/10.1016/0010-2180(78)90039-1)
27. Pauwels J.F., Carlier M., Devolder P., Sochet L.-R. // *Combust and Flame.* 1990. V. 82. № 2. P. 163.
[https://doi.org/10.1016/0010-2180\(90\)90095-9](https://doi.org/10.1016/0010-2180(90)90095-9)
28. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman, J.R., Scalmani G., Barone V., Petersson G.A., Nakatsuji H., Li X., Caricato M., Marenich A.V., Bloino J., Janesko B.G., Gomperts R., Mennucci B., Hratchian H.P., Ortiz J.V., Izmaylov A.F., Sonnenberg J.L., Williams-Young D., Ding F., Lipparini F., Egidi F., Goings J., Peng B., Petrone A., Henderson T., Ranasinghe D., Zakrzewski V.G., Gao J., Rega N., Zheng G., Liang W., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Vreven T., Throssell K., Montgomery J.A. Jr., Peralta J.E., Ogliaro F., Bearpark M.J., Heyd J.J., Brothers E.N., Kudin K.N., Staroverov V.N., Keith T.A., Kobayashi R., Normand J., Raghavachari K., Rendell A.P., Burant J.C., Iyengar S.S., Tomasi J., Cossi M., Millam J.M., Klene M., Adamo C., Cammi R., Ochterski J.W., Martin R.L., Morokuma K., Farkas O., Foresman J.B., Fox D.J. Gaussian 16. Rev. C.01. Wallingford CT: Gaussian, Inc., 2016.
29. Dennington R., Keith T.A., Millam J.M. GaussView. Ver. 6.1, Shawnee Mission, KS: Semichem Inc., 2019.
30. Григорян Р.Р., Арсентьев С.Д., Манташян А.А. // *Физика горения и взрыва.* 1981. № 3. С. 36.
31. Поладян Е.А., Григорян Г.Л., Хачатрян Л.А., Манташян А.А. // *Кинетика и катализ.* 1976. Т. 17. № 2. С. 304.
32. Григорян Р.Р., Арсентьев С.Д., Манташян А.А. // *Химия и хим. технология.* 1983. № 2. С. 15.
33. Манташян А.А. // *Хим. физика.* 1996. Т. 15. № 4. С. 75.
34. Mantashyan A.A. Khachatryan L.A. Niazryan O.M., Arsentyev S.D. // *Combust. and Flame.* 1981. V. 43. P. 221.
[https://doi.org/10.1016/0010-2180\(81\)90022-5](https://doi.org/10.1016/0010-2180(81)90022-5)
35. Hippler H., Striebel F., Viskolcz B. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2001. V. 3. № 12. P. 2450.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1039/B101376I>
36. Xu Z.F., Xu K., Lin M.C. // *ChemPhysChem.* 2009. V. 10. P. 972.
<https://doi.org/10.1002/cphc.200800719>
37. Zhang Y., Zhang S.W., Li Q.S. // *Chem. Phys.* 2004. V. 296. P. 79.
<https://doi.org/10.1016/J.CHEMPHYS.2003.09.030>
38. Манташян А.А., Арсентьев С.Д. // *Кинетика и катализ.* 1981. Т. 22. № 4. С. 898.
39. Манташян А.А., Арсентьев С.Д. // *Кинетика и катализ.* 1981. Т. 22. № 6. С. 1389.
40. Morris E.D., Stedman D.H., Niki H. // *J. Amer. Chem. Soc.* 1971. V. 93. № 15. P. 3570.
41. Meagher J.F., Heicklen J. // *J. Phys. Chem.* 1976. V. 80. № 15. P. 1645.
42. Давтян А.Г., Манукян З.О., Арсентьев С.Д., Тавадян Л.А., Арутюнов В.С. // *Хим. физика.* 2023. Т. 42. № 4. С. 20.
<https://doi.org/10.31857/S0207401X23040052>
43. Williams A.E., Hammer N.I., Tschumper G.S. // *J. Chem. Phys.* 2021. V. 155. № 114306.
<https://doi.org/10.1063/5.0062809>

REGULARITIES OF THE FORMATION OF COOL-FLAME OXIDATION PRODUCTS OF RICH PROPANE-OXYGEN MIXTURES IN A TWO-SECTION REACTOR

N. M. Poghosyan¹, M. Dj. Poghosyan¹, A. H. Davtyan¹,
S. D. Arsentev¹, L. N. Strekova^{2*}, V. S. Arutyunov²

¹Nalbandyan Institute of Chemical Physics, National Academy of Sciences of Republic of Armenia, Yerevan, Armenia

²Semenov Federal Research Center for Chemical Physics of Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

*E-mail: strekova@bk.ru

The effect of the ratio of the reagents on a stabilized cool flame of rich propane-oxygen mixtures is investigated. It was found that with an increase in the initial concentration of propane in the mixture, its consumption, as well as the concentration of propylene, has a maximum a ratio of $C_3H_8 : O_2 = 1 : 1$. In this case, the selectivity of propylene formation reaches a maximum a ratio of $C_3H_8 : O_2 = 4 : 1$. It is shown that an increase in the initial propane concentration in the mixture increases the yield of methane, but reduces the yield of propylene, ethylene, hydrogen, CO, CO₂, methanol, formaldehyde and acetaldehyde. At a ratio of $C_3H_8 : O_2 = 6 : 1$, ethane was also found in the reaction products. The possibility of ethanol formation in the reactions of ethoxyl and hydroxyethyl radicals with acetaldehyde has been analyzed using the CBS-QB3 quantum-chemical method.

Keywords: oxidation of hydrocarbons, cool flames, propane.

REFERENCES

1. Poghosyan N.M., Poghosyan M.D., Shapovalova O.V. et al. Technological Combustion / Ed. Aldoshin S.M., Alimov M.I., Arutyunov V.S. et al. Moscow: Russian Academy of Sciences, 2018. P. 114. <https://doi.org/10.31857/S9785907036383000005>
2. Poghosyan N.M., Poghosyan M.D., Strekova L.N. et al. // Russ. J. Phys. Chem. B. 2015. V. 9(2). P. 218. <https://doi.org/10.1134/S1990793115020104>
3. Poghosyan N.M., Poghosyan M.D., Arsentiev S.D. // Russ. J. Phys. Chem. B. 2015. V. 9(2). P. 231. <https://doi.org/10.1134/S199079311502027X>
4. Grigoryan R.R., Arsentev S.D. // Pet. Chem. 2020. V. 60. № 2. P. 187. <https://doi.org/10.1134/S096554412002005X>
5. Poghosyan N.M., Poghosyan M.D., Arsentiev S.D. et al. // Petr. Chem. 2020. V. 60. № 3. P. 316. <https://doi.org/10.1134/S0965544120030172>
6. Arsentev S.D., Tavadyan L.A., Bryukov M.G. et al. // Russ. J. Phys. Chem. B. 2022. V. 16(6). P. 1019. <https://doi.org/10.1134/S1990793122060021>
7. Palankoeva A.S., Belyaev A.A., Arutyunov V.S. // Russ. J. Phys. Chem. B. 2022. V. 16(3). P. 399. <https://doi.org/10.1134/S1990793122030204>
8. Bryukov M.G., Belyaev A.A., Zakharov A.A. et al. // Kinetics and Catalysis. 2022. V. 63(6). P. 653. <https://doi.org/10.1134/S0023158422060039>
9. Shtern V.Ya. Oxidation of Hydrocarbons. Oxford, London, New York: Pergamon Press, 1964.
10. Prettre M. // Bul. Soc. Chim. Fr. 1932. Ser. 4. V. 41. № 9. P. 1132.
11. Knox J.H., Norrish R.G.W. // Trans. Far. Soc. 1954. V. 50. № 9. P. 928.
12. Hughes R., Simmons R.F. // Combust and Flame. 1970. V. 14. № 1. P. 103.
13. Ouellet L., Leger E., Ouellet C. // J. Chem. Phys. 1950. V. 18. P. 383. <https://doi.org/10.1063/1.1747636>
14. Unusual “cool flames” discovered aboard International Space Station. <https://new.nsf.gov/news/unusual-cool-flames-discovered-aboard>
15. Lin K.C., Chiu Ch.-T. // Fuel. 2017. V. 203. P. 102. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2017.04.064>
16. Liu J., Yu R., Ma B. // ACS Omega 2020. V. 5. P. 16448.
17. Titova N.S., Kuleshov P.S., Starik A.M. // Combust. Explosion, Shock Waves. 2011. V. 47. № 3. P. 249. <https://doi.org/10.1134/S0010508211030014>
18. Poghosyan N.M., Poghosyan M.D., Arsentev S.D. et al. // Russ. J. Phys. Chem. B. 2023. V. 17. № 5. P. 1130. <https://doi.org/10.31857/S0207401X2309008X>
19. Mantashyan A.A. // Russ. J. Phys. Chem. B. 2021. V. 15. P. 233. <https://doi.org/10.1134/S1990793121020214>
20. Troshin K.Ya., Rubtsov N.M., Tsvetkov G.I. // Russ. J. Phys. Chem. B. 2022. V. 16(1). P. 39. <https://doi.org/10.1134/S199079312201016X>
21. Mantashyan A.A., Gukasyan P.S. // Dokl. Acad. Nauk USSR. 1977. V. 234(2). P. 379.
22. Mantashyan A.A., Gukasyan P.S., Sayadyan R.H. // React. Kinet. Cat. Lett. 1979. V. 11. P. 225. <https://doi.org/10.1007/BF02067830>
23. Poghosyan M.J., Aliev R.K., Mantashyan A.A. // React. Kinet. Cat. Lett. 1985. V. 27. № 2. P. 437. <https://doi.org/10.1007/BF02070490>
24. Simonyan T.R., Mantashyan A.A. // React. Kinet. Cat. Lett. 1981. V. 17. № 3–4. P. 319.

25. *Simonyan T.R., Mantashyan A.A.* // *Arm. Khim. Zhurn.* 1979. V. 32(10). P. 757.
26. *Carlier M., Sochet L.-R.* // *Combust and Flame.* 1978. V. 33. № 1–4. P. 1.
[https://doi.org/10.1016/0010-2180\(78\)90039-1](https://doi.org/10.1016/0010-2180(78)90039-1)
27. *Pauwels J.F., Carlier M., Devolder P., Sochet L.-R.* // *Ibid.* 1990. V. 82. № 2. P. 163.
[https://doi.org/10.1016/0010-2180\(90\)90095-9](https://doi.org/10.1016/0010-2180(90)90095-9)
28. *Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman, J.R., Scalmani G., Barone V., Petersson G.A., Nakatsuji H., Li X., Caricato M., Marenich A.V., Bloino J., Janesko B.G., Gomperts R., Mennucci B., Hratchian H.P., Ortiz J.V., Izmaylov A.F., Sonnenberg J.L., Williams-Young D., Ding F., Lipparini F., Egidi F., Goings J., Peng B., Petrone A., Henderson T., Ranasinghe D., Zakrzewski V.G., Gao J., Rega N., Zheng G., Liang W., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Vreven T., Throssell K., Montgomery J.A. Jr., Peralta J.E., Ogliaro F., Bearpark M.J., Heyd J.J., Brothers E.N., Kudin K.N., Staroverov V.N., Keith T.A., Kobayashi R., Normand J., Raghavachari K., Rendell A.P., Burant J.C., Iyengar S.S., Tomasi J., Cossi M., Millam J.M., Klene M., Adamo C., Cammi R., Ochterski J.W., Martin R.L., Morokuma K., Farkas O., Foresman J.B., Fox D.J.* Gaussian 16. Rev. C.01, Wallingford CT: Gaussian, Inc., 2016.
29. *Dennington R., Keith T.A., Millam J.M.* GaussView. Ver. 6.1, Shawnee Mission, KS: Semichem Inc., 2019.
30. *Grigoryan R.R., Arsentev S.D., Mantashyan A.A.* // *Combustion, Explosion, and Shock Waves.* 1981. V. 17(3). P. 272.
<https://doi.org/10.1007/BF00751298>
31. *Poladyan E.A., Grigoryan G.L., Khachatryan L.A., Mantashyan A.A.* // *Kinet. Katal.* 1976. V. 17(2). P. 304.
32. *Grigoryan R.R., Arsentev S.D., Mantashyan A.A.* // *Chemistry and Chemical Technology.* 1983. V. 2. P. 15.
33. *Mantashyan A.A.* // *Chem. Phys. Reports.* 1996. V. 15(4). P. 545.
34. *Mantashyan A.A., Khachatryan L.A., Niazryan O.M., Arsentev S.D.* // *Combust. and Flame.* 1981. V. 43. P. 221.
[https://doi.org/10.1016/0010-2180\(81\)90022-5](https://doi.org/10.1016/0010-2180(81)90022-5)
35. *Hippler H., Striebel F., Viskolcz B.* // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2001. V. 3. № 12. P. 2450;
<https://doi.org/10.1039/B101376I>
36. *Xu Z.F., Xu K., Lin M.C.* // *ChemPhysChem.* 2009. V. 10. P. 972.
<https://doi.org/10.1002/cphc.200800719>
37. *Zhang Y., Zhang S.W., Li Q.S.* // *Chem. Phys.* 2004. V. 296. P. 79.
<https://doi.org/10.1016/J.CHEMPHYS.2003.09.030>
38. *Mantashyan A.A., Arsentev S.D.* // *Kinetika i kataliz.* 1981. V. 22(4). P. 898.
39. *Mantashyan A.A., Arsentev S.D.* // *Kinetika i kataliz.* 1981. V. 22(6). P. 1389.
40. *Morris E.D., Stedman D.H., Niki H.* // *J. Amer. Chem. Soc.* 1971. V. 93. № 15. P. 3570.
41. *Meagher J.F., Heicklen J.* // *J. Phys. Chem.* 1976. V. 80. № 15. P. 1645.
42. *Davtyan A.H., Manukyan Z.H., Arsentev S.D. et al.* // *Russ. J. Phys. Chem. B.* 2023. V. 17(2). P. 336.
<https://doi.org/10.1134/S1990793123020239>
43. *Williams A.E., Hammer N.I., Tschumper G.S.* // *J. Chem. Phys.* 2021. V. 155. № 114306.
<https://doi.org/10.1063/5.0062809>

УДК 546-3; 546.03

НИЗКОПЛАВКИЕ ГИБРИДНЫЕ ТЕРМОПЛАСТЫ ПОЛИФОСФАТА АММОНИЯ

© 2024 г. Е. В. Стегно¹, В. Ю. Бычков¹, Н. А. Абрамова², А. В. Грачев¹,
В. М. Лалаян¹, А. Ю. Шаулов^{1*}, А. А. Берлин¹

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

²АО “ГосМКБ “Радуга” им. А.Я. Березняка, Дубна, Россия

*E-mail: ajushaulov@yandex.ru

Поступила в редакцию 19.06.2023;

после доработки 12.07.2023;

принята в печать 20.07.2023

При взаимодействии высокомолекулярного полифосфата аммония с полиэтиленполиамином получены термопластичные полимеры с $T_{\text{стекл}} = 46.3\text{--}50.7\text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{разм}} = 43\text{--}92\text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{текуч}} = 85\text{--}152\text{ }^{\circ}\text{C}$. Измерены термо-, теплостойкость, влагоустойчивость, степень кристалличности в зависимости от концентрации полиэтиленполиамиона. Измерена прочность на изгиб связующих и армированных композитов. Предложена химическая схема образования поликомплекса и рассмотрена его структура.

Ключевые слова: полифосфат аммония, полиэтиленполиамин, низкоплавкие термопластичные поликомплексы, температура стеклования, температура текучести, термическая деструкция, наноразмерные кристаллиты, армированные композиты.

DOI: 10.31857/S0207401X24050099

1. ВВЕДЕНИЕ

Низкоплавкие неорганические полимеры и их сополимеры с органическими и элементарно-органическими соединениями относятся к многокомпонентным полимерам с химическими и донорно-акцепторными связями, имеющие аморфную и кристаллическую структуры [1–6]. Такие полимеры обладают термомеханическими свойствами, близкими к полиуглеводородам и в силу низких температур переработки позволяют рассматривать их, аналогично органическим полимерам, в качестве блочных полимеров, связующих, а также в качестве компонентов гибридных полимер-полимерных смесей [7–10].

Обращаясь к термину “низкоплавкие неорганические стекла”, следует отметить, что диапазон температур стеклования в соответствии с определением имеет тенденцию к изменению: от 600 °C для силикатных стекол [11] до 300–100 °C для многокомпонентных полиоксидов с преимущественным содержанием одного из следующих элементов: P, B, Sn, Pb, F, Bi, V [12–18]. Полученные в последнее время смолообразные олигомерные фосфаты с отрицательными температурами

стеклования как продукты взаимодействия полифосфатов аммония (ПФА) разной степени полимеризации с фосфорной кислотой и полиэтиленполиамином позволяют значительно расширить возможные границы релаксационных переходов неорганических соединений [19].

В качестве объекта исследования рассмотрены поликомплексы полиэтиленполиамиона с солью полифосфорной кислоты линейной структуры с большей степенью полимеризации [20, 21]. Особый интерес вызывает возможность получения из этих полимеров жесткоцепных фосфатов с повышенной деформационной способностью.

В работе рассмотрены продукты взаимодействия полиэтиленполиамиона с полифосфатом аммония (степень полимеризации – 30, $T_{\text{пл}} = 395.5\text{ }^{\circ}\text{C}$, степень кристалличности – 78%).

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

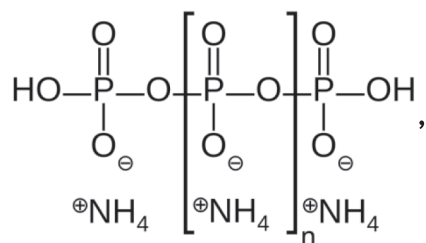
В работе использованы полифосфат аммония KYLIN APP 505, полиэтиленполиамин (ПЭПА) с общей массой азота не менее 30 мас.% (Росхим, Россия) и стеклоткань конструкционная Т-11(92) (“Промтехизоляция”, Россия). Термическую об-

работку образцов проводили при подъеме температуры со скоростью 10 °С/мин в термошкафу с внутренней вентиляцией с последующей выдержкой при заданной температуре. Термомеханический анализ проведен на приборе TMA 402/2/G производства компании Netzsch (Germany) при нагрузке 500 мН. Для термогравиметрического анализа использован термоанализатор STA 449 F3 Jupiter Netzsch (Germany). Скорость изменения температуры на обоих приборах составляла 10°С/мин. Влагопоглощение образцов определяли при $T = 20\text{ °С}$ в течение более 30 дней при влажности 40–50%. Химический состав продуктов термической деструкции соединений проведен на термовесах SETSYS Evolution производства компании SETARAM (France). Масс-спектрометрический анализ выполнен на приборе OmniStar (Pfeiffer, Germany) при нагреве образца со скоростью 10 °С/мин в интервале температур от 30 до 700 °С в потоке смеси 5% O_2 –He (20 мл/мин). При механических испытаниях использована разрывная машина LRX plus производства компании Lloyd Instruments (Great Britain). Горючесть композитов определена по кислородному индексу.

3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

С целью определения степени полимеризации ПФА методом ИК-спектроскопии измерены частоты деформационных колебаний $\equiv\text{P}-\text{O}-\text{H}$ -групп ($\delta = 1657\text{ см}^{-1}$), концентрация которых составляла 5–7 мольн.% и которые, исходя из относительно низкой интенсивности наблюдаемой линии, следует отнести к концевым OH -группам. По величине концентрации концевых $\text{P}-\text{OH}$ -групп, равной в среднем 6 мольн.%, рассчитано число мономерных звеньев, составившее около 30 единиц [19].

Исследованные композиции получали путем смешения водных растворов ПЭПА:



с порошкообразным полифосфатом аммония, нерастворимым в воде.

Смешение сопровождалось активным выделением аммиака, частичным растворением ПФА и интенсивным волокнообразованием при вытяжке. Выделение аммиака определяло образование боковых $\equiv\text{P}-\text{OH}$ -групп, способных к участию в процессах комплексообразования и поликонденсации.

Смесевые композиции подвергали термической обработке при $T = 106\text{--}150\text{ °С}$ в условиях, при которых отсутствует деструкция компонентов смесей, определенных по зависимостям потерь массы образцов при термической обработке исходных реагентов и продукта их взаимодействия (рис. 1, табл. 1). После термической обработки общая потеря массы композиций составляла (3.5 ± 1) мас. %.

Полученные образцы во всем диапазоне массовых соотношений ПФА/ПЭПА 1/(0.2–0.9) в видимом свете прозрачны, гидролитически устойчивы в атмосфере при влажности 40–50%, в воде подвержены набуханию.

Определены термомеханические свойства продуктов взаимодействия композиций ПФА/ПЭПА в массовом соотношении 1 : 0.3, полученных при разных температурах, и проведено сравнение их со свойствами исходного ПФА (рис. 2). Очевидно, что релаксационные процессы в исходном ПФА и продуктах взаимодействия существенно различаются и сопровождаются значительным уменьшением температуры размягчения. Откуда следует, что при отсутствии химических изменений исходных реагентов ПЭПА играет роль пласти-

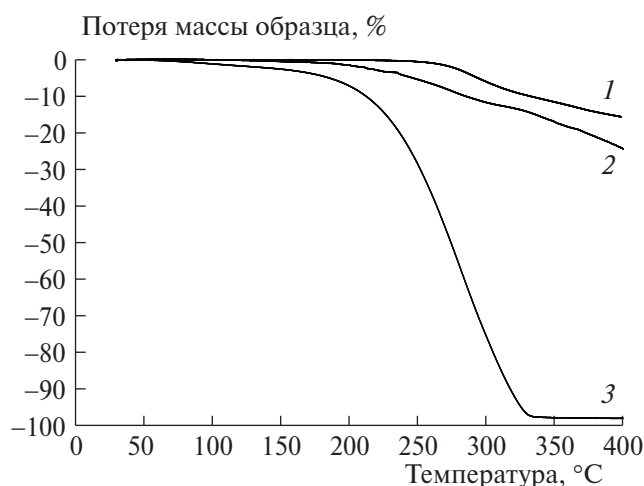


Рис. 1. Температурная зависимость потери массы образцов ПФА (1), ПФА/ПЭПА в массовом соотношении 1 : 0.3 (2), ПЭПА (3). Условия синтеза: $T = 150\text{ °С}$, выдержка в течение 1 ч.

Таблица 1. Термомеханические свойства продуктов взаимодействия композиции ПФА/ПЭПА в массовом соотношении 1 : 0.3, полученных при различных температурах синтеза (Т)

$T, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{разм}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{тежуч}}, ^\circ\text{C}$
106	44.9	85.0
120	67.1	111.1
150	103.6	142.8

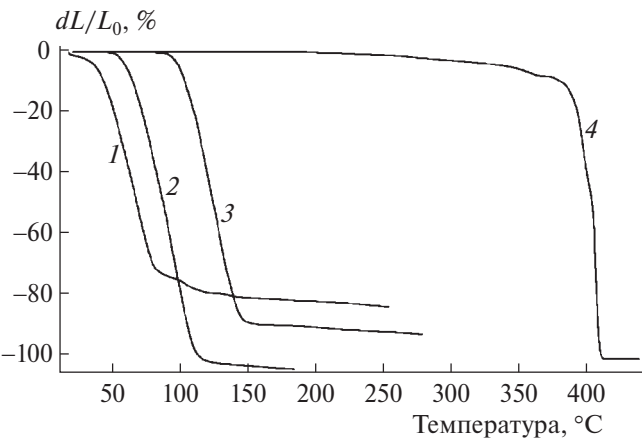


Рис. 2. Термомеханические кривые ПФА и композиций ПФА/ПЭПА в массовом соотношении 1 : 0.3, полученных при разных температурах синтеза. 1 – 106 °С, 2 – 120 °С, 3 – 150 °С, 4 – ПФА.

фикатора. Подтверждением этому является наименьшее значение $T_{\text{разм}}$, полученное при наиболее низкой температуре.

Продукты взаимодействия являются поликомплексами, образованными донорно-акцепторными связями между ПФА и ПЭПА, $\equiv\text{P}-\text{OH}\dots\text{N}=\text{N}=$, которые могут обладать энергией связи до 26 ккал/моль [22]. Образование комплекса блокируют гидроксильные группы, ингибируя процесс поликонденсации, что было ранее отмечено на примере композиций борной кислоты с различными аминами [23, 24].

Комплексообразование компонентов смесей определено по спектру поглощения в области видимого света с длиной волны 288.8 нм водных растворов низкомолекулярного ПФА с ПЭПА и фосфорной кислотой. Наряду с этим полиэтиленполиамин при взаимодействии с ПФА играет роль химического агента, способствуя выделению аммиака и образованию боковых фосфатных групп, вступающих в реакцию конденсации. Последнее приводит к росту молекулярной массы ПФА и, соответственно, увеличению $T_{\text{разм}}$ продуктов реакции.

Таблица 2. Значения температур стеклования композиций ПФА/ПЭПА

Массовое соотношение ПФА/ПЭПА	$T_{\text{стекл}}, ^\circ\text{C}$
1/0.1	50.7
1/0.3	45.1
1/0.5	46.2
1/0.9	43.2

Таблица 3. Размер частиц кристаллической фазы композиций, полученных при $T = 120^\circ\text{C}$ с последующей выдержкой в течение 1 ч

Массовое соотношение ПФА/ПЭПА	Размер частиц, нм
ПФА	70
1/0.1	70
1/0.3	70
1/0.5	90
1/0.9	80

Аморфная фаза образцов с широким диапазоном соотношений ПФА/ПЭПА, полученных при $T = 120^\circ\text{C}$, охарактеризована температурами стеклования. Показано, что независимо от состава композиций средняя величина $T_{\text{стекл}} = 46.3^\circ\text{C}$ (табл. 2).

Методом рентгеноструктурного анализа показано, что по мере увеличения концентрации ПЭПА доля кристаллической фазы в продуктах реакции падает и при концентрации ПЭПА, составляющей более 50% от содержания ПФА, композиции практически аморфны (рис. 3).

Полученные поликомплексы в диапазоне соотношений ПФА/(0.2–0.5) ПЭПА являются прозрачными в видимом свете (380–780 нм), обладают кристаллической структурой с наноразмерными частицами кристаллитов, что подтверждается прозрачностью образцов в видимом свете. Размеры кристаллитов, в соответствии с рентгеновскими данными, равны 70–90 нм (рис. 4, табл. 3). При этом природа кристаллитов остается аналогичной кристаллитам исходного ПФА (рис. 4).

Полученные полимеры использованы в качестве связующих армированных стеклотканью композитов. Формование композитов проводили после предварительного измельчения термообработанных составов с последующим прессованием при $T = 120^\circ\text{C}$ (табл. 4).

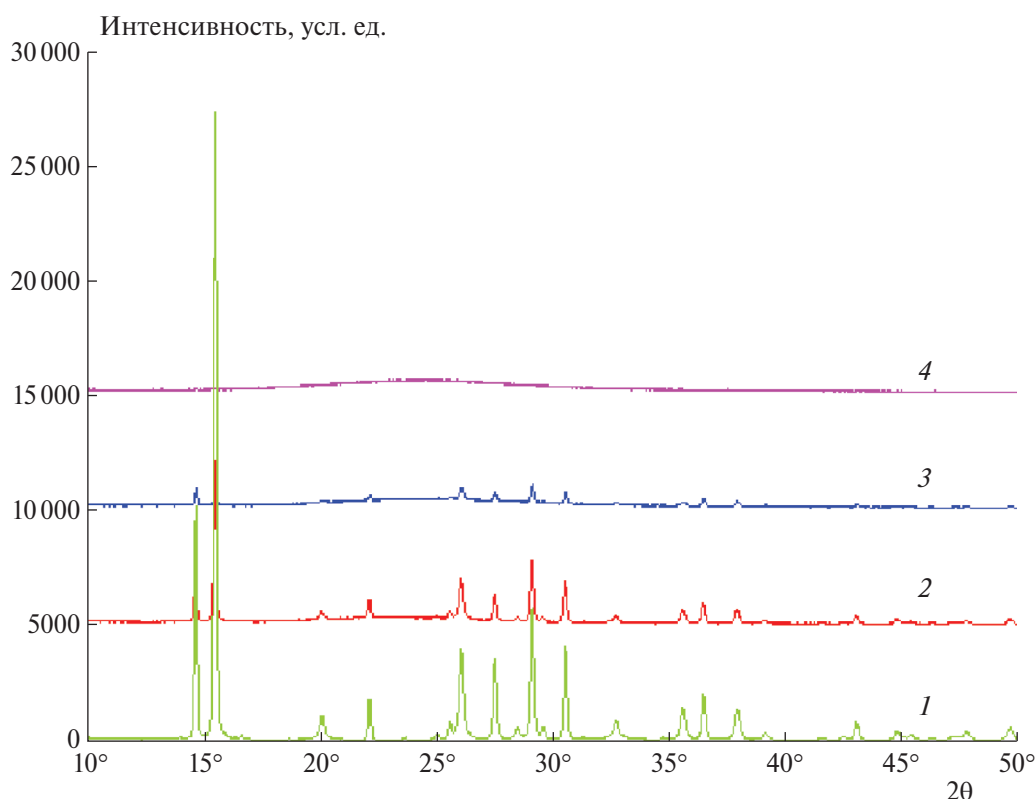


Рис. 3. Рентгеновский спектр кристаллической фазы ПФА и продуктов взаимодействия образцов ПФА/ПЭПА в различных массовых соотношениях: 1 — ПФА; 2 — 1:0.3; 3 — 1:0.5; 4 — 1:0.9. Условия синтеза: $T = 120^\circ\text{C}$, выдержка в течение 0.5 ч.

Таблица 4. Термомеханические свойства и прочность на растяжение (σ) связующих ПФА/ПЭПА в массовом соотношении 1/0.3 (скорость деформации — 1 мм/мин), полученных при температурах синтеза $T = 120$ и 150°C с последующей выдержкой в течение 1 ч

$T, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{разм}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{текуч}}, ^\circ\text{C}$	Плотность, г/см ³	σ , МПа	Модуль Юнга, МПа	ε , %
120	41 ± 2	75 ± 10	1.6 ± 0.1	7.0 ± 3.0	330 ± 130	7.0 ± 3.0
150	104 ± 6	137 ± 7	1.6 ± 0.1	10 ± 1.5	4500 ± 500	0.2

Таблица 5. Прочность на изгиб (σ) армированных стеклотканью связующих ПФА/ПЭПА в массовом соотношении 1/0.3 (скорость деформации — 1 мм/мин), полученных при температурах синтеза $T = 120$ и 150°C с последующей выдержкой в течение 1 и 4 ч

$T, ^\circ\text{C}$	Время выдержки, ч	Содержание стеклоткани, мас. %	σ , МПа	Модуль Юнга, МПа	ε , %
120	4	32	30 ± 6.0	1350 ± 10	8.7 ± 3.0
150	1	27	150 ± 2.0	16500 ± 500	2.2 ± 1.0

Проведены механические испытания на трехточечный изгиб связующих и армированных стеклотканью композитов, полученных при разных температурах. Для сравнения выбраны композиции, существенно различающиеся по деформационным свойствам (табл. 5).

При рассмотрении полимеров в качестве материалов необходимо определение состава про-

дуктов их термической деструкции. Показано, что основными продуктами термической деструкции полученных поликомплексов являются аммиак и вода. Наблюдаются также CO , CO_2 , NO , общее содержание которых составляет менее 3 мас. %.

Методом определения кислородного индекса (КИ) показано, что композиты не поддерживают самостоятельного горения в чистом кислороде.

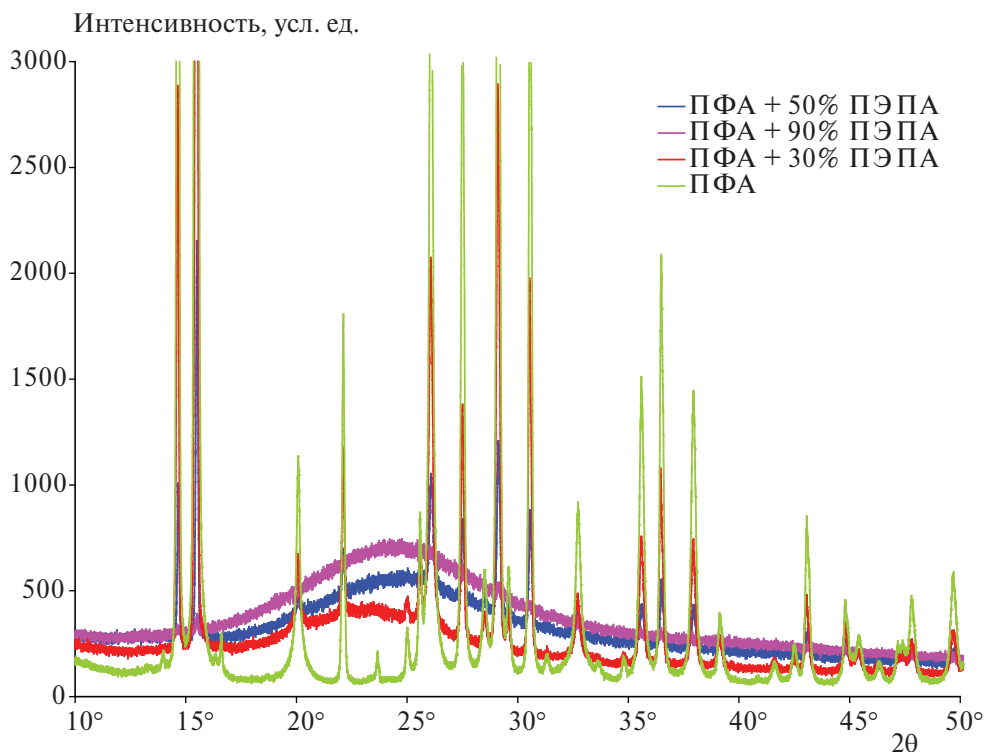


Рис. 4. Рентгеновский спектр кристаллической и аморфной фаз продуктов взаимодействия ПФА/ПЭПА. Условия синтеза: $T = 120\text{ }^{\circ}\text{C}$, выдержка в течение 0.5 ч.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты исследований позволяют заключить, что взаимодействие полифосфата аммония с полиэтиленполиамином в “мягких” условиях сопровождается образованием термопластичных поликомплексов, где ПЭПА играет роль комплексобразующего агента, пластифицирующего полифосфат аммония. Наряду с этим ПЭПА способствует образованию боковых фосфатных групп, образующихся в результате выделения аммиака и вступающих в реакцию поликонденсации, следствием чего является увеличение температур размягчения и текучести поликомплексов. Синтезированные полимеры обладают $T_{\text{стекл}} = 43.2\text{--}50.7\text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{разм}} = 44.9\text{--}103.6\text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{текуч}} = 85.0\text{--}142.8\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Поликомплексы, полученные при более низкой температуре, при отсутствии сшивок по боковым группам полифосфата обладают волокнообразующими свойствами и существенно большей деформативностью по сравнению с образцами, полученными при повышенной температуре. Показана возможность использования поликомплексов в качестве негорючих связующих армированных композитов.

Работа выполнена по госзаданию ФИЦ ХФ РАН (тема № НИОКТР 122040400099-5).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Urman K., Otaigbe J.U.* // Prog. Polym. Sci. 2007. V. 32. P. 1462.
2. *Kobayshi N., Mori T., Suetsugiu T. et al.* // J. Ceram. Soc. Jpn. 2008. V. 116 (1356). P. 875.
<https://doi.org/10.2109/jcersj2.116.875>
3. *Shaulov A.Yu., Berlin A.A.* // Recent Res. Devel. Polym. Sci. 2012. P. 21.
4. *Лалаян В.М., Стегно Е.В., Никитин А.В. и др.* // Высокомолекуляр. соединения. Сер. Б. 2015. Т. 57. № 1. С. 26;
<https://doi.org/10.7868/S230811391501009X>
5. *Нечволодова Е.М., Сакович Р.А., Грачев А.В. и др.* // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 3. С. 66.
<https://doi.org/10.31857/S0207401X20030115>
6. *Короткова Ю.А., Шаулов А.Ю., Грачев А.В. и др.* // Все материалы. Энциклопед. справ. 2019. № 8. С. 2.
<https://doi.org/10.1134/1994-6260-2019-0-8-2-6>
7. *Лалаян В.М., Стегно Е.В., Грачев А.В. и др.* // Докл. АН. 2016. № 6. С. 6.
8. *Стегно Е.В., Лалаян В.М., Грачев А.В. и др.* // Все материалы. Энциклопед. справ. 2017. № 1. С. 2.
9. *Шаулов А.Ю., Сакович Р.А., Грачев А.В. и др.* // Высокомолекуляр. соединения. Б. 2020. Т. 62. № 5. С. 395.
<https://doi.org/10.31857/S2308113920050125>

10. *Shaulov A., Addiego F., Federic C.E. et al.* // *Materials*. 2021. V. 14(4) № 969.
<https://doi.org/10.3390/ma14040969>
11. *Павлушкин Н.М., Журавлев А.К.* Легкоплавкие стекла. М.: Энергия, 1970.
12. *Tick A.* // *Phys. Chem. Glasses*. 1984. V. 25. № 6. P. 149.
13. *Xu X.J., Day D.E.* // *Phys. Chem. Glasses*. 1990. V. 31. № 5. P. 183.
14. *Xu X.J., Day D.E., Brow R.K., Callahan P.M.* // *Phys. Chem. Glasses*. 1995. V. 36. № 6. P. 264.
15. *Shaw C.M., Shelb J.E.* // *Phys. Chem. Glasses*. 1988. T. 29. P. 87.
16. *Dima V., Balta P., Eftimie M., Ispas V.* // *J. Optoelectron. Adv. Mater.* 2006. V. 8. P. 2126.
17. *Maeder Th.* // *Intern. Mater. Rev.* 2012. V. 58. P. 3.
18. *Мазурин О.В., Стрельцина М.В., Швайко-Швайковская Т.П.* Свойства стекол и стеклообразующих расплавов: Справочник. М.: Химия, 1975.
19. *Шаулов А.Ю., Владимиров Л.В., Авраменко Н.В. и др.* // *Изв. РАН. Сер. хим.* 2022. № 10. С. 2103.
20. *Продан Е.А., Продан Л.И., Ермоленко Н.Ф.* Триполифосфаты и их применение. Минск: Наука и техника, 1969.
21. *Ненахов С.А., Пименова В.П.* // *Пожаровзрывобезопасность*. 2010. № 19. С. 11.
22. *Сакович Р.А., Шаулов А.Ю., Нечволодова Е.М., Ткаченко Л.А.* // *Хим. физика*. 2020. Т. 39. № 5. С. 78.
<https://doi.org/10.31857/S0207401X2005009X>
23. *Нечволодова Е.М., Сакович Р.А., Грачев А.В. и др.* // *Хим. физика*. 2017. Т. 36. № 5. С. 82.
<https://doi.org/10.7868/S0207401X17050077>
24. *Нечволодова Е.М., Сакович Р.А., Грачев А.В. и др.* // *Хим. физика* 2017. Т. 36. № 9. С. 66.
<https://doi.org/10.7868/S0207401X17090072>

LOW-MELTING HYBRID THERMOPLASTICS OF AMMONIUM POLYPHOSPHATE

E. V. Stegno¹, V. Bychkov¹, N. A. Abramova², A. V. Grachev¹,
V. M. Lalayan¹, A. Yu. Shaulov^{1*}, A. A. Berlin¹

¹*N.N. Semenov Federal Research Center for Chemical Physics of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia*

²*“Raduga” State Engineering Design Bureau JSC named after A.Y. Bereznyak, Dubna, Russia*

*E-mail: ajushaulov@yandex.ru

In the interaction of high-molecular ammonium polyphosphate with polyethylene polyamine, thermoplastic polymers with $T_g = 46.3\text{--}50.7^\circ\text{C}$, $T_{\text{soft}} = 43\text{--}92^\circ\text{C}$, $T_{\text{flow}} = 85\text{--}152^\circ\text{C}$ are obtained. Thermal, heat resistance, moisture resistance, and the degree of crystallinity depending on the concentration of polyethylene polyamine are measured. The bending strength of polymers and reinforced composites is measured. A chemical scheme for the formation of a polycomplex is proposed and its structure is considered.

Keywords: ammonium polyphosphate, polyethylene polyamine, low-melting thermoplastic polycomplexes, glass transition temperature, flow temperature, thermal degradation, nano-dimensional crystallites, reinforced composites.

REFERENCES

1. *Urman K., Otaigbe J.U.* // Prog. Polym. Sci. 2007. V. 32. P. 1462.
2. *Kobayashi N., Mori T., Suetsugu T. et al.* // J. Ceram. Soc. Jpn. 2008. V. 116 (1356). P. 875.
<https://doi.org/10.2109/jcersj2.116.875>
3. *Shaulov A. Yu., Berlin A.A.* // Recent Res. Devel. Polym. Sci. 2012. P. 21.
4. *Lalayan V.M., Stegno E.V., Nikitin A.V. et al.* // Polym. Sci. B. 2015. V. 57. P. 26;
<https://doi.org/10.7868/S230811391501009X>
5. *Nechvolodova E.M., Sakovich R.A., Grachev A.V., Tkachenko L.A., Shaulov A. Yu.* // Russ. J. Phys. Chem. B. 2020. V. 14. № 2. P. 318.
<https://doi.org/10.1134/S1990793120020116>
6. *Korotkova Yu.A., Shaulov A. Yu., Grachev A.V. et al.* // All Materials. Encyclopedic Reference. 2019. V. 8. P. 2.
<https://doi.org/10.1134/1994-6260-2019-0-8-2-6>
7. *Lalayan V.M., Stegno E.V., Grachev A.V. et al.* // Rep. Academ. Sci. 2016. V. 6. P. 6.
8. *Lalayan V.M., Stegno E.V., Grachev A.V. et al.* // Rep. Academ. Sci. 2017. V. 1. P. 2.
9. *Shaulov A. Yu., Sakovich R.A., Grachev A.V. et al.* // High-molecular Compounds. B. 2020. V. 62. P. 395.
<https://doi.org/10.31857/S2308113920050125>
10. *Shaulov A., Addiego F., Federic C.E. et al.* // Materials. 2021. V. 14(4). № 969.
<https://doi.org/10.3390/ma14040969>
11. *Pavlushkin N.M., Zhuravlev A.K.* Lowsoftening Glasses. Moscow: Energiya, 1970.
12. *Tick A.* // Phys. Chem. Glasses. 1984. V. 25. № 6. P. 149.
13. *Xu X.J., Day D.E.* // Phys. Chem. Glasses. 1990. V. 31. № 5. P. 183.
14. *Xu X.J., Day D.E., Brow R.K., Callahan P.M.* // Phys. Chem. Glasses. 1995. V. 36. № 6. P. 264.
15. *Shaw C.M., Shelb J.E.* // Phys. Chem. Glasses. 1988. T. 29. P. 87.
16. *Dima V., Balta P., Eftimie M., Ispas V.* // J. Optoelectron. Adv. Mater. 2006. V. 8. P. 2126.
17. *Maeder Th.* // Intern. Mater. Rev. 2012. V. 58. P. 3.
18. *Mazurin O.V., Streltsina M.V., Shvayko-Shvaykovskaya T.P.* Properties of Glasses and Glass-forming Melts. Reference Book. Moscow: Khimiya, 1975 [in Russian].
19. *Shaulov A. Yu., Vladimirov L.V., Avramenko N.V., Grachev A.V., Parfenova A.M.* // Russ. Chem. Bull. 2022. V. 71. № 10. P. 2103.
<https://doi.org/10.1007/s11172-022-3633-9>
20. *Prodan E.A., Prodan L.I., Ermolenko H.F.* Tripolyphosphates and Their Application. Minsk: Nauka i Tekhnika, 1969 [in Russian].
21. *Nenakhov S.A., Pimenova V.P.* // Fire and Explosion Safety. 2010. V. 19. P. 11.
22. *Sakovich R.A., Shaulov A. Yu., Nechvolodova E.M., Tkachenko L.A.* // Russ. J. Phys. Chem. B. 2020. V. 14. № 3. P. 516.
<https://doi.org/10.31857/S0207401X2005009X>
23. *Nechvolodova E.M., Sakovich R.A., Grachev A.V. et al.* // Russ. J. Phys. Chem. B. 2017. V. 11. № 3. P. 499.
<https://doi.org/10.7868/S0207401X17050077>
24. *Nechvolodova E.M., Sakovich R.A., Grachev A.V. et al.* // Russ. J. Phys. Chem. B. 2017. V. 11. № 5. P. 839.
<https://doi.org/10.7868/S0207401X17090072>

УДК 577:541.124

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИСПЕРСНО-НАПОЛНЕННОГО СОПОЛИМЕРА ЭТИЛЕНА С ОКТЕНОМ

© 2024 г. В. В. Мясоедова^{1*}, Д. А. Голобоков²

¹Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семёнова

Российской академии наук, Москва, Россия

²Национальный исследовательский технологический университет “МИСИС”, Москва, Россия

*E-mail: veravm777@gmail.com

Поступила в редакцию 30.06.2023;

после доработки 10.09.2023;

принята в печать 20.09.2023

Данная статья направлена на развитие инноваций в области получения гибридных полимерных нанодисперсных материалов и исследование их структурных, термодинамических и физико-механических свойств. Наполнение сополимера этилена с октеном наночастицами никеля, а также базальтовой чешуей позволяет повысить эластичность композита на 25%, а также обуславливает повышение его прочности на 15%. Результаты открывают возможность оценить влияние химической природы, размеров и содержания различных наполнителей на повышение термостойкости и эластичности новых гибридных и наноматериалов.

Ключевые слова: гибридные полимерные наноматериалы, базальтовые чешуйки, наночастицы металлов, экструзия, термостабильность, эластичность, прочность.

DOI: 10.31857/S0207401X24050109

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность настоящей работы обусловлена необходимостью разработки научных основ получения полимерных композитов никеля и композитов дисперсно-наполненных базальтовой чешуей (с различной дисперсностью) на основе сополимера этилена с октеном (СЭО).

Регулирование соотношения между полимерной матрицей и наполнителем и использование наноразмерных масштабов частиц наполнителя с адаптацией условий синтеза к заданным значениям характеристик способствуют широкому применению металлических частиц [1, 2] и металлополимерных композитов в различных отраслях промышленности [3–7]. Гибкость и устойчивость структуры полимерной матрицы к внешним физическим и механическим воздействиям, а также возможность изменения характеристик функциональных наполнителей в широких диапазонах дают возможность создавать новые технологии конструирования материалов с требуемыми свойствами [4–6], включая снижение себестоимости получаемых из них изделий. Важнейшим элементом структурных полимерных

композитов является наполнитель, функции которого разнообразны — от получения заданных свойств дисперсных частиц до получения особых характеристик материалов [8–11]. Определяющая роль наполнителя заключается в усилении прочности и твердости либо эластичности материала. В свою очередь, матрица обеспечивает стойкость к разного рода воздействиям путем передачи в наполнитель возникающих внутренних напряжений.

Цель настоящей работы — подбор условий и синтез порошка наночастиц никеля с последующим получением полимерного композита никеля на основе сополимера этилена с октеном, а также формованных изделий (методом экструзии) с повышенными значениями удлинения при разрыве.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Композит никеля на основе этилен-октенового сополимера марки POE Solumer 875L получили методом экструзионного формования путём введения порошка никеля, восстановленного из его гидроксида, предварительно синтезированного растворным методом [12].

Экспериментальные исследования проводили с использованием следующих компонентов: полимера в виде гранулята полиолефинового термоэластопласта СЭО сверхнизкой плотности марки POE Solumer 875L, полученного по технологии Nexlene бренда SK Global (плотность — 0.868 г/см^3 , показатель текучести расплава — 5.0 г/10 г , предел прочности на разрыв — 6.1 МПа , относительное удлинение при разрыве — 1000%) базальтовой чешуи (БЧ) и активированной базальтовой чешуи (АБЧ) с различной дисперсностью ($0\text{--}50$, $50\text{--}100$, $100\text{--}160$, $0\text{--}300 \text{ мкм}$); специально синтезированного в данной работе порошка наночастиц Ni и NiO.

Качественный рентгенофазовый анализ образца проводили на дифрактометре “Дифрей-401” (Россия), съемка осуществлялась по схеме Брегга—Брентано. Исследование поверхностей образцов осуществляли с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) Tescan Vega 3 SB производства компании Tescan Brno (Czech Republic). С помощью дифференциального сканирующего калориметрического и термогравиметрического анализов (ДСК/ТГА) на совмещенном анализаторе TM SDT Q600 производства компании TA Instruments (USA) был установлен характер довосстановления порошка наночастиц никеля.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследование образцов методом сканирующей электронной микроскопии показало, что порошок наночастиц Ni представляет собой агрегаты, состоящие из плотно агрегированных частиц сферической формы. На рис. 1 представлены микрофотографии образца наночастиц Ni, средний размер которых составляет 29 нм .

Проведен химический анализ синтезированного порошка никеля. Как видно из полученных данных, синтезированный образец дисперсного наполнителя состоит главным образом из никеля (84.9%), присутствует также незначительное количество окисленного металла (в образце содержится 10.6% кислорода) и остаточные количества калия и серы, содержавшиеся в исходных компонентах (калиевой щелочи и сульфате никеля).

С целью количественной оценки размеров частиц полученного порошка проведено изучение его структурных особенностей методом СЭМ. На

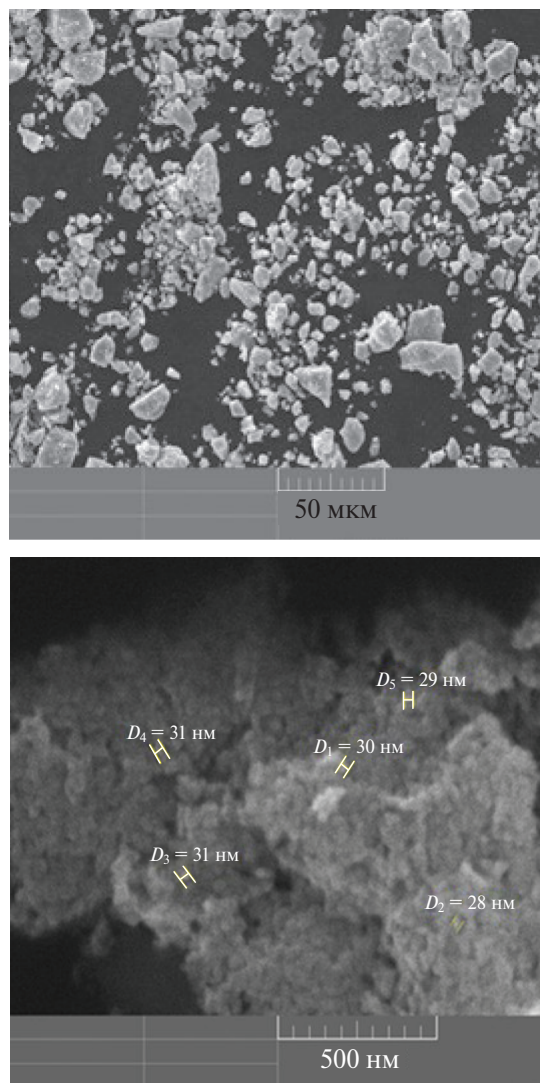


Рис. 1. Микрофотографии СЭМ образцов синтезированного порошка наночастиц Ni с различным разрешением.

рис. 1 приведены микрофотографии синтезированных порошков никеля.

На основании микрофотографий проведен расчет распределения наночастиц Ni по размерам. Как это видно из приведенных данных на рис. 2, гистограмма характеризуется нормальным логарифмическим распределением частиц, преобладают наночастицы никеля размером $27\text{--}31 \text{ нм}$.

Для уточнения состава синтезированного порошка применили метод рентгеновской дифракции с использованием дифрактометра “Diffrey 401”. Экспериментальные данные по результатам исследования рентгеновской дифракции приведены на рис. 3.

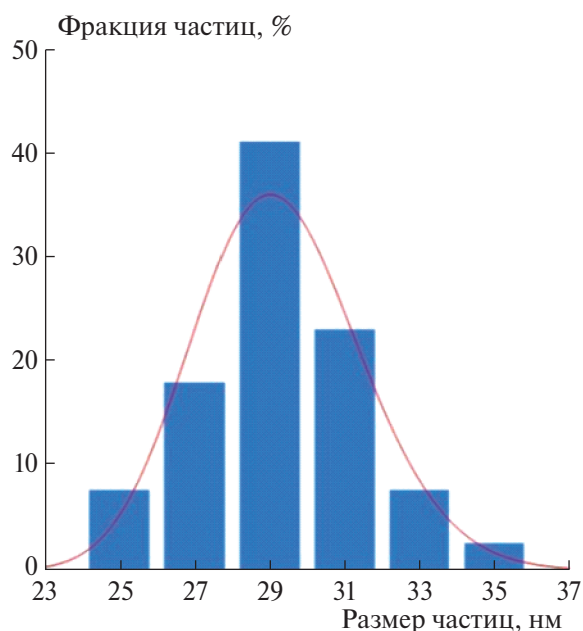


Рис. 2. Гистограмма распределения наночастиц образца Ni по размерам.

Образцы композитов получены в условиях переходного экструзионного режима, который возникал в процессе переработки методом экструзии в расплавах СЭО с добавкой частичек базальтовой чешуи и, соответственно, СЭО с введенным порошком никеля.

Для получения композитов и переработки смесей порошка наночастиц Ni с СЭО применили технологию экструзии. Гранулы СЭО марки POE Solumer 875L помещали совместно с порошком Ni в приемник двухшнекового экструдера. Диаметр шнеков экструдера — 16 мм. Частота вращения шнеков составляла от 60 до 80 об/мин. Экс-

трудат композиционного материала разрезали на гранулы размером около 2 мм при частоте вращения ножа от 140 до 160 об/мин. Затем смешанный экструдат (Ni/СЭО, БЧ/СЭО) получали в виде стренг (streng) при температурных режимах, соответствующих переработке в однородные образцы композитов:

Зона экструдера	1	2	3	4	5
Температура, °C	160	175	185	190	190

Для подбора режимов экструзионного изготовления композиционных образцов ранее были определены, в частности, значения показателей текучести расплавов.

На рис. 4 и 5 приведены фото образцов в виде стренгов, полученных в процессе экструзии в расплавах СЭО с наполнителями — наночастицами никеля и базальтовой чешуей различной дисперсности — в выбранных экспериментально температурных режимах. Для оценки эксплуатационных свойств композиционных материалов на основе СЭО с различной дисперсностью частиц базальтовых чешуек в соотношении 90 : 10 соответственно были определены их механические свойства: разрушающее напряжение при растяжении (σ_p) и относительное удлинение при разрыве (ε_p). Результаты определения механических характеристик испытаний приведены в табл. 1.

Как видно из приведенных в табл. 1 данных, введение БЧ во всем изученном диапазоне значений дисперсности этих частиц в СЭО приводит к возрастанию значений прочности при разрыве композитов по сравнению с исходным полиме-

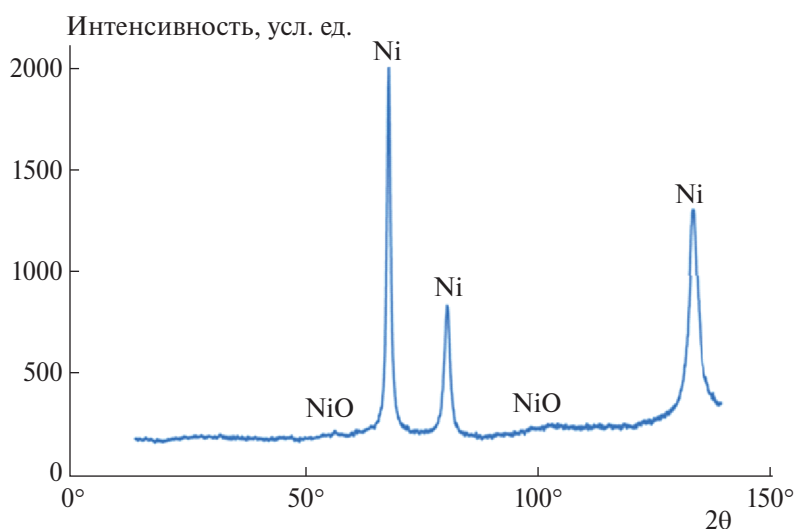


Рис. 3. Данные рентгенофазового исследования наночастиц Ni.



Рис. 4. Фото образцов композита экструдатов Ni / NiO/СЭО в виде стренг.



Рис. 5. Фото образцов экструдатов композитов БЧ в виде стренг.

ром. Кроме того, значительно возрастают значения относительного удлинения при разрыве композитов СЭО/БЧ и СЭО/АБЧ по сравнению со значениями индивидуального термоэластопласта СЭО. В частности, для композитов СЭО/БЧ, содержащих БЧ с наименьшим размером частичек (дисперсностью 0–50 мкм), наблюдается повышение эластичности, а именно относительного удлинения при разрыве, ϵ_p , от 1000% до 1350%, причем в изученном диапазоне размеров БЧ их значения остаются повышенными (рис. 6). Предположительно, рост этих параметров (табл. 1) обусловлен образованием однородных и устойчивых дисперсно-наполненных базальтовыми частицами композитов на основе СЭО в результате переработки методом экструзии расплавов в условиях сдвиговой деформации при смешении

Таблица 1. Влияние размера частиц БЧ на физико-механические характеристики композитов СЭО/БЧ

Дисперсность БЧ, мкм	σ_p , МПа	ϵ_p , %
0–50	8.1	1350
50–100	7.0	1193
100–160	6.7	1267
0–300	7.3	1211

компонентов в выбранном интервале температурных режимов. Физико-механические свойства композита Ni/NiO/СЭО на основе наночастиц Ni в СЭО-матрице следующие: $\sigma_p = 10$ МПа, $\epsilon_p = 1240\%$.

Для подтверждения выдвинутых выше предположений о влиянии дисперсных наполнителей на термодинамические свойства композитов, методом ДСК/ТГА определили температуростойкость, температуры плавления и тепловые потоки для полученных экструзионным методом образцов СЭО и композиционных материалов. Термограммы и ДСК-кривые представлены на рис. 7 и 8.

Судя по результатам синхронного ТГ/ДСК-анализа, введение наночастиц Ni в СЭО в изученной области концентраций не приводит к существенному изменению термостабильности. Но данная модификация обуславливает повышение температуры плавления от 61°C (для СЭО) до 100°C для композита с наночастицами Ni. Исследование физико-механических свойств композита показало, что использование наночастиц Ni приводит к существенному повышению прочности и эластичности.

На рис. 9 и 10 приведены экспериментальные данные по термодинамическим свойствам композитов на основе СЭО, дисперсно-наполненным базальтовой чешуей с различными размерами чешуек и в диапазоне концентраций, а именно ТГА- и ДСК-кривые соответственно, СЭО и композитов с различным содержанием БЧ. Судя по положению кривых 1, композит с наибольшим содержанием БЧ (10 мас. %) обладает большей термостабильностью в сравнении с СЭО и композитами с меньшим содержанием БЧ.

Полученные композиционные материалы можно практически использовать для производства кабелей, уплотнителей, шлангов, что, в свою очередь, расширяет сферы применения базальтовой чешуи как дисперсного наполнителя для гибридных полимерных композитов.

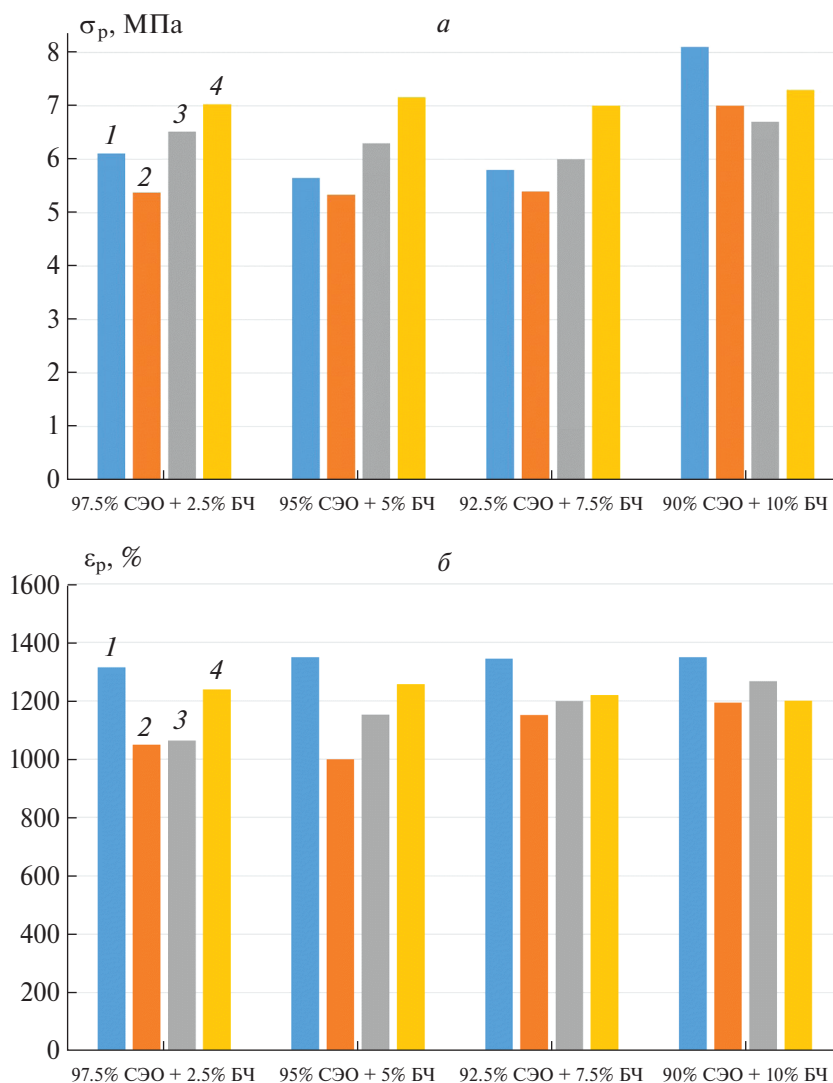


Рис. 6. Номограммы, полученные из экспериментальных данных: максимальная прочность (а) и относительное удлинение (б) композитов на основе СЭО, наполненных базальтовой чешуей со следующими размерами: 0–50 мкм (1), 50–100 мкм (2), 100–160 мкм (3), 0–300 мкм (4).

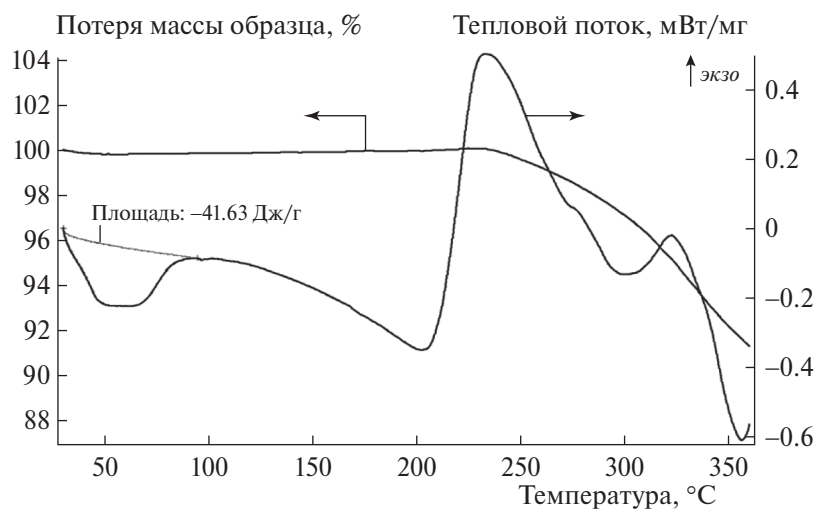


Рис. 7. Синхронный ТГ/ДСК-анализ СЭО в диапазоне температур 20–350 °С.

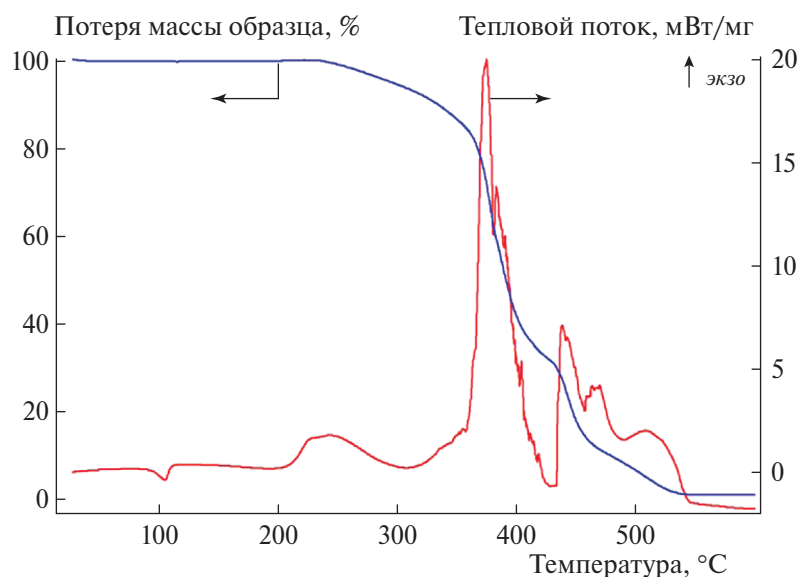


Рис. 8. Синхронный ТГ/ДСК-анализ композита 0.5 мас. % Ni/СЭО в диапазоне температур 20–350 °C.

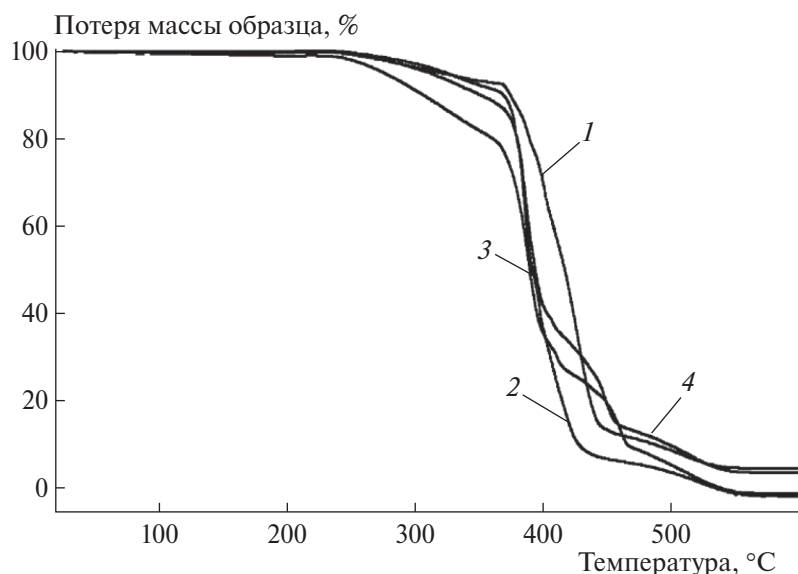


Рис. 9. Кривые ТГА для следующих композитов: 10 мас. % БЧ/СЭО (1), СЭО (2), 2.5 мас. % БЧ/СЭО (3), 5 мас. % БЧ/СЭО (4).

ВЫВОДЫ

1. Для получения дисперсно-наполненных полимерных композитов в работе проведен синтез порошка наночастиц никеля, размер которых составляет 28 нм, а выбранные образцы базальтовой чешуи охарактеризованы размерами в диапазоне от 0.10 до 300 мкм.

2. Установлено наличие совместимости и термодинамического сродства компонентов системы, что положительно сказывается на производительности процесса экструзионной переработки полимера СЭО, модифицированного неорганиче-

скими наночастицами Ni и базальтовой чешуей с различным размером частиц.

3. Определены физико-механические свойства композиционных материалов. Установлено, что введение порошка наночастиц Ni и NiO в полимерную матрицу СЭО в значительной степени оказывает влияние на деформационные свойства полученных образцов композиционных материалов. Так, при введении 0.5 мас. % наночастиц Ni в СЭО марки POE Solumer 875L деформационные свойства гибридного нанодисперсного материала увеличиваются на 25% и более по сравнению с полимером. Также установлено, что вве-

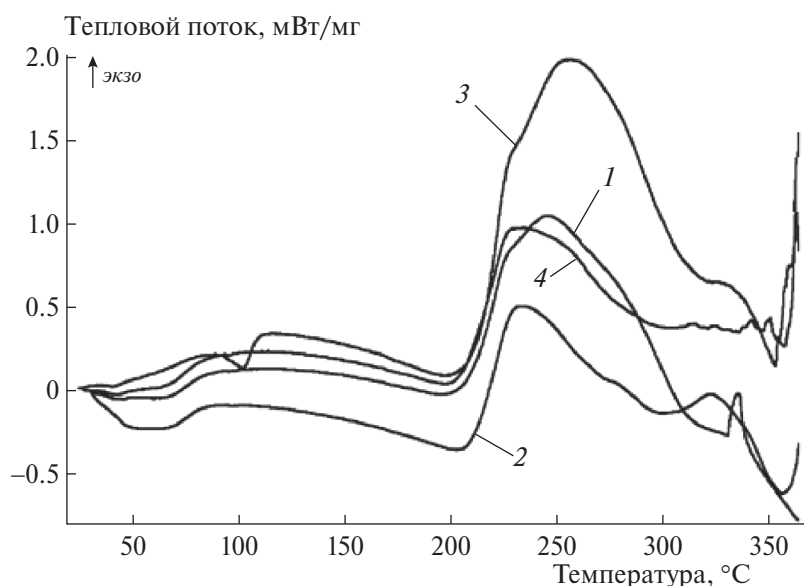


Рис. 10. Кривые ДСК для тех же составов композитов, что и в случае рис. 9.

дение БЧ в СЭО позволяет повысить прочность композита до 15%.

4. Интерпретация результатов основана на предположении об изменении надмолекулярной структуры композиционного материала, причем происходит существенное снижение степени кристалличности системы вследствие возможности поперечной сшивки СЭО и образования композита. Это, в свою очередь, обуславливает модификацию исходного полимера, которая оказывает существенное влияние на регулирование механических свойств: значительное повышение относительного удлинения образцов композиционного материала, содержащего наночастицы Ni до 1300%, а для композитов, содержащих БЧ, до 1100–1250% по сравнению со значением относительного удлинения полимера СЭО, составляющим 1000%.

Работа выполнена в ФИЦ ХФ РАН при поддержке программы № 35 Президиума РАН “Научные основы создания новых функциональных материалов” и в соответствии с планом госзадания “Разработка методов создания наноструктурированных полимерных, биополимерных и композиционных материалов и их целевой модификации с широким спектром практического применения”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Trakhtenberg L.I., Ikim M.I., Ilegbusi O.J. et al. // *Chemosensors*. 2023. V. 11. № 6. P. 320. <https://doi.org/10.3390/chemosensors11060320>
2. Kozhushner M.A., Trakhtenberg L.I., Bodneva V.L. et al. // *J. Phys. Chem. C*. 2014. V. 118. № 21. P. 11440. <https://doi.org/10.1021/jp501989k>
3. Трахтенберг Л.И., Герасимов Г.Н., Григорьев Е.И. // *ЖФХ*. 1999. Т. 73. № 2. С. 264.
4. Жуков А.М., Солодилов В.И., Третьяков И.В. и др. // *Хим. физика*. 2022. Т. 41. № 9. С. 64. <https://doi.org/10.31857/S0207401X22090138>
5. Guymon G.G., Malakooti M.H. // *J. Polym. Sci.* 2022. V. 60. № 8. P. 1300. <https://doi.org/10.1002/pol.20210867>
6. Несмелов А.А., Завьялов С.А., Малахов С.Н. и др. // *Хим. физика*. 2023. Т. 42. № 7. С. 50. <https://doi.org/10.31857/S0207401X23070142>
7. Trzepieciński T., Najm S.M., Sbayti M. et al. // *J. Compos. Sci.* 2021. V. 5. № 8. P. 217. <https://doi.org/10.3390/jcs5080217>
8. Tran V.V., Nu T.T.V., Jung H.-R. et al. // *Polymers*. 2021. V. 13. № 18. P. 3031. <https://doi.org/10.3390/polym13183031>
9. Алоев В.З., Жирикова З.М., Тарчкова М.А. // *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2020. Т. 63. № 4. С. 81. <https://doi.org/10.6060/ivkkt.20206304.6158>
10. Li Z., Wu W., Chen H. et al. // *Roy. Soc. Chem. Adv.* 2013. V. 3. P. 6417. <https://doi.org/10.1039/c3ra22482a>
11. Лебедева Е.А., Астафьева С.А., Трухинов Д.К. и др. // *Хим. физика*. 2023. Т. 42. № 2. С. 83; <https://doi.org/10.31857/S0207401X23020103>
12. Myasoedova V., Zakharova E., Vasiljev I. // *Annals DAAAM Proc. Intern. DAAAM Sympos.* 2021. V. 32. P. 177. <https://doi.org/10.2507/32nd.daaam.proceedings.027>

PHYSICOCHEMICAL PROPERTIES OF DISPERSE-FILLED ETHYLENE-OCTENE COPOLYMER

V. V. Myasoedova^{1*}, D. A. Golobokov²

¹ Federal Research Center of Chemical Physics named after N.N. Semenov, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia.

² University of Science and Technology "MISIS", Moscow, Russia

*E-mail: veravm777@gmail.com

The article is aimed at developing innovations in the field of hybrid polymer nanomaterials and investigating their structural, thermodynamic, and physico-mechanical properties. Filling the ethylene-octene copolymer with Ni nanoparticles as well as basalt scales increases the elasticity of the composite by a 25% and also causes an increase in strength by a 15%. Obtained results open possibility to evaluate influence of chemical nature, sizes and content of different kinds of fillers for improvement thermostability and elasticity of the new hybrid polymer nanomaterials.

Keywords: hybrid polymer nanomaterials, basalt flakes, nanometals, extrusion, thermal stability, elasticity, strength.

REFERENCES

1. Trakhtenberg L.I., Ikim M.I., Ilegbusi O.J. et al. // Chemosensors. 2023. V. 11. № 6. P. 320.
<https://doi.org/10.3390/chemosensors11060320>
2. Kozhushner M.A., Trakhtenberg L.I., Bodneva V.L. et al. // J. Phys. Chem. C. 2014. V. 118. № 21. P. 11440.
<https://doi.org/10.1021/jp501989k>
3. Trakhtenberg L.I., Gerasimov G.N., Grigor'ev E.I. // Russ. J. Phys. Chem. A. 1999. V. 73. P. 209.
4. Zhukov A.M., Solodilov V.I., Tretyakov I.V. et al. // Russ. J. Phys. Chem. B. 2022. V. 16. P. 926.
<https://doi.org/10.1134/S199079312205013X>
5. Guymon G.G., Malakooti M.H. // J. Polym. Sci. 2022. V. 60. № 8. P. 1300.
<https://doi.org/10.1002/pol.20210867>
6. Nesmelov A.A., Zavyalov S.A., Malakhov S.N. et al. // Russ. J. Phys. Chem. B. 2023. V. 17. № 4. P. 826.
7. Trzepieciński T., Najm S.M., Sbayti M. et al. // J. Compos. Sci. 2021. V. 5. № 8. P. 217.
<https://doi.org/10.3390/jcs5080217>
8. Tran V.V., Nu T.T.V., Jung H.-R. et al. // Polymers. 2021. V. 13. № 18. P. 3031.
<https://doi.org/10.3390/polym13183031>
9. Alov V.Z., Zhirikova Z.M., Tarchokova M.A. // Chem-ChemTech. 2020. V. 63. P. 81.
<https://doi.org/10.6060/ivkkt.20206304.6158>
10. Li Z., Wu W., Chen H. et al. // Roy. Soc. Chem. Adv. 2013. V. 3. P. 6417.
<https://doi.org/10.1039/c3ra22482a>
11. Lebedeva E.A., Astafieva S.A., Trukhinov D.K. et al. // Russ. J. Phys. Chem. B. 2023. V. 17. P. 191.
<https://doi.org/10.1134/S1990793123010244>
12. Myasoedova V., Zakharova E., Vasiljev I. // Annals DAAAM Proc. Intern. DAAAM Sympos. 2021. V. 32. P. 177.
<https://doi.org/10.2507/32nd.daaam.proceedings.027>

УДК 577.342.

КОЛЛОИДНО-ГРАФИТОВАЯ СУСПЕНЗИЯ НА ОСНОВЕ ТЕРМОРАСШИРЕННОГО ГРАФИТА

© 2024 г. В. Н. Горшенев*

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

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

Поступила в редакцию 08.06.2023;

после доработки 17.09.2023;

принята в печать 20.09.2023

В настоящее время модифицированные окисленные (интеркалированные) графиты и получаемые из них расширенные термическим способом графиты применяются при решении многих прикладных задач. Это связано с тем, что, сохраняя все свойства слоистых соединений графита, расщепленные частицы графитов обладают важными новыми свойствами, такими как легкость формования, малый насыпной вес, активное взаимодействие с полимерной матрицей. Однако вопрос о механизмах расширения окисленных графитов и свойствах расщепленных на слои частиц терморасширенных графитов недостаточно изучен. Установление экспериментальных закономерностей протекания процессов расширения окисленных кислотами графитов способствует пониманию совокупности стадий сложных процессов, происходящих при расширении графитовых частиц в газовой атмосфере и в полимерных матрицах. Цель работы состояла в синтезе коллоидно-графитовой суспензии на основе частиц терморасширенного графита, определении свойств суспензий и процессов расширения окисленных графитов при термическом и микроволновом нагреве. В результате модифицирования терморасширенного графита с низкой насыпной плотностью в активирующих средах коллоидно-графитовые суспензии синтезируются без стадии виброизмельчения. Расщепление графитовых материалов после химического модифицирования термо- и СВЧ-стимулированным нагревом приводит к образованию графеноподобных структур. Развитие техники модифицирования электропроводящих пористых образцов материалов, применяемых в качестве электродов, позволяет вводить графитовые наночастицы под действием электрического поля.

Ключевые слова: модифицированные окисленные графиты, термический и микроволновой нагрев.

DOI: 10.31857/S0207401X24050114

1. ВВЕДЕНИЕ

В практике современного материаловедения модифицированные кислотами графиты (МГ), или интеркалированные (окисленные) графиты (ОГ), и получаемые из них термо расширенные графиты (ТРГ) применяются при решении многих прикладных задач [1–3]. Это связано с тем, что, сохраняя все свойства слоистых соединений графита, расщепленные частицы графитов обладают такими новыми свойствами, как легкость формования, малый насыпной вес, активное взаимодействие с полимерной матрицей. Несмотря на достаточно широкие области применений ОГ и ТРГ, научные вопросы о механизмах расширения ОГ, о свойствах расщепленных на слои частиц ТРГ активно изучаются и обсуждаются. Установление экспериментальных закономерностей протекания процессов расширения окисленных кислотами

графитов способствует пониманию совокупности стадий сложных процессов, происходящих при расширении графитовых частиц в газовой атмосфере и в полимерных матрицах [4, 5].

Среди аллотропных форм графитов: фуллеренов, нанотрубок, графенов, — в последнее время повышенный интерес проявляется к расщепленным графитовым частицам, графенам и к графеноподобным слоям [6, 7]. В частности, это связано с тем, что при формировании электропроводящих полимер-графитовых композитов возникновение электрической проводимости в объеме диэлектрического материала и на его поверхности происходит при достижении перколяционного перехода при меньших наполнениях по массе тонкими графеновыми частицами по сравнению с нерасщепленными графитовыми частицами. В технической литературе графеноподобную структуру

представляют в виде пластинок (чешуек) с поперечным размером порядка 1–100 мкм и толщиной 1–60 графеновых слоев (0.34–20 нм). Условно чешуйки толщиной до 10 слоев называют мало-слойным графеном, а свыше 10 слоев – много-слойным графеном. Технику модифицирования графитового материала окислителями, кислотами, с последующей стадией расщепления графитовых слоев для получения графеновых суспензий применяют в настоящее время в большинстве научных работ [8–10].

Известны физико-химические процессы формирования коллоидных графитовых суспензий, которые включают: 1) стадию измельчения, 2) химические реакции с графитовыми частицами, 3) стадию стабилизации дисперсий в дисперсионных средах. Коллоидно-графитовая (КГ) суспензия марки ТО-3 получается из вибромолотого графита после химического модифицирования кислотами [11]. После модифицирования частиц графитов (с большой насыпной плотностью – порядка 300–400 г/л) в смеси серной и азотной кислот, отмывки от кислот и терморасширения получены порошки ТРГ с малой насыпной плотностью (4–8 г/л). После дополнительного модифицирования графитовых частиц (ТРГ) без проведения стадии измельчения можно получить графеноподобные структуры. В отличие от известного способа изготовления коллоидно-графитовых суспензий [11], терморасширенный графит с насыпной плотностью 4–8 г/л модифицировался сильным окислением по методу Хаммерса [12, 13]. Для сравнения свойств коллоидных графитовых суспензий синтез по методу Хаммерса проведен для графитов ТО-3 и ТРГ.

Цели работы – синтез коллоидно-графитовой суспензии на основе частиц терморасширенного графита, определение свойств суспензий и процессов расширения окисленных графитов при термическом и микроволновом нагреве.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез коллоидных графитовых суспензий проводили с применением вибромолотого графита марки ТО-3 и терморасширенного графита с насыпной плотностью 4–8 г/л. Графитовые частицы, подвергнутые вибропомолу в течение 3 ч до удельной поверхности по БЭТ 200–250 м²/г (образец ТО-3), модифицировали смесью концентриро-

ванных серной и азотной кислот в соотношении 3 : 1 [14, 15].

Такое модифицирование графитового материала относили к условиям слабого окисления. После удаления кислот графитовый осадок на фильтре смешивали в зависимости от дальнейшего применения с дистиллированной водой или с изопропиловым спиртом, получая стабильную ультрадисперсную суспензию активированного графита. Полученный в результате синтеза в условиях слабого окисления коллоидно-графитовый препарат ТО-3 имел удельную поверхность не менее 1300 м²/г.

Модифицирование вибромолотых графитовых частиц марки ТО-3 также проводили в условиях сильного окисления по методу Хаммерса [12, 13]. При таких условиях смесь для модифицирования была приготовлена из 1 г мелкодисперсного графита с размером частиц порядка 10–20 мкм в растворе 1 г NaNO₃ в 45 мл 93–94%-ной H₂SO₄. Затем смесь перемешивали в течение 30 мин при комнатной температуре. При интенсивном перемешивании малыми порциями в суспензию вводили 6 г перманганата калия. После введения перманганата температуру в реакторе повышали до 35–40 °С и поддерживали ее на этом уровне в течение 30 мин. После разбавления водой и обработки перекисью водорода окисленный графит многократно промывали дистиллированной водой до получения pH надосадочной жидкости на уровне 4.9–5.0. После смены воды над осажденным графитом в центрифуге при скорости вращения 8000 об/мин в течение 15 мин вновь проводилась отмывка, которая повторялась до 10 раз.

В процессе сильного окисления образуется пастообразное вещество коричневого цвета, которое отмывалось дистиллированной водой до нейтральной реакции промывной жидкости. Данные динамического светорассеяния свидетельствуют, что промывные растворы представляют собой дисперсные системы, стабильные в течение многих недель.

Распределение графитовых частиц по размерам в надосадочной жидкости после центрифугирования определяли на лазерном спектрометре Zetasizer Nano ZS Zen3600 производства компании Malvern (Great Britain). После последней отмывки проводили лиофильное высушивание графитового материала.

По аналогичной схеме по методу Хаммерса проводили модифицирование частиц ТРГ. В отличие от условий модифицирования вибромолотого графита модифицирование частиц ТРГ с низкой насыпной плотностью (8 г/л) окисляли в среде с большим количеством серной кислоты (93%) из расчета: 100–200 мл кислоты, 3 г KMnO_4 и 0.7–1.0 г NaNO_3 на 0.5 г графита.

Отмывку от кислот также проводили с применением центрифугирования суспензий и смены воды. Из надосадочной жидкости путем осаждения получали графитовые пленки.

Измерения тепловых эффектов при терморасширении модифицированных графитов проводили на приборе STA449F3 производства компании Netzsch (Germany) в атмосфере аргона. Расширение образцов ОГ осуществляли путем нагревания в сушильном шкафу СНОЛ 3.5 (Россия) и микроволнового нагрева на частоте 2.45 ГГц мощностью ≈ 800 Вт в СВЧ печи в воздушной атмосфере.

Микрофотографии расширенных графитовых частиц получены на сканирующих электронных микроскопах JSM-35 производства компании Jeol (Japan) и Neon 40 EsB-35-09 производства компании Carl Zeiss (Germany).

Эффекты движения коллоидных частиц ТРГ в электрическом поле наблюдали в кварцевой кювете длиной 10 см и толщиной 1 см. Electrodes из медной фольги размещали по краям кюветы и подключали к источнику питания постоянного тока Б5-49.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Получение коллоидно-графитовых суспензий, устойчивых к осаждению частиц твердой фазы, как правило, осуществляется за счет измельчения частиц до коллоидных размеров и введения поверхностно-активных веществ (ПАВ), препятствующих агрегации частиц и их осаждению. В работе [16] установлено, что ПАВ снижают затраты энергии на измельчение и обеспечивают эффект стабилизации коллоидных графитовых частиц к осаждению.

Осаждение взвешенных частиц вибромолотых графитов марки ТО-3 в присутствии ПАВ этилсульфата натрия не происходило в процессе наблюдения в течение 10–15 часов. Методом динамического светорассеяния (на спектрофотометре

Zetasizer Nano ZS Zen3600 компании Malvern) установлено, что размеры частиц в дисперсиях вибромолотых графитов достаточно велики, средний гидродинамический диаметр большинства частиц мало зависит от времени помолы и находится в интервале 2200–2100 нм. После химического модифицирования вибромолотых графитов в условиях слабого окисления смесью концентрированных серной и азотной кислот в соотношении 3:1 на стадии гидролиза происходит расщепление графитовых частиц на частицы с высокой удельной поверхностью порядка $1300 \text{ м}^2/\text{г}$ в случае их вибропомолы в течение 3 ч [10]. В результате модифицирования кислотами на графитовой поверхности формируются кислородсодержащие группы, препятствующие агрегации коллоидных графитовых частиц.

Терморасширенный графит, так же как и вибромолотый графит, применяется при создании графитовых суспензий. В работе [17] установлено, что ТРГ является более перспективным предшественником получения графеносодержащих суспензий, так как при одинаковых условиях диспергирования позволяет получать более устойчивые суспензии. Максимальную стабильность суспензий на основе ТРГ наблюдали при ультразвуковом диспергировании на частоте 22 кГц в водных растворах додецилсульфата натрия. Для предотвращения сильного разогрева суспензий обработку ультразвуком проводили циклами по 2 мин, увеличивая ее продолжительность до 40 мин.

В отличие от способов измельчения графитовых частиц и создания дисперсий в присутствии ПАВ в ультразвуковом поле для получения коллоидно-графитовых-суспензий из ТРГ с насыпной плотностью 8 г/л применялся метод сильного окисления графитовых частиц [12, 13]. В результате сравнения электрофизических свойств образцов пленок из графитовых суспензий в условиях слабого окисления и суспензий на основе сильного окисления ОГ установлено, что при сильном окислении образцы пленок, полученных путем осаждения из суспензий ОГ/ТРГ (рис. 1), не проводят электрический ток. Величина сопротивления пленок из суспензии ОГ больше 10 МОм.

В отличие от слабо окисленных графитов, которые являются проводниками электрического тока, сильно окисленные графиты не проводят электрический ток. В результате термической обработки сильно окисленные графиты приобре-

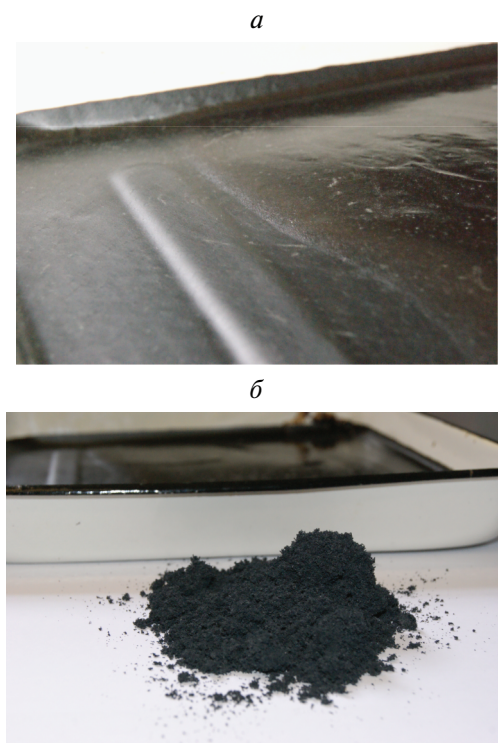


Рис. 1. Образцы графитовых материалов на основе коллоидно-графитовой суспензии из ТРГ: *а* – графитовая пленка высушенная из надосадочной суспензии в результате отмывки водой и центрифугирования (пленка из КГ/ТРГ); *б* – терморасширенный графит, полученный в результате термической обработки пленки при $T = 350^\circ\text{C}$ (возвращение к ТРГ).

тают способность проводить электрический ток. Однако оказывается, что величина их электрической проводимости меньше, чем терморасширенных слабо окисленных графитов. Последнее обстоятельство указывает на то, что система сопряженных связей не восстанавливается при термической обработке сильно окисленных графитов полностью и что сохраняется большая дефектность графеновых слоев.

Методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) установлено, что графитовые препараты сильно окисленных графитов в отличие от графитовых препаратов, полученных осаждением из суспензий, характеризуются экзотермическим выделением тепла при терморасширении (рис. 2). На зависимостях ДСК для образцов пленок ОГ и ОГ/ТРГ в интервале температур $180\text{--}250^\circ\text{C}$ с максимумом при $215\text{--}220^\circ\text{C}$ наблюдается экзотермический пик выделения тепла при терморасширении образцов. В результате термической обработки пленки из суспензии ОГ происходят терморасширение графитового

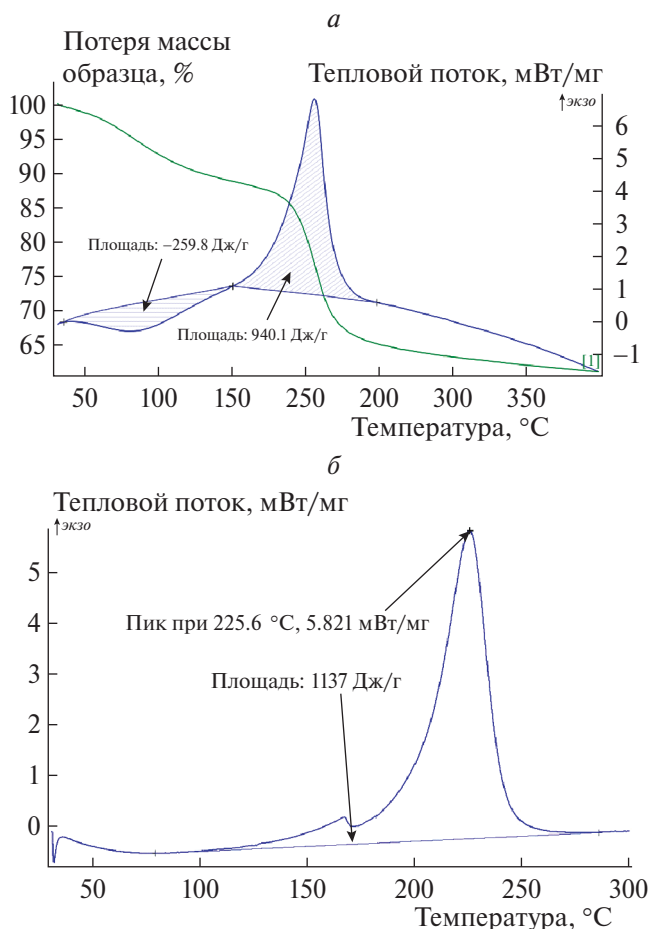


Рис. 2. Экзотермические эффекты при термостимулированном нагреве сильно окисленных ТО-3 и ТРГ: *а* – зависимости ДСК для ТО-3; *б* – зависимости ДСК для ТРГ.

материала и образование частиц ТРГ вермикулярной структуры.

Отмывку водной КГ-суспензии с целью уменьшения кислотности дисперсионной среды проводили методом ультразвукового диспергирования в течение 2–3 мин и центрифугированием смеси со скоростью 8000 об/мин в течение 15–20 мин. В результате центрифугирования образовывались графитовый осадок и надосадочная суспензия. В течение 10 отмывок pH дисперсионной среды увеличилась от pH 1.0 до pH 5.0. Из надосадочных суспензий посредством высушивания получали графитовые пленки (рис. 1а). В результате сильного окисления графита ТО-3 и ТРГ получают графитовые продукты окисления пастообразной консистенции, из которых после отмывки водой получены образцы графитовых материалов в виде пленок и порошков.

Модифицирование ТРГ в условиях сильного окисления, нагреве со скоростью $3^\circ\text{C}/\text{мин}$ до

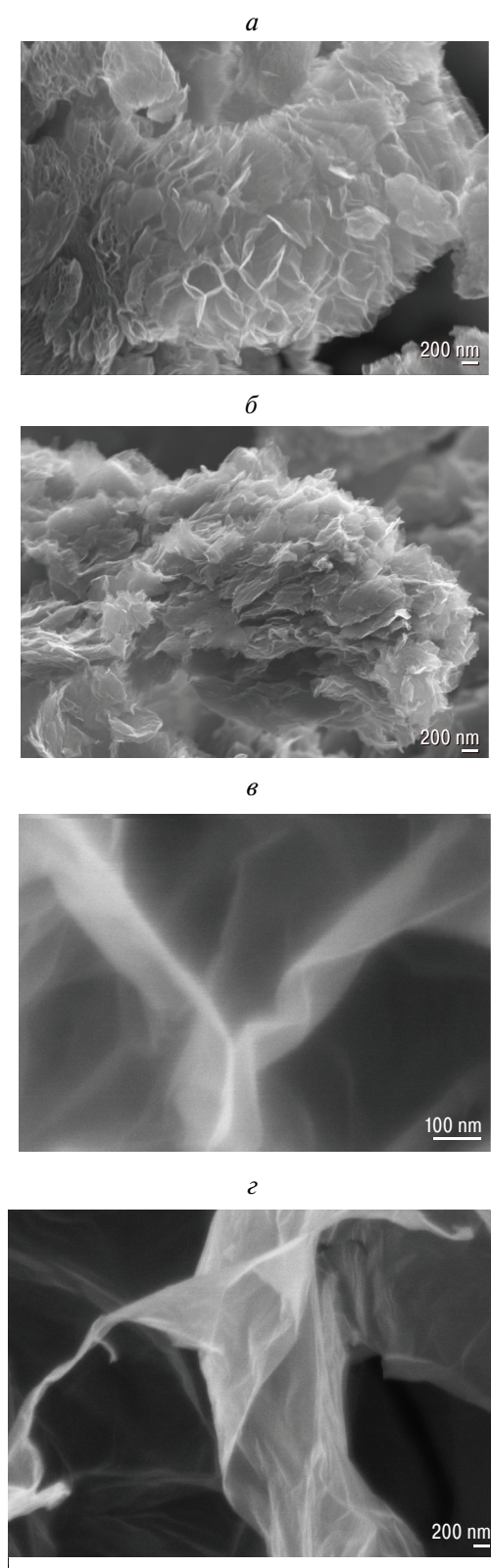


Рис. 3. Сравнение микрофотографий терморасширенных графитов после термостимулированных нагревов: после слабого (а) и сильного (б) окисления; в, з — отдельные участки расщепленных под действием микроволнового излучения (в СВЧ-печи) графитовых частиц до графеновых фрагментов.

350 °С и под действием СВЧ-излучения в течение 20–30 с позволило получить графитовые порошки с лепестками в виде графеновых слоев (рис. 3в, з). На микрофотографиях, полученных на сканирующем электронном микроскопе, изображены участки расщепления слоистой графитовой структуры на графеноподобные лепестки (рис. 3б). Сравнение микрофотографий терморасширенных графитов после слабого (рис. 3а) и сильного (рис. 3б) окисления показывает значительное уменьшение размеров частиц при сильном окислении. Преимущество расщепления графитовых слоев под действием электромагнитного СВЧ-излучения после ослабления связей между слоями за счет модифицирования кислотами связано с уменьшением энергозатрат, большей скоростью объемного расширения окисленных графитов и более глубоким проникновением электромагнитной волны, допускающим более тонкое расщепление графитовых частиц на слои.

Интерес к созданию КГ-сuspензий обусловлен также возможностью их применения, во-первых, для пропитки ими диэлектрических материалов [18, 19] с целью формирования электропроводящих покрытий [20–22], во-вторых, появляется возможность управлять сuspензиями под действием электрического поля [23].

При напряжении 100 В и токе 140 мА в кварцевой кювете происходило перемещение частиц ОГ/ТРГ после сильного окисления (рис. 4). Графитовая сuspензия (рН 2.0) была приготовлена из расчета 3 г пасты сильно окисленного графита на 300 г воды. Частицы графитовой сuspензии под действием электрического поля перемещались в сторону медного электрода с отрицательным потенциалом, на котором наблюдались газовыделение и образование осадков черного цвета. С течением времени частицы осадка всплывают (рис. 4б). Собранные частицы графита были диспергированы в воде под действием ультразвука. Образовалась прозрачная сuspензия коричневатого цвета, которая по сравнению с исходной сuspензией ОГ/ТРГ оказалась неустойчивой, и для повышения устойчивости необходимо вводить ПАВ.

Эффект перемещения коллоидных частиц в электрическом поле был использован для введения коллоидных частиц ОГ/ТРГ в пористые образцы материалов и расщепления с восстановлением электрической проводимости графитового

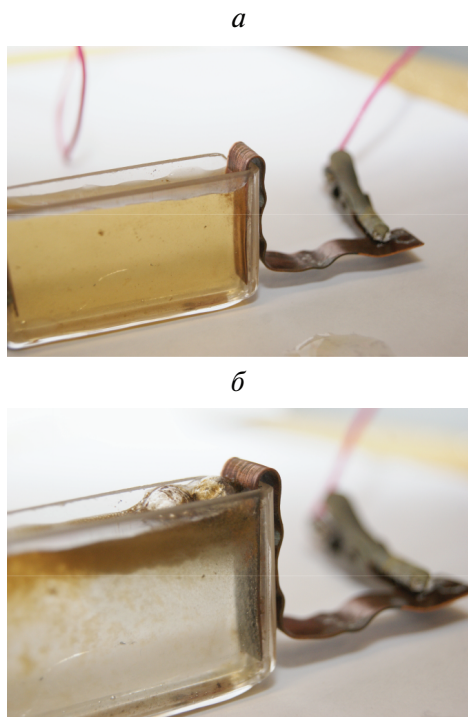


Рис. 4. Результаты перемещения сильно окисленных графитовых частиц суспензии ОГ/ТРГ под действием электрического поля. Видно, что частицы движутся к положительному электроду. Восстановление графитовых частиц и расширение привело к образованию графитового слоя на поверхности водного слоя.

материала в порах диэлектрика. Под действием электрического поля появляется возможность развития новых технологических подходов к созданию изделий для углеродной электроники.

4. ВЫВОДЫ

1. В результате модифицирования терморасширенного графита с низкой насыпной плотностью в активирующих средах коллоидно-графитовые суспензии синтезируются без стадии виброизмельчения.

2. Расщепление графитовых материалов после химического модифицирования термо- и СВЧ-стимулированным нагревом приводит к образованию графеноподобных структур. Развитие техники модифицирования электропроводящих пористых образцов материалов, применяемых в качестве электродов, позволяет вводить графитовые наночастицы под действием электрического поля.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерством науки и высшего образования Российской Федерации (тема № 122041400110-4).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Уббеллоде А.Р., Льюис Ф.А. Графит и его кристаллические соединения. М.: Мир, 1965.
2. Chung D.D.L. // J. Mater. Sci. 2004. V. 39. P. 2645. <https://doi.org/10.1023/B:JMSC.0000021439.18202.ea>
3. Dresselhaus M.S., Dresselhaus G. // Adv. Phys. 2002. V. 51. P. 1. <https://doi.org/10.1080/00018730110113644>
4. Лозовик Ю.Е., Попов А.М. // УФН. 1997. Т. 167. № 7. С. 751.
5. Сорокина Н.Е., Авдеев В.В., Тихомиров А.С., Лутфуллин М.А., Садаминов М.И. Композиционные наноматериалы на основе интеркалированного графита. Уч. пос. для студентов по специальности "Композиционные наноматериалы" М.: Изд-во Мос. гос. университета, 2010.
6. Novoselov K.S., Geim A.K., Morozov S.V. et al. // Science. 2004. V. 306. № 5696. P. 666. <https://doi.org/10.1126/science.1102896>
7. Stankovich S., Dikin D.A., Dommett G.H.B. et al. // Nature. 2006. V. 442. № 7100. P. 282.
8. Грайффер Е.Д., Макотченко В.Г., Назаров А.С., Ким С.-Дж., Федоров В.Е. // Успехи химии. 2011. Т. 80. № 8. С. 784.
9. Soldano C., Mahmood A., Dujardin E. // Carbon. 2010. V. 48 № 8. P. 2127.
10. Singh V., Joung D., Zhai L. et al. // Prog. Mater. Sci. 2011. V. 56. P. 1178.
11. Фиалков А.С. Углеродные межслоевые соединения и композиты на их основе. М.: Аспект-Пресс, 1997.
12. Hummers W.S. Preparation of graphitic acid: Pat. USA 2798878, 1957.
13. Hummers W.S., Offman R.E. // J. Amer. Chem. Soc. 1958. V. 80. P. 1339.
14. Топоров Г.Н., Семенов М.В., Елисеева Р.А., Хачатурьян Т.К., Татаренко В.А. // Коллоид. журн. 1978. № 3. С. 575.
15. Фиалков А.С., Топоров Г.Н., Чеканова В.Д. // ЖФХ. 1963. Т. XXXVII. № 3. С. 566.
16. Рединдер П.А. // Коллоидный графит: сборник статей. М.: Институт прикладной минералогии, 1932. С. 87.
17. Кульметьева В.Б., Поносова А.А. // Соврем. пробл. науки и образования. 2015. № 2 (2). С. 11.
18. Горшенев В.Н., Бибииков С.Б., Кузнецов А.М. // ЖПХ. 2008. Т. 81. № 3. С. 442.
19. Куликовский Э.И., Орлов В.В., Бибииков С.Б., Горшенев В.Н. Сверхширокодиапазонное радиопоглощающее устройство: Пат. РФ № 2253927 // Б.И. 2005. № 16.
20. Гатин А.К., Гришин М.В., Простнев А.С., Сарвадий С.Ю., Степанов И.Г., Харитонов В.А., Шуб Б.Р. // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 5. С. 221. <https://doi.org/10.31857/S0207401X22050041>
21. Кучеренко М.Г., Неясов П.П., Кручинин Н.Ю. // Хим. физика. 2023. Т. 42. № 5. С. 51. <https://doi.org/10.31857/S0207401X23050059>
22. Жуков А.М., Солодилов В.И., Третьяков И.В., Буракова Е.А., Юрков Г.Ю. // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 9. С. 64. <https://doi.org/10.31857/S0207401X22090138>
23. Боднева В.Л., Кожушнер М.А., Лидский Б.В., Посвянский В.С., Трахтенберг Л.И. // Хим. физика. 2023. Т. 42. № 7. С. 3. <https://doi.org/10.31857/S0207401X2307004X>

COLLOIDAL-GRAPHITE SUSPENSION BASED ON THERMALLY EXPANDED GRAPHITE

V. N. Gorshenev*

Emanuel Institute of Biochemical Physics of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

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

Currently, modified oxidized (intercalated) graphites and thermally expanded graphites obtained from them are used in solving many applied problems. This is due to the fact that while retaining all the properties of layered graphite compounds, split graphite particles have important new properties, such as ease of molding, low bulk density, and active interaction with the polymer matrix. However, the question of the mechanisms of expansion of oxidized graphite and the properties of thermally expanded graphite particles split into layers has not been sufficiently studied. The establishment of experimental patterns of expansion processes of graphite oxidized by acids contributes to the understanding of the set of stages of complex processes occurring during the expansion of graphite particles in a gas atmosphere and in polymer matrices. The purpose of the work was to synthesize a colloidal-graphite suspension based on thermally expanded graphite particles, to study the properties of suspensions and expansion processes of oxidized graphite during thermal and microwave heating. As a result of modifying thermally expanded graphite with low bulk density in activating media, colloidal graphite suspensions are synthesized without a vibration grinding stage. The splitting of graphite materials after chemical modification by thermal and microwave-stimulated heating leads to the formation of graphene-like structures. The development of techniques for modifying electrically conductive porous samples of materials used as electrodes makes it possible to introduce nanographite particles under the influence of an electric field.

Keywords: graphites modified by oxidation, thermal and microwave heating.

REFERENCES

1. Ubbelode A.R., Lewis F.A. Graphite and its crystalline compounds. Oxford: Clarendon Press, 1960.
2. Chung D.D.L. // J. Mater. Sci. 2004. V. 39. P. 2645.
<https://doi.org/10.1023/B:JMSC.0000021439.18202.ea>
3. Dresselhaus M.S., Dresselhaus G. // Adv. Phys. 2002. V. 51. P. 1. <https://doi.org/10.1080/00018730110113644>
4. Lozovik Yu.E., Popov A.M. // UFN. 1997. V. 167(7). P. 751.
5. Sorokina N.E., Avdeev V.V., Tikhomirov A.S., Lutfulin M.A., Saidaminov M.I. // Composite nanomaterials based on intercalated graphite. Textbook for students majoring in "Composite nanomaterials" [in Russian]. Moscow: Izd. Mos. Gos. Univ., 2010. P. 50.
6. Novoselov K.S., Geim A.K., Morozov S.V. et al. // Science. 2004. V. 306. № 5696. P. 666.
<https://doi.org/10.1126/science.1102896>
7. Stankovich S., Dikin D.A., Dommett G.H.B. et al. // Nature. 2006. V. 442. № 7100. P. 282.
8. Graifer E.D., Makotchenko V.G., Nazarov A.S., Kim S.-J., Fedorov V.E. // Advances in Chemistry. 2011. V. 80(8). P. 784.
9. Soldano C., Mahmood A., Dujardin E. // Carbon. 2010. V. 48 № 8. P. 2127.
10. Singh V., Joung D., Zhai L. et al. // Prog. Mater. Sci. 2011. V. 56. P. 1178.
11. Fialkov A.S. Carbon interlayer compounds and composites based on them. Moscow: Aspect-Press, 1997 [in Russian].
12. Hummers W.S. Pat. USA 2798878, 1957.
13. Hummers W.S., Offman R.E. // J. Amer. Chem. Soc. 1958. V. 80. P. 1339.
14. Toporov G.N., Semenov M.V., Eliseeva R.A., Khachatryan T.K., Tatarenko V.A. // Colloid. log. 1978. V. 3. P. 575.
15. Fialkov A.S., Toporov G.N., Chekanova V.D. // Journal of Physics. Chemistry. 1963. V. XXXVII(3). P. 566.
16. Redinder P.A. // Colloid graphite: Collection of articles. Moscow: Institute of Applied Mineralogy, 1932. P. 87 [in Russian].
17. Kulmetyeva V.B., Ponosova A.A. // Modern Problems of Science and Education. 2015. V. 2(2). P. 11.
18. Gorshenev V.N., Bibikov S.B., Kuznetsov A.M. // Journal of Applied Chemistry. 2008. V. 81(3). P. 442.
19. Kulikovskiy E.I., Orlov V.V., Bibikov S.B., Gorshenev V.N. Ultra wide range radio absorbing device: RF Patent 2253927 // 2005. № 16.
20. Gatin A.K., Grishin M.V., Prostnev A.S., Sarvady S.Yu., Stepanov I.G., Kharitonov V.A., Shub B.R. // Russ. J. Phys. Chem. B. 2022. V. 16(3). P. 468.
<https://doi.org/10.1134/S1990793122030046>
21. Kucherenko M.G., Neyasov P.P., Kruchinin N.Yu. // Russ. J. Phys. Chem. B. 2023. V. 17(3). P. 745.
<https://doi.org/10.1134/S1990793123030053>
22. Zhukov A.M., Solodilov V.I., Tretyakov I.V., Burakova E.A., Yurkov G.Yu. // Russ. J. Phys. Chem. B. 2022. V. 16(5). P. 926.
<https://doi.org/10.1134/S199079312205013X>
23. Bodneva V.L., Kozhushner M.A., Lidsky B.V., Posvyansky V.S., Trakhtenberg L.I. // Russ. J. Phys. Chem. B. 2023. V. 17(4). P. 783.
<https://doi.org/10.11334/S199079311230XXXXX>

УДК 538.915+975;544.22.022.343;544.225.22+25

ЭЛАСТОПРОВОДИМОСТЬ ГЕРМАНЕНОВЫХ НАНОРАЗМЕРНЫХ ЛЕНТ С АКЦЕПТОРНЫМИ ДЕФЕКТАМИ

© 2024 г. О. С. Лебедева^{1*}, Н. Г. Лебедев¹, А. С. Чибриков¹, Е. Н. Шамина²¹ Волгоградский государственный университет, Волгоград, Россия² Волгоградский государственный медицинский университет, Волгоград, Россия

*E-mail: lebedeva_os@volsu.ru

Поступила в редакцию 06.10.2023;

после доработки 29.11.2023;

принята в печать 20.12.2023

Работа посвящена теоретическому исследованию пьезорезистивности германеновых нанолент различной структурной модификации (кресельной и зигзагообразной) с акцепторными дефектами, в качестве которых выбраны атомы галлия. Предложено феноменологическое выражение для зонной структуры наноразмерных лент, деформированных растяжением и сжатием. Проанализированы зависимости продольной компоненты тензора эластопроводимости от относительной деформации растяжения и сжатия, концентрации примесей и ширины ленты.

Ключевые слова: зонная структура, напряженно-деформированное состояние, пьезорезистивный эффект, тензор эластопроводимости.

DOI: 10.31857/S0207401X24050122

1. ВВЕДЕНИЕ

Настоящая работа продолжает цикл исследований, посвященных поиску нового перспективного наноразмерного материала семейства графена [1], уникальными электропроводящими и пьезорезистивными свойствами которого можно будет легко управлять с использованием действия внешних факторов (примесей, дефектов структуры, электрических и магнитных полей).

В 2004 г. проведена серия экспериментальных и теоретических исследований, связанных с синтезом и изучением свойств и структуры углеродных наноматериалов (графеновые наноразмерные ленты (далее — наноленты), графен), электропроводность которых открывала многообещающие перспективы их использования в нанoeлектронных приборах [2–4].

Графен обладает экстремально высокой проводимостью вследствие практически полного отсутствия запрещенной зоны ($E_g < 0.05$ мэВ), что не дает возможности закрытия канала полевого транзистора, созданного на основе графена [5]. Это затрудняет его использование в качестве основы при разработке устройств преобразования электромеханической энергии, таких как транзисторы, резисторы, пьезорезистивные сенсоры,

датчики давления. Запрещенная зона позволяет сделать ток закрытого состояния полевого транзистора весьма малым, что необходимо при разработке больших логических схем. Поэтому усилия многих исследователей были направлены на открытие запрещенной зоны графена.

При решении этой задачи перед исследователями встал вопрос поиска нового наноматериала с аналогичными уникальными высокопроводящими свойствами, но при этом имеющими запрещенную щель в спектре. В результате компьютерного анализа в 2013 г. на эту роль было предложено более 90 кандидатов среди двумерных наноматериалов с похожей на графеновую структурой [6]. В свете этого перед постановкой задачи получения такого наноматериала необходимо теоретически предсказать не только его электропроводность, но и возможность ее изменения с помощью различных воздействий (деформаций, дефектов структуры).

В 2014 году на платиновой и золотой подложках синтезирован германен — один из материалов семейства графена [7–10]. Его электропроводность чувствительна к деформациям, а ширина запрещенной зоны ($E_g \approx 24$ мэВ) на несколько порядков превышает графеновую [11, 12]. Это

позволяет рассмотреть германен в качестве перспективного материала для использования в виде основы приборов, работа которых построена на полевых эффектах.

Варьирование ширины запрещенной зоны германена с помощью примесей различных концентраций и деформации структуры позволит управлять его электропроводностью, что расширит спектр использования материала в устройствах нанoeлектроники.

Необходимо отметить, что исследования физических свойств графена продолжают интенсивно [1]. На его основе получают различные многослойные, алмазоподобные, функционализированные и композиционные материалы [1, 4, 13, 14]. В недавней работе [15] проведено исследование влияния ферромагнитных и ферримагнитных подложек на электронные свойства и подрешеточный ферримагнетизм в графене. Авторами показано, что за счет спин-орбитального расщепления в графене вблизи уровня Ферми появляется устойчивая энергетическая щель. Это открывает перспективу применения графена для разработки элементной базы электроники на его основе.

В 1994 г. предсказан теоретически, а в 2010 г. впервые синтезирован на подложке родственный графену материал — силицен, представляющий собой двумерный слой из атомов кремния. Это еще один из так называемых дираковских материалов, интенсивно изучаемый вместе с графеном и германеном. Основным его недостатком является неустойчивость двумерной структуры и переход в объемную фазу. Тем не менее возможные практические применения его описаны в работе [16].

Настоящая работа продолжает цикл исследований [17, 18], посвященных изучению пьезорезистивных свойств примесных германеновых нанолент (nanoribbon (NR) — GeNRs), и возможности управлять ими, изменяя концентрацию и вид дефектов, а также величину деформаций.

2. МОДЕЛЬ ЭЛЕКТРОННОГО СТРОЕНИЯ ДЕФОРМИРОВАННЫХ ПРИМЕСНЫХ НАНОЛЕНТ

Геометрическая модель нанолент выбирается на основе двумерного гексагонального слоя с двумя атомами в элементарной ячейке (ЭЯ) и векторами основных трансляций $\mathbf{a}_1 = a(1, 0)$ и

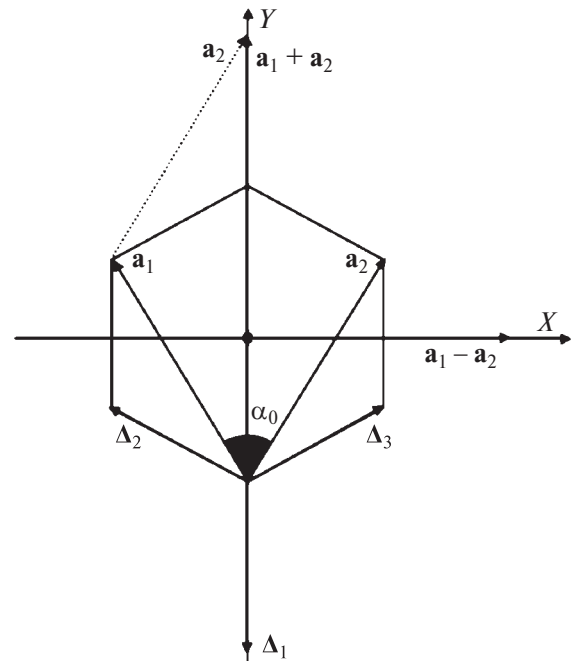


Рис. 1. Фрагмент структуры кресельной германеновой наноленты, деформированной продольным растяжением: Δ_i ($i = 1, 2, 3$) — векторы межатомных расстояний; $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2$ — векторы основных трансляций; α — угол между векторами $\mathbf{a}_1$ и $\mathbf{a}_2$

$\mathbf{a}_2 = a(-1/2, \sqrt{3}/2)$, где $a_1 = a_2 = a$, $a = \sqrt{3} R_0$ — постоянная решетки, $R_0 = 2.44 \text{ \AA}$ — межатомное расстояние в германене (рис. 1).

Если сделать разрез плоскости вдоль кресельного или зигзагообразного направления, то получатся соответствующие германеновые наноленты. Классификация NRs осуществляется с помощью одного индекса N , где N равен числу атомов, укладываемых в поперечном разрезе зигзагообразной ленты, и числу димеров на срезе кресельных на NRs [4]. Ширина ленты также выражается через индекс N следующей формулой [4]:

$$H = \begin{cases} \left(\frac{3}{2}N - 1\right)R_0 \equiv H_z, \\ \frac{\sqrt{3}}{2}(N - 1)R_0 \equiv H_a, \end{cases} \quad (1)$$

где H_z — ширина зигзагообразной ленты, H_a — ширина кресельной ленты.

Основные особенности зонной структуры GeNRs описываются в рамках приближения сильной связи для π -электронной системы. В качестве отправной точки рассматривается электронный спектр гексагонального слоя с двумя атомами в ЭЯ [19]:

$$\varepsilon(k_x, k_y) = \pm \gamma \left\{ 1 + 4 \cos\left(\frac{3k_x R_0}{2}\right) \cos\left(\frac{\sqrt{3}k_y R_0}{2}\right) + 4 \cos^2\left(\frac{\sqrt{3}k_y R_0}{2}\right) \right\}^{1/2}, \quad (2)$$

где $\mathbf{k} = (k_x, k_y)$ – волновой вектор, $\gamma = 1.47$ эВ – интеграл перескока (матричный элемент перехода) электрона с одного узла на соседний.

Электронный спектр нанолент определяется как линии пересечения двумерной энергетической поверхности (2) параллельными плоскостями разрешенных значений волнового вектора $q = 2\pi n/H$ ($n = 1, 2, \dots$), направленного поперек ленты. Тогда условие квантования волнового вектора $\mathbf{k}$ в направлении, поперечном длине NR, с учетом замыкания граничных атомов германия атомами водорода для нанолент определяется из условия равенства нулю волновой функции на границе ленты, а именно на нулевом и $(N + 1)$ атомных рядах [4].

В итоге электронный спектр GeNRs кресельного и зигзагообразного типов можно представить в виде:

$$\varepsilon_a(k, n) = \pm \gamma \left[1 + 4 \cos\left(\frac{ka_x}{2}\right) \cos\left(\frac{\pi n}{N+1}\right) + 4 \cos^2\left(\frac{\pi n}{N+1}\right) \right]^{1/2}, \quad (3)$$

$$-\pi < 3kR_0 \leq \pi, \quad n = 1, 2, \dots, N,$$

$$\varepsilon_z(k, n) = \pm \gamma \left[1 + 4 \cos\left(\frac{\pi n}{N}\right) \cos\left(\frac{ka_y}{2}\right) + 4 \cos^2\left(\frac{ka_y}{2}\right) \right]^{1/2}, \quad (4)$$

$$-\pi < \sqrt{3}kR_0 \leq \pi, \quad n = 1, 2, \dots, N,$$

где k – продольная компонента волнового вектора в одномерной зоне Бриллюэна (ЗБ), $a_x = 3R_0$ – постоянная решетки кресельных лент, $a_y = \sqrt{3}R_0$ – постоянная решетки зигзагообразных лент.

В рамках рассмотренной модели электронного строения все зигзагообразные наноленты являются проводниками, а также кресельные наноленты с индексом $N = 3m - 1$, где m – целое число. Соответственно, кресельные наноленты с индек-

сами $N = 3m$ и $N = 3m + 1$ проявляют полупроводниковые свойства, т.е. имеют малую щель в спектре на уровне Ферми, которая убывает с ростом ширины ленты [4]:

$$E_g = \begin{cases} 0, & N = 3m - 1, \\ \frac{\pi R_0}{H_a + (\sqrt{3}/2)R_0}, & N = 3m, \\ \frac{\pi R_0}{H_a}, & N = 3m + 1. \end{cases} \quad (5)$$

Моделирование зонной структуры деформированных GeNRs осуществляется путем преобразования параметров элементарной ячейки и соответствующей ей зоны Бриллюэна [20]. При растяжении (сжатии) длина ЭЯ увеличивается (уменьшается), а длина ЗБ уменьшается (увеличивается) соответственно. Способы преобразования ЭЯ и ЗБ низкоразмерных структур, таких как углеродные нанотрубки и графеновые и германеновые наноленты, подробно излагались в работах [17, 18, 21–26]. Здесь приведем только краткое описание. Обозначим величину относительной деформации GeNR через $\delta = \Delta a/a_0$, где $\Delta a = a - a_0$ – изменение постоянной решетки 1D-кристаллита, a_0 – равновесная постоянная решетки GeNR. Тогда текущее значение деформированной постоянной решетки $a = a_0(1 + \delta)$.

Изменение ширины ленты в результате деформации растяжения (сжатия) можно учесть с помощью коэффициента Пуассона ν , принимающего значения 0.27 и 0.19 для GeNRs кресельного и зигзагообразного типов соответственно:

$$H = H_0(1 - \nu\delta), \quad (6)$$

где H_0 – ширина недеформированной GeNR.

Выражение для зонной структуры GeNRs, деформированных при растяжении (сжатии), в приближении изотропного межатомного перекрывания может быть записано в следующем виде:

$$\varepsilon_a(k, n) = \pm \gamma(\delta) \left\{ 1 + 4 \cos\left(\frac{\pi n}{N+1}\right) \times \cos\left[\frac{3}{2}kR_0(1 + \delta)\right] + 4 \cos^2\left(\frac{\pi n}{N+1}\right) \right\}^{1/2}, \quad (7)$$

$$-\pi < 3kR_0(1 + \delta) \leq \pi, \quad n = 1, 2, \dots, N,$$

$$\varepsilon_z(k, n) = \pm \gamma(\delta) \left\{ 1 + 4 \cos\left(\frac{\pi n}{N}\right) \times \right. \\ \left. \times \cos\left[\frac{\sqrt{3}}{2} k R_0 (1 + \delta)\right] + 4 \cos^2\left[\frac{\sqrt{3}}{2} k R_0 (1 + \delta)\right] \right\}^{\frac{1}{2}}, \quad (8) \\ -\pi < \sqrt{3} k R_0 (1 + \delta) \leq \pi, \quad n=1, 2, \dots, N.$$

Нарушение точечной симметрии GeNRs в результате деформации растяжения (сжатия) в этих выражениях задается увеличением (уменьшением) постоянной одномерной решетки и уменьшением (увеличением) поперечных размеров нанолент соответственно. Добавление примесей и других дефектов в кристаллическую структуру рассматриваемых GeNRs может способствовать изменению их пьезорезистивности, как показано на примере германеновых и графеновых нанолент в работах [18, 25, 27], что позволит целенаправленно влиять на их проводимость.

Расчет электронного спектра допированных GeNRs проводили в рамках периодической модели Андерсона [28]. Электронный спектр GeNR в рамках модели Андерсона имеет следующий вид [28, 29]:

$$E(\mathbf{k}) = \frac{1}{2} \left\{ \varepsilon_l + \varepsilon(\mathbf{k}) \pm \right. \\ \left. \pm \left\{ [\varepsilon_l - \varepsilon(\mathbf{k})]^2 + 36 |V_D(\delta)|^2 x \right\}^{1/2} \right\}, \quad (9)$$

где $\varepsilon(\mathbf{k})$, эВ – зонная структура идеальной (беспримесной) наноленты, выражаемая формулами (7) и (8); ε_l , эВ – энергия электронов на дефекте; $x = N_d/N_{cel}$ – концентрация примесей (N_{cel} – число элементарных ячеек в кристалле, N_d – количество дефектов); $V_D(\delta)$, эВ – потенциал гибридизации, который представляет собой матричный элемент энергии взаимодействия между электронами кристалла и точечного дефекта и является функцией относительной деформации δ .

В качестве точечных дефектов в данной работе рассмотрены акцепторные примеси в виде атомов галлия. Энергию электрона на дефекте можно оценить как разность потенциалов ионизации атомов примеси и кристаллита:

$$\varepsilon_l = I_{Ge} - I_{Ga} = (7.88 - 6.00) \text{ эВ} = 1.88 \text{ эВ}.$$

Зависимости прыжкового интеграла $\gamma(\delta)$ и потенциала гибридизации $V_D(\delta)$ от относительной деформации вычислялись методом теории функционала плотности с использованием обменно-корреляционного потенциала B3LYP в базисе

атомных орбиталей STO-3G [30]. Для осуществления квантовохимических расчетов рассматривался фрагмент поверхности германена размером 6×6 элементарных ячеек. Граничные ненасыщенные связи замыкались одновалентными атомами водорода. Атом дефекта (Ga) помещался в центр построенного кластера, чтобы уменьшить влияние граничных атомов. Моделирование деформации структуры вдоль направления “кресло” и “зиг-заг” проводилось путем пошагового замораживания атомов германия на противоположных границах фрагмента. Полученные численные значения зависимостей $\gamma(\delta)$ и $V_D(\delta)$ интерполировались следующими аналитическими выражениями:

$$\gamma(\delta) = \gamma_0 \exp(-1.9523R), \\ V_D(\delta) = V_0 \exp(-1.8498R), \\ R = R_0 (1 + \delta), \quad \gamma_0 = 171.11 \text{ эВ}, \\ V_0 = 162.06 \text{ эВ}. \quad (10)$$

Равновесные длины межатомных связей в расчетах полагались равными $R_0 = 2.44 \text{ \AA}$. Это значение было получено в результате предварительной оптимизации геометрической структуры построенного фрагмента германена вышеописанным методом теории функционала плотности. Относительная деформации растяжения (сжатия), использованная в расчетах, выбиралась в следующих диапазонах: $\delta = \pm 0.1, \pm 0.06, \pm 0.04, \pm 0.02, \pm 0.01$.

Добавление акцепторных примесей различных концентраций в решётку недеформированных GeNRs приводит к изменению зонной структуры последних (рис. 2а, в). Энергетический спектр низкоразмерных структур с точечными дефектами в кристаллической решетке имеет те же особенности, что и спектр углеродных нанотрубок [21–26]. Зона примесных состояний локализована вблизи уровня энергии электрона на дефекте, ε_l , и содержит локальную энергетическую щель, которая не изменяет свойства кристаллита в целом. С увеличением концентрации примесей происходит все большее изменение зонной структуры углеродных нанотрубок, а именно увеличение локальной энергетической щели. Описанные особенности электронного спектра недеформированных углеродных нанотрубок с примесями подтверждаются общей теорией модели Андерсона [28].

Эффекты, возникающие в электронном спектре германеновых нанолент вследствие де-

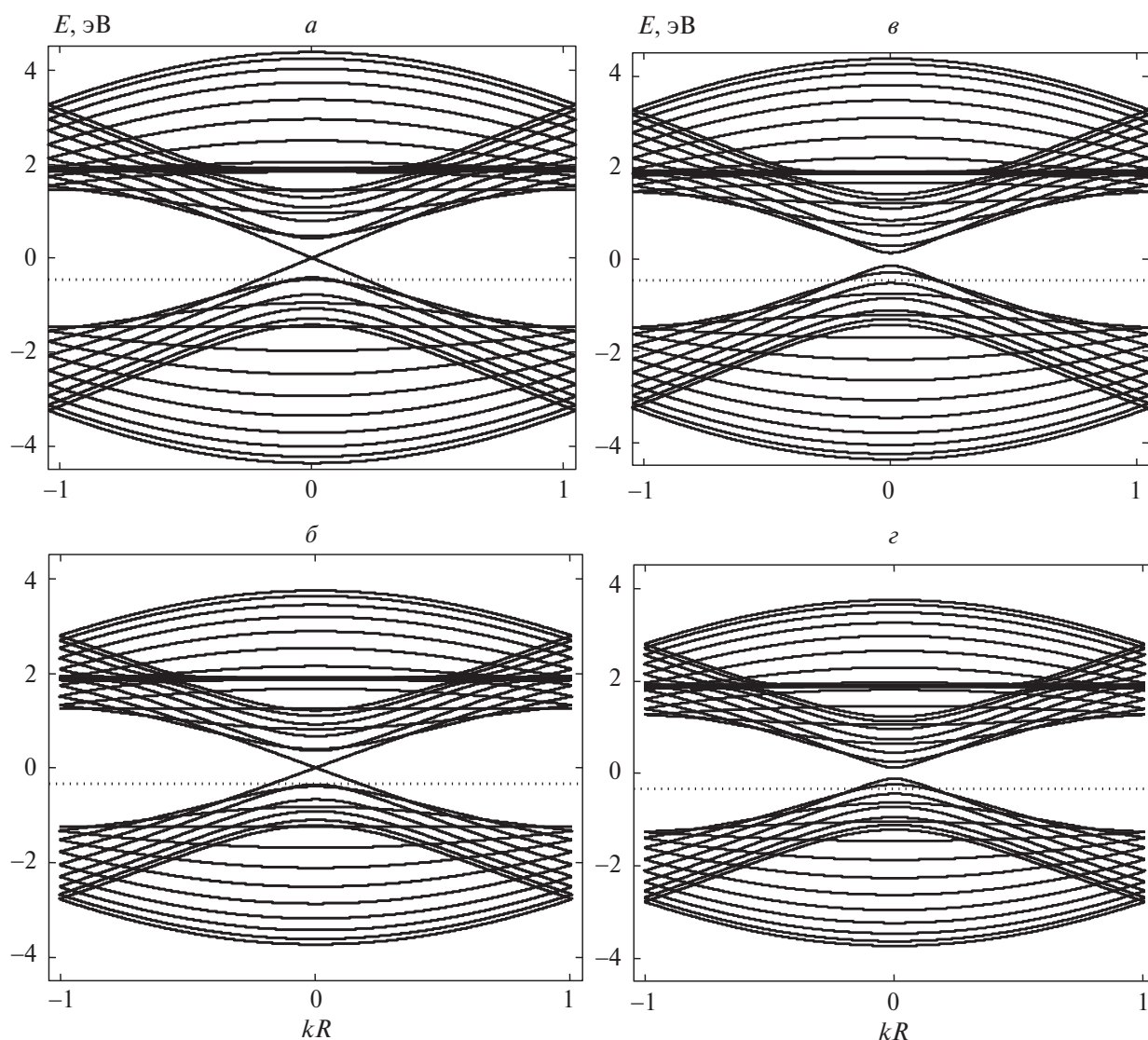


Рис. 2. Зонная структура p -проводящей 17-AGeNR ($a, б$) и p -полупроводниковой 18-AGeNR ($в, г$): $a, в - \delta = 0$, $N_d = 1000$; $б, г - \delta = 0.04$, $N_d = 1000$. Точечными линиями показан уровень Ферми.

формации продольного растяжения (сжатия), аналогичны поведению зонной структуры ахиральных (кресельных и зигзагообразных) и хиральных углеродных нанотрубок, а также графеновых нанолент и подробно проанализированы в работах [21–26]. Кратко опишем основные особенности спектра деформированных GeNRs.

Количественная оценка ширины энергетической щели, зоны проводимости и валентной зоны полупроводниковых GeNRs в случае деформации продольного растяжения/сжатия показала их уширение/сужение соответственно (рис. 2в, г). В результате деформации увеличивается (уменьшается) плотность электронных состояний в зоне проводимости и валентной зонах.

Бесщелевая зонная структура проводящих GeNRs в случае продольного растяжения (сжатия) также изменяется вышеописанным образом (рис. 2а, б). Исключением из аналогичного поведения является отсутствие запрещенных зон в спектрах таких лент при малых деформациях, они остаются проводящими. Продольное растяжение проводящих GeNRs также не оказывает принципиального влияния на качественное поведение их зонной структуры; запрещенная энергетическая зона при этом отсутствует при малых деформациях.

3. ЭЛАСТОПРОВОДИМОСТЬ НАНОЛЕНТ С АКЦЕПТОРНЫМИ ДЕФЕКТАМИ

Согласно теории, изложенной в работе [20], определение тензора эластопроводимости дву-

мерных кристаллических структур можно записать в виде

$$\frac{\Delta\sigma_{\alpha\beta}}{\langle\sigma\rangle} = M_{\alpha\beta\chi\eta}\delta_{\chi\eta},$$

$$\langle\sigma\rangle = \frac{1}{2}Sp[\hat{\sigma}] = \frac{\sigma_{xx} + \sigma_{yy}}{2}, \quad (11)$$

где $\sigma_{\alpha\beta}$ — тензор удельной проводимости; $\delta_{\chi\eta}$ — тензор деформаций; $\alpha, \beta, \chi, \eta = x, y$.

Для случая квазиодномерных структур (например, GeNR) продольная компонента $M = M_{xxxx}$ (для кресельных нанолент) или M_{yyyy} (для зигзагообразных нанолент) тензора эластопроводимости 4-го ранга может быть найдена с помощью следующего выражения:

$$M = \frac{\Delta\sigma}{\sigma_0} \frac{1}{\delta}, \quad (12)$$

где $\Delta\sigma$, См/м — изменение продольной компоненты тензора удельной проводимости, обусловленное деформацией; σ_0 , См/м — продольная компонента σ_{xx} (для кресельных нанолент) или σ_{yy} (для зигзагообразных нанолент) тензора 2-го ранга удельной проводимости недеформированных нанолент, $\Delta\sigma = \sigma - \sigma_0$ (σ , См/м — та же компонента σ_{xx} или σ_{yy} деформированных нанолент).

Выражение для расчета продольной компоненты σ тензора удельной проводимости кресельных германеновых NRs, полученное в рамках теории Кубо—Гринвуда [31] с использованием метода функций Грина и модельного гамильтониана Хаббарда [28], приведено в работах [21, 22]:

$$\sigma = 2 \frac{i\pi e^2}{k_B T V} \sum_{\mathbf{k}, \beta} \sum_{\mathbf{q}, \lambda} \nu(\mathbf{k}) \nu(\mathbf{q}) \langle n_{\mathbf{k}\beta} \rangle \times$$

$$\times \left[\langle n_{\mathbf{q}\lambda} \rangle + \xi_{\mathbf{k}\mathbf{q}} \xi_{\beta\lambda} (1 - \langle n_{\mathbf{k}\beta} \rangle) \right], \quad (13)$$

где V , м³ — объем наноленты; T , К — абсолютная температура; e , Кл — элементарный заряд; $\xi_{\mathbf{k}\mathbf{q}}$, $\xi_{\beta\lambda}$ — символы Кронекера; $\mathbf{k}$, $\mathbf{q}$ — двухкомпонентные волновые векторы в пределах зоны Бриллюэна; β , λ — спиновые индексы; $\nu(\mathbf{k})$, м/с — продольная компонента вектора скорости электрона в зоне Бриллюэна; $\langle n_{\mathbf{k}\beta} \rangle$ — среднее число частиц в квантовом состоянии с волновым вектором $\mathbf{k}$ и спином β .

Среднее число частиц $\langle n_{\mathbf{k}\beta} \rangle$ выражается функцией распределения Ферми—Дирака:

$$\langle n_{\mathbf{k}\beta} \rangle = \left[1 + \exp\left(\frac{\varepsilon(\mathbf{k}) - \mu}{k_B T}\right) \right]^{-1},$$

где k_B , Дж/К — постоянная Больцмана; μ , Дж/моль — химический потенциал, который находится с помощью процедуры самосогласования из условия нормировки функции распределения на полное число N_e электронов в системе; это число определяется соотношением

$$N_e = \sum_{\mathbf{k}, \beta} \langle n_{\mathbf{k}\beta} \rangle = \sum_{\mathbf{k}, \beta} \left[1 + \exp\left(\frac{\varepsilon(\mathbf{k}) - \mu}{k_B T}\right) \right]^{-1}.$$

Вектор скорости определяется стандартным способом с помощью энергии электронов в зоне Бриллюэна (9):

$$\mathbf{v}(\mathbf{k}) = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial E(\mathbf{k})}{\partial \mathbf{k}}. \quad (14)$$

В данной работе представлены результаты изучения пьезорезистивных свойств кресельных и зигзагообразных GeNRs разной ширины и с разным типом проводимости — N -AGeNR и N -ZGeNR, где N задает число димеров на срезе кресельных нанолент, и число атомов, укладываемых в поперечном разрезе зигзагообразной ленты в соответствии с теорией, представленной в разд. 2. Теоретические расчеты проведены при абсолютной температуре $T = 300$ К.

На рис. 3–5 представлены зависимости продольной компоненты M тензора эластопроводимости от величины относительной деформации δ , вычисленные по формуле (12). Рассмотрен случай так называемого половинного заполнения зоны, т.е. от каждого атома германия в систему включался один электрон, от каждого примесного атома галлия — нуль электронов. Таким образом, полное число электронов вычислялось как $N_e = 2NL - N_d$, где $L = 100\,000$ — число ЭЯ вдоль длины ленты.

Как следует из рис. 3а, величина продольной компоненты M тензора эластопроводимости проводящей кресельной 17-AGeNR лежит в отрицательной области для всех концентраций акцепторных дефектов. Все кривые зависимости $M(\delta)$ для проводящей 17-AGeNR с разными концентрациями дефектов показывают немонотонное поведение с ростом деформации δ во всем диапазоне ее значений.

Поведение функции $M(\delta)$ полностью коррелирует с изменениями зонной структуры проводя-

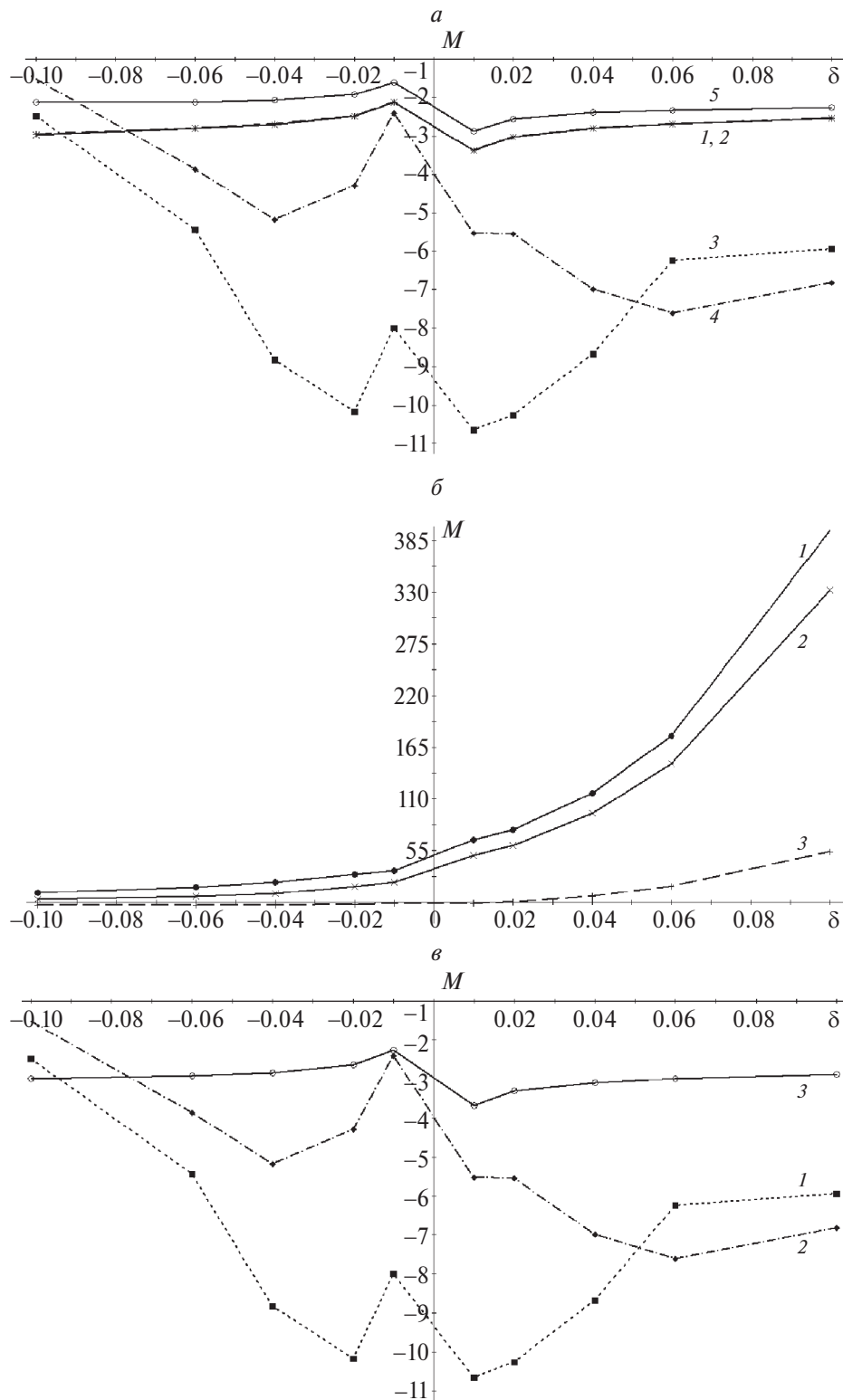


Рис. 3. Зависимости продольной компоненты M тензора эластопроводимости кресельных 17-AGeNR (*a*) и 18-AGeNR (*б*, *в*) от величины деформации δ при различной концентрации дефектов N_d : *a* – 1 (1), 10 (2), 100 (3), 1000 (4), 10000 (5); *б* – 0 (1), 1 (2), 10 (3); *в* – 100 (1), 1000 (2), 10000 (3).

щих примесных нанолент, описанными выше. Увеличение ширины зоны проводимости ведет к снижению плотности состояний на уровне Ферми

с ростом δ . Однако возникающая запрещенная энергетическая зона на уровне энергии электронов атомов примеси, расположенном выше

уровня Ферми, расширяется при возрастании величин N_d и δ . Поэтому в результате конкуренции этих двух эффектов удельная проводимость наноленты в целом убывает, что ведет к описанному выше поведению компоненты M .

Увеличение концентрации примесей ведет к интересному эффекту. В целом численное значение коэффициента M уменьшается с ростом концентрации практически для всех расчетных значений относительной деформации δ . Но при концентрации $N_d = 100$ зависимость $M(\delta)$ лежит выше, чем в случае $N_d = 1000$ для больших деформаций растяжения $\delta = 0.06$ и 0.1 . Такое поведение величины M связано с тем, что вследствие тепловых флуктуаций электроны заполняют зону проводимости NR, способствуя повышению удельной проводимости. Рост концентрации акцепторных примесей уменьшает число отрицательных носителей заряда в зоне проводимости. Все эти факторы изменяют удельную проводимость, вклад в которую вносят все заполненные электронные состояния в зоне проводимости.

Зависимость $M(\delta)$ для количества дефектов $N_d = 10000$ продолжает общую тенденцию поведения продольной компоненты 17-AGeNR. Конкуренция между двумя факторами, а именно — уширением запрещенной зоны вблизи примесного уровня за счет роста концентрации дефектов и относительной деформации и увеличением числа свободных носителей, приводит к убыванию $M(\delta)$ в области $\delta < 0$ (деформация сжатия) и ее возрастанию в области $\delta > 0$ (деформация растяжения). Кривая этой зависимости в случае малых концентраций акцепторных дефектов $N_d = 1, 10$ ведет себя подобным образом.

Анализируя вклады примесей и деформаций в поведение зависимостей $M(\delta)$ проводящей ленты, следует отметить, что при малых концентрациях акцепторных дефектов ($N_d = 1, 10$) диапазоны изменения продольной компоненты эластопроводимости примерно одинаковые: $\Delta M \approx 0.5$ – 1.0 . При увеличении концентрации ($N_d = 100, 1000$) интервал $\Delta M \approx 6.0$, а при деформации зависимость $M(\delta)$ изменяется на величину $\Delta M \approx 8.0$.

В случае полупроводниковых кресельных GeNRs (18-AGeNR, 100-AGeNR, 200-AGeNR) поведение продольной компоненты M тензора эластопроводимости зависит от ширины изучаемой наноленты.

Так, функция $M(\delta)$ для 18-AGeNR, можно сказать, монотонно возрастает с ростом относительной деформации во всем диапазоне величины δ (рис. 3б) для малых значений концентрации дефектов ($N_d = 0, 1, 10$). Увеличение концентрации примесей уменьшает значение константы M . Начиная со значения $\delta = -0.1$ величина M положительна для значений $N_d = 0, 1$. Для случая $N_d = 10$ кривая зависимости $M(\delta)$ переходит в положительную область при $\delta = 0.01$. Положительное значение пьезорезистивной константы M обусловлено увеличением удельной проводимости кристаллита с ростом деформации δ вследствие уширения запрещенной зоны. Уменьшение числа свободных носителей в зоне проводимости, обусловленное ростом концентрации дырок в зоне проводимости, уменьшает и величину M .

В случаях больших концентраций дефектов ($N_d = 100, 1000, 10000$) для 18-AGeNR кривые зависимости $M(\delta)$ переходят в область отрицательных значений (рис. 3в). Это обусловлено, как и в случае идеальных GeNRs [17], конкуренцией нескольких эффектов: уменьшением удельной проводимости с ростом деформации δ , обусловленным уширением энергетической щели E_g полупроводниковых NRs, что уменьшает число заполненных состояний в зоне проводимости, и ростом концентрации дырок в валентной зоне.

Для полупроводниковой ленты вклады примесей и деформаций в поведение зависимостей $M(\delta)$ существенно различаются при малых концентрациях дефектов ($N_d = 1, 10$). Деформационный вклад в диапазон изменения продольной компоненты эластопроводимости составляет $\Delta M \approx 400$. Примесный вклад в интервал составляет $\Delta M \approx 60$ при малых деформациях, а при больших ($\delta = 0.1$) — достигает значения $\Delta M \approx 350$. При больших концентрациях дефектов ($N_d = 100, 1000$) амплитуда изменения зависимости $M(\delta)$ такая же, как у проводящей 17-AGeNR, т.е. $\Delta M \approx 8.0$ (деформации) и $\Delta M \approx 6.0$ (примеси).

Характер функциональной зависимости $M(\delta)$ меняется для широких NRs 100-AGeNR и 200-AGeNR. Качественно поведение кривых для этих нанолент оказывается аналогичным, отличается только количественными значениями величины M , которая убывает с ростом ширины ленты. Кривые, соответствующие концентрациям $N_d = 1, 10, 100, 1000$, лежат в положительной области M . В области деформации сжатия ($\delta < 0$)

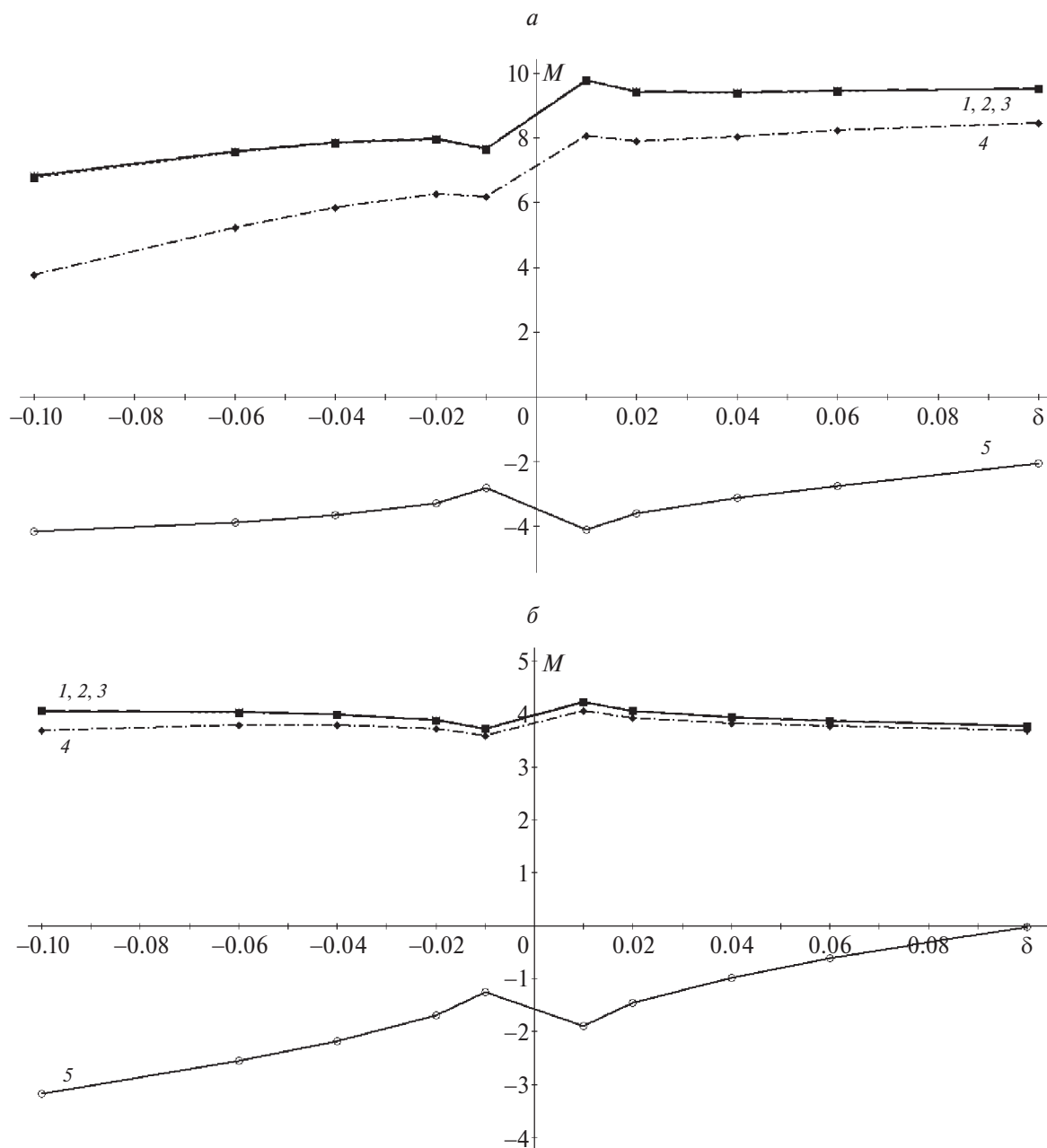


Рис. 4. Зависимости, аналогичные приведенным на рис. 2, но для 100-AGeNRs (а) и 200-AGeNRs (б) при различных концентрациях дефектов N_d : 1 (1), 10 (2), 100 (3), 1000 (4), 10000 (5).

наблюдается убывание величины M для 100-AGeNR для всех концентраций дефектов (рис. 4а). Компонента M для 200-AGeNR в этом случае монотонно выходит на насыщение – область “плато” (рис. 4б). При переходе в область положительных деформаций (растяжение) продольная компонента тензора эластропроводимости для обеих нанолент практически не изменяется вплоть до $\delta = 0.1$ (область “плато”). Случай большой концентрации дефектов ($N_d = 10000$) приводит к ярко выраженному росту (убыли) ве-

личины M для обеих нанолент в области деформации растяжения (сжатия). Такой эффект соответствует поведению зонной структуры деформированных узкозонных полупроводниковых NRs. Проявляется конкуренция между двумя факторами. Первый связан с убывлением проводимости NR за счет уменьшения числа свободных носителей в зоне проводимости, обусловленного акцепторными дефектами. Второй фактор – это блокировка проводимости ленты из-за увеличения E_g с ростом δ .

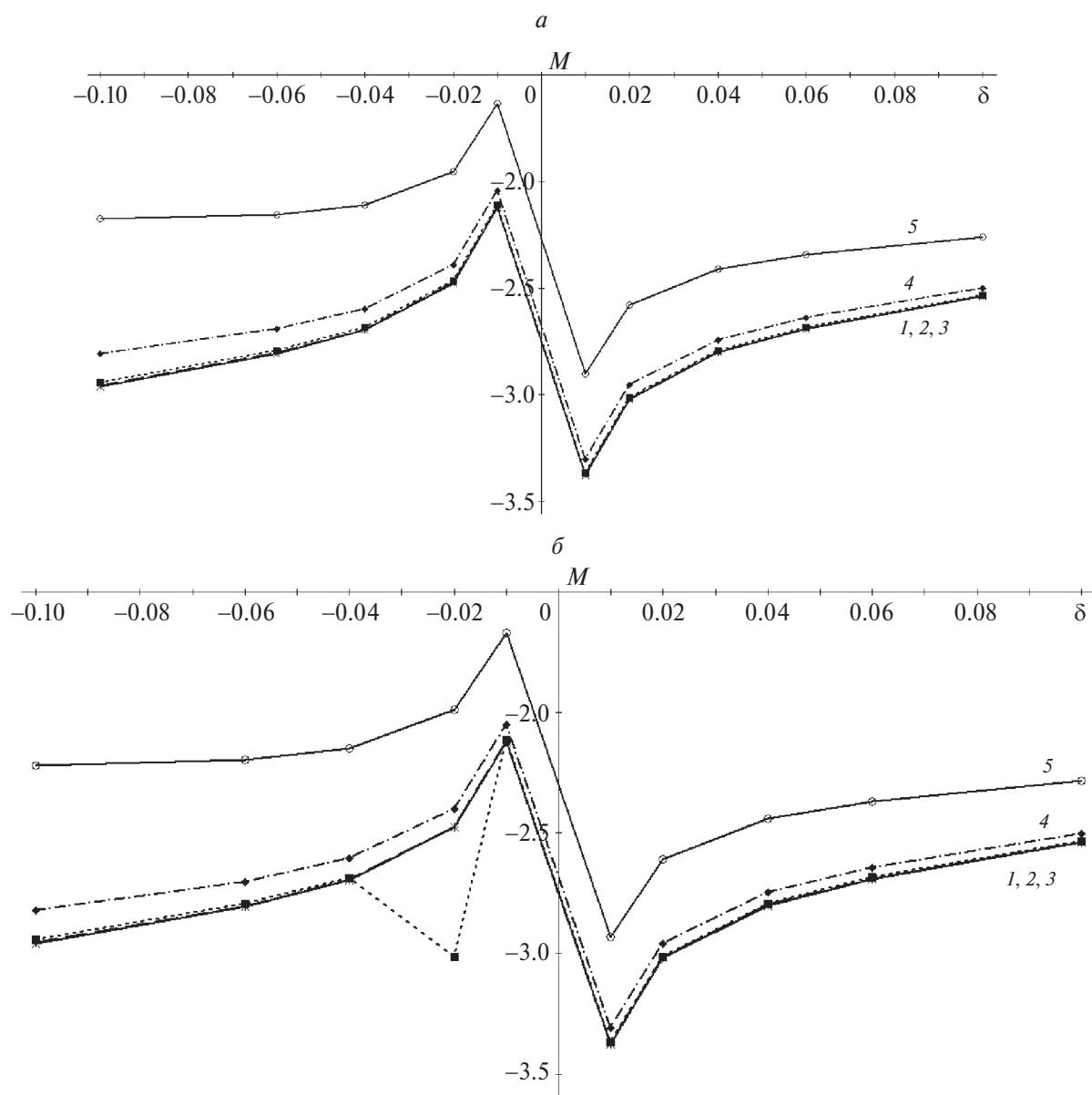


Рис. 5. Зависимости продольной компоненты M тензора эластопроедимости зигзагообразных 17-ZGeNRs (а) и 18-ZGeNRs (б) от величины относительной деформации δ при различной концентрации дефектов N_d : 1 (1), 10 (2), 100 (3), 1000 (4), 10000 (5).

В целом увеличение ширины GeNR приводит к уменьшению величины запрещенной зоны $E_g \sim 1/H$, где H — ширина ленты. Это, в свою очередь, увеличивает удельную проводимость кристаллита и, соответственно, численное значение коэффициента M (рис. 4). С ростом ширины ленты диапазоны изменения продольной компоненты эластопроедимости полупроводниковых нанолент становятся примерно одинаковыми: $\Delta M \approx 1.0$ – 1.5 для большинства концентраций примесей.

Величина продольной компоненты тензора эластопроедимости M проводящих зигзагообразных нанолент 17-ZGeNR и 18-ZGeNR лежит в от-

рицательной области для всех концентраций акцепторных дефектов (рис. 5). Все расчетные кривые для проводящих зигзагообразных нанолент с разными концентрациями дефектов показывают немонотонное увеличение M с ростом деформации δ как в области сжатия, так и в области растяжения. Поведение кривых зависимости $M(\delta)$ аналогично случаю проводящей кресельной наноленты 17-AGeNR для малых концентраций дефектов, описанному выше. Для проводящих зигзагообразных нанолент примесный вклад в ΔM составляет 0.5, а деформационный увеличивается до $\Delta M \approx 2.5$.

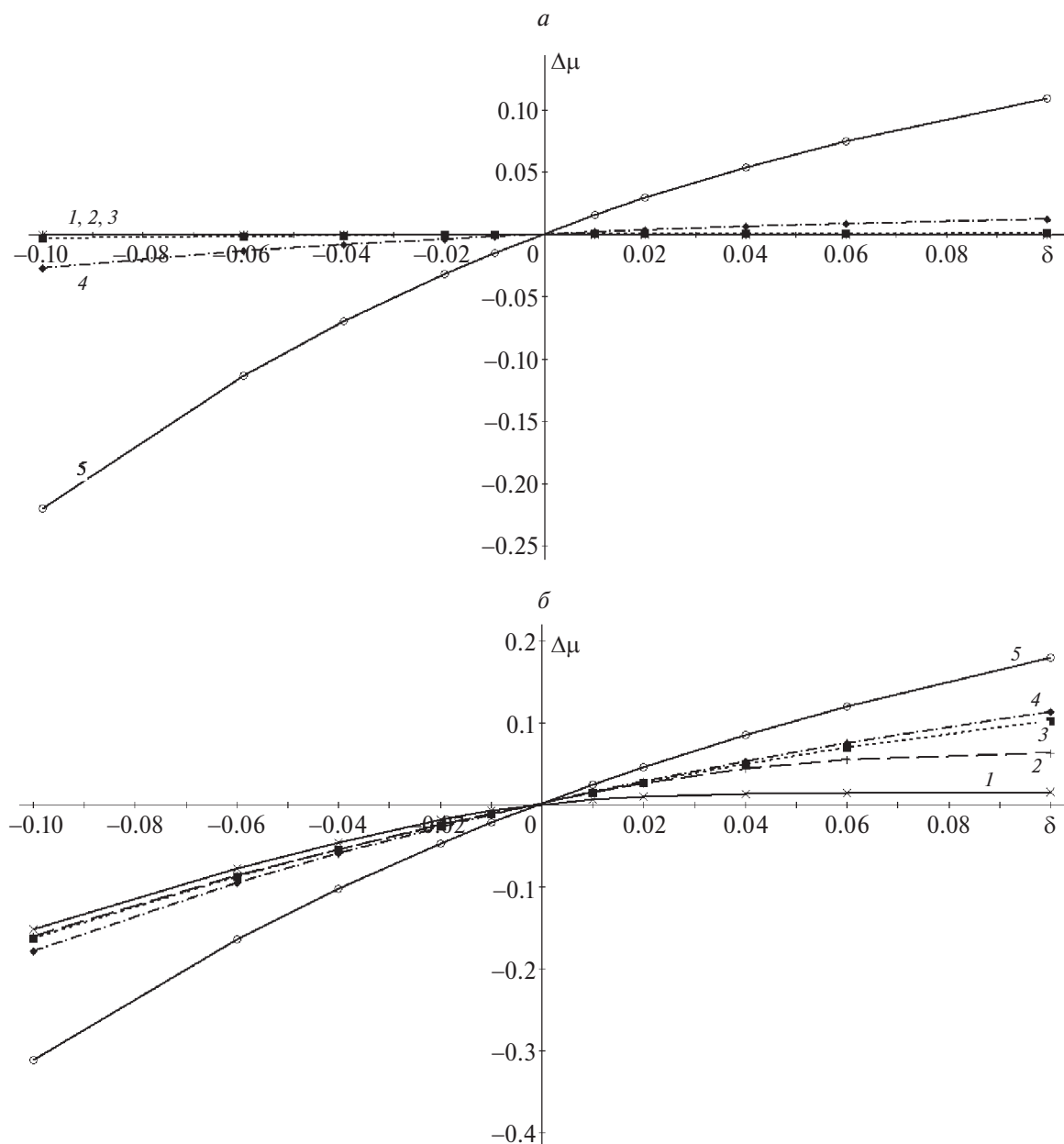


Рис. 6. Изменения химического потенциала $\Delta\mu$ проводящей 17-AGeNRs (a) и полупроводниковой 18-AGeNRs (б) от величины относительной деформации δ при различной концентрации дефектов N_d : 1 (1), 10 (2), 100 (3), 1000 (4), 10000 (5).

Деформация структуры GeNRs индуцирует так называемый пиннинг (pinning) химического потенциала кристаллита, который находится, как указывалось выше, из решения самосогласованной задачи нормировки функции распределения электронов на их полное число. Этот эффект отражает изменения в электронном спектре германиевых нанолент, обусловленные деформациями структуры и описанные выше.

На рис. 6 показаны зависимости изменения химического потенциала $\Delta\mu$ проводящей

17-AGeNR и полупроводниковой 18-AGeNR от величины относительной деформации δ для различных концентраций акцепторных дефектов. В целом поведение всех кривых качественно идентично. Величина $\Delta\mu$ монотонно возрастает с ростом δ на всем диапазоне ее изменения. В случае проводящей 17-AGeNR при малых концентрациях акцепторных примесей $N_d = 1, 10, 100$ кривые зависимости $\Delta\mu(\delta)$ слабо отличаются друг от друга и от нуля в выбранном масштабе рис. 6. Рост концентрации примесей приводит к росту

угла наклона кривых над осью δ . В случае полупроводниковой 18-AGeNR зависимость угла наклона кривых от концентрации акцепторных дефектов оказывается более выраженной, чем для проводящих нанолент.

Сравнение пьезорезистивных свойств p -проводящих GeNRs (рис. 3) со свойствами n -проводящих лент [18] показало их качественное и количественное отличие при малых концентрациях акцепторных и донорных примесей. Функции $M(\delta)$ у GeNRs n -типа для случая $N_d = 1$ и 10 попадают в область положительных значений. В то время как у GeNRs p -типа величины M имеют отрицательное значение во всем диапазоне концентрации примесей. При значениях $N_d > 10$ зависимости $M(\delta)$ качественно и количественно подобны.

В случае p -полупроводниковых GeNR продольная компонента M в основном положительна (рис. 4, 5). Характер ее монотонного роста с увеличением величины δ зависит от концентрации акцепторных дефектов. Функция $M(\delta)$ полупроводниковой GeNR n -типа показывает в целом уменьшение во всем диапазоне величины δ [18]. Увеличение концентрации носителей заряда, в свою очередь, ведет к росту величины M , поскольку возрастает удельная проводимость кристаллита.

Конечно, нельзя обойти стороной вопрос о сравнении пьезорезистивных свойств германеновых и графеновых нанолент в рамках одной теоретической модели. Поведение зависимости $M(\delta)$ для проводящих и полупроводниковых графеновых нанолент p -типа [25, 32] качественно совпадает с поведением $M(\delta)$ в случае германеновых лент. Отличие заключается в численных значениях продольной компоненты M . Для графеновых NRs при одних и тех же концентрациях акцепторных примесей и деформациях величина M оказывается больше, а диапазон ее изменения при варьировании δ — уже, чем у GeNRs. Это означает, что чувствительность удельной проводимости к деформациям структуры у графеновых нанолент выше, чем у германеновых. А относительное изменение проводимости более устойчиво к деформациям у графена.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В рамках реализованного модельного подхода рассчитана основная пьезорезистивная характеристика германена — продольная компонента

тензора эластопроводимости M , а также исследована тенденция его изменения с ростом/уменьшением деформации и концентрации акцепторных и донорных дефектов.

Поведение M при вариации этих параметров оказалось качественно согласованным с пьезорезистивными свойствами наноматериалов семейства графена [24], количественные же особенности определили высокую чувствительность электропроводности германена к внешним нагрузкам и концентрации примесей. Такой сравнительный анализ позволит выбрать наноматериал с заданной пьезорезистивностью и возможностью управления ею, наиболее подходящий в качестве структурного элемента приборов, работа которых основана на преобразовании электро-механической энергии.

Изменение химического потенциала с помощью деформации растяжения (сжатия) и изменения концентрации примесей, рассчитанное в данной работе, в дальнейшем может способствовать практическому применению германена для создания градиентов концентрации основных носителей заряда, термопар, стрейн-транзисторов и других приборов на основе материала с переменным уровнем Ферми.

Исследование выполнено за счет средств гранта Российского научного фонда № 22-22-20048 (<https://rscf.ru/project/22-22-20048/>) и за счет средств бюджета Волгоградской области.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Антонова И.В. // УФН. 2022. Т. 192. Вып. 6. С. 3. <https://doi.org/10.3367/UFNr.2021.05.038984>
2. Морозов С.В., Новоселов К.С., Гейм А.К. // Там же. 2008. Т. 178. № 7. С. 776. <https://doi.org/10.3367/UFNr.0178.200807i.0776>
3. Лозовик Ю.Е., Меркулова С.П., Соколик А.А. // УФН. 2008. Т. 178. № 7. С. 758. <https://doi.org/10.3367/UFNr.0178.200807h.0757>
4. Чернозатонский Л.А., Сорокин П.Б., Артюх А.А. // Успехи химии. 2014. Т. 83. Вып. 3. С. 251. <https://doi.org/10.1070/RC2014v083n03ABEH004367>
5. Lemme M.C. // Solid State Phenomena. 2009. V. 156. P. 499. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.156-158.499>
6. Lebe'gue S., Bjoerkman T., Klintonberg M. et al. // Phys. Rev. X. 2013. V. 3. 031002. <https://doi.org/10.1103/PhysRevX.3.031002>

7. *Acun A., Zhang L., Bampoulis P., et al.* // J. Phys.: Condensed Matter. 2015. V. 27. № 44. P. 443002. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/27/44/443002>
8. *Behzad S.* // J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 2018. V. 229. P. 13. <https://doi.org/10.1016/j.elspec.2018.09.003>
9. *Ould M.L., Hachimi A.G., Boujnah M., Benyoussef A., Kenz A.* // Optik. 2018. V. 158. P. 693. <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2017.12.089>
10. *Kaloni T.P., Schwingenschlögl U.* // Chemical Physics Letters. 2013. V. 583. P. 137. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2013.08.001>
11. *Mortazavi B., Rahaman O., Makaremi M. et al.* // Physica E. 2017. V. 87. P. 228. <https://doi.org/10.1016/j.physe.2016.10.047>
12. *Kazemlou V., Phirouznia A.* // Superlattices and Microstructures. 2019. V. 128. P. 23. <https://doi.org/10.1016/j.spmi.2019.01.003>
13. *Возняковский А.А., Возняковский А.П., Кидалов С.В., Заваринский В.И.* // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 6. С. 14. <https://doi.org/10.31857/S0207401X21060169>
14. *Нескоромная Е.А., Бабкин А.В., Захарченко Е.А. и др.* // Хим. физика. 2023. Т. 42. № 7. С. 41. <https://doi.org/10.31857/S0207401X23070130>
15. *Рыбкин А.Г., Тарасов А.В., Гогина А.А., Ерыженков А.В., Рыбкина А.А.* // Письма в ЖЭТФ. 2023. Т. 117. Вып. 8. С. 626. <https://doi.org/10.31857/S1234567823080116>
16. *Галашев А.Е.* // Хим. физика. 2023. Т. 42. № 2. С. 143. <https://doi.org/10.31857/S0207401X2302005X>
17. *Лебедева О.С., Лебедев Н.Г., Ляпкосова И.А.* // Научно-технич. ведомости СПбГПУ. Физ.-мат. науки. 2019. Т. 12. № 4. С. 38. <https://doi.org/10.18721/JPM.12404>
18. *Лебедева О.С., Лебедев Н.Г., Ляпкосова И.А.* // Научно-технич. ведомости СПбГПУ. Физ.-мат. науки. 2021. Т. 14. № 1. С. 8. <https://doi.org/10.18721/JPM.14101>
19. Physics of graphene / Eds. Aoki H., Dresselhaus M.S. Cham: Springer, 2014. (NanoScience and Technology). 2014.
20. *Бир Г.Л., Пикус Г.Е.* Симметрия и деформационные эффекты в полупроводниках. М.: Наука, 1972.
21. *Лебедева О.С., Лебедев Н.Г.* // Научно-технич. ведомости СПбГПУ. Физ.-мат. науки. 2014. № 1. С. 26.
22. *Лебедева О.С., Лебедев Н.Г.* // Научно-технические ведомости СПбГПУ. 2014. № 2. С. 149.
23. *Лебедева О.С., Лебедев Н.Г.* // Хим. физика. 2014. Т. 33. № 10. С. 73. <https://doi.org/10.7868/S0207401X14100070>
24. *Лебедева О.С., Лебедев Н.Г., Ляпкосова И.А.* // Мат. физика и компьют. моделирование. 2018. Т. 21. № 1. С. 53.
25. *Lebedeva O.S., Lebedev N.G., Lyapkoso I.A.* // J. of Phys: Condensed Matter. 2020. V. 32. №. 14. P. 145301. <https://doi.org/10.1088/1361-648X/ab5f45>
26. *Лебедева О.С., Лебедев Н.Г., Ляпкосова И.А.* // ЖФХ. 2020. Т. 94. № 8. С. 1232. <https://doi.org/10.31857/S004445372008018X>
27. *Меринков В.Б., Домнин В.А.* // Хим. физика. 2023. Т. 42. № 2. С. 182. <https://doi.org/10.31857/S0207401X23020127>
28. *Изюмов Ю.А., Чащин Н.И., Алексеев Д.С.* Теория сильно коррелированных систем. Метод производящего функционала. М.: НИЦ РХД, 2006.
29. *Пак А.В., Лебедев Н.Г.* // ЖФХ. 2013. Т. 87. № 6. С. 994. <https://doi.org/10.1134/S0036024413060204>
30. *Степанов Н.Ф.* Квантовая механика и квантовая химия. М.: Мир, 2001.
31. *Квасников И.А.* Термодинамика и статистическая физика. В 4-х томах. Т. 4. Квантовая статистика. М.: Комкнига, 2005.
32. *Аланкина А.В., Лебедева О.С., Лебедев Н.Г.* // Материаловедение, формообразующие технологии и оборудование 2023 (ICMSSTE 2023). Матер. междунар. научно-практич. конф. Симферополь: Издат. дом КФУ, 2023. С. 209.

ELASTIC CONDUCTIVITY OF GERMANENE NANORIBBONS WITH ACCEPTOR DEFECTS

O. S. Lebedeva^{1*}, N. G. Lebedev¹, A. S. Chibrikov¹, E. N. Shamina²

¹ Volgograd State University, Volgograd, Russia

² Volgograd State Medical University, Volgograd, Russia

*E-mail: lebedeva_os@volsu.ru

This work is devoted to the theoretical researchers of the germanene nanoribbons piezoresistivity of various structural modifications (arm-chair and zig-zag) with the acceptor structural defects. Gallium atoms were chosen as impurities. A phenomenological expression for the band structure of nanoribbons deformed by tension and compression is proposed. The dependences of the longitudinal component of the elastic conductivity tensor on the relative deformation of tension and compression, the concentration of impurities and the width of the nanoribbon are analyzed.

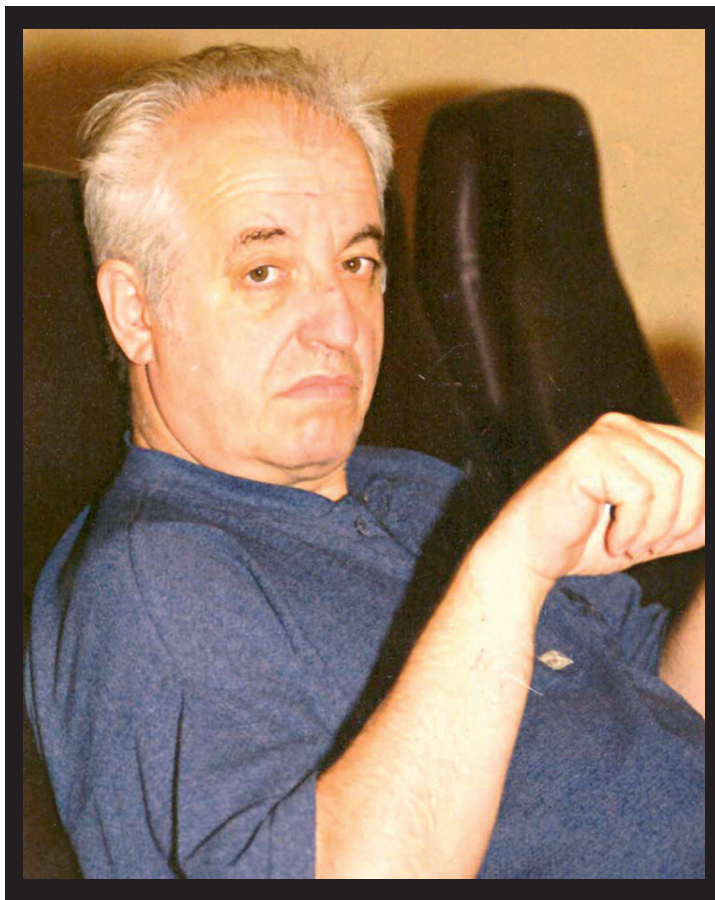
Keywords: band structure, stress-strain state, piezoresistance effect, elastic conductivity tensor.

REFERENCES

1. Antonova I.V. // Phys. Usp. 2022. V. 192. № 6. P. 609. <https://doi.org/10.3367/UFNr.2021.05.038984>
2. Morozov S.V., Novoselov K.S., Geim A.K. // Phys. Usp. 2008. V. 51. P. 744. <https://doi.org/10.3367/UFNr.0178.200807i.0776>
3. Lozovik Yu.E., Merkulova S.P., Sokolik A.A. // Phys. Usp. V. 51. P. 727. <https://doi.org/10.3367/UFNr.0178.200807h.0757>
4. Chernozatonskii L.A., Sorokin P.B., Artukh A.A. // Russ. Chem. Rev. 2014. V. 83. P. 251. <https://doi.org/10.1070/RC2014v083n03ABEH004367>
5. Lemme M.C. // Solid State Phenomena. 2009. V. 156. P. 499. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.156-158.499>
6. Lebe'gue S., Bjoerkman T., Klintonberg M. et al. // Phys. Rev. X. 2013. V. 3. 031002. <https://doi.org/10.1103/PhysRevX.3.031002>
7. Acun A., Zhang L., Bampoulis P., et al. // J. Phys.: Condensed Matter. 2015. V. 27. № 443002. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/27/44/443002>
8. Behzad S. // J. Electron Spectroscopy and Related Phenomena. 2018. V. 229. P. 13. <https://doi.org/10.1016/j.elspec.2018.09.003>
9. Ould M.L., Hachimi A.G., Boujnah M., Benyoussef A., Kenz A. // Optik. 2018. V. 158. P. 693. <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2017.12.089>
10. Kaloni T.P., Schwingenschlöggl U. // Chem. Phys. Lett. 2013. V. 583. P. 137. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2013.08.001>
11. Mortazavi B., Rahaman O., Makaremi M., et al. // Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures. 2017. V. 87. P. 228. <https://doi.org/10.1016/j.physe.2016.10.047>
12. Kazemlou V., Phirouznia A. // Superlattices Microstruct. 2019. V. 128. P. 23. <https://doi.org/10.1016/j.spmi.2019.01.003>
13. Voznyakovsky A.A., Wozniakovsky A.P., Kidalov S.V., Zavarinsky V.I. // Russ. J. Phys. Chem. B. 2021. V. 15. № 3. P. 377. <https://doi.org/10.31857/S0207401X21060169>
14. Neskoronnaya E.A., Babkin A.V., Zakharchenko E.A., Morozov Yu.G., Kabachkov E.N., Shulga Yu.M. // Russ. J. Phys. Chem. B. 2023. V. 17. № 4. P. 818. <https://doi.org/10.31857/S0207401X23070130>
15. Rybkin A.G., Tarasov A.V., Gogina A.A., Eryzhenkov A.V., Rybkina A.A. // JETP Lett. 2023. V. 117. Is. 8. P. 626. <https://doi.org/10.31857/S1234567823080116>
16. Galashev A.E. // Russ. J. Phys. Chem. B. 2023. V. 17. № 1. P. 113. <https://doi.org/10.31857/S0207401X2302005X>
17. Lebedeva O.S., Lebedev N.G., Lyapkosova I.A. // St. Petersburg State Polytechnical University J. Physics and Mathematics. 2019. V. 12. P. 38. <https://doi.org/10.18721/JPM.12404>
18. Lebedeva O.S., Lebedev N.G., Lyapkosova I.A. // Scientific and technical bulletin of SPbSPU. Physical and mathematical sciences. 2021. V. 14. P. 8. <https://doi.org/10.18721/JPM.14101>
19. Physics of graphene / Eds. Aoki H., Dresselhaus M.S. Cham: Springer, 2014. (NanoScience and Technology).
20. Bir G.L., Pikus G.E. Symmetry and strain-induced effects in semiconductors. New York: John Wiley & Sons, Inc., 1974.
21. Lebedeva O.S., Lebedev N.G. // St. Petersburg State Polytechnical University J. Physics and Mathematics. 2014. V. 1. P. 26.
22. Lebedeva O.S., Lebedev N.G. // St. Petersburg State Polytechnical University Journal. 2014. V. 2. P. 149.
23. Lebedeva O.S., Lebedev N.G. // Russian Journal of Physical Chemistry B: Focus on Physics. 2014. V. 8. № 5. P. 745. <https://doi.org/10.7868/S0207401X14100070>

24. *Lebedeva O.S., Lebedev N.G., Lyapkosova I.A.* // Mathematical Physics and Computer Simulation. 2018. V. 21. P. 53.
25. *Lebedeva O.S., Lebedev N.G., Lyapkosova I.A.* // J. Phys.: Condensed Matter. 2020. V. 32. 145301. <https://doi.org/10.1088/1361-648X/ab5f45>
26. *Lebedeva O.S., Lebedev N.G., Lyapkosova I.A.* // Russ. J. Phys. Chem. A. 2020. V. 94. P. 1232. <https://doi.org/10.31857/S004445372008018X>
27. *Merinov V.B., Domnin V.A.* // Russ. J. Phys. Chem. B. 2023. V. 17. № 1. P. 215. <https://doi.org/10.31857/S0207401X23020127>
28. *Izyumov Ju.A., Chashhin N.I., Alekseev D.S.* Correlated Systems. Method of Generating Functional [in Russian]. Moscow: Regul'yarnaya i Khaoticheskaya Dinamika, 2006.
29. *Pak A.V., Lebedev N.G.* // Russ. J. Phys. Chem. A. 2013. V. 87. № 6. P. 979. <https://doi.org/10.1134/S0036024413060204>
30. *Stepanov N.F.* Quantum mechanics and quantum chemistry [in Russian]. Moscow: Mir, Moscow State University Publishing, 2001.
31. *Kvasnikov I.A.* Thermodynamics and statistical physics, in 4 vols., V. 4: Quantum Statistics [in Russian]. Moscow: KomKniga Publ., 2005.
32. *Alankina A.V., Lebedeva O.S., Lebedev N.G.* // Materials Science, Shaping Technologies and Equipment 2023 (ICMSSTE 2023). Materials of the international scientific and practical conference. Simferopol, 2023. P. 209.

УМАНСКИЙ СТАНИСЛАВ ЯКОВЛЕВИЧ



(12.11.1943–09.05.2024)

9 мая 2024 года на 81 году жизни после непродолжительной болезни ушёл из жизни замечательный человек, физик-теоретик, доктор физико-математических наук, ведущий научный сотрудник ФИЦ ХФ РАН Уманский Станислав Яковлевич. Вся его жизнь — яркий пример беззаветного служения науке, избранному делу, верности своим идеалам и убеждениям.

Станислав Яковлевич родился 12 ноября 1943 в городе Москве. В 1961 году поступил в Московский физико-технический институт и окончил его в 1967 году. После окончания института поступил в аспирантуру МФТИ и в 1971 году защитил кандидатскую диссертацию. В 1970 году С.Я. Уманский был зачислен младшим научным сотрудником в лабораторию химической газодинамики ИХФ РАН, а в 1995 году перешел работать в лабораторию теории элементарных процессов

ИХФ РАН, возглавляемую Е.Е. Никитиным. В 1991 году С.Я. Уманский защитил докторскую диссертацию и в 1995 году возглавил лабораторию теоретической химической физики. С момента поступления и до последнего дня он проработал в ФИЦ ХФ РАН. За это время он написал большое число научных работ, пять монографий, подготовил много квалифицированных специалистов, в том числе шесть кандидатов наук.

Станислав Яковлевич был прекрасным специалистом широчайшего научного кругозора. Основные его научные интересы были сконцентрированы на теории газозофазных элементарных физико-химических процессов. Ряд важных результатов, полученных им в области теории атомно-молекулярных столкновений, широко известны и высоко оценены научной общественностью как в России, так и за рубежом. В последние годы он

также активно занимался теоретическими исследованиями кинетики процессов в конденсированной фазе. В частности, были проведены работы по изучению статистических свойств и кинетических особенностей поведения жидкостей в сверхкритическом состоянии. Важные результаты также были получены в области кинетики релаксации оптического возбуждения квантовых точек в фемтосекундном диапазоне времен, что позволило интерпретировать ряд особенностей кинетики релаксации, обнаруженных в недавних экспериментах.

Станислав Яковлевич всегда был готов поделиться с сотрудниками и молодыми коллегами своими глубокими познаниями во многих областях теоретической и химической физики. Эта его готовность ярко проявилась в большом внимании, которое он уделял работе в диссертационном совете ФИЦ ХФ РАН (до последнего времени Уманский С.Я. был заместителем председателя диссертационного совета), подготовке и чтению лекций

по теории элементарных процессов в родном МФТИ и на Химическом факультете МГУ.

С 2007 года С.Я. Уманский работал членом редколлегии журнала “Химическая физика”, а с 2021 года стал заместителем главного редактора. За это время научный уровень журнала заметно вырос, в том числе благодаря его усилиям и энциклопедическим знаниям.

Безусловно, смерть Станислава Яковлевича является большой утратой для всех без исключения сотрудников ФИЦ ХФ РАН и журнала “Химическая физика”. Его отличали подлинная интеллигентность, высокий профессионализм, чрезвычайное остроумие, жизнелюбие и оптимизм. Коллеги, кому посчастливилось тесно с ним сотрудничать или даже просто активно с ним общаться, надолго сохранят о Станиславе Яковлевиче самые теплые воспоминания. Все мы потеряли не только замечательного ученого, лидера, но и близкого друга.